



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PROGRESIVNÍ SLITINY AMORFNÍHO UHLÍKU
PŘIPRAVENÉ V NÍZKOTEPLTNÍM PLAZMATU**

PROGRESSIVE AMORPHOUS CARBON ALLOYS SYNTHESIZED IN LOW-TEMPERATURE PLASMA

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Martin Bránecký

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2019/20
Student: **Ing. Martin Bránecký**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Progresivní slitiny amorfního uhlíku připravené v nízkoteplotním plazmatu

Zadání dizertační práce:

- Literární rešerše z oblasti plazmochemické depozice z plynné fáze, spektroskopické elipsometrie a infračervené spektroskopie.
- Nalezení depozičních podmínek a příprava tenkých vrstev z monomeru tetravinylsilanu v pulzním plazmatu.
- Nalezení depozičních podmínek a příprava tenkých vrstev z monomeru tetravinylsilanu ve směsi s kyslíkem v pulzním plazmatu.
- Charakterizace vybraných vlastností vrstev a jejich vztah k depozičním podmínkám.

Termín odevzdání dizertační práce: 17.6.2020:

Ing. Martin Bránecký
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Technológia atómovej/plazmovej polymerizácie patrí medzi veľmi využívané v rôznych technických oblastiach. Táto práca je zameraná na využitie technológie PE-CVD v oblasti tvorby medzifázových a adhézných vrstiev, ktoré sú rozvinuté do vrstevnatých nanoštruktúr. Pre zaistenie reprodukovateľných chemických a fyzikálnych vlastností materiálov bol proces tvorby vrstiev kontrolovaný pomocou hmotnostnej spektrometrie. Čisté pary tetravinylsilanu, prípadne zmes týchto par s kyslíkom boli použité ako prekursor pre atómovú polymerizáciu, ktorej výsledkom sú vrstvy s veľkou variabilitou vlastností. Fyzikálne a chemické vlastnosti boli variovane pomocou zmeny efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy. Výsledné vrstvy boli analyzované z rôznych hľadísk pomocou viacerých metód (in situ spektroskopická elipsometria, FTIR, nanoindentácia, AFM). Odstránenie vodíka z uhlík-kremíkovej siete má za následok zvýšené zasieťovanie materiálu, ktoré riadi mechanické aj optické vlastnosti deponovaných vrstiev. Z presne definovaných a-CSi:H a a-CSiO:H materiálov sú následne skonštruované vrstevnaté nanoštruktúry zložené z 3 a 7 jednotlivých vrstiev. Tieto boli analyzované pomocou XPS a RBS pre stanovenie atómovej koncentrácie uhlíka, kremíka, kyslíka a ich väzobných druhoch.

ABSTRACT

Atomic/plasma polymerization technology is widely used in various technical fields. This work is focused to use the PE-CVD technology in the field of formation of interphase and adhesive layers, which are developed into layered nanostructures. To ensure reproducible chemical and physical properties of the materials, the deposition process was monitored by mass spectrometry. Vapours of the pure tetravinylsilane, or a mixture of these vapours with oxygen, was used as a precursor for atomic polymerization, which results in the thin films with a large variability of properties. Physical and chemical properties were varied by the effective power delivered to the plasma discharge. The deposited films were analyzed from different perspectives using several methods (in situ spectroscopic ellipsometry, FTIR, nanoindentation, AFM). The removal of hydrogen atoms from the carbon-silicon network results in increased crosslinking of the material, which controls the mechanical and optical properties of the deposited layers. From the precisely defined a-CSi:H and a-CSiO:H materials, layered nanostructures composed of 3 and 7 individual layers was subsequently constructed. These nanostructures were analyzed by XPS and RBS to determine the atomic concentrations of carbon, silicon, oxygen and their binding states.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Tenké vrstvy, vrstevnaté nanoštruktúry, PE-CVD, tetravinylsilan (TVS), a-CSi:H, a-CSiO:H.

KEYWORDS

Thin films, layered nanostructures, PE-CVD, tetravinylsilan (TVS), a-CSi:H, a-CSiO:H.

Bránecký, M. *Progresivní slitiny amorfního uhlíku připravené v nízkoteplotním plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 126 p. Vedúci doktorskej dizertačnej práce: prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som doktorskú dizertačnú prácu na tému „Progresivní slitiny amorfního uhlíku připravené v nízkoteplotním plazmatu“ vypracoval samostatne pod vedením odborného vedúceho dizertačnej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry v závere práce. Doktorská dizertačná práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá pre komerčné účely len so súhlasom odborného vedúceho doktorskej dizertačnej práce a dekana FCH VUT v Brne.

V Brne dňa 17. Júna 2020

.....
podpis autora

Pod'akovanie

Z tohto miesta by som sa chcel poďakovať vedúcemu mojej doktorskej dizertačnej práce prof. RNDr. Vladimírovi Čechovi, Ph.D. za účinnú metodickú a odbornú pomoc pri spracovaní tejto práce, ako aj za spoluprácu a predanie cenných rád a skúseností za uplynulú dobu štúdia.

Za analýzu vzoriek a odbornú spoluprácu ďakujem Ing. Tomášovi Plichtovi (AFM, Nanoindentácia), RNDr. Vratislavu Peřinovi, CSc, Mgr. Petrovi Malinskému, Ph.D. (RBS, ERDA) a Ing. Jane Houdkovej, Ing. Petrovi Jiříčkov, CSc., RNDr. Josef Zemek, CSc. (XPS).

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÁ ČASŤ	7
1.1 Tenké vrstvy	7
1.1.1 Depozícia tenkej vrstvy	9
1.2 Plazma	10
1.2.1 Rozdelenie plazmy	11
1.2.2 Podmienky plazmy	12
1.2.3 Nízkoteplotná neizotermická plazma	13
1.2.4 Generovanie plazmy	14
1.2.5 Self bias	17
1.3 Atomárna polymerizácia	20
1.4 Polymerizácia v plazme	20
1.5 Analýza plazmy – hmotnostná spektrometria	26
1.6 Organokremičité vrstvy	29
1.7 Prostriedky pre analýzu tenkých vrstiev	31
1.7.1 Spektroskopická elipsometria	31
1.7.2 FTIR spektroskopia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	34
1.7.3 XPS - Fotoelektrónová spektroskopia	38
1.7.4 RBS – Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu a ERDA – Detekcia pružne vyrazených atómov	40
1.7.5 Nanoindentácia	42
1.7.6 AFM - Mikroskopia atómových síl	43
1.8 Ciele práce	45
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	46
2.1 Použité materiály	46
2.1.1 Prekurzor a pracovné plyny	46
2.1.2 Substráty	47
2.2 PECVD aparátúra	48
2.2.1 Reakčná komora	50
2.2.2 Load-lock komora	52

2.2.3	Čerpací systém	52
2.2.4	Ventily a vákuové mierky	53
2.2.5	Dávkovanie prekursoru a pracovných plynov.....	55
2.2.6	Generácia plazmy	56
2.3	Príprava vrstiev a vrstevnatých štruktúr	59
2.4	Charakterizácia plazmy – hmotnostný spektrometer.....	61
2.5	Charakterizácia vrstiev a vrstevnatých štruktúr.....	64
2.5.1	In situ spektroskopická elipsometria	64
2.5.2	Infračervená spektroskopia (FTIR)	67
2.5.3	XPS - Fotoelektrónová spektroskopia.....	73
2.5.4	RBS – Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu a ERDA – Detekcia pružne vyrazených atómov.....	73
2.5.5	Nanoindentácia.....	74
2.5.6	AFM - Mikroskopia atómových síl	74
3	VÝSLEDKY A DISKUZIA	76
3.1	Overenie funkcie generátora.....	76
3.2	Plazmová nanotechnológia	79
3.3	Chemické vlastnosti.....	82
3.4	Fyzikálne vlastnosti	83
3.5	Dvojvrstvové nanoštruktúry	90
3.6	Viacvrstvové nanoštruktúry	92
3.6.1	XPS hĺbkové profilovanie vzorky A	98
3.6.2	XPS spektra s vysokým energetickým rozlíšením pre vzorku A a ich analýza	101
3.6.3	XPS hĺbkové profilovanie vzorky B	109
3.6.4	XPS hĺbkové profilovanie vzorky C	111
3.6.5	XPS hĺbkové profilovanie vzorky D	112
	ZHRNUTIE A ZÁVER.....	115
	Zoznam použitej literatúry.....	117
	Zoznam použitých skratiek	126

ÚVOD

Úplne, alebo čiastočne ionizovaný plyn zložený z elektrónov a iónov sa vo fyzike nazýva plazma. Plazma ako súčasť fyzikálnej vedy bola popísaná už v roku 1928, avšak prvé zmienky pochádzajú už z roku 1879, kedy ju Sir William Crookes identifikoval v Crookovej trubici a nazval ju „žiarivá hmota“. Koncept plazmy popísal roku 1928 Irving Langmuir ako fundamentálny rozdiel medzi oblasťou elektrického výboja plynu vzdialenou od hranice (objem výboja) a oblasťou ktorá susedí s hranicou (plášťom).

V dnešnej dobe patrí technológia atómovej polymerizácie alebo plazmovej polymerizácie medzi veľmi využívané v rôznych technických oblastiach. Najviac sa však tohto postupu využíva pri úprave povrchov materiálov a modifikácii ich adhézie a zmäčavosti. Ďalším odvetvím, v ktorom je táto technológia využívaná vo veľkej miere je optika, kde sa dosahujú vynikajúce výsledky úprav silikon-hydrogélom pre výrobu kontaktných šošoviek priepustných pre vzduch. Polyméry môžu nadobúdať vlastnosti izolantov, polovodičov i vodičov, čo sa využíva najmä v odvetví nanoelektroniky, kde je takýmto spôsobom možné vytvoriť transparentné a zároveň vodivé vrstvy. V neposlednej rade sú plazmové polyméry využívané pre tvorbu medzifázových adhézných vrstiev, či vrstevnatých nanoštruktúr.

Z dôvodu takto širokého rozsahu aplikácií je potrebné kontrolovať chemické a fyzikálne vlastnosti tenkých vrstiev v širokom rozmedzí, čo je možné pri použití režimu plazmovej polymerizácie označovanej ako „prekursor deficitné PECVD“. V tejto práci je vysvetlený princíp a podmienky tohto režimu, ktorý bude ďalej označovaný aj ako plazmová nanotechnológia. Plazmová nanotechnológia založená na riadenej disociácii a spotrebe prekursorovej molekuly sa predstavuje ako vhodná technika na syntézu dobre definovaných materiálov s kontrolovateľnými vlastnosťami. Tetravinylsilan je vybraný ako prekursorová molekula, ktorá dobre demonštruje veľký rozsah vlastností deponovaných tenkých vrstiev od materiálov s vlastnosťami podobnými polymérom až k tvrdým materiálom s postupne sa meniacim organicko-anorganickým charakterom. Dokázané bude, že odstránenie vodíka z uhlík-kremíkovej siete vrstiev je zodpovedné za zvýšené zasieťovanie materiálu, ktoré riadi mechanické aj optické vlastnosti deponovaných vrstiev. Bolo zistené, že plazmová nanotechnológia umožňuje konštrukciu komplexnejších nanoštruktúr s vysokou reprodukovateľnosťou.

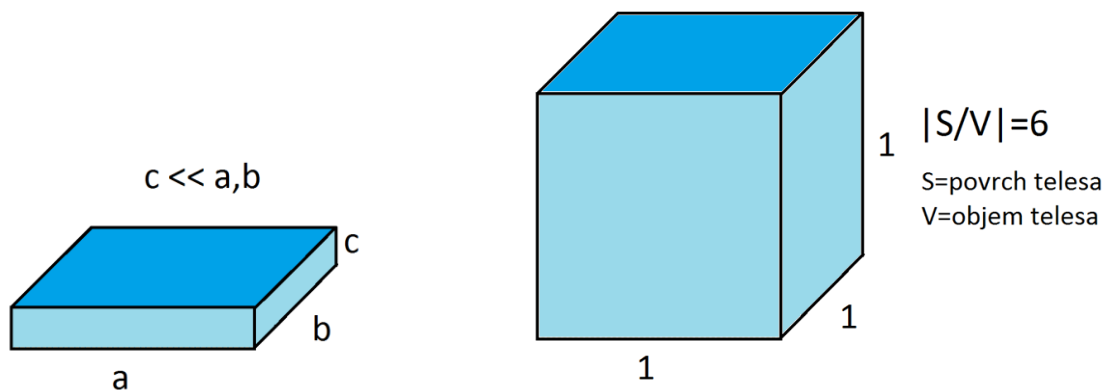
Vrstvené nanoštruktúry s kontrolovaným rozdelením mechanických vlastností naprieč nanoštruktúry boli skonštruované z individuálnych bez-kyslíkatých (a-CSi:H) a kyslíkatých (a-CSiO:H) vrstiev. Tieto vrstvy boli deponované pri rôznom efektívnom výkone dodanom do výboja plazmy pri rôznych periódach impulzov z čistého tetravinylsilanu a tetravinylsilanu v zmesi s plynným kyslíkom s použitím plazmovej technológie PE-CVD v impulznom režime. Na stanovenie atómovej koncentrácie uhlíka, kremíka a kyslíka v jednotlivých vrstvách tvoriacich vrstevnaté nanoštruktúry bolo použité hĺbkové profilovanie XPS s použitím zväzku iónov argónového klastru. XPS spektrá s vysokým energetickým rozlíšením (C 1s, Si 2p a O 1s) boli analyzované pre získanie lepšieho prehľadu o väzobných druhoch vytvorených vo vrstevnatej nanoštruktúre. Táto podrobná analýza ukázala, ako sa v rámci po-depozície oxidácie atómy kyslíka pochádzajúce z okolitého vzduchu viažu v oxidovaných vrstvách a-CSi:H a tvoria tak rovnaké väzby ako sú tie vo vrstvách viazaných na kyslík.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 Tenké vrstvy

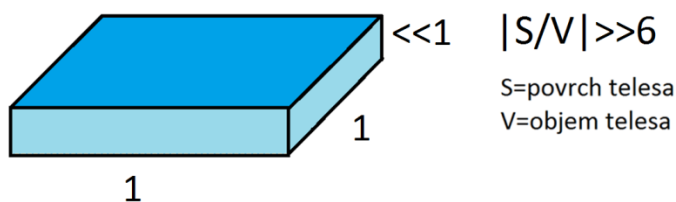
V dnešnej dobe je neodmysliteľnou súčasťou veľkého množstva technologických procesov a priemyselných aplikácií metodický proces vytvárania tenkých vrstiev a ich štruktúr pomocou materiálov na to určených. Najväčší „boom“ tenkých vrstiev prišiel v druhej polovici dvadsiateho storočia. Z počiatku sa táto technológia využívala v najväčšej miere v optike. V súčasnosti sa aplikuje najmä pri miniaturizácii v polovodičovej elektronike, kde sa týmto spôsobom dajú motívy na čipoch zmenšiť až na úroveň jednotiek manometrov. V budúcnosti bude možné tento motív ďalej miniaturizovať, to je cieľom a zároveň motiváciou pre materiálový výskum [1, 2].

Vrstva ako taká, sa dá definovať z niekoľkých hľadísk. Napríklad z geologického je vrstva definovaná ako doskovité teleso, čo znamená, že jeden jeho rozmer je podstatne menší ako ostatné rozmery (obrázok 1.1 vľavo). Väčšina telies, ktoré poznáme sa dajú pomenovať kompaktnými telesami (obrázok 1.1 vpravo). Fyzikálne vlastnosti týchto telies vzťahujeme k jednotke ich objemu a teda sa dajú popísať tromi rozmermi. V anglickom jazyku sa takéto teleso nazýva „bulk“ [3, 4].



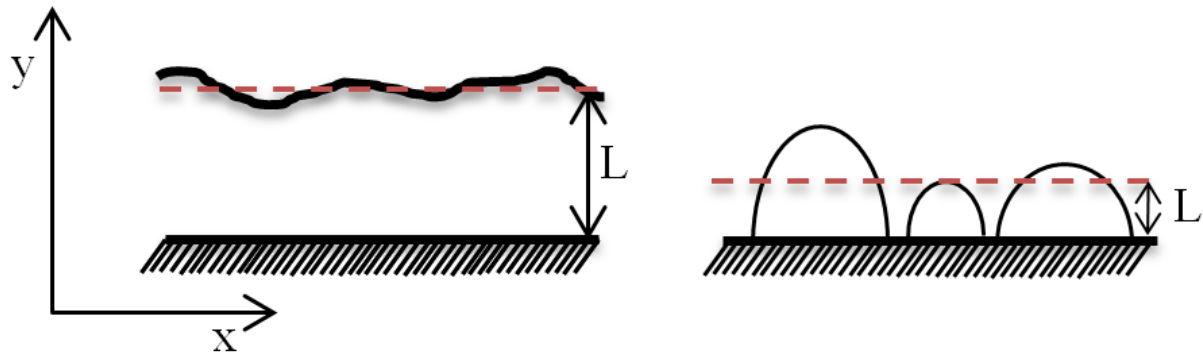
Obrázok 1.1: Geologická definícia vrstvy (vľavo), kompaktné teleso (vpravo).

Tenká vrstva sa dá definovať ako vrstva, ktorá má svoje dva povrchy tak blízko u seba, že niektoré fyzikálne vlastnosti (elektrické, mechanické, optické či tepelné) sú rozdielne oproti kompaktným telesám. Táto vrstva sa dá charakterizovať aj pomocou podielu plochy k objemu $|S/V| \gg 6$ (obrázok 1.2) [4, 5].



Obrázok 1.2: Grafické znázornenie tenkej vrstvy.

Materiály, ktoré sa používajú pre výrobu tenkých vrstiev sú tvorené anorganickými, organickými či hybridnými (organicko-anorganické) látkami a to vo forme kryštalickej, polykryštalickej alebo amorfnej. Tenká vrstva sa dá vyrobiť ako spojitá či nespojitá (obrázok 1.3).



Obrázok 1.3: Tenké vrstvy (vľavo spojitá, vpravo nespojitá).

Definícia hrúbky, respektíve tenkosti vrstvy je závislá najmä na fyzikálnom jave, ktorý chceme skúmať, čo znamená, že hranicu tenkej vrstvy nie je možné definovať presným rozmerom. Pre deklarovanie tenkej vrstvy existuje rozmedzie od 0,1 nm do 10 μm (10^{-10} – 10^{-5} m). Vrstva na spodnej hranici rozmerovej deklarácie s hrúbkou 0,1nm sa nazýva monoatomárna. Najnápadnejšie, čo nám pre voľné oko tenké vrstvy vedia poskytnúť, sú optické javy. Môžeme ich pozorovať napríklad na hladine vody, na ktorej sa nachádza tenký film oleja. Táto vrstvička sa nám javí ako sústredné kruhy, ktoré hrajú interferenčnými farbami [4].



Obrázok 1.4: Interferencia Newtonovských kruhov [4].

1.1.1 Depozícia tenkej vrstvy

Metódy depozície tenkých vrstiev sú zvyčajne rozdelené do dvoch rôznych skupín, ktoré sa líšia princípom vytvorenia vrstvy. Prvá z nich je založená na fyzikálnych procesoch, ako napríklad naparovanie. Táto skupina sa anglicky nazýva „Physical Vapor Deposition“ (PVD). Základom druhej skupiny sú chemické reakcie a preto jej anglický názov znie „Chemical Vapor Deposition“ (CVD). V dnešnej dobe sa však stále viac využíva hybridných technológií, ktoré spájajú obidve tieto skupiny, ako napríklad „Reactive PVD“ [3, 5].

Jedným z typov fyzikálneho procesu pre vytvorenie tenkej vrstvy je technológia impulznej laserovej depozície - PLD, v angličtine: „Pulsed Laser Deposition“. Principiálne sa pri tejto metóde vytvárania tenkej vrstvy využíva vysoko energetický impulzný laser ako externý zdroj pre abláciu materiálu (terčiku), ktorý má byť nanesený. Naproti tomu pri technológii vyparovania nehomogénneho materiálu dochádza k oddeleniu jednotlivých komponentov tohto materiálu vplyvom ich rôznych prchavostí. To znamená, že materiál nanesený v tenkej vrstve nebude totožný s materiálom vypareným z terčika. Avšak tomuto javu sa dá vyhnúť použitím niekoľkých vyhrievacích zdrojov pre každý komponent materiálu zvlášť [5, 6].

Chemický proces CVD využíva chemických reakcií nestálych (prchavých) zlúčenín, z ktorých bude tenká vrstva pripravená spoločne s ďalšími plynmi. Výsledným produktom je stabilná vrstva v pevnom skupenstve, ktorá je deponovaná na vhodný substrát. Od PVD sa tento proces líši prenosom materiálu, kde nie je potrebné vákuum ani výkonové elektrické zdroje. V dnešnej dobe sa využívajú CVD procesy pre vytváranie tenkých vrstiev v oblastiach od elektroniky až po výrobu raketových motorov. Široké využitie tejto technológie je zapríčinené jej schopnosťou produkovať veľkú škálu vrstiev od kovov, cez polovodiče až po izolanty [5, 7, 8].

Varianty CVD procesov:

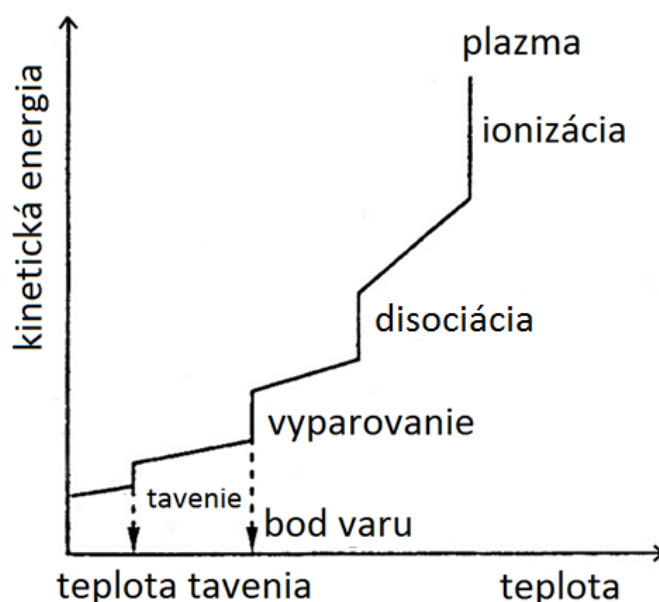
- CVD pri atmosférickom tlaku – atmospheric pressure CVD (APCVD)
- nízko-tlakové CVD – low pressure CVD (LPCVD)
- CVD s organokovmi – metalorganic CVD (MOCVD)
- CVD s využitím plazmy – plasma enhanced CVD (PECVD)
- CVD s využitím laseru – laser enhanced CVD (LECVD)

Chemické reakcie, ktoré sa využívajú pri CVD procesoch: pyrolýza, redukcia, oxidácia, vytváranie zlúčenín, disproportionizácia, reverzibilný prenos, atď.

Väčšina CVD procesov môže byť rozdelená do dvoch základných skupín. Tepelné CVD procesy, využívajú tepelnú energiu k aktivácii požadovaných plynov a fázových reakcií medzi plynmi a pevnou látkou. Druhú skupinu budú tvoriť PECVD procesy, ktoré využívajú na aktiváciu chemických látok plazmu. Pri použití rovnakých chemických látok u týchto procesov nikdy nebude vyrobený materiál totožný, bude sa líšiť v štruktúre, zložení aj vlastnostiach vrstvy [5, 8].

1.2 Plazma

Výraz kvazi-neutrálny ionizovaný plyn je taktiež známy pod pojmom plazma. Pod týmto názvom si môžeme predstaviť aj fluidnú zmes elektrónov, pozitívne i negatívne nabitých častíc a neutrálnych atómov a molekúl. Plazma sa dá taktiež považovať za štvrté skupenstvo látky. Toto skupenstvo sa však od skupenstiev plynných, kvapalných a pevných líši mnohonásobne vyššou úrovňou energetickej aktivity (viď. obrázok 1.5). Všetky zložky plazmy vykazujú kolektívne správanie, ktoré je dôsledkom coulombickej interakcie medzi nosičmi náboja. Každý z týchto nosičov reaguje simultánne s množstvom ďalších, v dôsledku veľkej hustoty nosičov náboja a veľkému dosahu coulombických síl. Externé vplyvy a pohyb nosičov náboja v elektrickom poli vyvolávajú lokálne koncentrácie kladného či záporného náboja. Tento stav vykazuje kvázi-neutrálne správanie, ktoré je charakterizované rovnakým počtom kladných i záporných nábojov v celkovom objeme plazmy [9, 10, 11].



Obrázok 1.5: Energetická závislosť skupenských stavov [10].

Slnko a všetky ďalšie hviezdy majú teplotu medzi 5 000 000 K – 70 000 000 K, možno i viac. Tieto hviezdy sú zložené z plazmy. Avšak plazma sa vyskytuje aj v riedkom priestore medzi nimi a preto môžeme povedať, že v celom nám viditeľnom priestore vesmíru je najčastejším vyskytujúcim sa skupenstvom práve ona (tvorí až 99 %) [5, 9, 12].

V laboratórnych podmienkach je nemožné vytvoriť takto silno ionizovanú plazmu. Preto pre laboratórne a priemyselné aplikácie zatiaľ postačujú druhy plazmy s nižšími hodnotami ionizácie. Podľa týchto hodnôt sa plazma následne rozdeľuje na (viď. tabuľka 1.1).

Plazma ako stav hmoty môže byť vyvolaná hlavne ak je na molekuly aplikovaná intenzívna tepelná energia, ktorá spôsobí zionizovanie molekúl a atómov. Tento ionizovaný

stav nastáva už pri teplotách nad 10 000 K, kde sa však vyskytuje len málo ionizovaných častíc. Bežná energia potrebná pre nízкотеплотný výboj plazmy sa pohybuje okolo 100 000 K. Pre fyziku plazmy sa zaviedla jednotka elektrón Volt so skratkou „eV“ ($1 \text{ eV} = 11\,605 \text{ K}$) [11, 13].

Plazma je charakterizovaná tromi fundamentálnymi stavmi:

1. Hustota častíc n (počet častíc v m^3)
2. Teplota T jednotlivých častíc [eV]
3. Ustálený stav magnetického poľa B [T]

Do týchto troch základných stavov môžu byť začlenené ďalšie parametre (Debyeova dĺžka, frekvencia plazmy, funkcia distribúcie rýchlosti, ai.). Pre čiastočne ionizovanú plazmu je dôležitý taktiež diferenciálny účinný prierez neutrálnych častíc (závislý na interakčnej energii) a čiastková ionizácia [10, 14].

1.2.1 Rozdelenie plazmy

Rozdelenie plazmy podľa teploty

V tabuľke 1.1 sa nachádza konvenčné rozdelenie plazmy podľa teploty. 99 % vesmírnej hmoty tvorí vysokotepločná plazma (hviezdy, medzihviezdny a medziplanetárny priestor atď.). Naopak v laboratórnych a priemyselných podmienkach je využívaná hlavne nízкотеплотná plazma za zníženého tlaku. Avšak dnešný trend smeruje k využitiu plazmy za atmosférických tlakov, nakoľko sa často jedná o lacnejšiu alternatívu [13].

Tabuľka 1.1: Rozdelenie plazmy podľa teploty [10].

Nízкотеплотná plazma		Vysokotepločná plazma
Izotermická plazma	Neizotermická plazma	$T_i \approx T_e > 10^6 \text{ K}$
$T_e \approx T_i \approx T_g < 10^4 \text{ K}$	$T_i \approx T_g \approx 300 \text{ K}$	
	$T_i \ll T_e < 10^5 \text{ K}$	
Plazma za normálneho tlaku	Nízкотlakový tlejúci výboj	Fúzna plazma

T_e – teplota elektrónov, T_i – teplota iónov, T_g – teplota plynov

Rozdelenie plazmy podľa stupňa ionizácie

Zvyšovaním teploty plynu sa zvyšuje kinetická energia atómov. Po vzájomných zrážkach môže dôjsť k ich ionizácii a vzniknú tak páry elektrón a kladný ión v rovnovážnom stave ($A \rightleftharpoons A^+ + e^-$). V prípade, keď je počet ionizácií vyšší ako počet rekombinácií, zvyšuje sa takto miera ionizácie plynu [15].

Stupeň ionizácie v rovnovážnom stave je daný Sahovou rovnicou:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} \frac{T_g^{\frac{3}{2}}}{n_i} \exp\left(\frac{-U_i}{k T}\right) \quad (1.1)$$

Kde n_i a n_n predstavujú hustoty ionizovaných a neutrálnych atómov ($n_i = n_e$), T je teplota plynu [K], k je Boltzmanova konštanta, U_i je ionizačná energia daného atómu

- **Slabo ionizovaná plazma**

Hustota nabitých častíc je zanedbateľne malá v porovnaní s hustotou neutrálnych molekúl či atómov. V slabo ionizovanej plazme teda prevládajú zrážky nabitých častíc s neutrálnymi molekulami.

- **Silno ionizovaná plazma**

Hustota nabitých častíc v silno ionizovanej plazme prevláda a preto tu dominujú zrážky medzi nabitými časticami.

1.2.2 Podmienky plazmy

Názvom plazma môžeme nazývať ionizovaný plyn až po splnení troch hlavných podmienok. Prvá podmienka vychádza zo základnej vlastnosti plazmy a tou je kvazi-neutralita, čo znamená, že sa plazma v celom objeme javí ako elektricky neutrálna respektíve počet kladne a záporne nabitých častíc je vyrovnaný [12, 16].

Tento jav vysvetľuje Debye-Hückelova teória tienenia náboja. Ak vložíme do objemu plazmy nepohyblivý náboj, ten začne ovplyvňovať svojím nábojom okolité nabité častice a prejaví sa tzv. Debyeova tienenie. Plazma sa týmto spôsobom polarizuje a nastáva odtienenie elektrického poľa náboja (častice s rovnakým nábojom sú odpudzované a častice s opačným nábojom sú priťahované). Debyeova tieniaca dĺžka λ_D je charakteristikou Debyeovho tienenia, ktorá je závislá na hustote nábojov ionizovaných častíc. λ_D je vzdialenosť od vloženého náboja, kde sa plazma javí ako elektricky neutrálna a teda nebude týmto nábojom ovplyvnená [10, 16].

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad (1.2)$$

Kde k je Boltzmanova konštanta, T_e elektrónová energia [K], ε_0 permitivita vákua, n_e elektrónová koncentrácia.

Prvou podmienkou plazmy je, že Debyeova tieniaca dĺžka je oveľa menšia ako je rozmer oblasti rozšírenia plazmy L [15, 16, 17].

$$\lambda_D \ll L \quad (1.3)$$

Aby bol mechanizmus Debyeovho tienenia platný, je potrebné aby bolo v Debyeovej sfére dostatok excitovaných častíc N_D , čo je druhou podmienkou plazmy [15, 16, 17].

$$N_D \gg 1 \quad (1.4)$$

Počet nabitých častíc v Debyeovej sfére je možné vypočítať podľa nasledujúceho vzťahu, v ktorom sa uvažuje o Debyeovej sfére ako o guli s polomerom λ_D pre teplotu T v K.

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \frac{10^6 T^{\frac{3}{2}}}{n^{\frac{1}{2}}} \quad (1.5)$$

Ak frekvencia oscilácií plazmy ω násobená strednou voľnou dobou medzi zrážkami ionizovanej častice s neutrálnou τ je väčšia ako 1, je možno ionizovaný plyn nazývať plazmou, čo je tretou podmienkou plazmy [15, 16].

$$\omega \tau > 1 \quad (1.6)$$

Pokiaľ by táto podmienka nebola splnená išlo by pravdepodobne o slabo ionizovaný plyn, kde je vysoká frekvencia zrážok ionizovaných častíc s časticami neutrálnymi. V takomto prípade nie je ich pohyb kontrolovaný elektromagnetickými silami ako by tomu bolo v plazme. Osciláciu plazmy je možné popísať ako tlmené harmonické kmity s kruhovou frekvenciou ω [15, 16].

$$\omega = \sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.7)$$

Kde e je náboj elektrónov, m_e hmotnosť elektrónov.

1.2.3 Nízkotepelná neizotermická plazma

Plazma v tejto forme je slabo ionizovaná (stupeň ionizácie cca $10^{-6} - 10^{-4}$) a jej charakteristickou črtou je významne nerovnovážny stav, kde elektróny majú oveľa väčšiu teplotu ako je teplota iónov a neutrálnych častíc ($T_e \approx 10^5 \text{ K} \gg T_i \approx T_g \approx 300 \text{ K}$).

Voľné elektróny majú relatívne nízku hmotnosť, čo umožňuje urýchliť ich pomocou elektrického poľa, v ktorom akumulujú stále viac energie. Pri nízkej energetickej úrovni elektróny interagujú medzi sebou, ale i s ostatnými časticami elasticky (pružne), teda svoju energiu si pri zrážkach zachovávajú a nepredajú ju inej častici. Ak urýchlené elektróny dosiahnu energetickú úroveň postačujúcu na zrážku neelastickú (nepružnú) môže prísť k zrážke takto nabitého elektrónu s neutrálnou molekulou, čo má za následok, že všetka energia (niekoľko eV) z elektrónu je predaná interagujúcej molekule. Energia molekule umožní zvýšenú rotáciu a vibráciu alebo excitáciu, disociáciu či ionizáciu. Elektrické pole samozrejme pôsobí aj na ióny, avšak vzhľadom na ich mnohonásobne väčšiu hmotnosť je ich urýchlenie nízke. Cyklus zrážok sa v plazme neustále opakuje a to pre molekuly znamená nárast „chemickej aktivity“ na úroveň o niekoľko rádov vyššiu, avšak frekvencia kolízií medzi elektrónmi a ťažšími časticami je za zníženého tlaku veľmi nízka a preto tieto častice vykazujú len teplotu okolia a preto hovoríme o nízko-teplotnej (studenej) plazme [4, 15, 18].

Cielene je vysoká elektrónová teplota a nízka teplota plynu využívaná v plazmochemických reakciách (napr. PECVD), kde môžu elektróny prítomné v plazme energeticky aktivovať molekuly reaktívnych plynov, alebo interagovať s povrchom substrátu [10, 14, 17].

1.2.4 Generovanie plazmy

Aby sa atómy a molekuly reaktívneho plynu udržali v stave aktívnej plazmy, je potrebné do procesu v reakčnej komore neustále dodávať energiu potrebnú pre ionizáciu. Energii je potrebné neustále dodávať nakoľko ju plazma v aparátúre vytráca hlavne vyžarovaním do okolia a vodivosťou stien reaktora. Do výboja plazmy je energia dodávaná z externého zdroja, ktorým je zvyčajne elektrický zdroj energie. Distribúcia energie do výboja plazmy je väčšinou realizovaná skrz elektródy. Pre kapacitne viazanú plazmu sa využívajú dve elektródy resp. násobky dvoch elektród (tubulárne aparátúry) a pre indukčne viazanú plazmu je využitá elektróda v tvare cievky. Energia dodávaná do tlejúceho výboja nízko-teplotnej plazmy pri nízkom tlaku je vo forme jednosmerného prúdu (DC) alebo striedavého prúdu (AC). Frekvencie, ktoré sa najčastejšie využívajú pri striedavom elektrickom poli sú: 50 Hz až 60 Hz (AC – alternating current), 60 Hz až 20 kHz (AF – audio frequency), 13,56 MHz (RF – radio frequency) a 2,45 GHz (MW – microwave frequency) [10, 12]. V priemyselných technológiách je však možné pracovať s rôznymi inými frekvenciami (tzv. priemyselné frekvencie, ktoré povoľuje zákon), teoreticky je však možné využívať akékoľvek frekvencie za podmienky zabezpečenia nevyžarovania energie do okolia, čo je sledované hygienickými stanicami a telekomunikačným úradom.

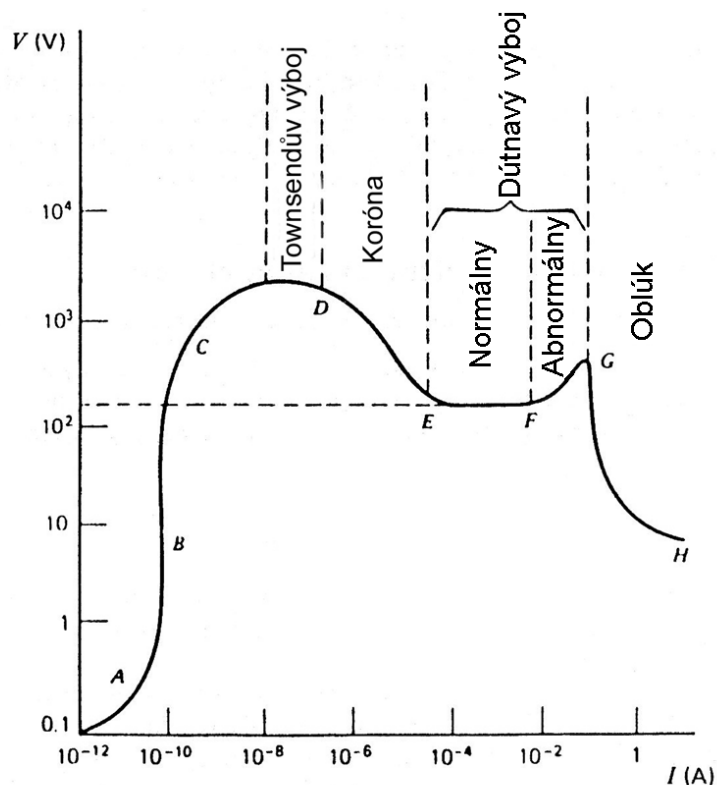
Ďalej je pre generáciu plazmy vhodné zníženie tlaku plynu na úroveň medzi 1 – 100 Pa. Nižší tlak je totižto výhodný z viacerých hľadísk, ako napríklad eliminovanie väčšiny nečistôt vyskytujúcich sa v atmosfére alebo zníženie dodaného výkonu do plazmatického výboja, čo je výhodné z hľadiska prevádzkových nákladov. Pre zníženie tlaku

vo vákuovej aparátúre sa najčastejšie využíva kombinácia rotačnej olejovej a difúznej pumpy alebo turbomolekulárnej pumpy [10]. Pretože však difúzna a rotačná pumpa pracujú s olejom, je pravdepodobné, že sa olejové pary zanesú do priestoru aparátúry, kde môžu pôsobiť ako znečistenie (napr. pri depozícii vrstiev). Preto sú v dnešnej dobe pre čerpanie aparátúr prevažne používané turbomolekulárne pumpy v kombinácii so suchými rotačnými pumpami.

Pravdepodobnosť kolízie „ p “ je priamo úmerná koncentrácii častíc „ n “ a vzdialenosti týchto častíc od seba „ Δx “ [10].

$$p = \sigma n \Delta x \quad (1.8)$$

Symbol „ σ “ označuje konštantu vyjadrujúcu zrážkový priemer, ktorý je silno závislý na druhu a relatívnej rýchlosti atómov, iónov a elektrónov.

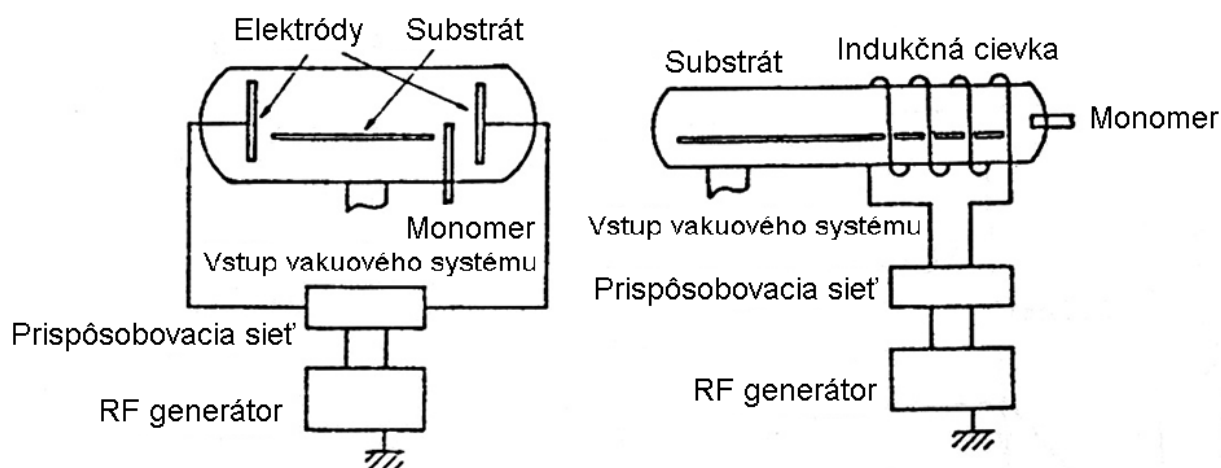


Obrázok 1.6: V-A charakteristika výboja budeného jednosmerným napätím [12].

Pri dostatočne rýchlej ionizácii vzhľadom k prebiehajúcej rekombinácii, sa objaví medzi elektródami zóna – plazma, ktorá vyžaruje energiu aj vo viditeľnom spektre. Distribúcia žiarenia je závislá od Volt – Ampérovej charakteristiky výboja. Základný obecný tvar V-A charakteristiky výboja budeného jednosmerným elektrickým polom pri tlaku 13 – 133 Pa sa nachádza na obrázku 1.6 [12].

Výboj plazmy v reaktore môže byť realizovaný pomocou dvoch základných druhov elektrického výboja. Prvý je indukčne viazaný, čo znamená, že plazma je budená pomocou cievky umiestnenej mimo reaktor (najčastejšie využívaný v tubulárnych reaktoroch). Takáto plazma vykazuje symetriu a homogénnosť pozdĺž osi budenej cievky, čo je výhodné pre úpravu a modifikáciu povrchov vlákien, ktoré sa rovnomerne preťahujú osou cievky. Indukčne viazanú plazmu je možné vytvoriť pri vysokých prúdových frekvenciách nad 1 MHz [10].

Druhým typom elektrického výboja je kapacitne viazaný výboj. Plazma je budená pomocou dvoch elektród umiestnených vnútri, či zvonka reaktora. Väčšinou je jedna elektróda uzemnená a druhá je pracovná, a je ňou distribuovaný jednosmerný alebo striedavý prúd. Kapacitne viazané plazma vykazuje plošnú homogenitu pozdĺž elektródy z čoho vyplýva že sa vlastnosti výboja so vzdialenosťou od elektródy menia. Kvôli tejto vlastnosti je kapacitne viazaná plazma vhodná pre plazmatickú modifikáciu povrchov plošných vzoriek. Schematické zapojenia pre kapacitne a indukčne viazané výboje sa nachádzajú na obrázku 1.7 [10].



Obrázok 1.7: Schematické znázornenie aparatury pre kapacitne (vľavo) a indukčne (vpravo) viazané výboje plazmy [10].

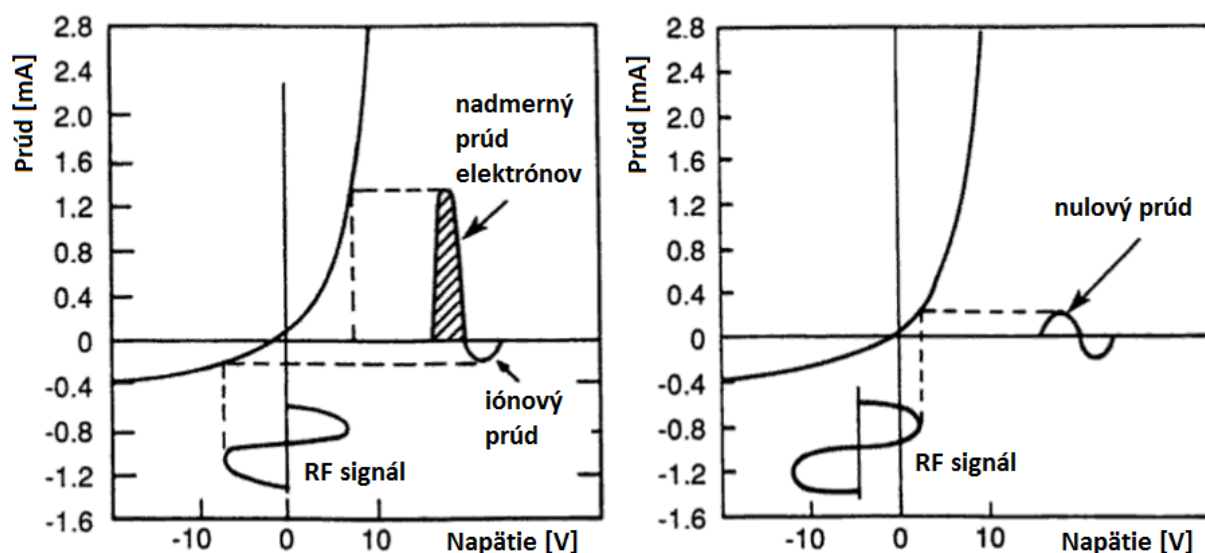
Od asi 80-tych rokov sa pre realizáciu výboja plazmy využíva aj technológia mikrovlnnej plazmy tzv. ECR (Electron Cyclotron Resonance), ktorá využíva pre generáciu plazmy mikrovlny a magnetické pole, čo je veľmi účinná kombinácia pre predávanie energie elektrónom z mikrovlnného zdroja energie. Mikrovlnný zdroj má väčšinou frekvenciu 2,45 GHz, čomu odpovedá magnetické pole s intenzitou 0,0875 T pre podmienky udržania ECR [19].

1.2.5 Self bias

Typickým javom pre kapacitne viazané plazma je tzv. self bias. Tento názov nemá presný technický preklad, avšak v technológii plazmovej polymerizácie sa dá nazývať ako „samočinné predpätie“. Je spôsobený nelineárnou (diódovou) Volt – Ampérovou charakteristikou plazmy. Príčinou tohto javu je rozdielna pohyblivosť elektrónov a iónov v plazme, kde je pohyblivosť elektrónov značne väčšia ako pohyblivosť iónov. Aby mohlo samočinné predpätie (živej/napájanej elektródy) prebiehať, musí byť táto elektróda pripojená k RF zdroju skrz väzobný kondenzátor, alebo musí byť táto elektróda nevodivá (sama elektróda potom tvorí kondenzátor) [20].

Po privedení striedavého RF napätia na napájanú elektródu umiestnenú v plazme, začne prebiehať nasledujúci proces:

1. V kladnej pol-perióde potečie z výboja plazmy do živej elektródy veľký elektrónový prúd a tým pádom sa elektróda začne nabíjať negatívne.
2. V zápornej pol perióde potečie malý opačný iónový prúd (z dôvodu nízkej pohyblivosti iónov) a preto sa záporný náboj z elektródy nestihne odviesť.
3. Elektróda sa preto každým ďalším cyklom nabíja opäť záporne. Zároveň však elektróda začína viacej odpudzovať elektróny a priťahovať ióny, teda sa pomer $I_{el} / I_{i\acute{o}n}$ začne meniť. Nabíjanie pokračuje do tej doby, pokiaľ sa nenastaví rovnováha medzi pritekajúcim záporným nábojom (elektróny) v kladnej pol perióde a kladným nábojom (ióny) v zápornej pol perióde, teda $Q_{el} = Q_{i\acute{o}n}$ [20].

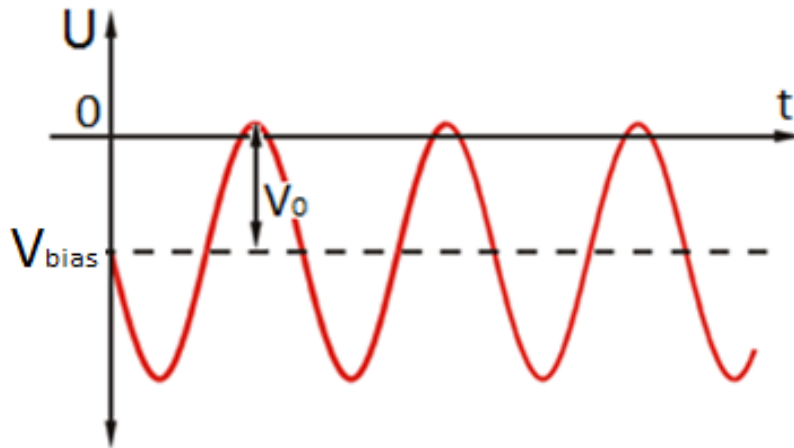


Obrázok 1.8: Tvorba pulzujúceho negatívneho potenciálu na kapacitne viazanej elektróde v RF výboji. Vľavo prípad pre nenulový prúd a nulový self bias, vpravo pre nulový prúd a nenulový self bias [20].

Vďaka veľkému nepomeru pohyblivostí je výsledné samočinné predpätie (self bias, BIAS, V_{SB} , V_{bias} , U_{bias}) rovné skoro celej amplitúde napätia zdroja. Pre privedenie celého záporného náboja Q_{el} totiž postačuje v kladnej pol perióde napätie v rádoch 10^1 V nad potenciálom plazmy po dobu asi 1/100 periódy. Následne je na povrchu elektródy záporné napätie prakticky väčšinu periódy a bombardovanie kladnými iónmi prebieha skoro kontinuálne [21].

$$V_0 = 2 \cdot V_S - V_{bias} \quad (1.9)$$

Kde V_S je potenciál sheath oblasti a V_0 je RF napätie na živej elektróde.



Obrázok 1.9: Priebeh DC self bias napätia na živej elektróde [22].

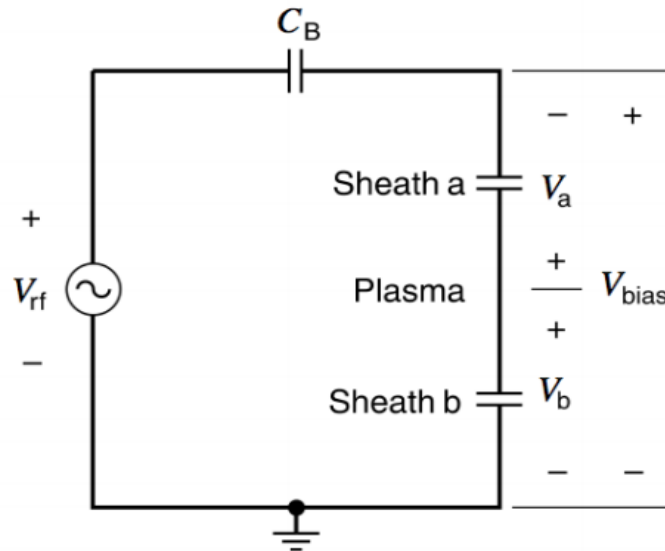
Väčšina aparátúr pracujúcich s kapacitne viazanou plazmou sú asymetrické, čo znamená že väčšina povrchu elektród je uzemnená oproti väčšinou malej živej elektróde (uzemnené sú aj konštrukčné časti aparátúry), čoho dôsledkom je veľké záporné samočinné predpätie ako ukazuje vzťah 1.10. DC napätie medzi plazmou a živou elektródou je väčšie ako DC napätie medzi plazmou a uzemnenou elektródou, čo je možné pozorovať na obrázku 1.10, kde sa nachádza model RF napätia naprieč depozičným systémom. Pozorujeme tu dve sheath oblasti, jednu medzi plazmou a živou elektródou (a) a druhú medzi plazmou a uzemnenou elektródou (b). Medzi plazmou a elektródami sa vytvoria DC napätia. Nakoľko je pokles napätia v sheath oblasti nepriamo proporcionálne úmerný ku kapacitám, tak sheath oblasť s menšou plochou má aj menšiu kapacitu a teda väčší pokles napätia. Daná situácia je však trochu komplikovanejšia, nakoľko dopad na pokles napätia má aj šírka sheath oblasti [23].

$$V_{SB} = -(\bar{V}_a - \bar{V}_b) \quad (1.10)$$

Kde $\bar{V}_a$ a $\bar{V}_b$ sú priemerné hodnoty sheath napätia na V_a a V_b .

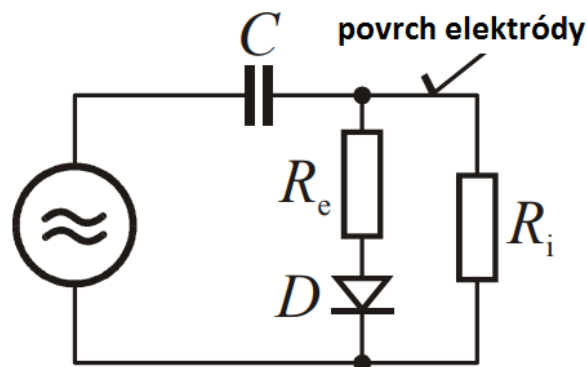
Za predpokladu jednoduchého plazmového modelu je počet častíc v sheath oblastiach rovnaký $n_a = n_b$ dostaneme pomer medzi napätiami v sheath oblasti $\bar{V}_a$ a $\bar{V}_b$ a plochami elektród A_b a A_a .

$$\frac{\bar{V}_a}{\bar{V}_b} = \left(\frac{A_b}{A_a}\right)^4 \quad (1.11)$$



Obrázok 1.10: Model kapacity a napätia pri formovaní self bias v asymetrickom RF výboji [23].

Self bias je možné popísať aj náhradnou schémou s diódou, ktorá vykazuje usmerňovací efekt, kde D je dióda reprezentujúca asymetrickú V-A charakteristiku výboja, R_e je odpor (malý) reprezentujúci pohyblivosť elektrónov, R_i je odpor (veľký) reprezentujúci pohyblivosť iónov. Schéma je zobrazená na obrázku 1.11 [21].



Obrázok 1.11: Náhradné elektrické schéma self bias pre kapacitne viazaný RF výboj [21].

1.3 Atomárna polymerizácia

Prísne povedané nie je obvyklý proces polymerizácie rovnaký proces ako ten, ktorý sa vyskytuje pri žiarivom výboji. V tomto kontexte vznikajú polyméry „nepolymerizačným“ procesom a teda tento typ polymérov vzniká procesom, ktorý sa dá charakterizovať ako „elementárny“, či „atomárny“ proces v kontraste k molekulárnej polymerizácii, ktorá popisuje konvenčný proces [24].

Atomárna polymerizácia (atomic polymerization) je teda jeden z prvých názvov, ktoré boli použité pre pomenovanie polymerizácie v plazme rovnako ako elementárna polymerizácia (elemental polymerization) či polymerizácia v žiarivom výboji (glow discharge polymerization). Tieto názvy pochádzajú z roku 1981, kde ich vo svojom výskume takto pomenoval Yasuda [24].

Polymerizácia organických, väčšinou olejových pár bola vedľajším a nechceným produktom elektrických výbojov už na prelome 19. a 20. storočia, no v tejto dobe nebolo vôbec známe prečo tento produkt vzniká a stal sa predmetom výskumu až v druhej polovici 20. storočia. Dnes tento proces nesie názov plazmová polymerizácia, čo však nie je taktiež najvhodnejší názov, ale je veľmi používaný. Proces plazmovej polymerizácie sa využíva najmä pri chemických procesoch CVD, kde hovoríme o chemickej depozícii za asistencie plazmy, teda plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), čo je aj presným označením.

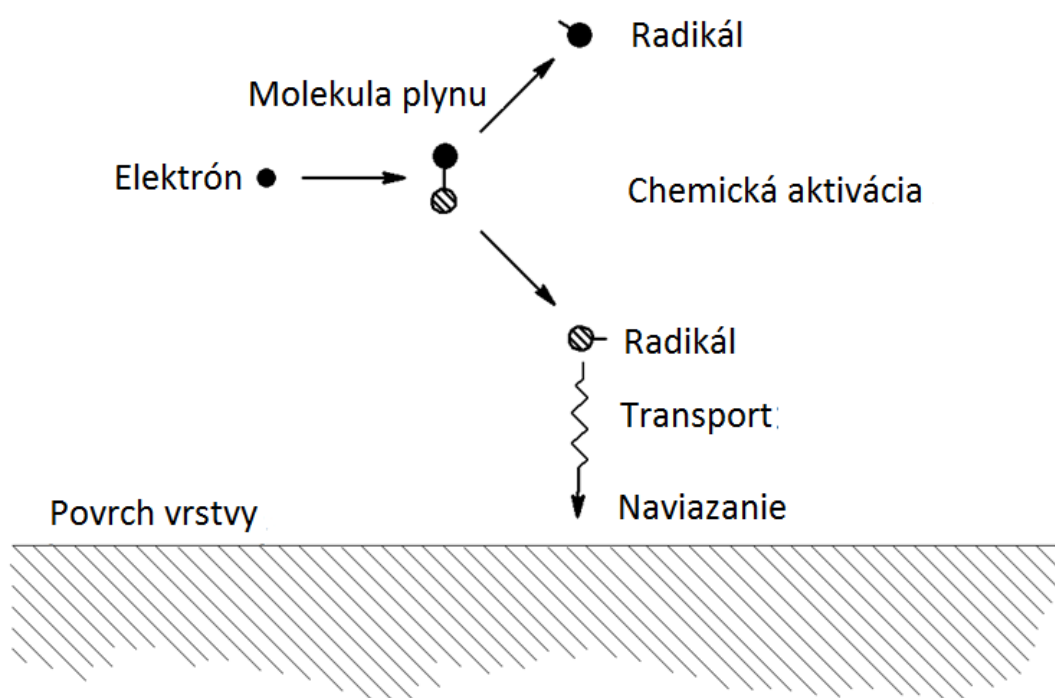
1.4 Polymerizácia v plazme

Mechanizmus polymerizácie prekursoru v plazme je v dnešnej dobe dobre definovaný a stal sa súčasťou materiálových vied. Prvé zmienky o príprave depozitov za asistencie plazmy pochádza z druhej polovice 19. storočia. Ďalší rozvoj tejto technológie prišiel v druhej polovici 20. storočia s nástupom mikroelektroniky, kde bola polymerizácia v plazme využívaná pre prípravu dielektrických vrstiev so špecifickými vlastnosťami. So stále sa rozvíjajúcou miniaturizáciou nastal veľký rozvoj technológie polymerizácie za asistencie plazmy pre prípravu nielen dielektrických vrstiev, ale aj v snahe pripraviť materiály so špecifickými elektrickými, optickými a mechanickými vlastnosťami. Taktiež nastala snaha o kontrolovanie povrchových vlastností a topografie nových materiálov [25].

Tento technologický proces slúži pre prípravu tenkých polymérnych vrstiev. K plazmovej polymerizácii dochádza pri zapálení plazmatického výboja v prostredí organických pár. Základom (konceptiou) konvenčnej polymerizácie sú molekulárne procesy, pri ktorých sa veľkosť molekúl zväčšuje. Usporiadanie atómov v molekulách je dosiahnuté v priebehu organickej syntézy prekursoru. Pri polymerizácii prekursoru už väčšinou nedochádza k pre usporiadaniu atómov. Oproti týmto procesom je formácia polyméru v plazme považovaná za dôsledok atómových (nie molekulárnych, ako je tomu pri konvenčnej polymerizácii) procesov, kde reakcia nových kovalentných väzieb medzi atómami hrá dominantnú úlohu. Materiály vyrobené plazmovou polymerizáciou sú výrazne odlišné od konvenčných polymérov a takisto od väčšiny anorganických materiálov. Plazmové polyméry sú väčšinou

veľmi rozvetvené a vysoko zasieťované. Hlavnými výhodami (vlastnosťami) týchto polymérov je nerozpustnosť, tepelná odolnosť, výborná adhézia k povrchu substrátu a väčšinou i chemická odolnosť voči kyselinám a zásadám [10, 11].

Výboj plazmy je rozdelený na dva typy, z ktorých jeden je nefilmotvorný výboj a druhým typom je výboj sprevádzaný atómovou polymerizáciou. Prvý spomínaný typ výboja využíva inertných alebo dvojatómových plynov (argón, kyslík, dusík, hélium a vodík) je schopný generovať radikály, ktoré dokážu aktivovať alebo leptať povrch substrátu. Výboj sprevádzaný polymerizáciou je generovaný predovšetkým v organických plynoch. Ako napríklad uhľovodíky (metán, etán, benzén, tetravinylsilan, atď.) [10].



Obrázok 1.12: Proces tvorby tenkej vrstvy plazmového polyméru [12].

U prípravy konvenčného polyméru je potrebné dodržať veľa krokov ako: syntéza prekursoru, polymerizácia prekursoru za vzniku polyméru, príprava roztoku polyméru pre naniesenie vrstvy na čistý pripravený substrát, aplikácia na substrát, sušenie a vytvrdenie vrstvy.

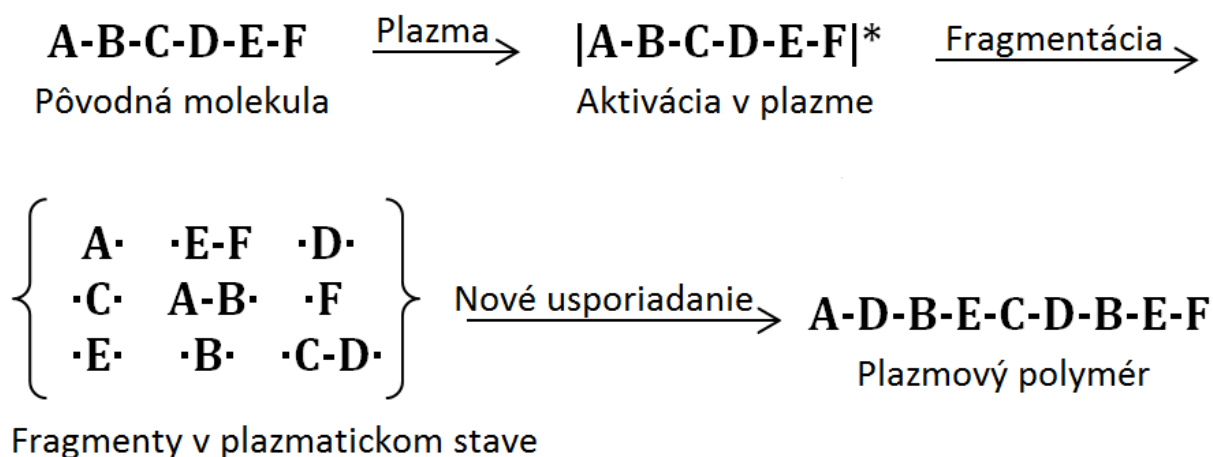
U plazmového polyméru sú všetky tieto kroky nahradené jedno–krokovým procesom, pre ktorý stačí využitie pomerne jednoduchého plynu, ktorý často ani nie je považovaný za prekursor pre polymerizáciu.

Proces vytvorenia tenkej vrstvy plazmového polyméru sa skladá z troch rozdielnych procesov:

1. Plazmatická aktivácia molekuly prostredníctvom elektrónovej nárazovej disociácie.
2. Transport vytvorených radikálov ku substrátu.
3. Chemická reakcia vytvorených radikálov na povrchu vrstvy plazmového polyméru

Grafické znázornenie procesu tvorby tenkej vrstvy pomocou plazmovej polymerizácie sa nachádza na obrázku 1.12 [12].

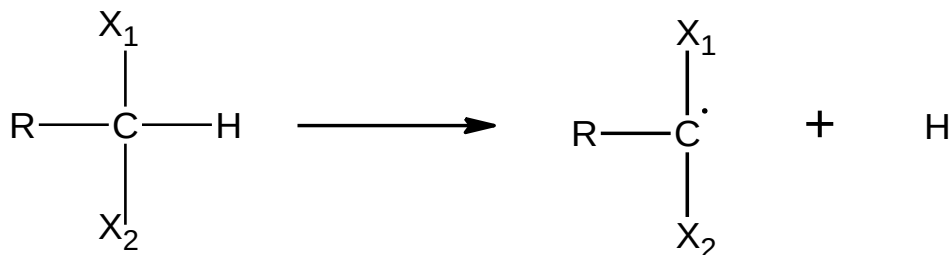
Elektróny prítomné v procese sú urýchľované plazmatickým výbojom, čo zapríčini po rade pružných zrážok (elektrón neodovzdá skoro žiadnu energiu) energetickú hladinu elektrónu natoľko vysokú, že dôjde ku zrážke nepružnej (elektrón odovzdá väčšinu svojej energie). Ak sa elektrón pri nepružnej zrážke zrazí s molekulou prekursoru (reaktívneho plynu) prejaví sa to disociovaním väzieb molekúl, a tým vznikajú fragmenty a ich aktívne časti (radikály) spolu postupne rekombinujú buďto v plynnej fáze, alebo na povrchu substrátu. Úroveň fragmentácie (kvantita konkrétnych fragmentov) a vlastnosti vzniknutých plazmových polymérov závisí vždy na depozičných podmienkach (voľba pracovných plynov, prietok plynov, energia privedená do reaktora, tlak v reakčnej komore, atď.). Na základe týchto podmienok, môže byť výsledný plazmový polymér veľmi rozmanitý, i keď boli použité rovnaké pracovné plyny. Schematické zobrazenie polymerizácie v plazme sa nachádza na obrázku 1.13 [26, 27].



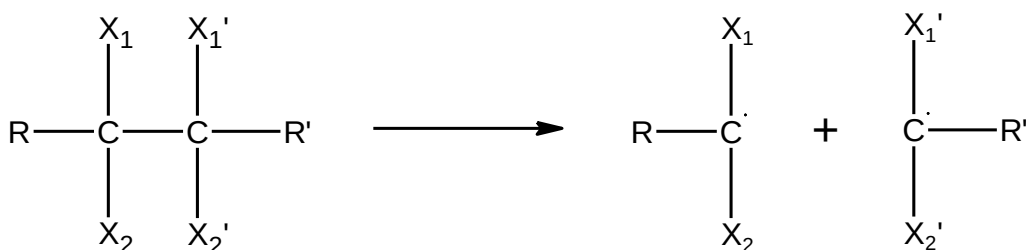
Obrázok 1.13: Schéma polymerizácie v plazme [12].

Fragmentácia pôvodných molekúl prekursoru v plazme je reprezentovaná dvomi typmi reakcií a to: elimináciou vodíka (obrázok 1.14) a rozštípením väzby C-C (obrázok 1.15). Drvivá väčšina vodíkových radikálov okamžite rekombinuje na H₂ a odchádza z reaktora von

bez účasti na polymerizácii. Štepenie C-C väzby spolu s elimináciou vodíka prispieva k tvorbe monoradikálov a biradikálov [2, 28].



Obrázok 1.14: Eliminácia vodíka [12].



Obrázok 1.15: Štepenie C-C väzby [12].

Plazmová polymerizácia prebieha v prítomnosti elektrického výboja a organických molekúl. V tomto procese sú prítomné najmä elektróny s vysokou energiou, ktoré kolidujú s neutrálnymi molekulami organického plynu (prekurzoru), čím vznikajú fragmenty a voľné radikály. Tieto môžu vzájomne reagovať (polymerizovať) v plynnom priestore plazmy a následne sú deponované na povrch substrátu. V druhom prípade dochádza k polymerizácii až na povrchu substrátu, kde kondenzujúce medziprodukty za asistencie plazmy polymerizujú. Tieto procesy sa dajú nazvať aj polymerizácia indukovaná plazmou. Vždy však ide o polymerizáciu molekúl s nenasýtenými väzbami C-C indukovanú voľnými radikálmi. Presný výraz pre tento typ polymerizácie je PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Princíp spočíva vo vytváraní vrstiev plazmových polymérov z plynnej fázy na substrát pevného skupenstva v prostredí studenej plazmy, kde plazma slúži ako zdroj energie inicializujúci stupňovitú reakciu. Reakcie polymerizácie v plynnom priestore plazmy sú zobrazené v tabuľke 1.2. Charakter jednotlivých povrchových reakcií je značne odlišný od reakcií v plynnom priestore plazmy, tieto reakcie sú znázornené v tabuľke 1.3 [25, 26, 27].

Tabuľka 1.2: Kolízne reakcie v plazme [26, 29].

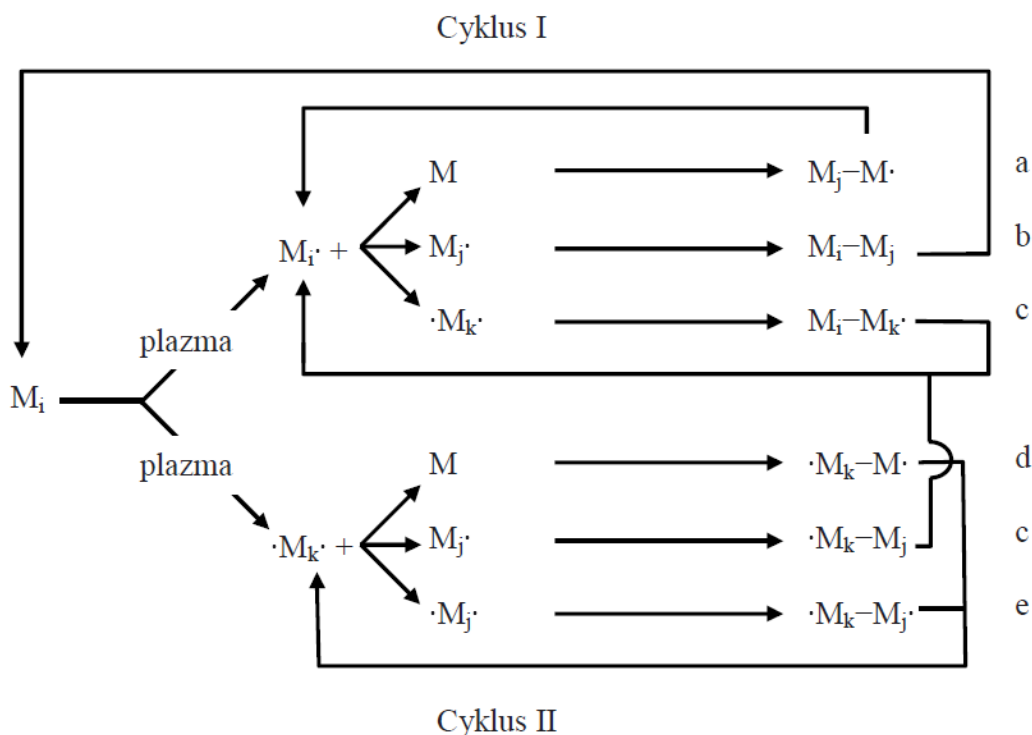
Elektrónové interakcie s atómami a molekulami	
Elastická zrážka	$e^- + A \rightarrow e^- + A$
Zachytenie elektrónu	$e^- + A \rightarrow A^-$
Excitácia	$e^- + A_2 \rightarrow e^- + A_2^*$
Ionizácia	$e^- + A \rightarrow 2 e^- + A^+$
Ionizácia s disociáciou	$e^- + AB \rightarrow 2 e^- + A + B^+$
Disociácia	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^* + B^*$
Zachytenie elektrónu s disociáciou	$e^- + AB \rightarrow A + B^-$
Polárna disociácia	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^+ + B^-$
Radiačné zachytenie elektrónu	$e^- + A \rightarrow A^- + h\nu$
Radiačná rekombinácia	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$
Vyrazenie elektrónu	$e^- + A^- \rightarrow 2e^- + A, e^- + AB^- \rightarrow 2e^- + AB$
Reakcia troch častíc	$e^- + A + M \rightarrow A^- + M$
Rekombinácia troch častíc	$2e^- + A^+ \rightarrow e^- + A$
Zrážky ťažkých častíc (zrážky neutrálnych častíc s ostatnými časticami)	
Elastická zrážka	$A + B \rightarrow A + B$
Excitácia	$A + B \rightarrow A^* + B$
Ionizácia	$A + B \rightarrow e^- + A^+ + B$
Transfer	$A^* + B \rightarrow A + B^*$
Asociatívne oddelenie elektrónu	$A^- + B \rightarrow e^- + AB$
Penningova ionizácia	$A^* + B \rightarrow e^- + A + B^+$
Asociatívna ionizácia	$A + B \rightarrow e^- + AB^+$
Chemická reakcia	$A + BC \rightarrow AB + C$
Zrážky ťažkých častíc (zrážky iónov s ostatnými časticami)	
Elastická zrážka	$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$
Excitácia	$A + B \rightarrow A^+ + B^*$
Ionizácia	$A^+ + B \rightarrow e^- + A^+ + B^+$
Rezonančný transfer náboja	$A^+ + A \rightarrow A + A^+$
Disrezonančný transfer náboja	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
+/- rekombinácia iónov	$A^- + B^+ \rightarrow A + B^*$
Disociatívna rekombinácia	$e^- + AB^+ \rightarrow A^* + B$
Reakcia ión/molekula	$A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$

Tabuľka 1.3: Povrchové reakcie [30].

Typ reakcie	Popis	Dôkaz
$AB + C_{solid} \rightarrow A + BC_{vapor}$	Leptanie	Erózia materiálu
$AB \rightarrow A + B_{solid}$	Depozícia	Rast tenkej vrstvy
$e^- + A^+ \rightarrow A$	Rekombinácia	Stratový proces
$A^* \rightarrow A$	Deexcitácia	
$A^* \rightarrow A^+ + e^-$ (z povrchu)	Sekundárna emisia	Augerove elektróny

Reakčný mechanizmus plazmovej polymerizácie.

Obrázok 1.16 predstavuje mechanizmus rýchlej reakčnej stupňovitej polymerizácie v plazme podľa Yasudu, kde M_x predstavuje neutrálnu časticu molekuly prekursoru, alebo neutrálny produkt disociácie. Častice značené $M\cdot$ sú monofunkčné reaktívne častice, ktoré sa podieľajú na vytváraní kovalentných väzieb. Bifunkčné častice sú označené $\cdot M\cdot$ a môžu nimi byť napríklad radikál-ióny. Ide o častice, ktoré majú voľný nespárovaný elektrón a k tomu ešte nesú náboj. Indexmi i, j, k sú označené rôzne veľkosti častíc. V tomto procese hrajú úlohu aktivovaných častíc radikály [12, 27].



Obrázok 1.16: Základný bicyklický mechanizmus plazmovej polymerizácie [12].

Vznik biradikálov sa dá najpravdepodobnejšie vysvetliť pomocou dvojitej eliminácie vodíka. Následné reakcie monoradikálov a biradikálov približuje základná schéma aktivácie prekursoru v plazme, interakcia radikálov a ich reaktivácia.

- Reakcia a (propagácia adičného mechanizmu): častica $M_i\cdot$ sa viaže k neutrálnej molekule za vzniku nového radikálu.
- Reakcia b (terminácia rekombináciou): častica $M_i\cdot$ sa taktiež rekombinuje s časticou $M_j\cdot$ a vytvára neutrálnu molekulu M_i-M_j .
- Reakcia c: rekombináciou s biradikálom časticou $\cdot M_k\cdot$ vzniká nová reaktívna častica $M_i-M_k\cdot$.
- Reakcia d: biradikál $\cdot M_k\cdot$ po naviazaní sa s neutrálnou molekulou vytvorí nový biradikál $\cdot M_k-M\cdot$.
- Reakcia e: biradikál $\cdot M_k\cdot$ rekombinuje s biradikálom $\cdot M_j\cdot$ za vzniku nového biradikálu $\cdot M_k-M_j\cdot$.

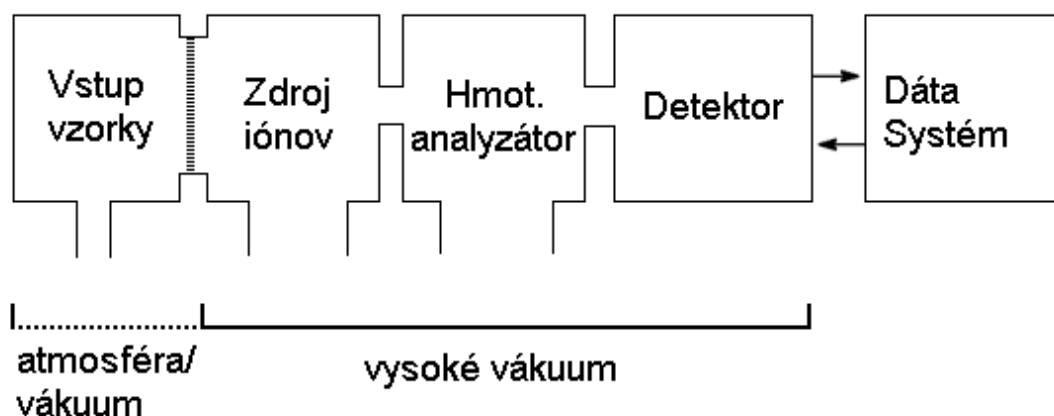
Nakoniec je nová neutrálna molekula $M_i - M_j$ plazmou opäť aktivovaná za vytvorenia monoradikálov a biradikálov, čo je označené ako cyklus I. Nové monoradikály a biradikály ďalej rekombinujú a vytvárajú väčšie molekuly. Tento proces je označený cyklus II [12, 27].

1.5 Analýza plazmy – hmotnostná spektrometria

Pri depozícii tenkej vrstvy je potrebné kontrolovať prebiehajúci plazmochemický proces, respektíve analyzovať plazmaticky aktivované molekulárne a atomárne fragmenty a sledovať kinetiku prebiehajúcich reakcií. Pre tieto účely existuje viacero metód:

- Invazívne – zasahujú do systému
 - sondové (Langmuirova jednoduchá a dvojité sonda)
- Neinvazívne – nezasahujú do systému
 - spektrálne (absorpčná a emisná spektroskopia, aktinometria)
 - korpuskulárne (MS, TOF MS)

Optická diagnostika využíva žiarenia plazmy vo viditeľnej časti spektra, poprípade aj v infračervenej či ultrafialovej oblasti. Využíva teda optické vyžarovanie atómov a iónov pri prechode z vyššieho excitovaného stavu do nižších energetických stavov, respektíve do základného stavu [5, 31].



Obrázok 1.17: Schematické znázornenie hmotnostného spektrometra [34].

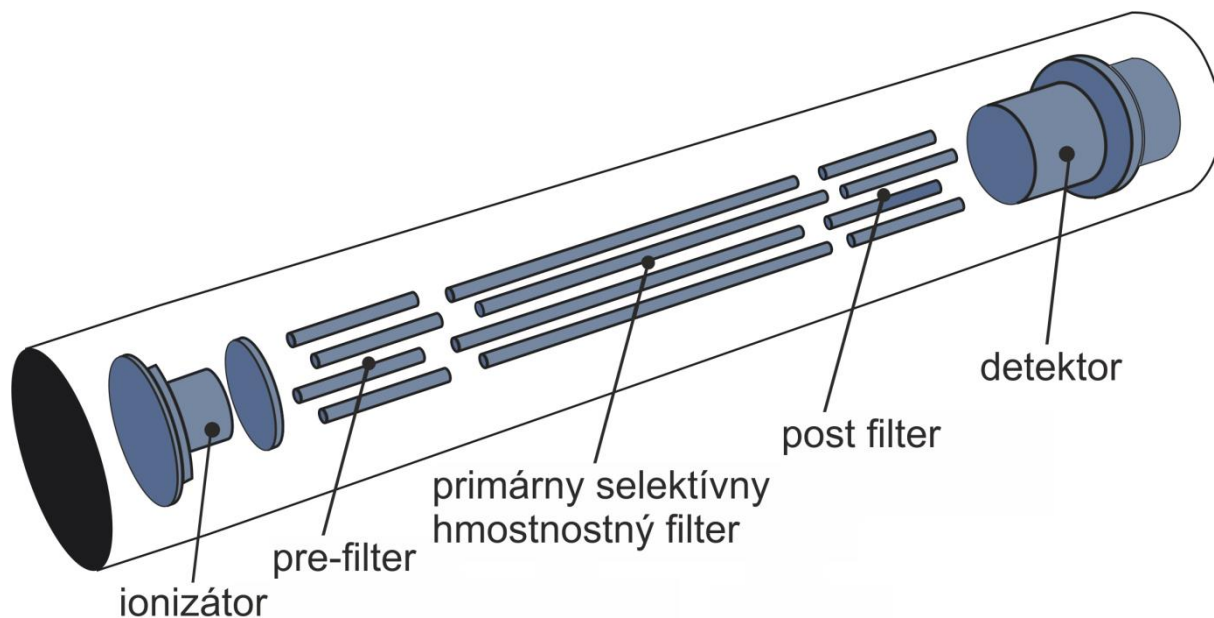
Optické metódy sa dajú rozdeliť do dvoch základných skupín podľa charakteru použitého žiarenia. Prvú skupinu tvoria metódy emisnej spektroskopie založené na analýze žiarenia priamo emitovaného z plazmy. Výhoda týchto metód je ich relatívna jednoduchosť a taktiež nedochádza k žiadnemu ovplyvneniu samotnej plazmy. Nevýhodou však je, že informácie získané touto metódou sú len z niektorých atómových a molekulárnych stavov a preto je

problematické získať komplexné spektrum informácií o stave plazmy. Druhú skupinu tvoria metódy založené na absorpcii žiarenia. Tieto metódy spočívajú v detekcii poklesu intenzity žiarenia pri prechode skúmanou látkou. Špeciálnou skupinou sa stali metódy využívajúce absorpciu žiarenia s následnou emisiou z excitovaných stavov [31, 32, 33].

Základným princípom hmotnostnej spektrometrie je v prípade analýzy neutrálnych častíc generovanie iónov, druhým princípom je analýza už aktivovaných častíc vyseparovaných z výboja plazmy organických či anorganických zlúčenín. Separovanie týchto iónov podľa ich pomeru hmotnosti ku náboju (mass-to-charge ratio) (m/z) a následným kvalitatívnym a kvantitatívnym vyhodnotením. Analyzovaná látka je ionizovaná tepelne pomocou elektrického poľa, vplyvom nabitých elektrónov, iónov či fotónov, alebo chemická ionizácia, či desorpcia a následná ionizácia laserom. Ióny môžu byť samostatné ionizované atómy, ich zhluky, molekuly, alebo ich fragmenty. Separácia iónov je efektívna za pomoci statického/dynamického elektrického poľa, alebo magnetického poľa [32, 33, 34].

Existuje mnoho rôznych druhov hmotnostných spektrometrov, avšak každý typ je zložený zo základných funkčných blokov, ktoré pracujú pod vysokým vákuom, sú to:

- Zdroj iónov
- Hmotnostný analyzátor
- Detektor



Obrázok 1.18: Hiden EQP sonda hmotnostného spektrometra [35].

Na rozdiel od optických metód sa využíva korpuskulárna diagnostika k zisteniu chemického zloženia častíc plazmy, ktoré sa dajú identifikovať len pomocou hmotnostnej spektrometrie. Výstupom z tejto metódy sú kvalitatívne a kvantitatívne informácie o atómoch, molekulách, radikáloch a iónoch v skúmanom plyne. Táto metóda taktiež môže slúžiť ku kontrole čistoty vákua, inertných plynov a prekursorov v reaktore. Schematické zobrazenie hmotnostného spektrometra sa nachádza na obrázku 1.17. Grafické znázornenie sondy hmotnostného spektrometra sa nachádza na obrázku 1.18 [31, 33, 35].

Najobvyklejším spôsobom ionizácie vo väčšine hmotnostných spektrometroch je ionizácia vysokým elektrickým poľom v blízkosti ostro zakrivenej elektródy. Iónový zdroj obsahuje rozžeravené vlákno (wolframové), ktoré umožní emitovanie elektrónov. Elektróny sú urýchlené statickým elektrickým poľom a vytvárajú elektrónový lúč namierený skrz ionizačnú komoru so skúmaným plynom. Ďalej sa tu nachádzajú pomocné elektródy, ktoré extrahujú ióny z ionizovanej oblasti a vytvárajú iónový lúč. Ionizácia častíc môže prebehnúť v týchto procesoch:

- | | |
|--|---|
| • Ionizácia atómov | $e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$ |
| • Ionizácia molekúl a tvorba molekulárneho iónu | $e^- + AB \rightarrow AB^+ + 2e^-$ |
| • Disociačná ionizácia a tvorba iónového fragmentu | $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$ |
| • Disociačná ionizácia a tvorba iónového páru | $e^- + AB \rightarrow A^+ + B^+ + 3e^-$ |

Elektróny s veľkou kinetickou energiou môžu taktiež vytvoriť viacnásobný náboj ako napríklad A^{++} a AB^{++} .

Úlohou analýzy hmotnostnej spektrometrie je po urýchlení rozdeliť ióny podľa veľkosti ich merných nábojov (m/z), respektíve zaostriť všetky ióny s rovnakým merným nábojom do jedného ohniska/detektoru, bez ohľadu na ich rozdielnu kinetickú energiu pomocou analyzátorov. Hmotnostné analyzátore sa dajú rozdeliť na statické (k separácii iónov používajú statické magnetické a elektrické polia) a dynamické (využívajú časovo premenlivé elektromagnetické polia) [31, 32, 33].

Najčastejšie používaný dynamický analyzátor v plazmovej technológii je kvadrupól. Skladá sa zo štyroch paralelne uložených, vodivých, cylindrických tyčí, ktoré sú usporiadané do štvorca. Funkcia je taká, že len ióny s vhodnou hmotnosťou môžu prejsť cez tento hmotnostný filter (kvadrupól). Pomocou zmeny parametrov jednocestného a striedavého napätia priloženého na kvadrupól môžeme určiť častice, ktoré ním prejdú podľa hmotnosti. So zmenou priloženého napätia sa taktiež mení citlivosť merania (citlivosť klesá so zväčšujúcou sa hmotnosťou iónov) [32, 33, 36].

Hlavnou úlohou analýzy hmotnostnej spektrometrie je určenie komponentov v plazmovom systéme zo zmesi neutrálneho plynu za predpokladu, že ionizátor je umiestnený mimo výboj plazmy a všetky nabité častice sú neutralizované, kým k nemu dorazia. Každá

častica je charakterizovaná pomocou hmotnostného spektra ako molekulárny ión o hmotnostnom čísle m/z a fragmentovanými kópiami tejto molekuly. V analyzovanom spektre teda pozorujeme hmotnostné číslo m/z originálnej častice, ale aj hmotnostné číslo fragmentov s rôznymi intenzitami. Identifikácia v plynnej zmesi môže byť veľmi zložitá, nakoľko sa píky skúmaných častíc prekrývajú. Pre uľahčenie identifikácie častíc v plynnej zmesi môžeme nastaviť na spektrometre sledovanie len konkrétnej hmotnosti molekuly a tak sledovať len jej početnosť [33, 36, 37].

1.6 Organokremičité vrstvy

Komplexné molekuly obsahujúce najmenej jeden atóm kremíka a ďalšie atómy z organickej skupiny (uhlík, kyslík, dusík, vodík) sa nazývajú prekursorom organokremičitanov, napríklad molekula hexametyldisiloxanu (HMDSO) alebo hexametyldisilazanu (HMDSA), ktoré obsahujú kremík a 3 ďalšie atómy z vyššie uvedených. Vo vzácných prípadoch môže zlúčenina prekursoru obsahovať všetkých 5 organických atómov ako je tomu u aminopropyltriethoxysilanu. Tieto prekursor sa využívajú pre prípravu tenkých vrstiev technológiou plazmovej polymerizácie. Organokremičitany sú rozdelené do skupín siloxany ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), silazany ($-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-$) a oxysilany ($-\text{O}-\text{Si}-$). Vývoj organokremičitanov zaznamenal veľký vývoj už na konci 70-tych rokov minulého storočia a preto dnes máme k dispozícii veľké množstvo rôznych prekursorov. Používajú sa hlavne z dôvodov: [38, 39]

- Skupina organokremičitanov zahŕňa niekoľko stoviek zlúčenín, medzi ktorými sa nachádzajú desiatky zlúčenín, ktoré sú dostatočne prchavé za izbovej teploty (vysoká tenzia pár) a ich použite je v plazmo-chémii veľmi časté.
- Dôsledok vývoja mikroelektronických technológií, kde sa vo veľkom množstve začalo pracovať s technológiami využívajúcimi kremíku a materiálov na báze kremíku (SiO_2 , Si_3N_4 , atď.) Pre depozície (vytváranie vrstiev) týchto produktov sa začali využívať organokremičité prekursor.
- Tenké vrstvy pripravené z organokremičitanových prekursorov sa vyznačujú zaujímavými optickými, mechanickými a elektrickými vlastnosťami. Pre tieto pozoruhodné vlastnosti vedie ich vývoji do oblastí tenkých vrstiev odolných voči poškrabaniu, ochranných povrchových úprav, planárnych svetlometov, dielektrických vrstiev pre kondenzátory, alebo intermetalické izolácie v integrovaných obvodoch.
- Organokremičitanové prekursor sú poväčšine stále, netoxické, lacné a komerčne dostupné.

V komerčnej aj výskumnej sfére sú dnes najpoužívanéjšie prekurzory hexamethyldisiloxan (HMDSO) a tetraethoxysilan (TEOS). Zaujímavým prekursorom z hľadiska prípravy tenkých vrstiev sa zdá byť hexamethyldisilazan (HMDSN), ktorý sa vyznačuje dvomi väzbami Si-N. Organokremičitanové prekurzory sa môžu využívať samostatne, no väčšinou sa využívajú vo zmesiach buďto so vzácnymi plynmi (argon), alebo s aktívnymi plynmi (O_2 , N_2O). Najpoužívanéjšie a najvýznamnejšie organokremičitanové prekurzory, ich parametre a taktiež technologické nastavenia depozičných podmienok aparatury pre tvorbu plazmových polymérov popisuje tabuľka 1.4 [39].

Tabuľka 1.4: Hlavné organokremičitanové prekurzory a ich depozičné špecifikácie [39].

Názov a skratka	Chem. vzorec	Zdroj plazmy	Rozsah tlakov	Rozsah výkonov	Referencie
Hexamethyldisiloxan	$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$	RF, μW , LF	$10^{-1}-10^2$ Pa	3–100 W	[40, 41, 42, 43, 44, 45]
HMDSO					
Tetraethoxysilan	$(C_2H_5-O)_4Si$	RF, μW , 13,56 MHz	$10^{-1}-10^2$ Pa	3–100 W	[44, 46]
TEOS					
Tetramethyldisiloxan	$H-Si(CH_3)_2-O-(CH_3)_2Si-H$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	25 W	[45, 47]
TMDSO					
Divinyltetramethyldisiloxan	$ \begin{array}{c} CH_2=CH \quad CH=CH_2 \\ \quad \quad \\ Me-Si-O-Si-Me \\ \quad \quad \\ Me \quad Me \end{array} $	13,56 MHz, CCP	1–10 Pa	14–200 W	[44, 48]
DVTMDSO					
Methyltrimethoxysilan	$ \begin{array}{c} OCH_3 \\ \\ Me-Si-OCH_3 \\ \\ OCH_3 \end{array} $	13,56 MHz, ICP	14,7 Pa	300 W	[49, 50]
TMOS					
Oktamethylcyklotetrasiloxan	$Si_4O_4(CH_3)_8$	13,56 MHz, CCP	1–10 Pa	14–200 W	[48, 51]
OMCATS					
Bis(trimethylsilyl)methan	$(CH_3)_3Si-CH_2-Si(CH_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	50–150 W	[1, 52]
BTMSM					
Hexamethyldisilan	$(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	50–150 W	[53]
HMDS					
Tetramethylsilan	$Si(CH_3)_4$	13,56 MHz, ICP	1,3 Pa	25 W	[54, 55]
TMS					
Hexamethyldisilazan	$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	13,56 MHz, CCP	33,3 Pa	7 W	[56]
HMDSN					
Tetrakis(dimethylamino)silan	$(N(CH_3)_2)_4Si$	CVD + ozonátor	–	$T_s = 40$ °C	[57]
TDMAS					
Tetravinylsilan	$(CH_2=CH)_4Si$	13,56 MHz, CCP	2,7 Pa	1–250 W	[58, 59, 60]
TVS					

1.7 Prostriedky pre analýzu tenkých vrstiev

Pre vyhodnotenie vlastností tenkých vrstiev sa využívajú metódy deštruktívne, ako i nedeštruktívne. Analyzovanie vzorky väčšinou však predpokladá jej zachovanie preto sa viacej využíva nedeštruktívnych meraní. Týmito metódami je možné určiť hrúbku vrstvy, morfológiu povrchu, jej chemické zloženie atď. Niektoré z týchto analýz umožňujú meranie až po vytvorení tenkej vrstvy, ale existujú i také, ktoré sa dajú využiť priamo pri tvorbe tenkej vrstvy a tak kontrolovať aktuálny stav depozície vrstvy. Jeden z najvýznamnejších parametrov u tenkej vrstvy je jej hrúbka, ktorá sa dá merať pomocou mechanických, optických, či elektrických metód.

1.7.1 Spektroskopická elipsometria

Optická meracia technika nazývaná spektroskopická elipsometria skúma zmenu fáze odrazeného polarizovaného svetla. Táto metóda merania je vhodná hlavne pre charakterizáciu tenko vrstvomých filmov o hrúbke v rádoch nanometrov až mikrometrov. Veličina, ktorá je meraná sa nazýva elipsometrické uhly, ktoré sú charakterizované pomerom amplitúdy ψ a rozdielu fáze svetelných vln Δ . Najväčšia výhoda elipsometrie je rýchlosť merania, ktorá umožní sledovať rast vrstvy v reálnom čase a taktiež nedeštruktívnosť tejto metódy. Podmienkou funkčnosti a presnosti tejto metódy je malá drsnosť povrchu a taktiež presný uhol dopadu svetelného lúča [61, 62].

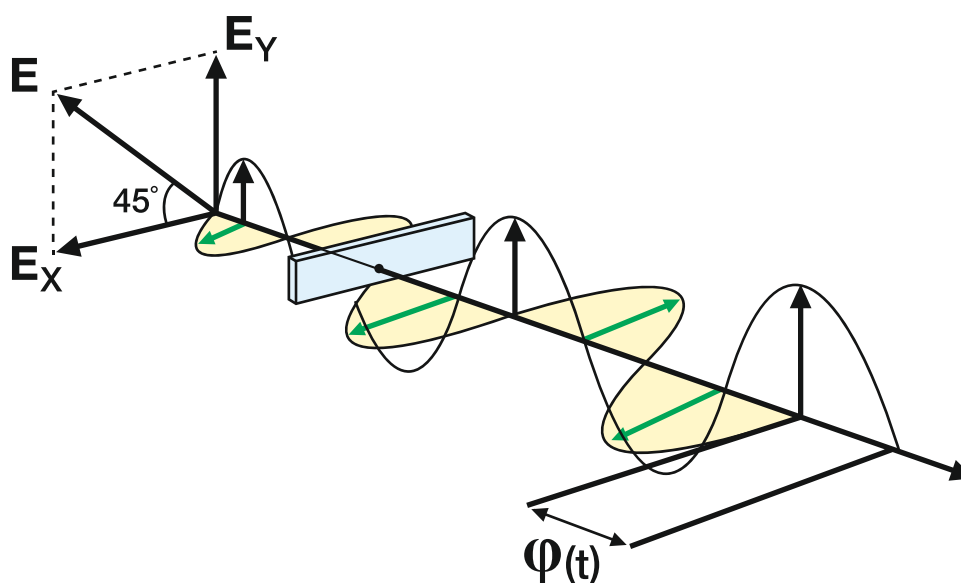
Samotné meranie je založené na zmene polarizácie svetelného zväzku dopadnutého na povrch vzorky a následne odrazeného, teda elipsometrom sú zmerané len charakteristiky odrazeného polarizovaného svetla. Ďalším spôsobom je analýza polarizovaného svetelného lúča, ktorý prešiel skrz vzorku, čiže zmerané sú charakteristiky prejdeného svetelného lúča. Matematicky je následne možné z týchto údajov dopočítať hrúbku vrstvy, index lomu svetla, extinkčný koeficient, šírku zakázaného pásu a v niektorých prípadoch aj drsnosť povrchu [62, 63, 64].

Základ každého spektroskopického elipsometra spočíva v piatich prvkoch: zdroj svetla, generátor polarizácie (PSG), meraná vzorka, analyzátor stavu polarizácie (PSA) a detektor svetla. Polarizačný generátor a analyzátor sú optické zariadenia, ktoré menia polarizačný stav svetelného lúča prechádzajúceho skrz ne. Skladajú sa z optických častí ako polarizátor, retardér, alebo fotoelastický modul. Pre výber konkrétnej vlnovej dĺžky využíva elipsometer zdroj bieleho svetla (xenónová lampa) a monochromátor. V niektorých typoch elipsometrov sa nachádza difrakčný kužel, ktorý rozdelí prichádzajúci svetelný lúč z PSG na jednotlivé vlnové dĺžky a nasmeruje ich na pole viacerých detektorov. Každý z týchto detektorov je schopný analyzovať len vlnovú dĺžku na ktorú je kalibrovaný, čo umožní zmerať celé spektrum v rovnakom okamžiku (multiwave mód) [63, 64].

Lineárny polarizátor má za úlohu preniesť vždy len jeden polarizačný stav zväzku svetelného lúča. Smerový uhol polarizácie svetla je určený smerovým uhlom polarizátora. Pre optické žiarenie je zväčša používaný hranolový polarizátor vyrobený napríklad z kremenných alebo vápencových kryštálov.

Retardér sa využíva v kombinácii s polarizátorom pre vytvorenie kruhovo alebo elipticky polarizovaného svetelného lúča.

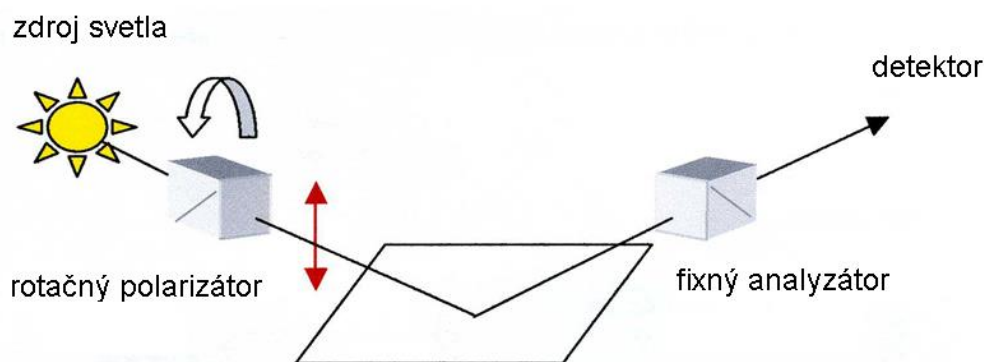
Fotoelastický modulátor (PEM) je určený pre spomalenie svetelného lúča. Vyrába sa ako transparentný kremenný hranol, ktorý má vykazujúce izotropné vlastnosti, za podmienky, že naň nepôsobí žiadne mechanické ani elektrické napätie. Ak však vystavíme hranol sínusovému mechanickému napätiu, ktoré je vyvolané napríklad piezoelektrickým meničom stáva sa hranol periodicky dvojlomným. Tento stav znamená, že svetlo prechádzajúce cez PEM sa pozdĺž jednej osi pohybuje rýchlejšie ako v iných smeroch, čo vytvorí rozdielnu fázovú rýchlosť a modulovaný fázový posuv zväzku svetelného lúča. Následne lineárne polarizovaný svetelný lúč prechádza skrz modulátor a tým sa stáva elipticky polarizovaným. Rozmer elipsy je závislý na frekvencii modulácie (viď. obrázok 1.19) [63, 65].



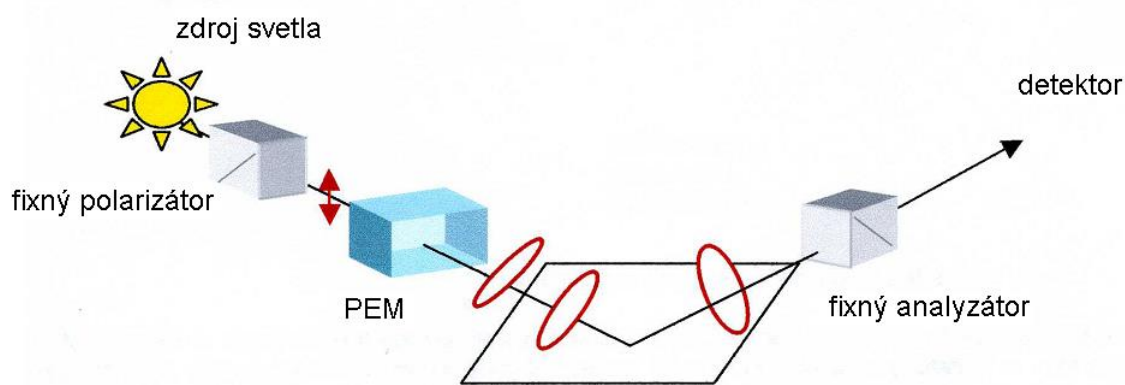
Obrázok 1.19: Princíp činnosti fotoelastického modulátora (rozmer elipsy je závislý na frekvencii modulácie) [65].

Pri vytvorení tohto druhu modulácie nie sú použité žiadne mechanické pohyblivé prvky, čo má za následok veľkú stabilitu signálu a vysokú presnosť merania. Modulácia s vysokou frekvenciou (50kHz) umožní veľmi rýchle meranie (merací čas 5 ms). Pre PEM je v prvej rade potrebná vysoká tepelná stabilita, čo nám zaručí jednoduché a veľmi presné meranie [63].

Dva zo základných typov usporiadania aparátúry pre spektroskopickú elipsometriu schematicky popisujú obrázky 1.20 a 1.21. Prvý z nich obsahuje mechanický rotačný systém, ktorý otáča polarizátorom a tým moduluje smer polarizácie. Druhý typ má zabudovaný fázový modulátor (PEM), ktorý moduluje fázu polarizácie, teda periodicky transformuje vstupný lineárny polarizačný lúč na eliptický [63, 64, 65].



Obrázok 1.20: Elipsometer s rotačným polarizátorom [65].



Obrázok 1.21: Fázovo modulovaný elipsometer [65].

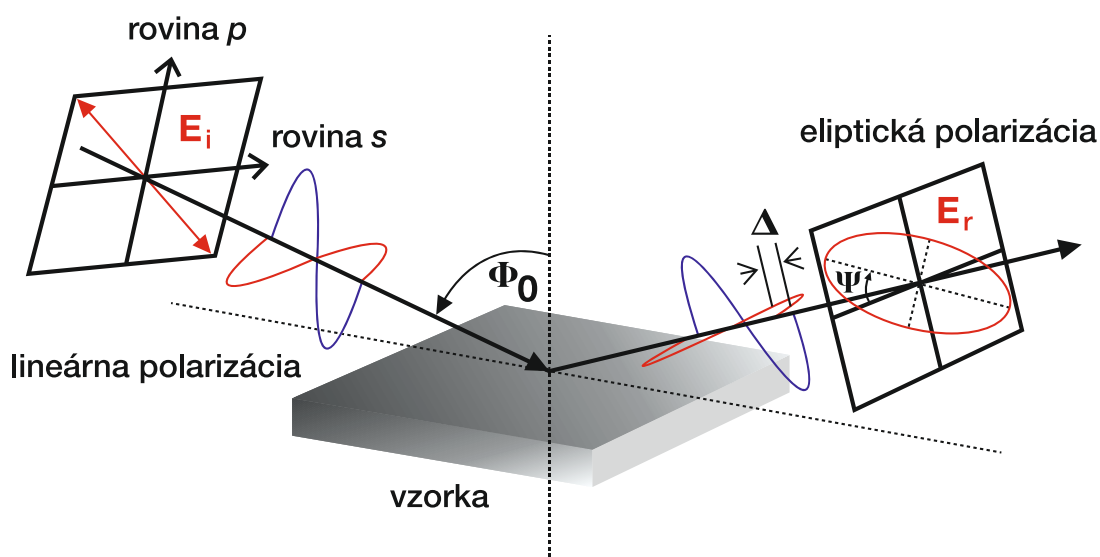
Svetlo ako také nie je definované len vlnovou dĺžkou a intenzitou, ale taktiež stavom polarizácie. Ak na vzorku dopadne lineárne polarizované žiarenie, odrazené žiarenie bude mať eliptickú polarizáciu. Svetelné elektromagnetické pole je tvorené dvomi zložkami, jednou v rovine dopadu (p) a druhou, ktorá je kolmá k rovine dopadu (s). Tieto dve zložky hrajú rôznu úlohu pri ovplyvnení útlmu žiarenia (ψ) a fázového posunu (Δ) pri jeho odraze, túto skutočnosť popisuje obrázok 1.22. Fresnelove reflexné koeficienty r_p a r_s sú veličiny, ktoré sú merateľné pomocou spektroskopickej elipsometrie. Koeficient r_p je koeficientom odrazu polarizovaného svetla rovnobežného s rovinou dopadu a r_s je koeficientom odrazu svetla kolmého k rovine dopadu. Z týchto koeficientov je možné vytvoriť základnú elipsometrickú rovnicu: [64, 65]

$$p = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (1.12)$$

Koeficienty r_s a r_p súvisia s indexom lomu a preto sa dajú odvodiť ako funkcie vlnovej dĺžky, alebo vyjadriť rovnicami: [69]

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \quad r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \quad (1.13)$$

Zložky intenzity lineárne polarizovaného svetla dopadajúceho na vzorku v rovinách s a p sú označené E_p^i a E_s^i . Zložky intenzity svetla odrazeného od vzorky sú označené E_p^r a E_s^r .

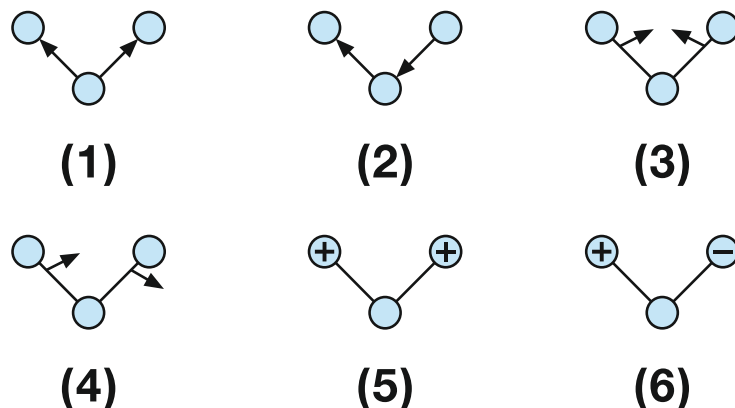


Obrázok 1.22: Princíp elipsometrie [65].

1.7.2 FTIR spektroskopia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Metóda založená na absorpcii, či odraze infračerveného svetla nazývaná infračervená spektroskopia s furierovou transformáciou (IR – Infrared Spectroscopy) je veľmi obľúbenou, jednoduchou, dostupnou a predovšetkým nedeštruktívnou analytickou metódou, ktorá poskytuje informácie o chemickom zložení vzorky. Jej hlavným zameraním je identifikácia a štrukturálna charakterizácia organických zlúčenín, ale taktiež aj anorganických látok. Princíp tejto techniky spočíva v pohltení infračerveného žiarenia s rôznymi vlnovými dĺžkami molekulami analyzovaného materiálu. V závislosti na zmenách dipólového momentu dochádza vo vzorke k zmene rotačne – vibračných energetických stavov. Zmerané hodnoty vibračných energií majú súvislosť s pevnosťou chemických väzieb, geometriou molekúl a taktiež hmotnosťou jadier, čiže majú súvislosť s molekulovou štruktúrou. Infračervená

spektroskopia je kvôli svojim analytickým vlastnostiam považovaná za výbornú experimentálnu techniku, ktorá hrá dôležitú úlohu pri výskume molekulovej dynamiky, chemických vlastností molekúl, vplyvu prostredia na monitorované molekuly a taktiež ponúka ich kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu [66, 67, 68].



Obrázok 1.23: Druhy vibračných stavov molekúl.

Na obrázku 1.23 je znázornených niekoľko druhov vibračných stavov molekúl, ktoré sa delia na: [69]

- Valenčné (mení sa dĺžka väzby)
 - Symetrické (1)
 - Asymetrické (2)
- Deformačné (mení sa uhol väzby)
 - Rovinné
 - Nožnicové (3)
 - Kyvadlové (4)
 - Asymetrické
 - Vejárovité (5)
 - Krútiace (6)

Infračervená spektroskopia je využívaná pre analýzu makroskopických vzorkou (pevných, kvapalných, plynných), jej podstatou je interakcia infračerveného žiarenia s molekulami, ktoré tvoria makroskopickú vzorku. V spektre svetelných vlnových dĺžok sa nachádza infračervené žiarenie medzi viditeľným a mikrovlnným žiarením. Z praktického hľadiska bolo infračervené spektrum rozdelené do troch častí, ktoré sú reprezentované v tabuľke 1.5. Pre identifikáciu a určenie chemickej štruktúry materiálu má najväčší prínos stredná infračervená oblasť [69, 70].

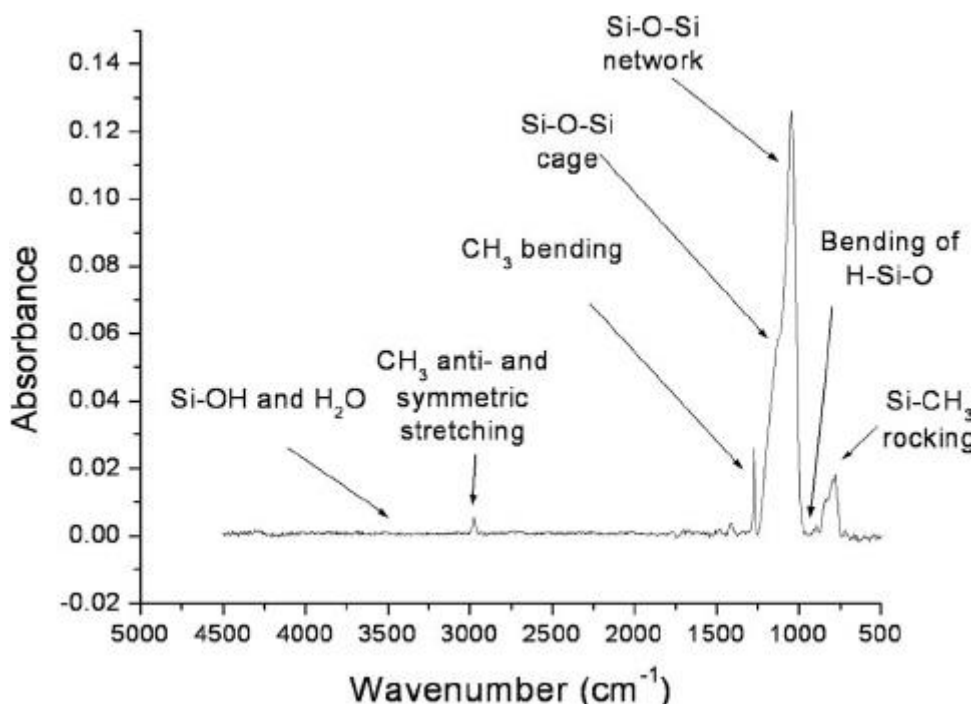
Tabuľka 1.5: Rozdelenie infračerveného spektra [71].

	vlnová dĺžka λ [μm]	vlnочet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
blízka infračervená oblasť	0,78 - 3,0	12 820 - 3333
stredná infračervená oblasť	3,0 - 30	3333 - 333
d'aleká infračervená oblasť	30 - 1000	333 - 10

Medzi vlnочtom ($\tilde{\nu}$), vlnovou dĺžkou (λ), frekvenciou (ν), rýchlosťou elektromagnetického žiarenia vo vákuu (c), Planckovou konštantou (h) a energiou žiarenia (E) platí nasledujúci vzťah: [67]

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (1.14)$$

Meraním závislosti absorpcie na vlnovej dĺžke získame absorpčné spektrum danej vzorky materiálu. Ak vynesieme do grafu závislosť absorpcie ako funkcie vlnovej dĺžky, získame krivku nazývanú absorpčné spektrum, alebo absorpčný pás. Absorpčné maximum sa označuje aj ako pík, alebo absorpčná línia (zväčša u veľmi úzkych absorpčných maximách). Príklad absorpčného spektra reprezentuje obrázok 1.24 [67, 71].

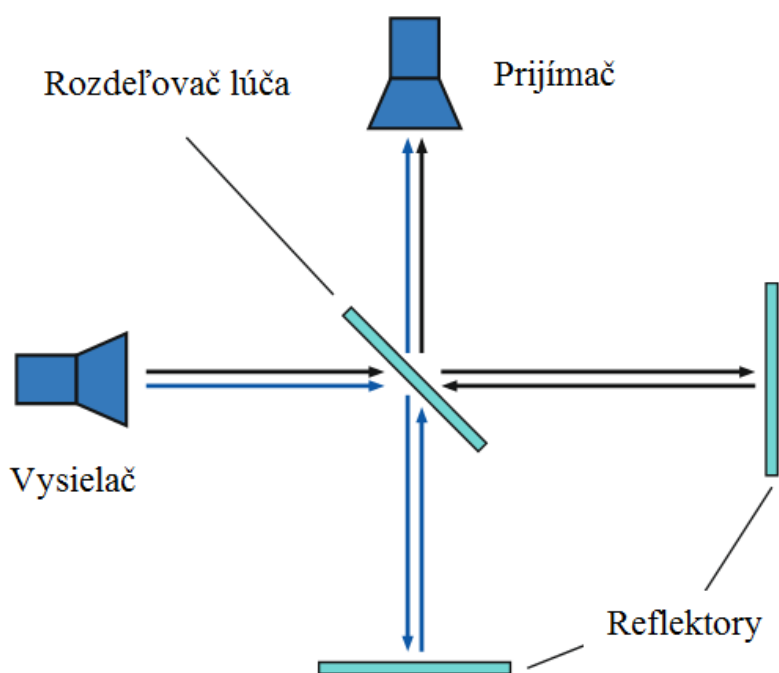


Obrázok 1.24: Príklad absorpčného spektra [72].

Pre absorbanciu platí vzťah 1.15, kde I_0 je intenzita žiarenia (žiarivý tok) meraný pred interakciou svetla so vzorkou a I je intenzita meraná po absorpcii svetla. Podiel I / I_0 sa označuje ako transmitancia, čo je premenná používaná v menšej miere namiesto absorpcie [67].

$$A_k = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (1.15)$$

Poznáme tri základné typy spektrometrov a to: disperzný, nedisperzný a interferometrický (FTIR). Posledný spomenutý sa skladá zo zdroja IR žiarenia, laserom kontrolovaného interferometru, vzorkovej optickej časti a detektora žiarenia. Signál z detektora sa spracováva počítačom. Najbežnejšie používaným interferometrom je Michelsonov (viď. obrázok 1.25), ktorý pracuje tak, že svetelný lúč prejde cez vzorku rozdelí na dva lúče, pričom sa na jeden zavedie premenlivý dráhový rozdiel. Po spoločnej rekombinácii týchto lúčov, sa medzi nimi nachádza určitý fázový rozdiel. Tento signál osciluje podľa toho, ako prichádzajú tieto dve zložky vo fáze a mimo fázu a ako sa mení ich dráhový rozdiel. Interferometer premieňa lúč monochromatického žiarenia s určitým vlnčtom na lúč žiarenia s premenlivou intenzitou pri dopade na detektor. Celková intenzita lúča na detektore pozostáva zo súčtu príspevkov všetkých zložiek žiarenia prítomných v tomto lúči [69, 71].



Obrázok 1.25: Schéma Michelsonovho interferometra [67].

Zdroje svetla, ktoré sa najčastejšie využívajú v infračervenej spektroskopii sú Nernstova tyčinka a Globar, ktoré sú vyhrievané na teplotu 1000 až 1800 °C. Nernstova tyčinka je vyrobená z oxidu zirkónu, tória a céria, čo znamená, že pri nízkej teplote sú prakticky nevodivé a je potreba ich pred spustením zahriať na pracovnú teplotu. Globar je vyrobený z karbidu kremíka. Pre oblasti blízkeho IR žiarenia sa využíva wolframového vlákna a pre oblasti ďalekého IR sa využíva ortuťová výbojka [37, 69].

FTIR spektrometre vykazujú veľkú radu výhod, napríklad je s nimi možné merať experimenty pri ktorých dochádza k veľkým energetickým stratám (vzorka priveľmi absorbuje svetelný lúč, alebo pri meraniach v odrazenom svetelnom lúči u pevných, či kvapalných vzorkách), čo je umožnené usporiadaním aparatury, v ktorej pri meraní vždy dopadá na detektor celý zväzok žiarenia [67, 68].

Pre získanie informácie o chemickom zložení materiálov pomocou infračervenej spektroskopie je potrebná určitá znalosť daného materiálu, nakoľko musíme vedieť aké funkčné skupiny sa nachádzajú pod absorpčným spektrom o určitom vlnočte pre daný materiál. Funkčné skupiny absorpčných pásov pre organokremičitany pripravené plazmovou polymerizáciou pre infračervenú oblasť sú zobrazené v tabuľke 1.6.

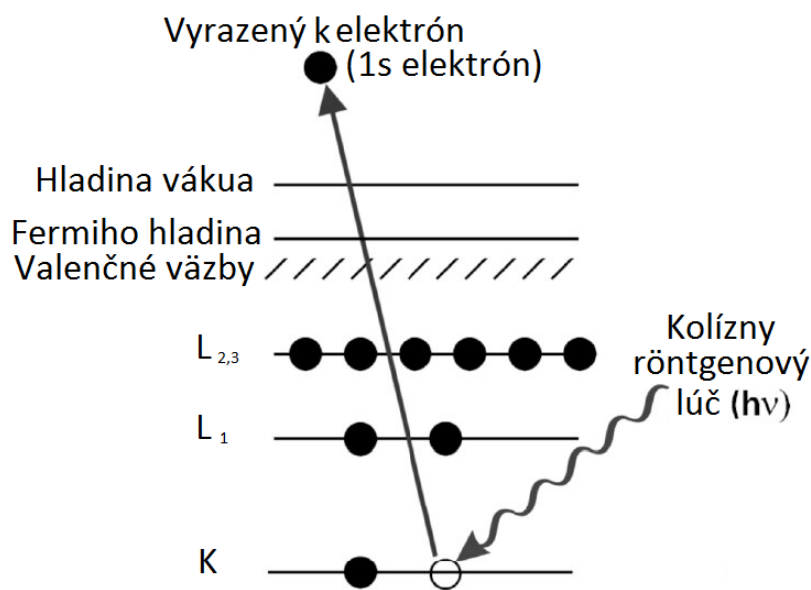
Tabuľka 1.6: Absorpčné pásy organokremičitanov pripravených plazmovou polymerizáciou pre infračervenú oblasť [69].

funkčná skupina	vlnočet [cm^{-1}]	odkazy
OH stretching	3700 - 3200	[69, 73, 74, 75]
vinyl (CH_2) asymmetric stretch	3058	[75, 76]
CH_3 stretching	2973	[69, 76, 77]
CH_2 stretching	2924	[69, 77]
$\text{O}_3 - \text{Si} - \text{H}$ stretching	2235	[69, 75, 78]
$\text{C}=\text{O}$ stretching	1700 - 1720	[2, 76, 77, 79, 80]
Si-vinyl ($\text{C}=\text{C}$ stretch.)	1600	[75]
$\text{C} - \text{CH}_3$ deformation in $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1455	[69, 76, 77]
CH_2 deformation in vinyl	1410	[75]
$=\text{CH}$ wagging in vinyl	1010	[75]
$\text{Si} - \text{CH}_3$ symmetric stretch	1280	[69]
$\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ stretching	1167	[69, 77]
$\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ and $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ stretching	1080	[69, 77]
$\text{Si} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Si} - \text{OH}$	965	[1, 69, 77]
$\text{O}_3 - \text{Si} - \text{H}$ bending	875	[1, 69, 77]
$\text{C} - \text{Si} - \text{C}$ stretching	800	[69]
$\text{Si} - \text{CH}_3$ bending	790	[1, 69, 81, 82, 83]
$\text{Si} - \text{C}$ stretching	770	[69, 75, 84]
$\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ rocking	449	[69, 82, 85, 86, 87]

1.7.3 XPS - Fotoelektrónová spektroskopia

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) je analyzáčná metóda, ktorá poskytuje informácie o chemickom zložení a elektrónovej štruktúre povrchu pevných látok. Povrch analyzovanej vzorky je pri využití tejto techniky ožarovaný nízkoenergetickým röntgenovým žiarením, ktoré je generované s využitím horčíkovej alebo hliníkovej anódy bombardovanej vysoko energetickým prúdom elektrónov. Typická energia röntgenového žiarenia je pre Mg

anódy 1254 eV, a u Al anódy 1487 eV. Žiarenie dopadajúce na povrch vzorky interaguje s elektrónmi lokalizovanými v hladinách v blízkosti jadra atómu. Ak je energia žiarenia vyššia ako väzobná energia elektrónu, je elektrón následne z atómu vyrazený, čo je zrejmé z obrázku 1.26. Vzhľadom k tomu že rozdielne atómy majú rozdielne elektrónové väzobné energie, je možné na základe merania energie vyrazených elektrónov určiť prvkové zloženie povrchových vrstiev vzorky. Súčasne je väzbové energie vyrazených elektrónov ovplyvnená aj chemickým zložením okolia atómu. Z toho dôvodu je možné pomocou XPS stanoviť aj prvotné informácie o chemickej povahe skúmaného materiálu [88].



Obrázok 1.26: Schematické znázornenie XPS procesu zobrazujúci fotoionizáciu atómu vplyvom vyrazenia 1s elektrónu [89].

Diera po vyrazenom elektróne býva zaplnená elektrónom z vyššej elektrónovej hladiny za súčasného vyžiarenie kvanta charakteristického röntgenového žiarenia o energii rovná rozdielu energií zainteresovaných hladín, prípadne je takto vyžiarená energia odovzdaná ďalšiemu elektrónu na rovnakej alebo vyššej hladine, ktorý následne opúšťa atóm. Tento typ elektrónu je nazývaný augerovým elektrónom. Uvedené dva relaxačné javy sú v podstate dva navzájom si konkurujúce procesy. V prípade elektrónových hladín blízko jadra atómu ($E_b < 2$ eV) s ktorými XPS pracuje, je pravdepodobnejší augerov jav. Avšak detekcia augerových elektrónov je však významnejšia pri metóde AES.

Pre správne meranie pomocou XPS je potrebné veľmi vysoké vákuum (UHV, minimálne 10^{-8} Pa). Detekovaná kinetická energia elektrónov býva v rozsahu 250 - 1500 eV. Pre dosiahnutie energie spadajúcej do tohto intervalu, musia elektróny pochádzať maximálne z prvých 4 až 8 atómových vrstiev. Ak elektrón pochádza z hlbších vrstiev, je veľmi pravdepodobné, že príde o časť energie vplyvom neelastických zrážok, čoho výsledkom bude že jeho energia bude len niekoľko jednotiek eV. XPS je teda z tohto dôvodu veľmi citlivá metóda, avšak je obmedzená hĺbkou detekcie, kedy 85% signálu pochádza z hĺbky menšej alebo rovná vlnovej dĺžke dopadajúceho röntgenového žiarenia [88, 89].

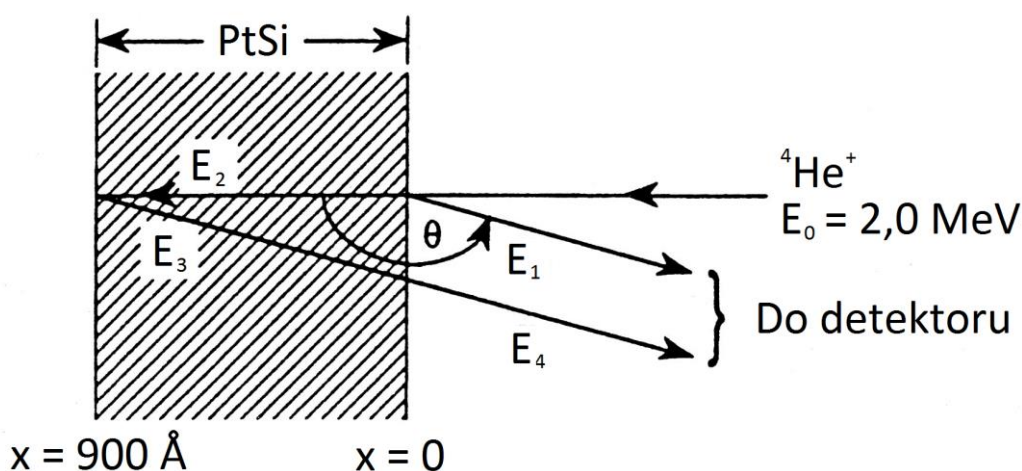
1.7.4 RBS – Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu a ERDA – Detekcia pružne vyrazených atómov

RBS (Rutherford Back-scattering Spectroscopy) je charakterizačná technika tenkých vrstiev využívajúca vysoko energetické (MeV) ióny s nízkou hmotnosťou, ktoré prenikajú meranou vzorkou až do hĺbky niekoľkých mikrometrov, pričom prúd týchto iónov spôsobuje iba zanedbateľné odprašovanie povrchovej vrstvy vzorky. Svoju kinetickú energiu tieto vysoko energetické ióny strácajú skôr elektronickou excitáciou a ionizáciou cieľových atómov. Elektronické kolízie sú natoľko početné, že energetickú stratu je možné považovať za kontinuálnu s hĺbkou prieniku do vzorky. V niektorých prípadoch prenikajú rýchlo sa pohybujúce ióny s nízkou hmotnosťou (zvyčajne $^4\text{He}^+$) oblasťou elektrónového mraku cieľového atómu a kolidujú s jeho jadrom. Výsledný rozptyl spôsobený coulombovými odpudivými silami medzi jadrom a dopadajúcim iónom je známy ako rutherfordov rozptyl. Vo svojej podstate dopadá ión s hmotnosťou M_0 a energiu E_0 na povrch vzorky, kde koliduje s povrchovým atómom s hmotnosťou M a získa tak energiu E_1 (obrázok 1.27). Zrážka je nezávislá na elektrónovej konfigurácii chemických väzbách cieľového atómu, závisí len od hmotnosti a energii zúčastnených častíc. Energia iónu po zrážke s cieľovým atómom je vypočítaná na základe rovnice:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cdot \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (1.16)$$

kde θ vyjadruje rozptylový uhol. Pre kombináciu M , M_0 a θ po zahrnutí kinematického faktora K_M platí rovnica vzťahujúca energiu odrazených iónov k energii iónov dopadajúcich: [88]

$$E_1 = K_M \cdot E_0 \quad (1.17)$$



Obrázok 1.27: Geometria rozptylu a vyjadrenie energie dopadajúceho a spätné rozptýleného iónu $^4\text{He}^+$ (PtSi, hĺbka 900 Å) [88].

Pomocou merania energie a počtu spätne rozptýlených iónov He je možné získať informácie o druhu, koncentrácii a hĺbkovej distribúcii cieľových atómov z povrchu tenkej vrstvy a to bez zásadného poškodenia vzorky. RBS je technika využívaná pre analýzu ťažších častíc skúmaného materiálu, nakoľko citlivosť tejto metódy neumožňuje meranie/rozlíšenie ľahších častíc [88].

V prípade metódy ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) sú analyzované atómy z analyzovanej vzorky vyraňané pomocou vysoko energetických iónov (MeV). Vzhľadom k tomu že senzitivita metódy ERDA je približne rovnaká pre všetky cielené atómy, využíva sa najmä pre identifikáciu ľahkých častíc ako je vodík, respektíve identifikáciu všetkých ľahkých častíc, ktoré nie je možné identifikovať pomocou RBS, prípadne inými štandardnými technikami. Pri meraní sú na detektore zachytávané ako vyrazené atómy, tak spätne odrazené ióny, pričom sa ich energetické spektrá vzájomne prekrývajú. Preto sú pre identifikáciu vyrazených atómov využívané dve metódy: $\Delta E - E$ a metóda TOF (Time Of Flight). Metóda $\Delta E - E$ využíva charakterizácie špecifických energetických strát (ΔE) zachytených častíc a rovnakej energie rozdielných druhov iónov, čo umožňuje stanovenie atómového čísla pomocou určenia „efektívneho náboja“ častice. Metóda TOF rozlišuje rôzne rýchlosti častíc s rovnakou energiou. Individuálne energetické spektrá môžu byť kvantitatívne transformované ako odpovedajúci koncentračne hĺbkový profil, pričom hĺbka z ktorej vyrazená častica pochádza korešponduje s ich energiou a koncentráciou analyzovaných atómov [88].

V princípe sa jedná o kolídovanie iónu s atómovým číslom Z_1 , hmotnosťou M_1 a energiou E_1 s cieleným atómom s atómovým číslom Z_2 a hmotnosťou M_2 , pričom mu odovzdá energiu E_2 , ktorá spôsobí vyrazenie atómu pod uhlom θ . Odovzdaná energia je daná rovnicou:

$$E_2 = K_R \cdot E_1 \quad (1.18)$$

z derivácie podľa zachovania energie a hybnosti vyplýva kinetický faktor K_R :

$$K_R = \frac{4M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \cos^2 \theta \quad (1.19)$$

Spätne rozptýlené ióny, pod uhlom θ , majú energiu:

$$E_S = K_S \cdot E_1 \quad (1.20)$$

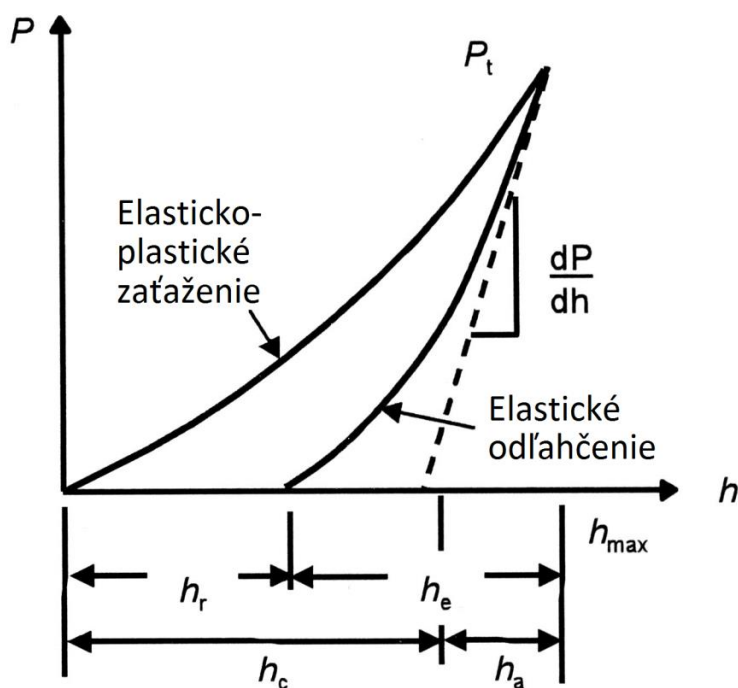
kde K_S vyjadruje kinematický faktor pre elastický rozptyl [88].

Vysoko energetické ióny (jednotky až stovky MeV) sú produkované iónovým akcelérátorom (zvyčajne typom Van der Graaff). Meranie prebieha vo vysokom vákuu (menej ako 10^{-4} Pa). Energia vyrazených atómov a rozptýlených iónov sú merané pomocou bariérového detektoru a spracovávané multikanálovým analyzátorom. Ako detekčný limit

profilovania vodíka je uvádzaná hodnota 10^{14} atómov na cm^2 . Zmysluplný odhad maximálnej citlivosti a rozlišovacej schopnosti vzťahnutej k hĺbke prieniku iónov nie je možné presne uviesť, nakoľko závisí na veľa faktoroch od širokej škály použitých iónových projektílov, energií vyrazených častíc, ako aj od použitých detekčných systémov [88].

1.7.5 Nanoindentácia

Indentačná technika, kedy je hĺbka prieniku meraná v nanometroch je možné nazvať jednoslovným názvom nanoindentácia. Táto technika je výhodná najmä pre charakterizáciu tenkých vrstiev a štruktúr z nich zložených, kde je využité malých objemov materiálu a to s použitím guľovitých alebo pyramídových indentačných hrotov s vysokou citlivosťou na penetračnú hĺbku. Výsledkom týchto meraní je najmä modul pružnosti (Youngov modul) a tvrdosť testovaného materiálu v závislosti na záťaži indentoru a hĺbke prieniku. Využívané sú záťažové sily v mN s rozlíšením v jednotkách nN. Hĺbka prieniku indentoru do materiálu sa najčastejšie pohybuje v stovkách nanometrov až do jedného mikrometra s rozlíšením v jednotkách nanometrov [90].



Obrázok 1.28: Analýza indentačnej krivky podľa Olivera a Pharra [91].

Nanoindentácia je vykonávaná definovaným hrotom (indentorom) vtlačovaným do materiálu elektromagnetickou alebo elektrostatickou silou, pričom je jeho posun zaznamenávaný kapacitnými senzormi. Pri indentácii sa zaznamenávajú údaje o normálovej sile aplikovanej na indentor (P) a jeho posune (h). Odozva pri zaťažovaní a odľahčovaní indentoru je zaznamenaná ako indentačná krivka (tzv. load-displacement curve), indentor sa dostáva do hĺbky h_{max} , čo je zrejmé z obrázku 1.28. Po odľahčení sa elastická deformácia obnoví a v závislosti na tom, či hrot spôsobil plastickú deformáciu, zostane na povrchu

materiálu odtlačok s hĺbkou h_r . Z indentačnej krivky je možné následne určiť kontaktnú hĺbku h_c , modul pružnosti (Youngov modul) E a tvrdosť testovaného materiálu H [91].

Najvyužívanejším indentorom je hrot typu Berkovich, jeho kontaktná hĺbka je daná rovnicou:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{dP/dh} \quad (1.21)$$

kde je ε parametrom závislým na tvare hrotu (v prípade hrotu Berkovich 0,75), P_{max} je maximálne zaťaženie a dP/dh hodnota kontaktnej tuhosti.

Redukovaný modul pružnosti kontaktu medzi hrotom a testovaným materiálom je možné zistiť z kontaktnej tuhosti a kontaktnej plochy hrotu A_c z rovnice:

$$E_r = \frac{dP}{dh} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}} \quad (1.22)$$

zároveň je možné redukovaný modul pružnosti E_r vyjadriť pomocou Youngovho modulu pružnosti E_s pomocou rovnice:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^i)}{E_i} + \frac{(1 - \nu^s)}{E_s} \quad (1.23)$$

kde E_i je modul pružnosti indentoru, ν^i jeho poissonov pomer a E_s a ν^s modul pružnosti, respektíve poissonov pomer vzorky.

Tvrdosť vzorky je možné stanoviť na základe maximálneho zaťaženia a plochy kontaktu indentačného hrotu:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (1.24)$$

Pri meraní tvrdosti tenkej vrstvy je dôležité meranie previesť v plne plastickej zóne materiálu vrstvy. Všeobecne je však vplyv substrátu zanedbateľný, ak hĺbka indentu neprekročí 10 % hrúbky meranej vrstvy [91].

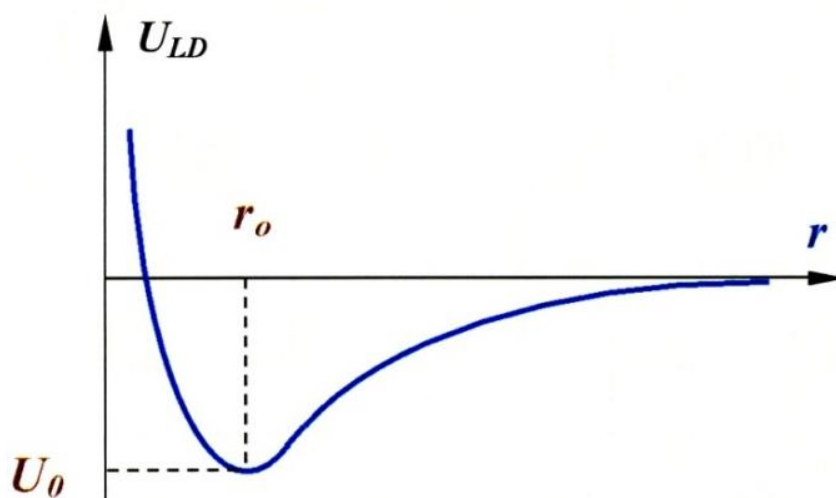
1.7.6 AFM - Mikroskopia atómových síl

AFM (Atomic Force Microscopy) je progresívna mikroskopická technika, ktorá sa používa pre stanovenie morfológie povrchov a lokálnych vlastností tuhých látok a to všetko vo vysokom rozlíšení v nanometrickej oblasti. Obraz povrchu sa spracováva postupne, bod po bode. Technika AFM spadá pod metódy skenovacej sondovej mikroskopie (SPM). Princípom AFM je meranie rôznych interakčných síl (príťažlivých, odpudivých, elektrostatických, van der Waalových) medzi hrotom, ktorý je ukončením pružného ramienka (cantilever),

a povrchom vzorky. Interakčnú silu meranú pomocou AFM možno popísať na príklade van der Waalsových síl, kedy sa potenciálna energia medzi dvoma atómami vzdialenými od seba o r dá určiť exponenciálnou funkciou, tzv. Lennard-Jonesovým potenciálom U_{LD} :

$$U_{LD}(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (1.25)$$

Prvý člen súčtu opisuje príťažlivosť na dlhé vzdialenosti spôsobenú dipól-dipólovými interakciami a druhý člen vyjadruje odpudivé sily na krátku vzdialenosť. Parameter r_0 je rovnovážnou vzdialenosťou medzi atómami s minimálnou energiou, čo zobrazuje obrázok 1.29 [92].

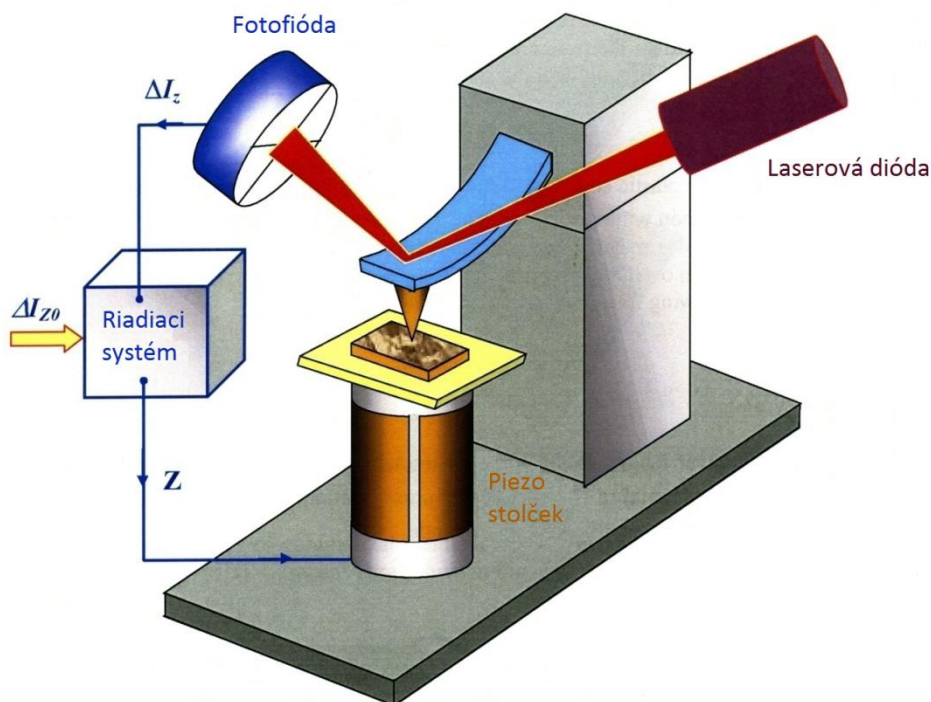


Obrázok 1.29: AFM – Lennard-Jonesonov potenciál [92].

Počas približovania hrotu k povrchu vzorky začnú od určitého bodu na hrot pôsobiť príťažlivé sily, ktoré spôsobia prehnutie ramienka s hrotom k povrchu vzorky. Tento jav prebieha do okamihu než začnú prevládať odpudivé sily (po prekonaní vzdialenosti r_0). V tento okamžik sa ramienko začne naopak prehýbať smerom od povrchu vzorky. Rôzne režimy AFM pracujú v rôznych oblastiach interakčných síl. V kontaktnom móde je hrot umiestnený veľmi blízko povrchu a prejavujú sa odpudivé sily. Nekontaktný mód pracuje pri najväčšom gradiente príťažlivých síl a medzi týmito dvoma oblasťami sa nachádza pracovná oblasť semikontaktného módu.

Detekcia prebieha pomocou optického detekčného systému, ktorý pracuje s laserom namiereným na odrazovú plochu ramienka umiestnenou nad hrotom. Odrazený laserový lúč dopadá na citlivý fotodetektor. Na začiatku je užívateľom nastavená predvolená hodnota ohybu ramienka, ktorá zodpovedá prúdu generovanom v detektore po dopade lasera. Pri skenovaní následne dochádza k pohybu ramienka, a tým i zmenám jeho výchylky a zároveň zmenám v hodnote generovaného prúdu. Diferenciálna hodnota medzi aktuálnym a pôvodne generovaným prúdom slúži systému spätnej väzby ako vstupný údaj pre udržanie konštantnej

zmeny prúdu pomocou piezoskenneru kontrolujúceho vzdialenosť medzi hrotom a povrchom vzorky tak, aby ohyb ramienka bol vždy rovnaký ako ohyb zadný operátorom (platí pri režime konštantnej sily). Ďalšou možnosťou je režim konštantnej výšky, kedy hrot skenuje povrch vzorky s preddefinovanou výškou a zaznamenáva sa ohyb ramienka v každom sledovanom bode (v tomto prípade je systém spätnej väzby vypnutý). Zjednodušená schéma AFM mikroskopu sa nachádza na obrázku 1.30.



Obrázok 1.30: Zjednodušené funkčné schéma AFM mikroskopu [92].

1.8 Ciele práce

- Literárna rešeršia z oblasti plazmochemickej depozície z plynnej fázy, spektroskopie elipsometrie a infračervenej spektroskopie.
- Určenie depozičných podmienok a príprava tenkých vrstiev z monomeru tetra vinylsilanu v pulznom režime plazmy.
- Určenie depozičných podmienok a príprava tenkých vrstiev z monomeru tetra vinylsilanu vo zmesi s kyslíkom v pulznom režime plazmy.
- Charakterizácia vybraných vlastností vrstiev a ich vzťah k depozičným podmienkam.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Nasledujúca kapitola popisuje technologickú aparatúru s označením A3 a jej súčasti. Táto aparatúra je určená pre tvorbu plošných tenkých vrstiev pripravených plazmochemickou depozíciou z plynnej fázy (PECVD). Aparatúra sa nachádza v laboratóriu plazmochémie na Fakulte chemickej VUT v Brne.

Kapitola ďalej popisuje procedúru tvorby tenkej vrstvy/vrstevnatej štruktúry plazmochemickou depozíciou s využitím tejto aparatúry ako aj popis používaných materiálov a plynov. V neposlednej rade sa v kapitole nachádza popis technologických zariadení použitých pri charakterizácii plazmy a výsledných tenkých vrstiev či vrstevnatých štruktúr.

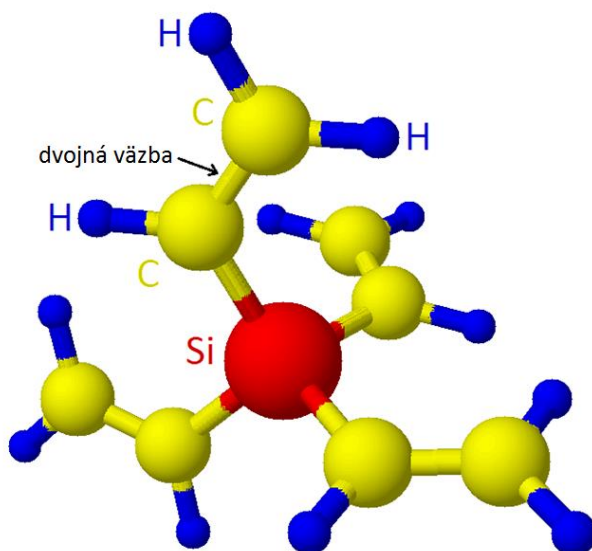
2.1 Použité materiály

2.1.1 Prekursor a pracovné plyny

Aparatúra umožňuje pracovať s rôznymi typmi prekursorov určených pre plazmochemickú depozíciu z plynnej fázy (PECVD). Pre účely tejto dizertačnej práce a s ňou spojeného materiálového výskumu je využitý prekursor tetravinylsilan s chemickým vzorcom $C_8H_{12}Si$, skratkou TVS, molekulárnou hmotnosťou 136,27 g/mol, čistotou 97 %, hustotou 0,8 g/cm³, bodom varu 130° - 131° C a indexom lomu 1,461. Tento prekursor je výrobkom firmy Sigma-Aldrich Co., so sídlom v St. Louis, USA. Štruktúra tohto prekursoru obsahuje vinylovú skupinu, čo môžeme vidieť na obrázku 2.1, kde sa nachádza trojrozmerná vizualizácia tejto molekuly. V aparatúre je tekutý prekursor umiestnený v sklenenej skúmavke, ktorá je integrovaná v o niečo väčšej plastovej nádobe. Medzi týmito dvomi nádobami sa nachádza chladiace médium (voda), ktoré je udržiavané pri konštantnej teplote 15° ± 0,1° C, čím sa zaručí konštantné odparovanie prekursoru a zároveň sa obmedzí jeho plytvanie. Do reaktora počas depozičného procesu vstupuje prekursor TVS v plynnom skupenstve, teda využívajú sa jeho pary.

Pracovné plyny využívané pri procese depozície tenkej vrstvy sú dva, prvým z nich je argón. Pre účely aparatúry A3 je využívaný argón dodávaný firmou Linde Technoplyn a.s., ktorý má označenie 5.0, skratku Ar a vyznačuje sa čistotou 99,999 %. Tento plyn sa využíva v aparatúre ako čistiace médium kremíkových substrátov a reaktora, ďalej ako plyn pre aktiváciu (pred úpravu) substrátu (prietok plynu 10 sccm súčasne s kontinuálnym plazmovým výbojom 5 W). V neposlednej rade sa argón využíva ako ochranné médium používané pri vyhasínaní voľných radikálov po depozícii tenkej vrstvy. Dôležitú úlohu odohráva argón aj ako plyn pre zmes s prekursorom TVS v rôznych pomeroch pri depozícii vrstiev/vrstevnatých štruktúr.

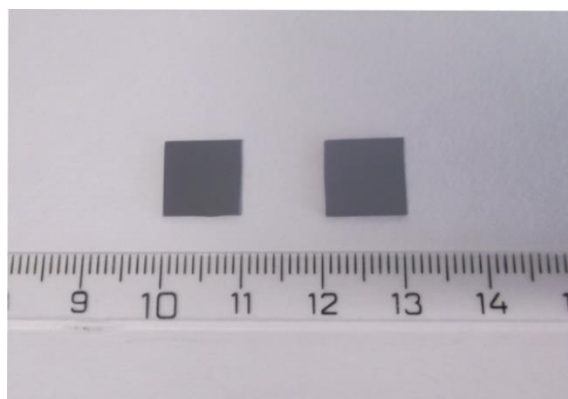
Druhým používaným plynom je kyslík, ktorý dodáva firma Linde Technoplyn a.s.. Označenie tohto kyslíka je 4.5, jeho skratka O₂ a čistota 99,995 %. Kyslík hrá dôležitú úlohu ako plyn pre zmes s prekursorom TVS v rôznych pomeroch pri depozícii vrstiev/vrstevnatých štruktúr, podobne ako argón. V niektorých prípadoch je kyslík možné využiť aj pre aktiváciu (pred úpravu) substrátu.



Obrázok 2.1: Molekula tetra vinylsilanu (ChemSketch)

2.1.2 Substráty

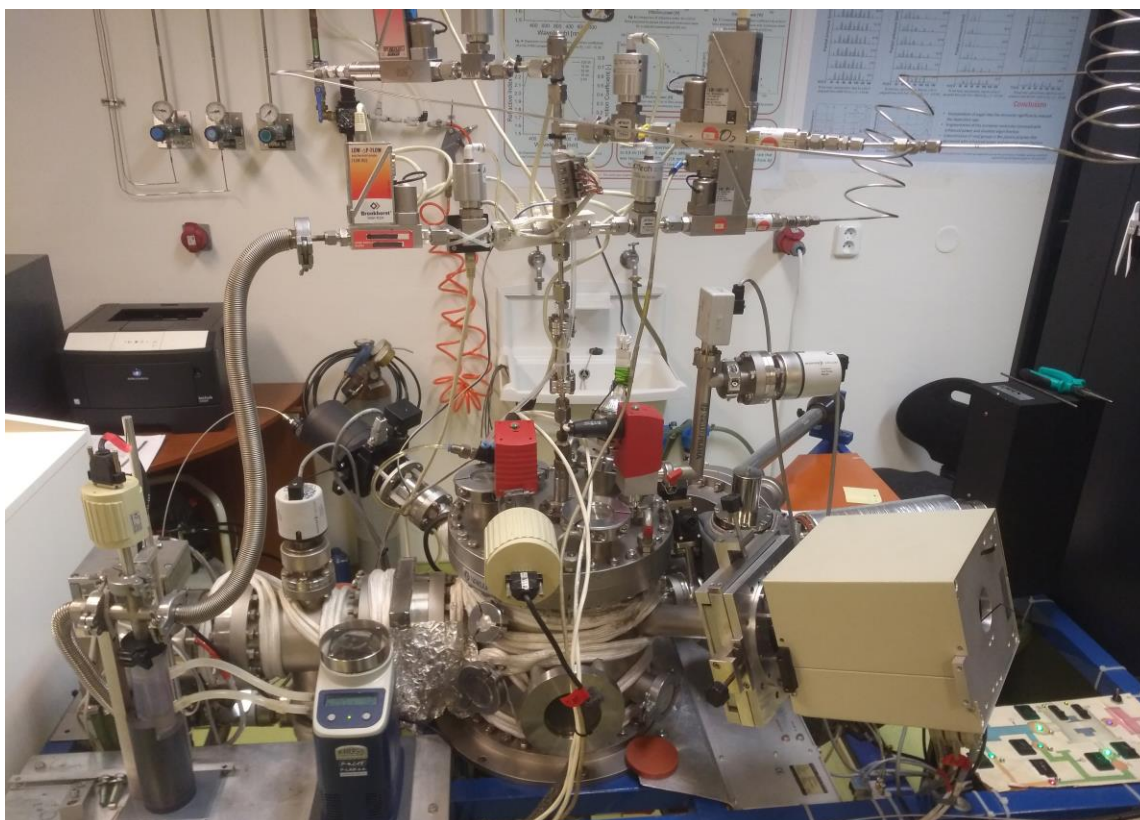
Substrát používaný v najväčšej miere pre túto dizertačnú prácu je obojstranne leštený infračervenému spektru svetla priepustný kremík (Silicon wafer) od firmy ON Semiconductor Czech Republic s.r.o., so sídlom v Rožnově pod Radhoštěm. Jedná sa o vlastný polovodič typu P s priemerom waferu $150 \pm 0,2$ mm (6"), výškou 600 μ m a priestorovou orientáciou 1 0 0. Povrch waferu pokrýva natívna vrstva oxidu kremičitého. Pre účel využitia daného waferu ako substrátu v aparátúre A3 je na jeho povrchu pomocou laseru prenikajúceho do cca. 1/3 hrúbky vytvorená mriežka s plochou jedného segmentu 10 mm². Následne je wafer manuálne lamaný na vzorky s konečnými rozmermi 10 x 10 x 0,6 mm (obrázok 2.2). Substráty sú fyzikálno-chemicky čistené pomocou ultrazvuku v roztoku etanolu (96 %, Lach-Ner s.r.o., Neratovice) po dobu 15 minút, následne je etanol nahradený destilovanou vodou a ultrazvuk je použitý ďalších 15 minút. Po čistení sú vzorky ponechané v exikátore pre ich vysušenie, následne sú vyselektované len dokonale čisté substráty (bez pozostatkov nečistôt na povrchu), ktoré môžu byť použité pre deponovanie tenkých vrstiev. Substráty sa skladujú v uzavretom boxe v exsikátore, ktorý zabezpečuje konštantnú zníženú vlhkosť $\phi = 10$ %.



Obrázok 2.2: Kremíkový substrát s rozmermi 10 x 10 x 0,6 mm.

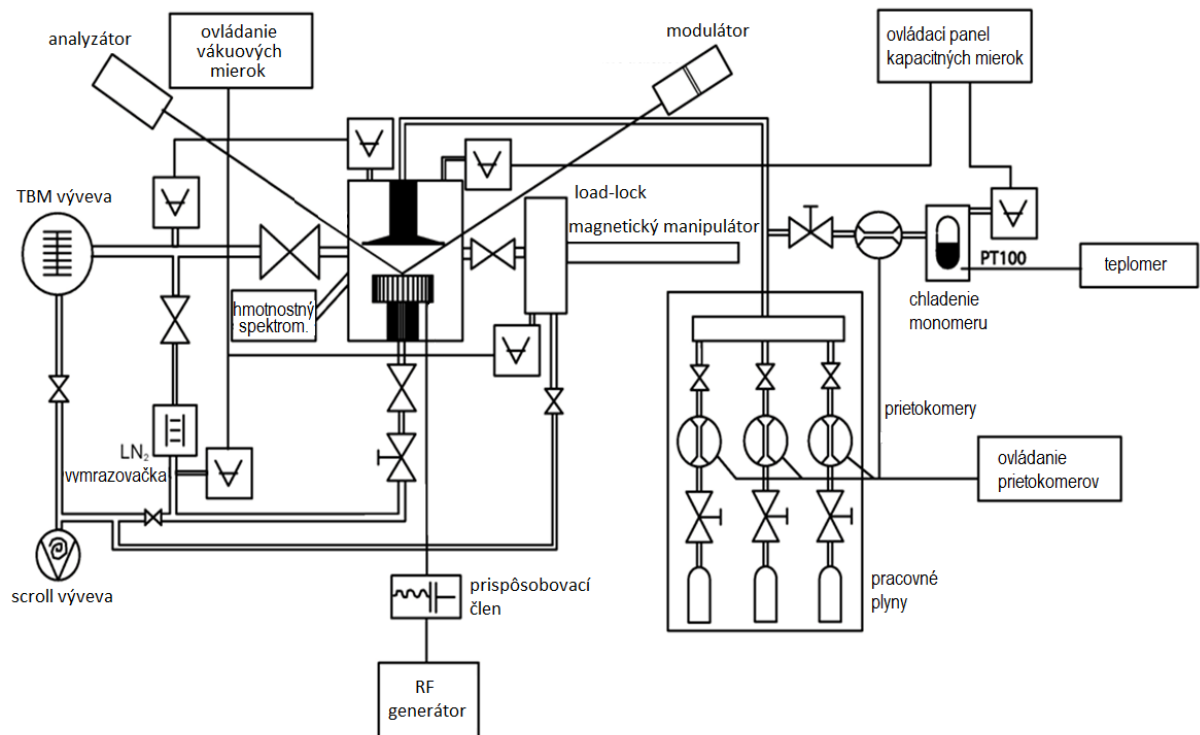
2.2 PECVD aparátúra

Technologická aparátúra je navrhnutá a skonštruovaná pre depozíciu tenkých vrstiev na plošné substráty metódou plazmochemickej depozície z plynnej fázy PECVD s kapacitne viazaným výbojom plazmy v technickom vákuu. Väčšina aparátúry je vyrobená z masívnej nerezovej ocele (AISI 304, 321), práve kvôli tomu, aby neprišlo k implózii celého technologického zariadenia kvôli veľkému tlakovému rozdielu medzi atmosférickým tlakom a čerpaného vnútorného priestoru aparátúry. Tieto časti vyrobila firma Vakuum Praha. Všetky spoje medzi jednotlivými súčastami aparátúry sú tesnené vákuovým medeným tesnením, alebo vákuovými vitonovými „o-kružkami“ (fluorovaný elastomer kruhového prierezu od firmy DuPont). Na obrázku 2.3 sa nachádza fotografia depozičnej aparátúry A3.

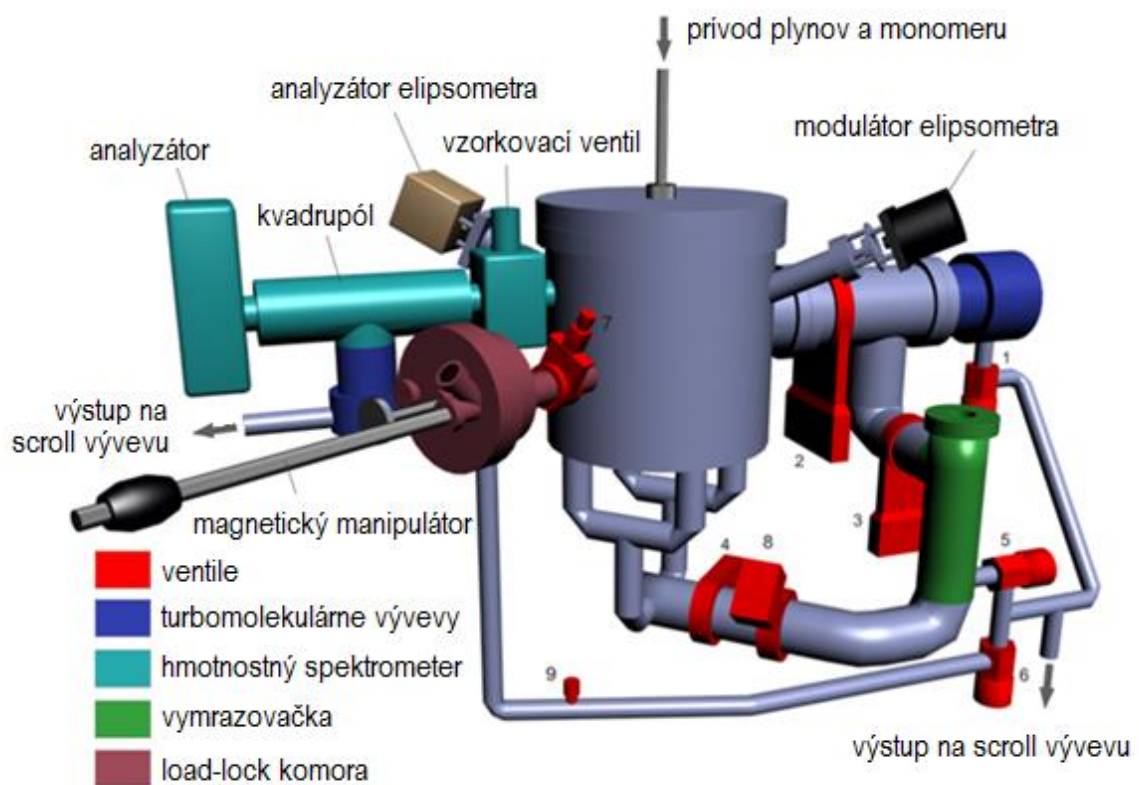


Obrázok 2.3: Fotografia aparátúry pre plazmochemický proces vytvárania tenkých vrstiev "A3".

Schematické znázornenie aparátúry sa nachádza na obrázku 2.4. Uprostred je najdôležitejšia časť a teda reakčná komora. Na komore je inštalovaný in-situ spektroskopický elipsometer (analyzátor, modulátor) a hmotnostný spektrometer. Na ľavej strane od komory je na schéme zakreslený vákuový čerpací systém s turbomolekulárnou a scroll vývevou a taktiež tzv. „vymrazovačka“, ktorá pracuje s kvapalným dusíkom (LN_2) a slúži ako kryogénna výveva pre skvalitnenie úrovne vákuu v prípade potreby. Pod depozičnou komorou je znázornený generátor energie pre plazmový výboj a s ním i prispôsobovací člen. V pravo od komory je ventilom oddelená bočná vákuová komora nazývaná „load-lock“ a je popísaná nižšie. V pravej časti schémy sa nachádza časť prívodu a regulácie pracovných plynov a prekursoru, ktorý je chladený na 15°C , čo je kontrolované termostatom. Posledné dôležité časti aparátúry sú ventily a mierky vákuu, ktoré sú rozmiestnené po celej aparátúre.

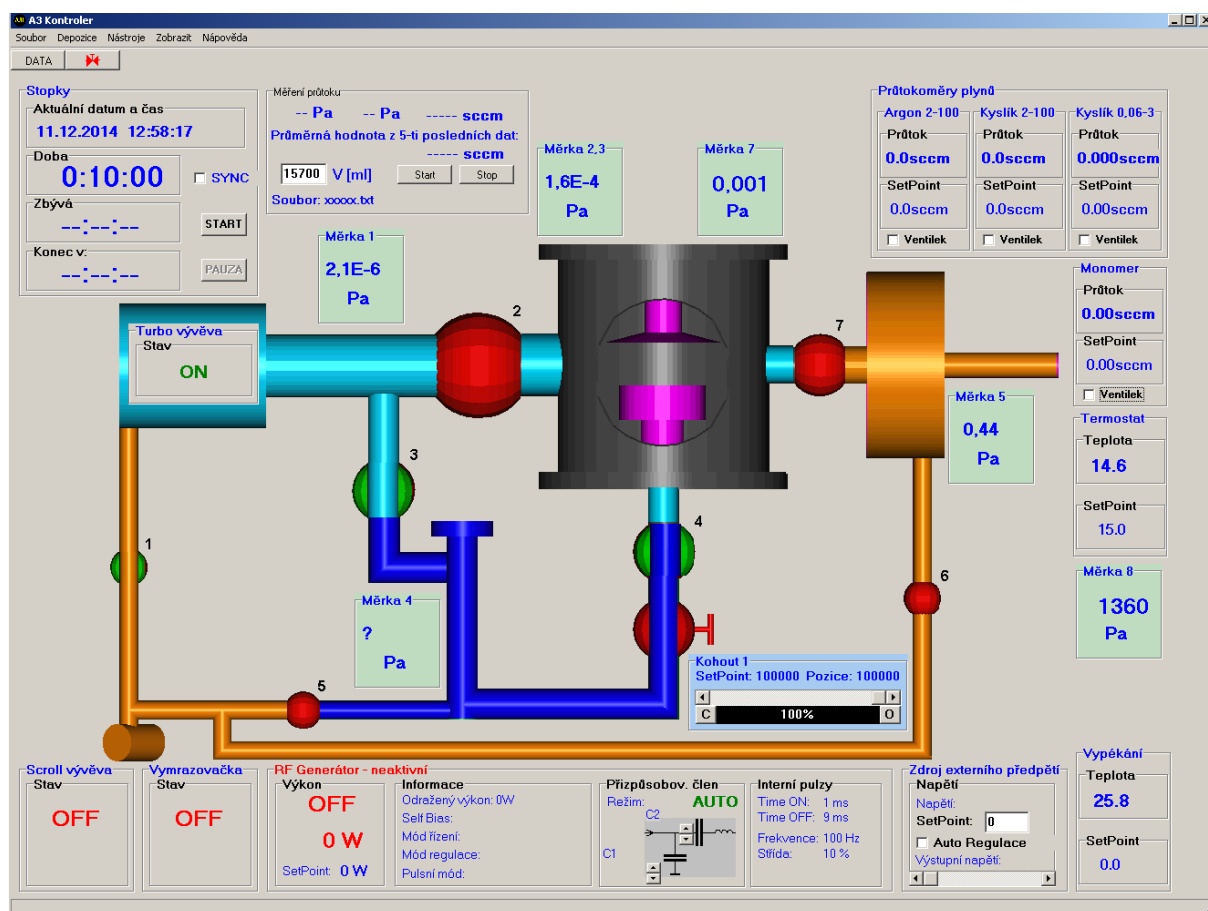


Obrázok 2.4: Schematické usporiadanie aparatury A3 [93].



Obrázok 2.5: Model aparatury A3 [93].

Všetky funkcie depozičného systému je možné ovládať manuálne priamo na ovládacích prvkoch jednotlivých zariadení, čo by však bolo veľmi nepraktické. Preto je každý jeden prvok aparatury prepojený do centrálného riadiaceho softvérového systému nazývaného A3 kontrolór, ktorý umožňuje sledovať a nastavovať všetky procesy z jedného počítača. Tento kontrolór je vytvorený v programovacom prostredí Delphi a slúži k nastaveniu a kontrole prietoku pracovných plynov / prekursoru, nastaveniu, spusteniu a sledovaniu spätnej reakcie generátora, otváraní / zatváraní ventilov, automatickému / manuálnemu nastaveniu pozície krokového ventilu č.8 pre dosiahnutie správneho procesného tlaku v reaktore a v neposlednej rade umožní sledovanie všetkých tlakov počas procesu depozície tenkých vrstiev či vrstevnatých štruktúr. Uživatelská štruktúra A3 kontrolóra je zobrazená na obrázku 2.6. Komunikácia softvéru s jednotlivými prvkami aparatury prebieha po sériovom porte RS-232.



Obrázok 2.6: Riadiaci softvér aparatury (kontrolór A3).

2.2.1 Reakčná komora

Najdôležitejšou časťou plazmochemickej aparatury je cylindrická komora reaktora. Priemer tejto komory je 25 cm, jej výška 25 cm a je vyrobená z nerezovej ocele, ako je spomenuté vyššie. Do komory sú vytvorené rôzne vstupy, napríklad technologické pre turbomolekulárnu pumpu, elipsometer, hmotnostný spektrometer, alebo mierky vákua. Ďalšími vstupmi sú priezory z hrubého tvrdeného skla, ktorými je možné pozorovať

plazmový výboj. Priezory sú taktiež veľmi nápomocné pri inštalácii vzorkou do elektródy, alebo aranžovaní svetelného lúča elipsometra na stred vzorky. Vo vnútri komory sa nachádzajú dve elektródy voči sebe paralelne umiestnené. Vrchná elektróda je uzemnená, vyrobená je z nerezovej ocele a plní funkciu takzvanej sprchy, ktorou do reaktora prúdia pracovné plyny a prekursor. Priemer tejto vrchnej elektródy je 135 mm. Spodná elektróda je vyrobená z vysokokvalitnej medi OFHC (Oxygen Free High Conductivity), je pracovná, alebo takzvane „živá“ a teda práve na túto elektródu je pripojený RF zdroj energie Cesar 1310. Výkon dodaný do elektródy môže byť v rozmedzí 1 až 1000 W s frekvenciou 13,56 MHz. Vzdialenosť medzi elektródami je 58 mm. Spodná elektróda je konštruovaná ako otočná s priemerom 114 mm a je možné ju osadiť až 6-timi plošnými vzorkami pre súčasnú depozíciu. Elektróda je otočná z dôvodu, aby sa do nej vzorky dali umiestniť z jedného prístupného bodu magnetickým manipulátorom z load-lock komory. Nad spodnou elektródou sa nachádza otočná clona, ktorou sa dá začloniť všetkých šesť vzoriek. Výška clony nad elektródou je nastaviteľná, zväčša je nastavená cca 3 mm nad úroveň elektródy. Použitie clony umožní ustálenie podmienok plazmy bez toho aby došlo k depozícii vrstvy na substrát, či substráty. Následne po odclonení sú substráty vystavené ustáleným podmienkam výboja plazmy a týmto okamžikom začína depozícia tenkej vrstvy.

Substráty či vzorky sa po aparátúre premiestňujú vložené v špeciálnych držiakoch – „lodičkách“ (obrázok 2.7). Lodičky sú špeciálne držiaky, ktorých telo je vyrobené taktiež z OFHC medi a majú presné rozmery, ktoré korešpondujú s otvormi v spodnej otočnej elektróde v reakčnej komore, tak i do otočnej karusele load-lock komory. Magnetický manipulátor má na svojom konci metrickú skrutku, ktorá sa zaskrutkuje do závitu zo zadnej strany lodičky a tým vznikne pevné spojenie, ktoré umožní vkladanie a vyťahovanie vzoriek z a do reaktora. Pre upevnenie kremíkového substrátu majú lodičky na vrchnej strane dve čepele z nerezovej ocele, ktorých výška je asi o 0,5 mm väčšia ako je hrúbka substrátov, čo umožní prichytenie substrátu pod tieto čepele. Rozmer priestoru pre substrát je v lodičke o niečo málo väčší ako je rozmer substrátov, konkrétne 11 mm, čo zabezpečí pohodlné vloženie substrátu do lodičky. Predná čepeľ je upevnená trvácne skrutkou, zadná je posuvná čo umožní po vložení substrátu naň čepeľ dotlačiť a tým substrát v držiaku upevniť.



Obrázok 2.7: Špeciálny držiak pre plošné substráty (tzv. lodička).

2.2.2 Load-lock komora

Load-lock je pomocná komora ktorá slúži na dočasné uskladnenie pripravených čistých substrátov ale aj vzoriek s pripravenou tenkou vrstvou, nakoľko tieto je potrebné po depozícii minimálne 1 deň ponechať vo vákuu, aby došlo k absolútnemu vyhasnutiu aktívnych radikálov vo vrstve a tým sa zabránilo ovplyvneniu jej kvality. Čisté substráty sa ponechávajú v load-locku z dôvodu desorpcie adsorbovaných plynov na povrchu substrátu a lodičky z atmosféry. Vo vnútri komory sa nachádza otočná karusel s 12-timi pozíciami pre vzorky a preto je možné mať prichystaných pod vákuom viacero čistých substrátov, alebo už pripravených vzoriek. Prakticky je teda takýmto spôsobom možné pripraviť až 12 vzoriek, bez otvorenia load-lock komory. Princíp load-lock komory spočíva v tom, že je oddelená od reakčnej komory mechanicky ovládaným ventilom a load-lock je možné diferenciálne čerpať, teda pri výmene vzoriek nedôjde k zavzdušneniu reakčnej komory, v ktorej sa po celú dobu udržiava kvalitné vákuum v ráde 10^{-5} Pa. Po zavzdušnení load-lock komory je potrebné pred otvorením spojovacieho ventilu s reakčnou komorou vyčerpať atmosférický tlak scroll vývevou na tlak v rozmedzí od 2 Pa do 8 Pa, čo je hodnota natoľko nízka, že neovplyvní tlak v reakčnej komore po otvorení ventilu.

Pohyb vzorky umiestnenej v lodičke po aparátúre prebieha pomocou magnetického manipulátora, ten umožňuje premiestňovať lodičky medzi reakčnou komorou a load-lock komorou bez toho aby bola reakčná komora zavzdušnená, čo je hlavnou funkciou a veľkou výhodou load-lock komory. Magnetický manipulátor má trubkový tvar, vyrobený je z nerezovej ocele a skladá sa z 3 hlavných častí. Prvá časť je telo manipulátora, teda duté potrubie dĺžky 70 cm s priemerom 38 mm, zakončená vstupom do load-locku. Vnútro tejto časti je spojené s priestorom load-locku a teda je v nej totožné vákuum. Druhá časť sa nachádza vo vnútri tela manipulátora a má podobu tenšieho, taktiež nerezového potrubia s priemerom 18 mm, na ktorom sa nachádzajú vymedzovacie kruhy tak, aby bola táto časť v ose tela. Na jednom konci vnútornej časti, bližšie k load-lock komore, sa nachádza skrutka, ktorú je možné naskrutkovať do lodičky, tým ju uchopiť a manipulovať s ňou. Na opačnej strane sa nachádza magnet. Tretia časť manipulátora je plastový kruhový úchyt určený pre manipuláciu obsluhou, v ktorom je osadený magnet s opačným pólom ako je na stredovej časti. Tento úchyt je osadený z vonkajšej časti tela manipulátora, po ktorom sa dokáže pohybovať v jeho ose. Princíp manipulátora spočíva v tom, že úchyt je magnetickou silou spojený so stredovou časťou manipulátora a teda pri pohybe úchytom dochádza ku simultánnemu pohybu stredovej časti. Tieto dve časti teda nie sú spojené mechanicky, ale magnetickou silou, čo umožní pohyb vo vákuovej časti komory bez rizika vniknutia atmosférických plynov do tohto priestoru.

2.2.3 Čerpací systém

Aparatúra A3 je konštruovaná pre prácu pod vysokým vákuom, kde je základný tlak v rádoch 10^{-5} až 10^{-6} Pa. Vysoké vákuum zabezpečuje čistotu priestoru aparátúry od nežiaducich častíc zvyškových plynov z atmosféry a preto je možné vytvárať tenké vrstvy/vrstevnaté štruktúry s presne riadeným chemickým zložením. Pre zabezpečenie

dostatočne kvalitného vákua musí byť aparátúra čerpaná kontinuálne 24 hodín denne, nakoľko je celý systém zložený z veľkého počtu častí, ktoré sú navzájom prepojené cez tesnenia (medené, vitonové) kde dochádza vplyvom veľkého tlakového spádu k prieniku častíc plynov z atmosféry do priestoru aparátúry. Po otvorení depozičnej komory za účelom čistenia je potrebné aparátúru čerpať minimálne 3 dni, aby došlo k desorpcii všetkých adsorbovaných častíc plynov z vnútorných povrchov aparátúry. Tento čas je možné skrátiť použitím vyhrievacích pásov inštalovaných z vonkajšej strany nerezových častí aparátúry, ktorými sa aparátúra vyhreje na teplotu 110° C a ponechá sa v tomto stave minimálne 4 hodiny. Vyhriatím dochádza k rýchlejšej desorpcii častíc plynov, ktoré sú následne čerpacím systémom odčerpané.

Čerpanie na takto vysoké vákuum zabezpečuje sústava výjev v dvoch samostatných častiach. Prvou časťou je priestor depozičnej komory a potrubí k nej pripojených, kde sa o primárne vákuum (fore vacuum) stará suchá špirálová pumpa (scroll) typu TriScroll 300 od firmy Varian s čerpacou rýchlosťou 210 l/min a jej medzná hodnota vákua je 1Pa. Vysoké vákuum v rádoch vyššie spomenutých zabezpečí turbomolekulárna výveva typu TMU 261P od firmy Pfeiffer Vacuum, ktorá má čerpaciú rýchlosť 200 l/sec pri otáčkach 60 000 rpm (1 000 Hz), medzný tlak 5×10^{-8} Pa a musí byť chladená vodou. Turbomolekulárna výveva nemôže mať na svojom vstupe ani výstupe atmosférický tlak, respektíve ani tlak vyšší ako 100 Pa, preto pred ňu musí byť v čerpacom systéme zaradená iná výveva, ktorá sa stará o fore vákuum.

Druhou diferenciálne čerpanou časťou na aparátúre je priestor hmotnostného spektrometra. Nakoľko je táto časť aparátúry zložená z nepomerne menšieho množstva častí, tým pádom aj tesnenie dosahuje úroveň vysokého vákua hodnotu v ráde 10^{-8} Pa. V priestore hmotnostného spektrometra vákuum zabezpečuje sústava výjev zložená zo suchej špirálovej pumpy (scroll) typu TriScroll 300 od firmy Varian s čerpacou rýchlosťou 210 l/min a medznou hodnotou vákua 1Pa, ktorá vytvára primárne vákuum (fore vacuum). O základné vákuum v ráde 10^{-8} Pa sa v tomto systéme stará turbomolekulárna výveva typu TMU 261P od firmy Pfeiffer Vacuum, ktorá má čerpaciú rýchlosť 200 l/sec pri otáčkach 60 000 rpm (1 000 Hz), medzný tlak 5×10^{-8} Pa a musí byť chladená vodou. Teda čerpací systém pre obe časti aparátúry je v tejto dobe zhodný, v minulosti bola časť hmotnostného spektrometra osadená čerpacím systémom s menšou TBM vývevou a o primárne vákuum sa starala olejová rotačná výveva, avšak táto konfigurácia nebola pre citlivé detekčné zariadenie hmotnostného spektrometra vyhovujúca.

2.2.4 Ventily a vákuové mierky

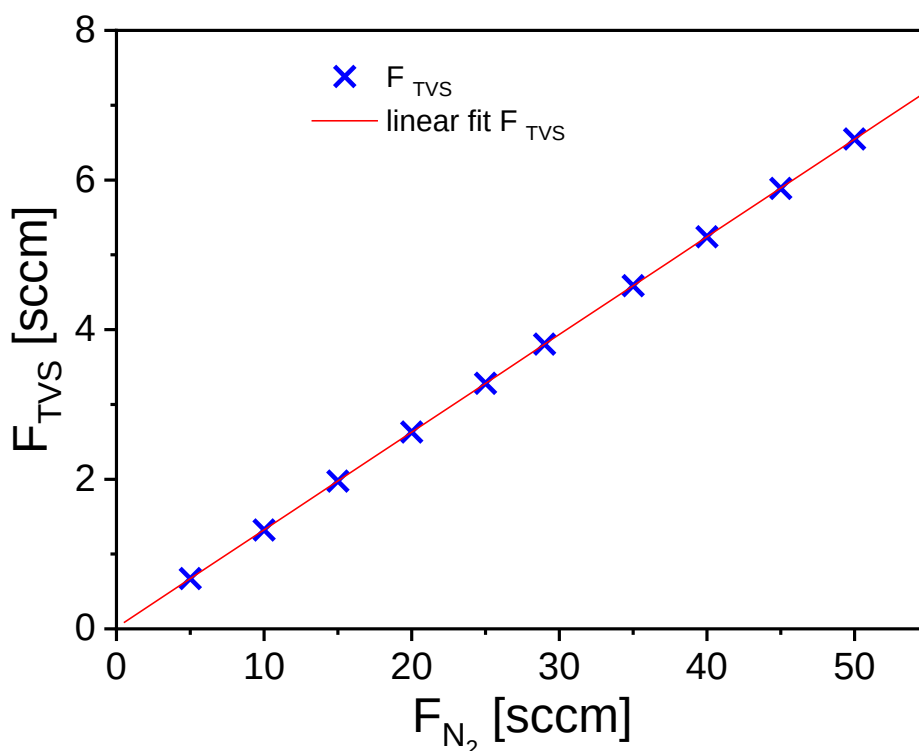
Depozičnú aparátúru A3 je možné konfigurovať do rôznych módov aktuálneho využitia. Výrobca všetkých ventilov je Švajčiarska firma VAT a väčšina z nich má elektropneumatické ovládanie, zvyšok má ovládanie ručné. Ich rozmiestnenie je zrejmé z obrázka 2.5 znázorňujúceho model celej depozičnej aparátúry, kde sú jednotlivé ventily očíslované. Konfigurácia prebieha za pomoci ventilov, ktorých je na aparátúre osadených 9. U ventilov

ovládaných elektropneumaticky sa využíva tlak stlačeného vzduchu ako hybného média. Pohyb je však iniciovaný elektronicky z riadiaceho panela, alebo softvéru A3 kontrolór cez malé elektromechanické ventily osadené v týchto ventiloch. Najčastejšie sú využívané 2 konfigurácie. Prvá slúži pre maximálne čerpanie, kde je otvorený ventil č. 2, ktorý priamo spája turbomolekulárnu vývevu s priestorom reakčnej komory a tým sa dosiahne maximálneho čerpania komory a základného tlaku. Popri otvorenom ventile č. 2 sú otvorené aj ventily č. 1, 3, 4, 7, 8 čím sa zaručí čerpanie všetkých potrubných častí aparatury ako i load-lock komory. Druhá konfigurácia sa využíva pri depozícii, kde je potrebné odstaviť všetky časti, ktoré nebudú využité a zaručiť konštantné čerpanie plynov zo spod reakčnej komory. V tomto prípade ostávajú otvorené ventily č. 1, 3, 4, 8. Ventil č. 1 je osadený na potrubí medzi turbomolekulárnou a scroll vývevou a práve preto je pri väčšine konfigurácií otvorený. Zatvára sa len v prípade potreby čerpať load-lock komoru pomocou scroll vývevy z atmosférického tlaku, alebo pri odsávaní prekursoru pred začiatkom depozície. V tomto prípade je potrebné otvoriť aj ventil č. 6, ktorý slúži len pre diferenciálne čerpanie load-lock komory pomocou scroll pumpy. Ventil č. 7 je ovládaný výhradne ručne a slúži k prepojeniu priestoru reakčnej komory a load-lock komory. Ventil č. 9 je elektromagnetický, využíva sa pri zavzdušnení load-lock komory na atmosférický tlak. Špeciálny ventil, ktorý neplní len funkciu otvoriť / zatvoriť je označený číslom 8, ide o motýlikový ventil ktorý je ovládaný priamo zo softvéru A3 kontrolór cez rozhranie RS232. Ventil má v sebe záklopku, ktorá je ovládaná krokovým motorom s 100 000 krokmi a umožňuje obmedzenie prietoku plynov ventilom, teda obmedzí čerpaciu rýchlosť potrubím a tým nastaví presný tlak v reaktore pri depozícii. Tento ventil má označenie DN 63/2 1/2“ Butterfly Pressure Control System [94].

Jedna z najdôležitejších informácií, ktorá poukazuje na stav a podmienky depozičnej aparatury je tlak v jej jednotlivých častiach. Tlak je meraný separátne pre reakčnú komoru (sústava 3 mierok), load-lock komoru, priestor turbomolekulárnej vývevy, priestor vymrazovačky, hmotnostný spektrometer a prekursor. Nakoľko aparatura pracuje v rádoch nízkych tlakov 10^1 až 10^{-5} Pa, sú pre meranie tohto tlaku vyžívané zväčša vákuové mierky. Na aparature A3 je nainštalovaných 8 mierok tlaku od firiem Pfeiffer Vacuum a Leybold Vacuum. Tlakové mierky Pfeiffer Vacuum vo svojom princípe nemerajú tlak v absolútnych hodnotách a preto musí byť každá mierka kalibrovaná pre jeden konkrétny druh plynu a určitý rozsah tlakov. Na aparature je inštalovaných viacero druhov týchto mierok ako TPR 261 (Piraniho mierka s rozsahom 5×10^{-2} - 1×10^5 Pa), IKR 261 (Penningova mierka / mierka so studenou katódou a rozsahom 2×10^{-7} - 1 Pa), PKR 251 (kombinácia Pirani a Penning mierky s rozsahom 5×10^{-7} - 1×10^5 Pa). Na rozdiel od vyššie zmienených dokážu mierky od firmy Leybold Vacuum merať tlak v absolútnych hodnotách, nakoľko sa jedná o mierky kapacitné (membránové, barotony). Tieto mierky fungujú na princípe deformácie jej hlavnej časti - membrány pod vplyvom tlaku plynu. Táto deformácia má za následok zmenu dielektrickej funkcie, respektíve kapacity kondenzátora, ktorá je kontinuálne meraná. Aparatura je osadená dvomi typmi týchto mierok a to CTR 90 a CTR 91, ktoré využívajú ako dielektrikum a membránu nerezovú oceľ (AISI 316) a keramiku (Al_2O_3). Rozsah meraných tlakov týchto mierok je 1×10^{-1} až 1×10^{-3} Torr [95].

2.2.5 Dávkovanie prekursoru a pracovných plynov

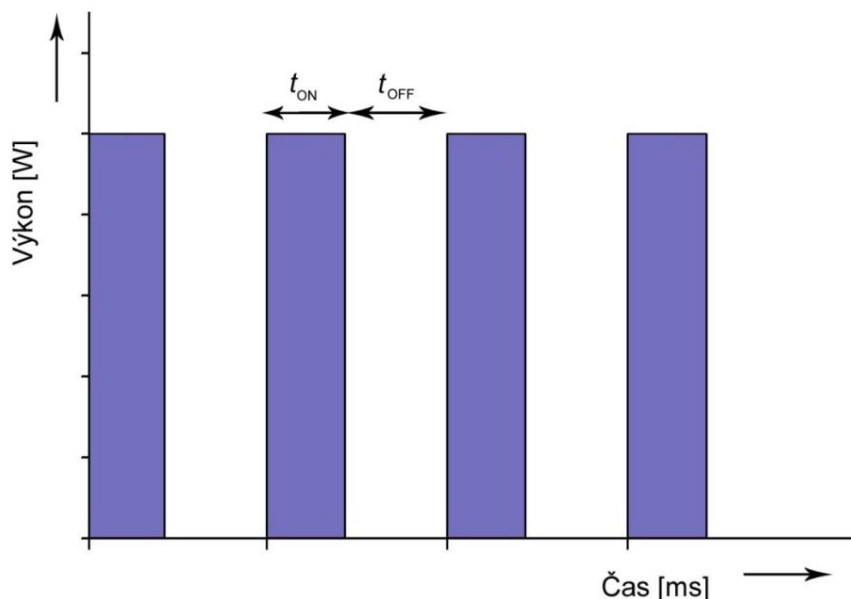
Všetky plyny, ktoré sa využívajú pri plazmochemickej depozícii tenkých vrstiev (kyslík, argón a pary prekursoru TVS) sú privádzané do priestoru reakčnej komory z vrchnej strany cez takzvanú sprchu, ktorá je zároveň jednou z paralelných elektród, konkrétne tou uzemnenou. Nad sprchou už mimo reakčnej komory, sa nachádza plynový zmiešavač, v ktorom sa jednotlivé plyny dôkladne premiesia, čo je dôležité z hľadiska konzistentnosti zmesi plynov vstupujúcej do výboja plazmy. Týmto spôsobom je eliminovaná plošná nehomogenita depozície tenkých vrstiev / vrstevnatých štruktúr na povrchu jednej vzorky alebo medzi jednotlivými vzorkami v elektróde. Plynový zmiešavač je zložený z nerezového potrubia s priemerom 19 mm a dĺžkou 77 mm, v ktorom je vložená hustá nerezová drôtenka. Nad zmiešavačom sa nachádza sieť prívodu plynov („pavúk“) pozostávajúca z nerezových plynových potrubí s priemerom 3 mm až 9 mm, 4 pneumatických ventilov a 4 digitálnych prietokomerov. Pneumatické ventily typu AP 3540S dodala Americká firma AP Tech. Tieto ventily sú riadené softvérovo pomocou A3 kontrolóra, komunikácia prebieha po RS232. Ich funkciou je, v prípade nevyužitia daného plynu zastaviť jeho prítok do reakčnej komory, nakoľko plyny sú konštantne pod tlakom a môže dochádzať k ich prúdeniu cez prietokomery. Prietok každého plynu je regulovaný samostatne pomocou digitálneho prietokomera od Holandskej firmy Bronkhorst. Na aparátúre sú inštalované 2 typy prietokomerov, a to 3 ks EL-FLOW, čo sú prietokomery pracujúce s veľkým rozdielom tlakov na vstupe / výstupe, využité sú pre pracovné plyny (argón, kyslík). Druhým typom je LOW- Δ P-FLOW, teda prietokomer s malým rozdielom tlakov na vstupe / výstupe a je využitý pre pary prekursoru, nakoľko rozdiel tlaku pár prekursoru a reakčnej komory pri depozícii je len dva rády. Tieto prietokomery na základe tepelnej kapacity plynu merajú jeho objemový prietok a následne ho regulujú pomocou elektromagnetických ventilov. Každý prietokomer musí byť kalibrovaný pre daný plyn, nakoľko tepelná kapacita je u každého plynu iná. Pre kyslík sú inštalované 2 ks prietokomerov s rozdielnym pracovným rozsahom, jeden pre prietok 0,06 – 3 sccm a druhý 2 – 100 sccm. Prietokomer pre argón má pracovný rozsah 2 – 100 sccm. Prekursor je dávkovaný rovnakým spôsobom ako ostatné plyny s tým rozdielom, že je využitý prietokomer s nízkym rozdielom tlakov. Ako je spomenuté vyššie, každý plyn má inú tepelnú kapacitu a preto nie je v možnostiach výrobcu vyrábať X druhov prietokomerov pre každý jeden plyn a práve preto je pre daný prekursor TVS na depozičnej aparátúre inštalovaný prietokomer kalibrovaný pre dusík (N_2). Aby bolo možné tento prietokomer využiť pre prekursor TVS je potrebné určiť kalibračnú krivku (obrázok 2.8) závislosti skutočného prietoku TVS na nastavenej hodnote. Najčastejšie využívaným prietokom prekursoru je 3,8 sccm, čo v kalibračnej krivke odpovedá 29 sccm pre N_2 . Pretože však tlak pár prekursoru je veľmi závislý na teplote, je potrebné jeho teplotu udržiavať konštantnú, čo zabezpečuje termoregulačné zariadenie PT31 (Krüss Optronik GmbH) vybavené Peltierovým termoelektrickým modulom, ktorý je v závislosti od okolitej teploty schopný chladiť, alebo ohrievať. Toto zariadenie umožňuje reguláciu teploty s odchýlkou 0,1° C. Teplota prekursoru je nastavená na 15° C.



Obrázok 2.8: Kalibračná krivka prietoku prekursora TVS pri použití prietokomeru kalibrovaného pre N_2 .

2.2.6 Generácia plazmy

Generácia plazmy je najdôležitejšou súčasťou depozičného systému pracujúceho metódou PECVD. Plazmatický výboj je v aparátúre A3 vytváraný pomocou generátora Cesar typu 1310, dodaný Nemeckou firmou Dressler Advanced Energy. Výstupný výkon generátora je v rozmedzí 10 W až 1 kW, frekvencia 13,56 MHz a záťaž 50 Ω . [96] Ovládanie generátora je možné manuálne na čelnom paneli, čo je zväčša využívané pre kontrolu nastavených parametrov, alebo pomocou softvéru A3 kontrolór, ktorý umožňuje nastavenie všetkých hodnôt rovnako ako čelný panel. Generátor umožňuje voľbu kontinuálneho a impulzného režimu. Výkon generátora sa nastavuje vždy ako celkový dodaný výkon do výboja plazmy (P_{celk} , P_{kont} , P_{total}), avšak v impulznom režime je dodaný výkon závislý na zvolených impulzoch t_{ON} ku t_{OFF} (strieda, duty cycle) a teda v tomto režime využívame okrem celkového výkonu aj takzvaný efektívny výkon (P_{ef}). V impulznom režime je možné znížiť efektívny výkon dodaný do výboja plazmy až na úroveň 0,1 W. Impulzy, striedu a frekvenciu je možné meniť vo veľmi širokom rozsahu. Impulzy od 0,01 ms do 990 ms, striedu od 1 % do 99 % a frekvenciu od 1 Hz do 30 kHz. Princíp impulzného režimu generátora je znázornený na obrázku 2.9. Kontrolór A3 taktiež dokáže plynule meniť výkon dodaný do výboja plazmy aj počas depozície vrstvy, tým sa naskytuje možnosť lineárneho prechodu pri depozícii medzi hranicami viacerých materiálov.



Obrázok 2.9: Princíp impulzného režimu generátora.

Hodnoty (t_{on}) a (t_{off}) spoločne určujú periódu (T) a taktiež frekvenciu (f), čo znázorňujú vzťahy 2.1 a 2.2. U periodických signálov, ktoré v priebehu jednej periódy prechádzajú z jednej úrovne do druhej a naopak môžeme určiť striedu (anglicky „duty cycle“) čo je pomer časov, v ktorých je obdĺžnikový signál v jednotlivých úrovniach. Strieda (S) je veličina, ktorá je nápomocná pri zrovnávaní výkonu dodaného do výboja plazmy v impulznom a v kontinuálnom režime. Vzorec pre výpočet striedy udáva vzťah 2.3, respektíve 2.4 pre interpretáciu striedy v %. So znalosťou striedy je možné spočítať efektívny výkon (P_{ef}) dodaný do výboja plazmy v impulznom režime, čo uvádza vzťah 2.5. Matematicky je hodnota efektívneho výkonu na frekvencii nezávislá, preto je potrebné k zápisu P_{ef} vždy dodať buď striedu, alebo čas t_{on} a t_{off} . P_{kont} je celkový dodaný výkon.

$$T = t_{ON} + t_{OFF} \quad [s] \quad (2.1)$$

$$f = T^{-1} \quad [Hz] \quad (2.2)$$

$$S = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} = \frac{t_{ON}}{T} \quad [-] \quad (2.3)$$

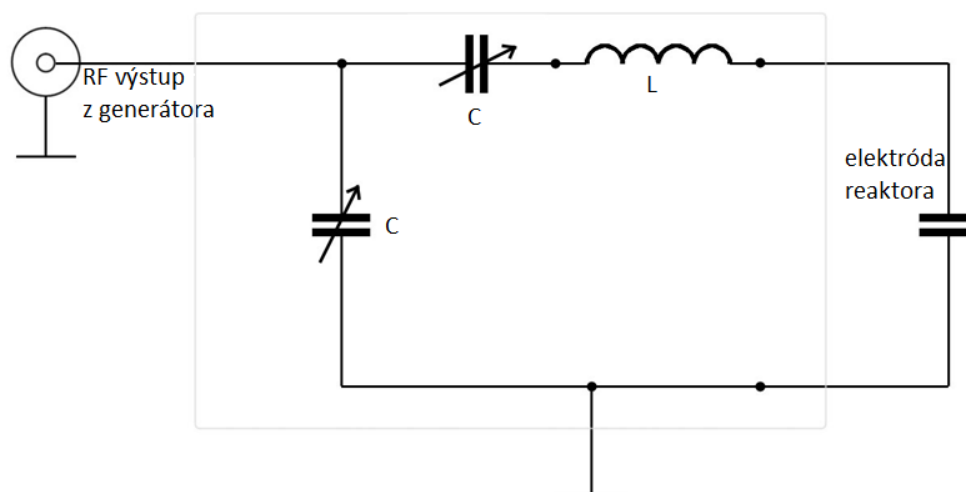
$$S = 100 \cdot \frac{t_{ON}}{T} \quad [\%] \quad (2.4)$$

$$P_{Ef} = P_{Kont} \cdot S \quad [\text{W}] \quad (2.5)$$

Plazmový výboj je pri každej úrovni výkonu potrebné impedančne prispôbiť a preto je v systéme zavedený medzi pracovnou elektródou a generátorom prispôbovací člen, jeho vnútorné zapojenie je schematicky znázornené na obrázku 2.10. Základom prispôbovacieho člena je nastaviteľný LC článok, respektíve nastaviteľné sú v ňom kondenzátory. Veľkosť kapacity jednotlivých kondenzátorov sa nastavuje pomocou krokových motorov, ktoré je možné ovládať na čelnom paneli generátora, alebo softvérovo z prostredia A3 kontrolóra, kde je možné využiť okrem manuálneho nastavenia aj automatický režim. Rezonančnú frekvenciu prispôbovacieho člena, respektíve LC článku je potrebné nastaviť tak, aby došlo k eliminácii stratového (odrazeného) výkonu indikovaného generátorom. Tento stratový výkon je dôsledkom tepelnej straty v závislosti na elektrickom odpore systému. Skutočný výkon (P_{Sk}), respektíve dodaný výkon do výboja plazmy je určený až rozdielom výkonu na výstupe generátora (P) a odrazeného výkonu, respektíve stratového výkonu (P_{Str}) (vzťah 2.6). Efektívny výkon je teda možné spočítať na základe striedy a skutočného výkonu, čo popisuje vzťah 2.7.

$$P_{Sk} = P - P_{Str} \quad [\text{W}] \quad (2.6)$$

$$P_{Ef} = (P - P_{Str}) \cdot S = P_{Sk} \cdot S \quad [\text{W}] \quad (2.7)$$



Obrázok 2.10: Schematické znázornenie prispôbovacieho člena generátora.

2.3 Príprava vrstiev a vrstevnatých štruktúr

Postup prípravy tenkých vrstiev či vrstevnatých štruktúr technológiou PECVD s použitím plazmochemickej depozičnej aparatury „A3“ je možné rozdeliť do nasledujúcich bodov:

1. Vloženie vzorky do spodnej elektródy v reakčnej komore.

Ventily číslo 7 a 6 sa zatvoria a pomocou zavzdušňovacieho ventilu číslo 9 je zavzdušnená load-lock komora. Do karuselu load-Lock komory je vložený potrebný počet medených lodičiek s čistým substrátom a load-lock sa uzavrie. Ventil číslo 6 je otvorený a ním je vyčerpaný priestor load-locku na tlak v rádoch jednotiek Pa. Ventil číslo 1 musí byť v tento okamih zavretý, inak by vysoký tlak z load-Locku poškodil turbomolekulárnu vývevu. Po vyčerpaní sa ventil číslo 6 uzavrie a otvorí sa ventil číslo 1 a 7. Pomocou magnetického manipulátora sú lodičky so substrátmi zasunuté z load-Locku do otočnej spodnej elektródy v reakčnej komore (elektróda musí byť vždy zaplnená na všetkých šiestich pozíciách, inak by bola zmenená geometria reakčnej komory a plazmový výboj by nebol homogénny). Ventil číslo 7 je znova uzavretý.

2. Vyčerpanie reaktora na základné vákuum $P_z = 3 \times 10^{-5}$ Pa.

Ventily číslo 1, 2, 3, 4, 8 sú otvorené. Čerpanie prebieha pomocou turbomolekulárnej a scroll vývevy.

3. Kontrola čistoty vakuu za použitia hmotnostnej spektrometrie v režime RGA

4. Nastavenie požadovaného tlaku pre argón.

Uzavretie ventilu číslo 2 a vpustenie 10 sccm argónu do reakčnej komory cez prietokomer. Pomocou A3 kontrolóru sa zaškrtnú motýlikový ventil číslo 8 tak, aby prietok argónu bol 10 sccm a tlak v reaktore odpovedal 5,7 Pa. Týmto spôsobom je reakčná komora čerpaná procesnou vetvou a teda ventily číslo 2, 5, 6, 7 sú zatvorené.

5. Pred-úprava povrchu substrátu v argónovej plazme.

Pomocou A3 kontrolóru je nastavený výkon generátora na 5 W a zvolený kontinuálny režim výboja. Plazmový výboj je zapnutý na dobu 10 minút, čím dôjde k aktivácii povrchu kremíka argónovou plazmou. Počas aktivácie sú zmerané spektroskopickou elipsometriou optické parametre substrátu, najmä hrúbku natívneho oxidu a hmotnostným spektrometrom je zmeraných niekoľko spektier pre kontrolu prebiehajúcich dejov v režime SPG.

6. Čerpanie reaktora na základné vákuum.

Po pred-úprave je ihneď zastavený prívod argónu a reakčná komora je vyčerpaná na základné vákuum $P_z = 3 \times 10^{-5}$ Pa. Čerpanie prebieha po dobu maximálne 10 minút. Pre urýchlenie čerpania je otvorený ventil číslo 2.

7. Nastavenie požadovaného tlaku pre prekursor.

Uzavretie ventilu číslo 2 a vpustenie 3,8 sccm prekursoru TVS cez prietokomer (čo odpovedá 29 sccm pre prietokomer kalibrovaný na dusík) do reakčnej komory. Pomocou A3 kontrolóru sa zaškrtnú motýlikový ventil číslo 8 tak, aby prietok prekursoru bol 10 sccm a tlak v reaktore odpovedal 2,7 Pa. Týmto spôsobom je reakčná komora čerpaná procesnou vetvou a teda ventily číslo 2, 5, 6, 7 sú zatvorené. Po pár minútach nastane ustálenie tlaku pár prekursoru a je potrebné doladiť motýlikový ventil. Hmotnostným spektrometrom je kontrolovaná čistota prekursoru a tento ostáva spustený až do konca depozície.

V prípade depozície tenkej vrstvy zo zmesi plynov, alebo za iného tlaku plynov, postupujeme podľa bodu 7 avšak zameníme čistý prekursor za zmes s kyslíkom, alebo argónom a nastavíme potrebný procesný tlak.

8. Depozícia tenkej vrstvy.

V A3 kontrolóre je nastavený požadovaný výkon a režim generátora: kontinuálny alebo impulzný (v tomto režime sa nastavuje strieda impulzov). Nad spodnú elektródu cca 3 mm je naaranžovaná clona. Plazmový výboj je zapnutý a odrazený výkon je prispôbovacím členom doladený na 0 V. Po ustálení plazmového výboja je clona odstránená a od tejto chvíle sa počíta stanovený čas depozície stopkami. Počas depozície je možné kontrolovať rast tenkej vrstvy pomocou spektroskopickkej elipsometrie s využitím MWL módu a pomocou hmotnostnej spektrometrie fragmentáciu plynov v režime SPG. Po naplnení času depozície je plazmový výboj vypnutý a je skontrolovaný tlak prekursoru, či dosiahol pôvodnú nastavenú hodnotu 2,7 Pa. Po kontrole tlaku je prekursor odstavený a ventil číslo 2 otvorený pre vyčerpanie zvyškov prekursor z reakčnej komory.

V prípade depozície vrstevnatých štruktúr, sú po predchádzajúcej depozícii zmenené parametre aparatury (výkon, režim, prietok plynov, zmes plynov, depozičný čas) a pokračuje sa ďalšou depozíciou v rovnakom poradí úkonov ako je popísané vyššie. V tomto prípade však vynechávame argónovú pred úpravu.

9. Vyhasnutie voľných radikálov a argónovej atmosfére.

Po ukončení depozície je do reaktora vpustených 10 sccm argónu po dobu jednej hodiny. Ventily číslo 2, 5, 6, 7 sú stále zatvorené a motýlikový ventil číslo 8 je nastavený na hodnotu ako pri pred-úprave substrátu. Hmotnostná spektrometria je v tomto bode vypnutá. Po 1 hodine je prívod argónu vypnutý a vzorky ostanú ponechané v reakčnej komore do druhého dňa, aby došlo k úplnému vyhasnutiu reaktívnych radikálov. Vzorky sú z reaktora vyťahované obráteným postupom ako v bode 1.

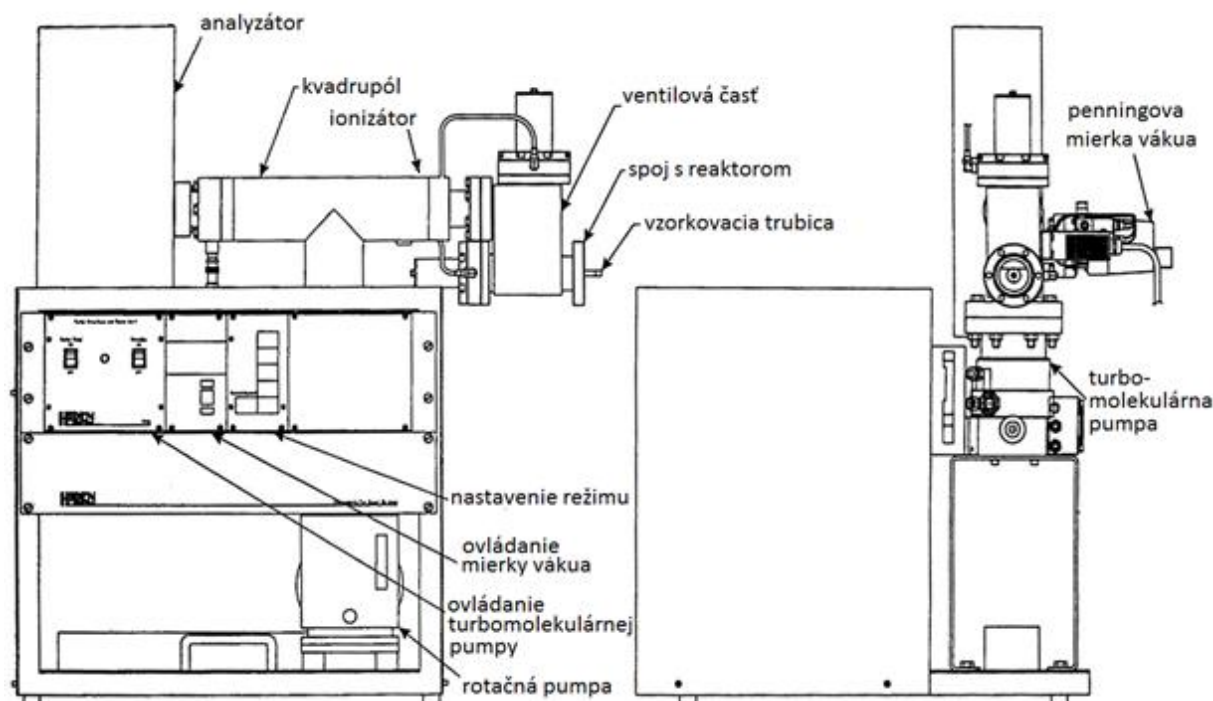
2.4 Charakterizácia plazmy – hmotnostný spektrometer

Pre charakterizáciu prostredia plazmy je k reakčnej komore na plazmochemickej depozičnej aparátúre A3 pripojená vetva hmotnostného spektrometra. Táto časť aparátúry pozostáva zo samostatného vákuového systému a samotného hmotnostného spektrometra typu HAL 511/3F dodaného anglickou firmou Hiden Analytical, ktorý umožňuje sledovať fragmenty molekúl prekursoru a pracovných plynov vytvorených plazmatickým výbojom v priestore reaktora a ionizáciou v priestore ionizačnej komory hmotnostného spektrometra. Ďalším využitím hmotnostného spektrometra je sledovanie čistoty privedených médií, detekcia nečistôt v depozičnom systéme a taktiež umožňuje kontrolu tesnosti spojov celého zariadenia za použitia hélia.

Inštalovaný hmotnostný spektrometer má vlastný čerpací systém s medzným tlakom $P_{mez} = 1 \times 10^{-8}$ Pa. Táto úroveň vákua tvorí tlakový spád, čo umožní kontinuálne nasávanie plynného vzorku z reakčnej komory do vetvy hmotnostného spektrometra, kde je následne analyzovaný. K čerpaniu slúži v tejto vetve turbomolekulárna výveva typu TMU 261P dodaná firmou Pfeiffer Vacuum. Nakoľko sa jedná o turbomolekulárnu vývevu je pre jej činnosť potrebné zaistiť fore vákuum, o ktoré sa stará suchá špirálová výveva (scroll) typu Varian TriScroll 300. Čerpací systém vetvy hmotnostného spektrometra je dôkladne popísaný v časti „čerpací systém“. Sústava hmotnostného spektrometra je veľmi náchylná na zmeny tlaku a to najmä na vysoký (atmosférický) tlak a preto má v sebe zabudovanú elektronickú ochranu, ktorá systém vyradí z funkčnosti pri prekročení tlaku daného nastaveným režimom merania. Pre potrebu desorpcie adsorbovaných plynov v tele hmotnostného spektrometra je z vonkajšej časti osadený plošný ohrievač s výkonom 66 W. Na vstupe vetvy hmotnostného spektrometra je inštalovaná ventilová časť, ktorá umožňuje rôznu konfiguráciu využitia spektrometra (Sample Inlet Ventil). Táto časť je zložená z dvoch pneumatických ventilov a vzorkovacej trubice, na konci ktorej je inštalovaná clona pre redukciu tlaku vstupovaného do systému. Ventilová časť je trvale vyhrievaná pomocou zásuvného ohrievača s výkonom 30 W. Pri zvolení režimu merania sa upraví konfigurácia ventilov, charakter merania a tlak v systéme. Usporiadanie hmotnostného spektrometra je schematicky zobrazené na obrázku 2.11 [97, 98].

Vplyvom tlakového spádu je plynná vzorka nasávaná z reakčnej komory do vetvy hmotnostného spektrometra, kde sa cez vzorkovaciu trubičku dostáva do ionizačnej komory. Ionizačná komora pozostáva zo zdroja iónov tvoreného dvomi irídiovými vláknami pokrytými jeho natívnym oxidom. V tejto komore sa plynná vzorka ionizuje a ďalej putuje cez hmotnostný analyzátor (kvadrupól) typu 3F, čo znamená trojitý kvadrupól. Tento typ umožňuje zvýšenie citlivosti pre ióny s vyššou molekulárnou hmotnosťou, čoho je dosiahnuté presnou kontrolou kvadrupólového pola na vstupe i výstupe. Kontrola je realizovaná dvomi sekundárnymi filtermi riadenými polom s RF zložkou a umiestnenými pred a za primárnym filtrom. Použitie 3F kvadrupóla taktiež zvyšuje dlhodobú spoľahlivosť celého systému. Filtre slúžia pre zachytenie nežiaducich iónov ešte pred tým ako znečistia primárny filter. Ióny, ktoré prejdú cez kvadrupól, sú následne analyzované detektorom. Pre detekciu zastúpenia analytu pri parciálnych tlakoch v rádoch 10^{-10} Pa až 10^{-2} Pa je využívaný detektor „Faraday“. Druhým detektorom je jednokanálový elektrónový násobič (SCEM – Single Channel Electron

Multiplier), ktorý patrí do kategórie násobičov sekundárnych elektrónov (SEM – Secondary Electron Multiplier) a je orientovaný mimo osu dopadu iónového prúdu. Rozmedzie pracovných tlakov tohto detektora je v rádoch 10^{-12} Pa až 10^{-3} Pa. Koncová časť spektrometra je analyzátor, respektíve RF hlava, ktorá ovláda a napája kvadрупól. RF hlava je prepojená s riadiacou jednotkou MSIU (Mass Spectrometer Interface Unit), ktorá pozostáva z riadiaceho počítača, komunikačného rozhrania, napájacieho zdroja a elektroniky, ktorá napája RF hlavu napätím a riadiacimi signálmi. Riadiaca jednotka MSIU je prepojená rozhraním RS232 so softvérom MASsoft 4.0 inštalovaným v obslužnom osobnom počítači. Tento softvér umožňuje ovládanie celého zariadenia a spracovanie / vyhodnocovanie výstupných signálov do formy zastúpenia jednotlivých plynných fragmentov v objeme, respektíve parciálneho tlaku jednotlivých fragmentov vo forme m/z (hmotnosť iónu / náboj iónu). Pre ďalšie využitie a spracovanie nameraných parciálnych tlakov pre jednotlivé fragmenty sú dáta vyexportované z prostredia MASsoft (obrázok 2.12) vo formáte CSV (štandardný stĺpcový ASCII formát).



Obrázok 2.11: Schéma hmotnostného spektrometra Hiden HAL 511/3F [97].

Funkčné režimy merania hmotnostného spektrometra:

1) STAND BY:

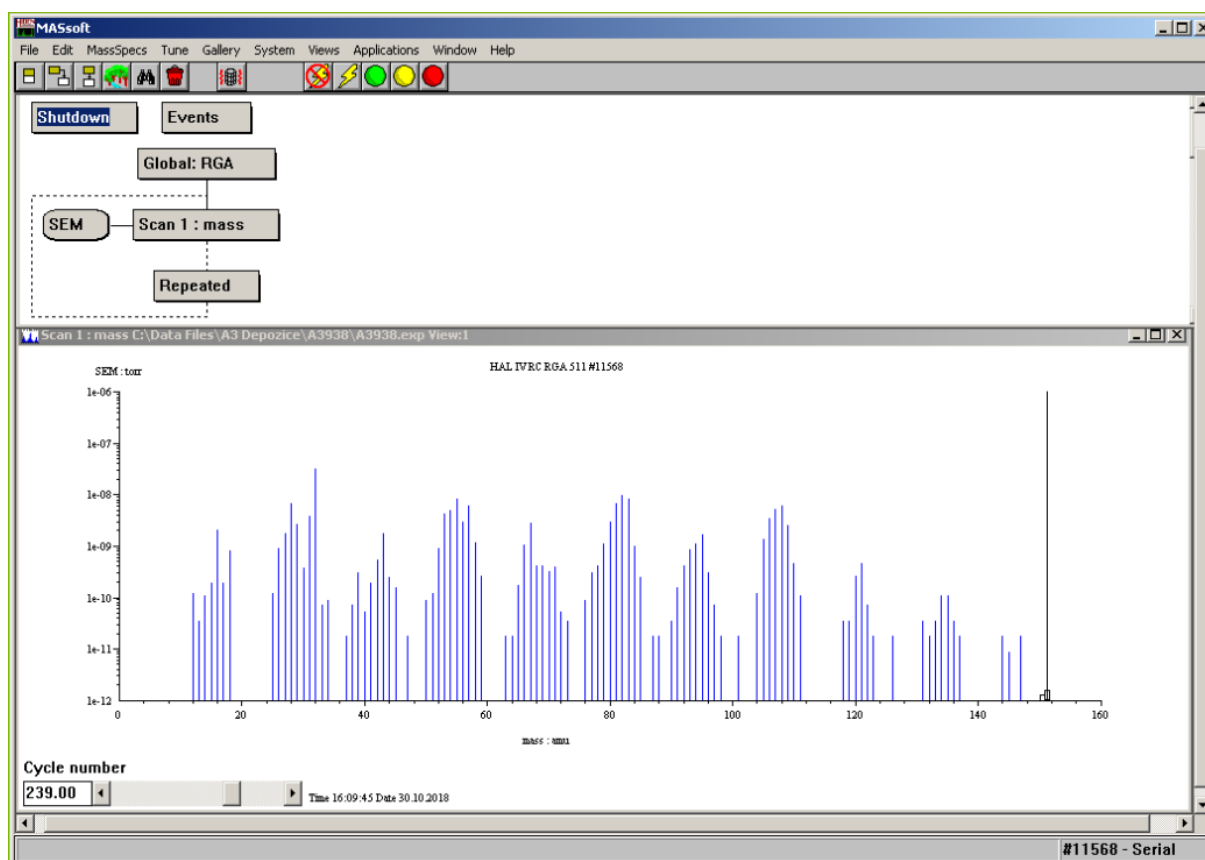
Ventilová časť hmotnostného spektrometra je na oboch pneumatických ventiloch uzatvorená, čím sa dosiahne oddelenie vetvy hmotnostného spektrometra od reakčnej komory, a teda plynná vzorka z reaktora nevstupuje do hmotnostného spektrometra. V tomto režime sa tlak pohybuje v rádoch 10^{-8} , teda na úrovni základného vákua systému. V tejto konfigurácii je možné merať pozadie hmotnostného spektrometra respektíve čistotu tohto systému.

2) RESIDUAL GAS ANALYSIS (RGA):

Oba pneumatické ventily sú otvorené, čo má za následok plynulé nasávanie plynnej vzorky z reaktora do vetvy hmotnostného spektrometra. V tomto režime je tlak v systéme hmotnostného spektrometra simultánny ako tlak v reakčnej komore, avšak tento režim je obmedzený na tlak nižší ako 7×10^{-3} Pa. Táto konfigurácia je určená pre meranie pozadia, respektíve analýzu pozostatkov plynov v reakčnej komore.

3) SAMPLE PROCESS GAS (SPG):

V tomto režime je otvorený len pneumatický ventil v časti so vzorkovacou trubičkou, a teda všetky plynné vzorky musia prejsť touto trubičkou. Konfigurácia umožňuje monitorovanie reakcií a procesov fragmentácie molekúl v reakčnej komore. Maximálny pracovný tlak v reaktore je pre túto konfiguráciu určený veľkosťou clony použitej za vzorkovacou trubičkou, ktorou prúdi analyzovaná vzorka z reaktora do hmotnostného spektrometra. Zvyčajná veľkosť ústia clony, ktorá zodpovedá veľkosti inštalovanej clony v danom systéme, je 0,2 mm čo zodpovedá maximálnemu procesnému tlaku 6,7 Pa.

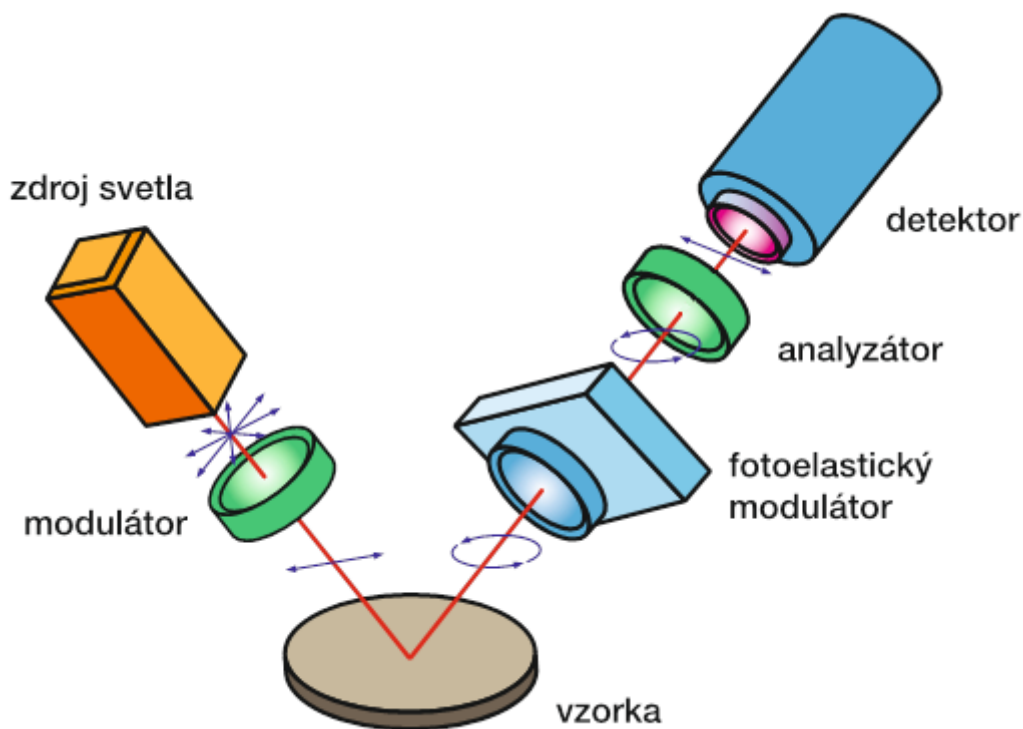


Obrázok 2.12: Pracovné prostredie obslužného programu MASsoft 4.0.

2.5 Charakterizácia vrstiev a vrstevnatých štruktúr

2.5.1 In situ spektroskopická elipsometria

Meranie optických parametrov a hrúbky deponovaných tenkých vrstiev prebieha priamo v reakčnej komore plazmochemickej aparatury A3 pomocou fázovo modulovaného spektroskopického elipsometra UVISEL dodaného francúzskou firmou Horiba Jobin-Yvon. Tento elipsometer je typ in-situ, čo znamená, že jeho hlavné časti (modulátor a analyzátor) sú osadené priamo na reakčnej komore. Systém in-situ má hlavnú výhodu v tom, že meranie optických vlastností a hrúbky tenkej vrstvy je možné previesť bez toho, aby bola vzorka vytiahnutá z vakuua, respektíve z reakčnej komory, a teda je možné pripraviť i vrstevnaté štruktúry, kde bude každá vrstva zmeraná jednotlivo bez ovplyvnenia vzorky vzdušnou vlhkosťou či nečistotami z atmosféry (v prípade merania ex-situ). Spektroskopický elipsometer má usporiadanie pre meranie stavu polarizovaného svetla odrazeného od vzorky vzhľadom k pôvodne polarizovanému svetlu, ktoré vstupuje do systému. Schematické znázornenie spektroskopického elipsometra zobrazuje obrázok 2.13.



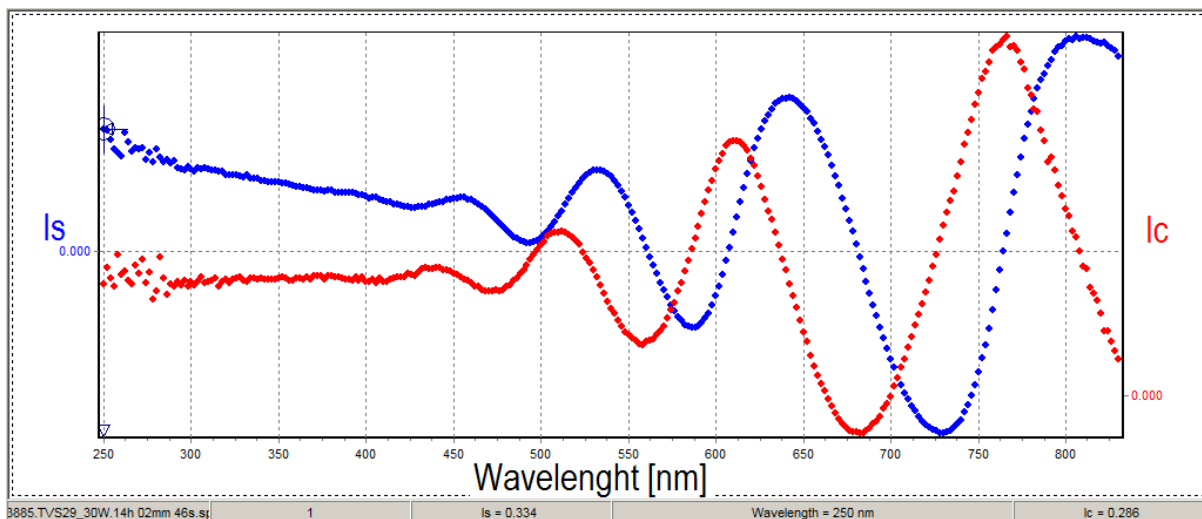
Obrázok 2.13: Princíp funkcie elipsometra UVISEL [65].

Toto zariadenie sa dá považovať za štandardné (okrem toho, že je inštalované in-situ) a pozostáva z častí: 75 W xenónovej lampy ako zdroja žiarenia, modulátora, fotoelastického modulátora (PEM), analyzátora, detektora a riadiaceho počítača. Xenónová lampa emituje svetlo, ktoré je optickým vláknom privedené do hlavy modulátora, kde sa nachádzajú polarizačný hranol a clona. Svetelný lúč je v hlave modulátora polarizovaný a zároveň fokusovaný tak, aby dopadal priamo na vzorku. Clona ovplyvňuje intenzitu, tvar a veľkosť svetelného lúča dopadajúceho na vzorku. Svetelný lúč ďalej vstupuje do priestoru reakčnej komory, kde dopadá na meranú vzorku umiestnenú v spodnej elektróde, od ktorej sa odrazí a pokračuje do hlavy analyzátora. Hlava modulátora a analyzátora sú na reakčnej komore inštalované tak, aby uhol dopadu meranej vzorky bol fixovaný na $70^{\circ} 30'$. V hlave analyzátora svetelnému lúču stojí v ceste fotoelastický modulátor a polarizačný hranol. Tieto optické prvky svetelný lúč opäť zmodifikujú, respektíve polarizujú, a následne je pomocou sústavy zrkadiel fokusovaný do optického vlákna. Optické vlákna sa v hlave analyzátora nachádzajú dve, kde na konci každého z nich je umiestnený iný detektor / spektrograf. Prvým detektorom je multikanálový spektrograf MWL (Multi-WaveLength) a druhým je monochromatický spektrograf FUV 200. MWL spektrograf je zložený z disperzného kužela a 32 fotonásobičov, čo umožňuje súčasné meranie 32 rozličných vlnových dĺžok. Disperzný kužel má 2 polohy, čo umožní zmeranie ďalších 32 rozličných vlnových dĺžok a teda výsledkom je až 64 zmeraných vlnových dĺžok. Veľkou výhodou MWL spektrografu je jeho vysoká rýchlosť merania (200 ms) a teda je možné ho využiť pre meranie optických vlastností, respektíve hrúbky vrstvy počas jej depozície. Rozsah vlnových dĺžok je 240 – 800 nm. Oproti tomu spektrograf FUV 200 obsahuje len 1 fotonásobič a monochromátor, ktorý prepúšťa vždy len nastavenú vlnovú dĺžku svetelného lúča. Preto meranie za pomoci FUV 200 spektrografu vyžaduje dlhší čas a je možné ho použiť až po skončení depozície tenkej vrstvy, ale zato je meranie presnejšie. Rozsah vlnových dĺžok je 250 – 830 nm s krokom 2 nm. Elektrický signál zo spektrografu je privedený a spracovávaný obslužným počítačom, ktorý zároveň slúži na ovládanie celého systému spektroskopického elipsometra a je jeho poslednou funkčnou časťou. Obslužný počítač je prepojený rozhraním LAN k užívateľskému počítaču, v ktorom je nainštalovaný originálny softvér DeltaPsi 2, ktorý slúži k ovládaniu a meraniu spektroskopickkej elipsometrie a taktiež k vyhodnocovaniu zmeraných dát. Pri meraní fázovo modulovanej elipsometrie sú rotačné časti fixované v nasledujúcich pozíciách: polarizátor v hlave modulátora = 45° , fotoelastický modulátor = 0° , polarizátor v hlave analyzátora = 45° .

Meranie a vyhodnotenie elipsometrických dát pomocou DeltaPsi 2

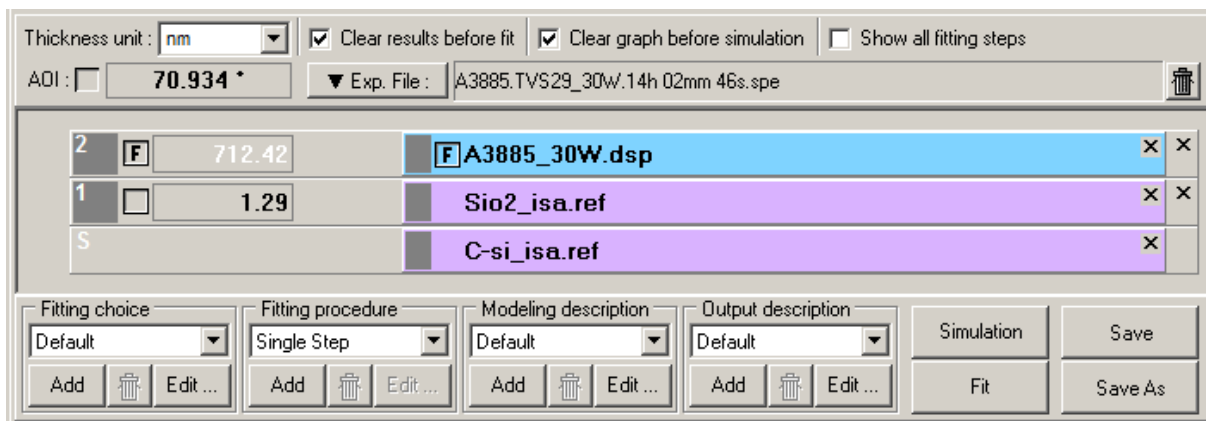
Priebeh merania, modelovania a vyhodnotenia elipsometrických meraní tenkej vrstvy pozostáva zo štyroch krokov:

- 1. Meranie** – Zmeraním vzorky získame hodnoty intenzity v dvoch rovinách I_s a I_c , popřípade elipsometrických uhlov Δ a ψ v závislosti na vlnovej dĺžke (energie kvanta žiarenia). Vzorové spektrum nameraných dát sa nachádza na obrázku 2.14.



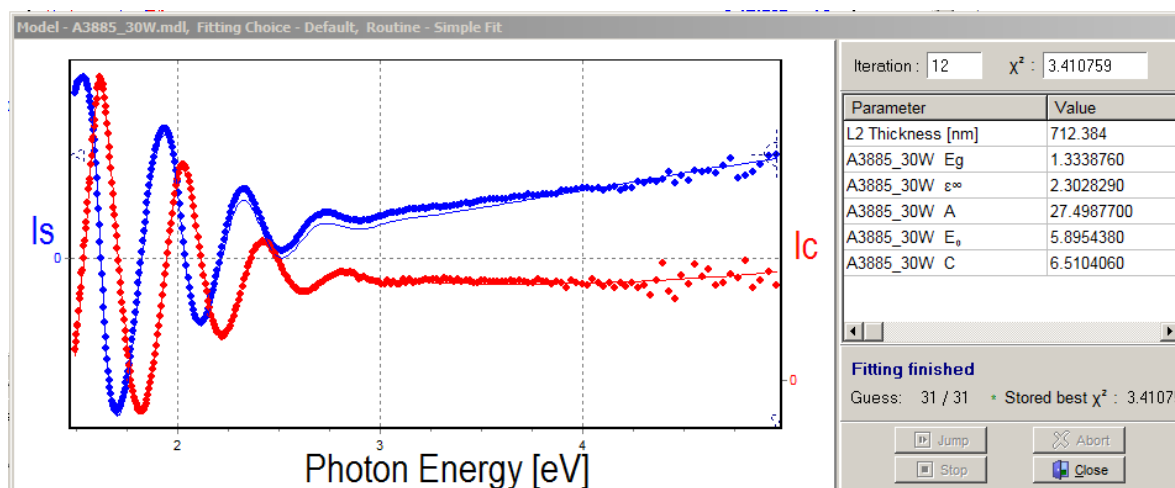
Obrázok 2.14: Zmerané hodnoty intenzity I_s a I_c .

2. **Modelovanie** – V obslužnom softvéri DeltaPsi 2 je potrebné vytvoriť reálnu štruktúru meranej vzorky, teda z akých vrstiev sa daná vzorka skladá. V tejto štruktúre je potrebné stanoviť model materiálu substrátu a deponovanej vrstvy, či vrstiev s ohľadom na druh materiálu (Tauc-Lorentzova parametrizácia pre dielektrické materiály – E_g , ϵ^∞ , A , E_0 , C) a taktiež hrúbky daných vrstiev. Pokiaľ hrúbka nie je známa, určuje sa rozmedzie v okolí predpokladanej reálnej hrúbky vrstvy. Obrázok 2.15 zobrazuje model reálnej štruktúry vzorky, kde sa nachádza kremíkový substrát, vrstva natívneho oxidu kremíka a nadeponovaná tenká vrstva. Hrúbka vrstvy natívneho oxidu kremíka bola zmeraná a stanovená pred depozíciou vrstvy.



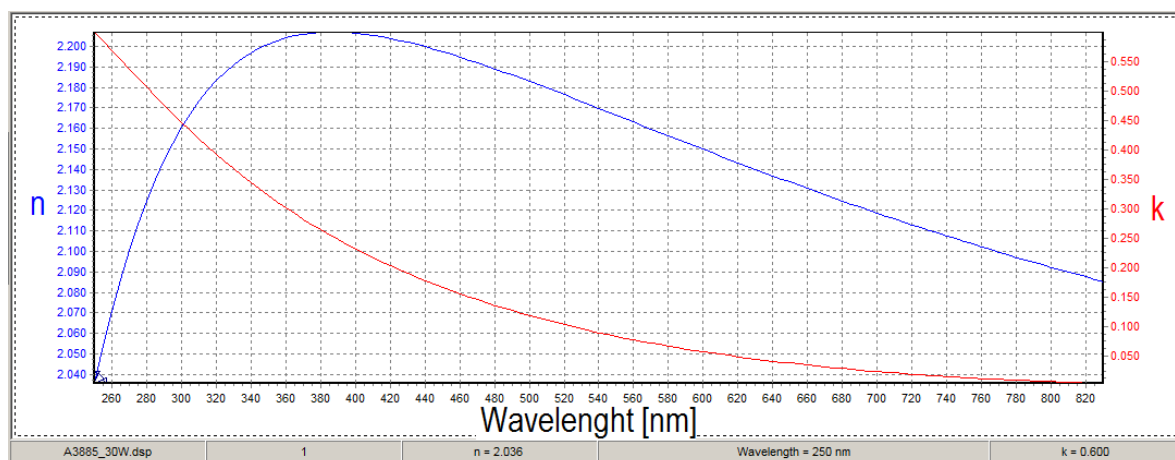
Obrázok 2.15: Model reálnej štruktúry vzorky.

3. **Výpočet (Fit)** – Po nastavení modelu, teda pripravení reálnej štruktúry vzorky, sú s ňou porovnané zmerané dáta vzorky vzhľadom k Tauc-Lorentzovým parametrom a hrúbke vrstiev materiálov a to tak, že je minimalizovaný štvorec úchyľiek χ^2 daných premenných. Výsledná hodnota hrúbky tenkej vrstvy a Tauc-Lorentzove parametre daného materiálu vzorky sú zobrazené na obrázku 2.16.



Obrázok 2.16: Porovnanie zmeraných a simulovaných dát, výsledná hrúbka a výsledok Tauc-Lorentzovej parametrizácie vrstvy.

4. **Výsledok** – Vypočítané Tauc-Lorentzove parametre sú využité k vykresleniu disperzných kriviek indexu lomu a extinkčného koeficientu odpovedajúce nadeponovanej tenkej vrstve. Tieto disperzné krivky sú zobrazené na obrázku 2.17. Pre ďalšie využitie a spracovanie výsledných disperzných kriviek sú dáta exportované z DeltaPsi 2 v textovom formáte (.txt) vo forme stĺpcov.

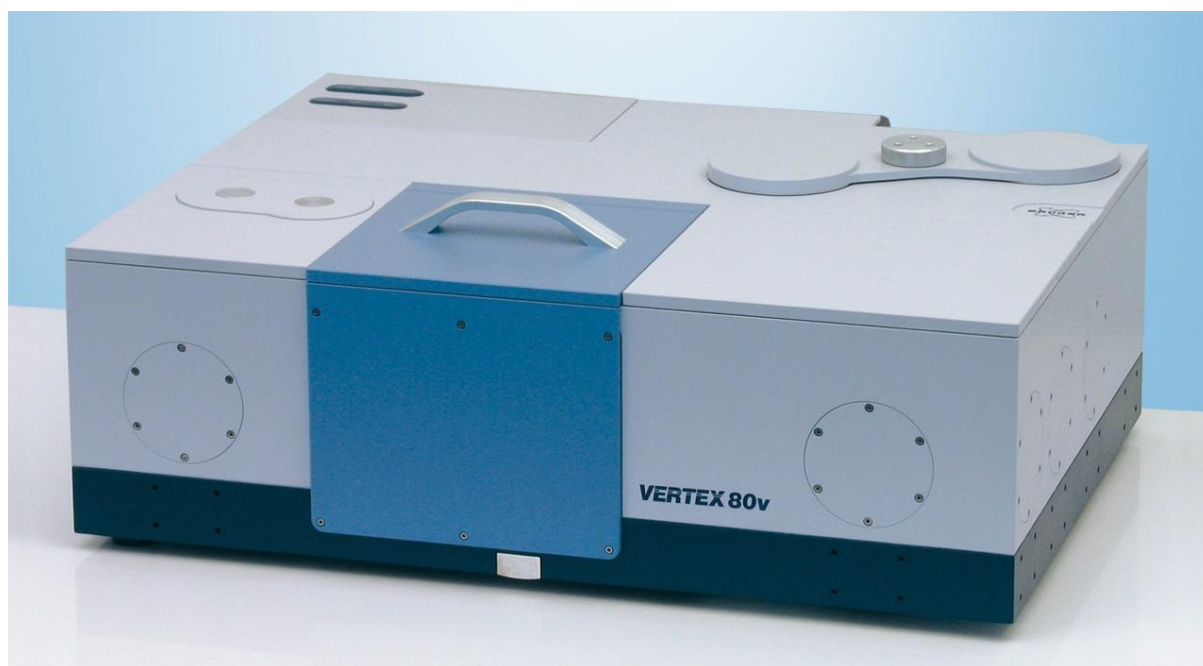


Obrázok 2.17: Disperzné krivky indexu lomu a extinkčného koeficientu vrstvy.

2.5.2 Infračervená spektroskopia (FTIR)

Meranie infračervenej spektroskopie s furierovou transformáciou je realizované v laboratóriu plazmochemických depozícií pomocou zariadenie od nemeckej firmy Bruker Optics s označením Vertex 80v (obrázok 2.18). Toto zariadenie pracuje pod vákuom, ktoré zaisťuje suchá rotačná výveva so základným tlakom v rádoch 10^1 Pa. Konfigurácia zariadenia prebieha prostredníctvom pneumatických častí, ktoré ovládajú klapky a ventily. Nakoľko sa jedná o citlivé detekčné zariadenie je nevhodné, aby došlo k jeho kontaminácii vzdušnou vlhkosťou a preto je pre ovládanie pneumatických častí využívaný tlakový vzduch z kompresora dodaného firmou JUN-AIR, ktorý je osadený sušičkou vzduchu.

Vertex 80v je plne digitálny FTIR spektroskop (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) pre náročné aplikácie fungujúci na báze interferometra Ultrascan™, ktorý poskytuje vysoké spektrálne rozlíšenie. Presné lineárne vzduchové ložisko pohyblivého skenera (polopriepustného zrkadla) a vysoká kvalita optických častí zaručuje veľkú stabilitu a citlivosť merania. Pre maximálnu presnosť merania je možné softvérovo eliminovať absorpciu vzdušnej vlhkosti a oxidu uhličitého (H₂O, CO₂ kompenzácia). Zariadenie umožňuje merať rôzne náročné experimenty vo viacerých módoch a to: vysoké rozlíšenie, rýchle meranie, krokové meranie a meranie spektrálneho rozsahu UV, tieto módy je možné ďalej ľubovoľne konfigurovať. Obsiahnutá technológia Bruker Optics Digi Tect™ chráni meranie pred externým rušením signálu a taktiež zaisťuje dostatočný odstup meraného signálu od šumu. Zariadenie je osadené viacerými inteligentnými funkciami ako AAR (Automatic Accessory Recognition), ACR (Automatic Component Recognition) a taktiež on-line strážcom (Performace Guard), ktorý umožňuje automatické nastavenie a kontrolu parametrov merania, čím sú zaručené spoľahlivé výsledky. Funkcia AAR automaticky identifikuje zodpovedajúci súbor experimentu vrátane dopredu definovaných parametrov merania. ACR zasa automaticky rozoznáva práve inštalovaný optický komponent ako zdroj, detektor či delič lúčov. Rozpoznanie prebieha na základe elektronického čipu s kódom, ktorý je inštalovaný v jednotlivých komponentoch [99].

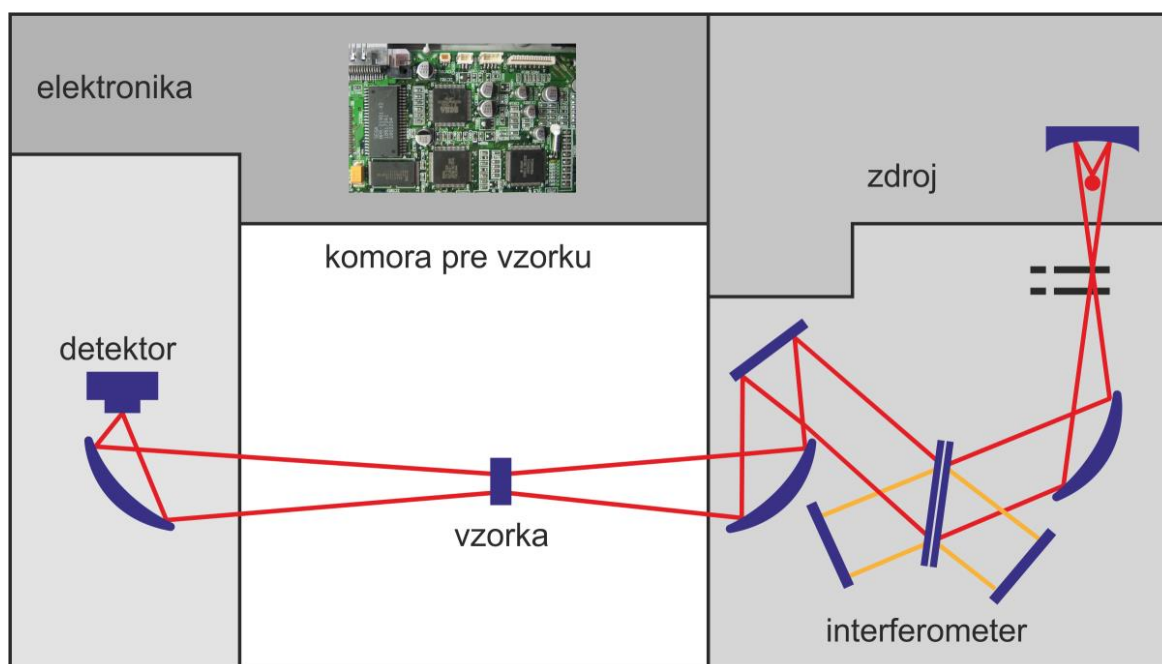


Obrázok 2.18: FTIR spektroskop Vertex 80v [99].

Infračervený spektroskop môže byť voliteľne osadený optickými komponentmi pre pokrytie spektrálneho rozsahu od vzdialených infračervených oblastí, alebo THz, cez stredné a neďaleké infračervené oblasti až do ultrafialovej oblasti spektra. Štandardne je však osadený komponentmi, ktoré merajú v strednom infračervenom spektre. Zariadenie disponuje separovanou komorou pre vzorku a komorou pre optické komponenty. Komora pre vzorky je oddeliteľná pneumatickými klapkami od zvyšku zariadenia, čo umožňuje vkladanie

a vyberanie vzorky bez zavzdušnenia časti s optickými komponentmi, čím sa zabráni kontaminácii týchto optických častí vlhkosťou a oxidom uhličitým. Všetky funkcie infračerveného spektroskopu sú ovládané pomocou obslužného softwaru OPUS 7, ktorý je nainštalovaný na pridruženom osobnom počítači. Komunikácia medzi spektroskopom a PC prebieha na rozhraní LAN. Schematické znázornenie a rozdelenie FTIR spektroskopu na jednotlivé komory je zobrazené na obrázku 2.19.

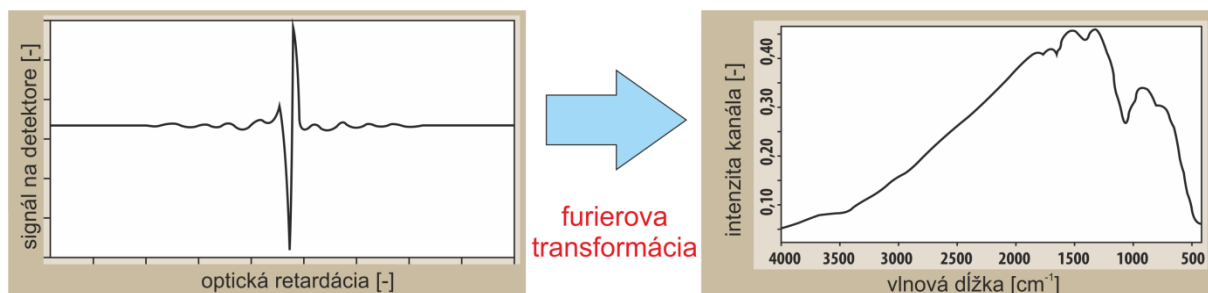
Princíp merania infračerveného spektroskopu môžeme vidieť na obrázku 2.19. Infračervené svetlo je emitované zo zdroja odkiaľ je namierené parabolickým zrkadlom skrz filtre do interferometra, kde sa svetelný lúč pomocou sústavy polopriepustných a nepriepustných zrkadiel moduluje. Modulovaný IR lúč je fokusovaný priamo na vzorku, skrz ktorú IR svetlo prechádza až na detektor. Detektory sa v zariadení nachádzajú 2 a to: RT-DLa TGS s rozsahom $4000\text{ cm}^{-1} - 370\text{ cm}^{-1}$ na prvej pozícii a kvapalným dusíkom chladený LN-MCT Mid s rozsahom $4000\text{ cm}^{-1} - 460\text{ cm}^{-1}$ na druhej pozícii. Signál, ktorý je meraný detektorom sa nazýva interferogram, ten je následne softvérovo spracovaný. V infračervenom spektroskope Vertex 80v je inštalovaný michelsonov interferometer.



Obrázok 2.19: Princíp merania FTIR spektroskopu Vertex 80v a jeho vnútorné rozdelenie na jednotlivé komory [99].

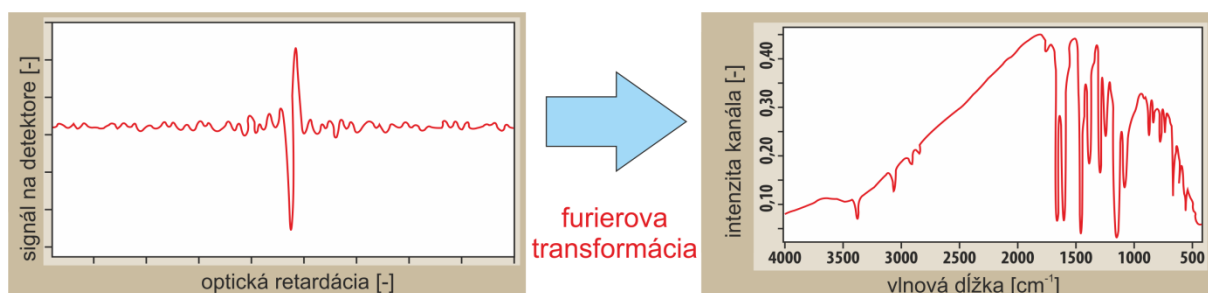
V ideálnom prípade je bod nulového rozdielu dráhy lúča rovnaký pre všetky vlnové dĺžky. V praxi však optický aj elektronický efekt vyvolá u výsledného sínusového signálu interferencie, ktoré sú navzájom mierne posunuté. Tieto fázové posuny vyvolajú na interferograme asymetrie, ktoré sú však softvérovo opravené s použitím jednej z rady fázových korekcií chýb. Tento algoritmus sa nazýva „Mertz Phase Correction“.

Pre výpočet výsledného spektra je potrebné v prvom kroku previesť meranie naprázdno, alebo takzvané meranie pozadia (bez vlozenej vzorky nadeponovanej na kremíkovom substráte). Z tohto zmeraného signálu získame následne furierovou transformáciou jedнокanálové referenčné spektrum $R(\nu)$, ako zobrazuje obrázok 2.20.



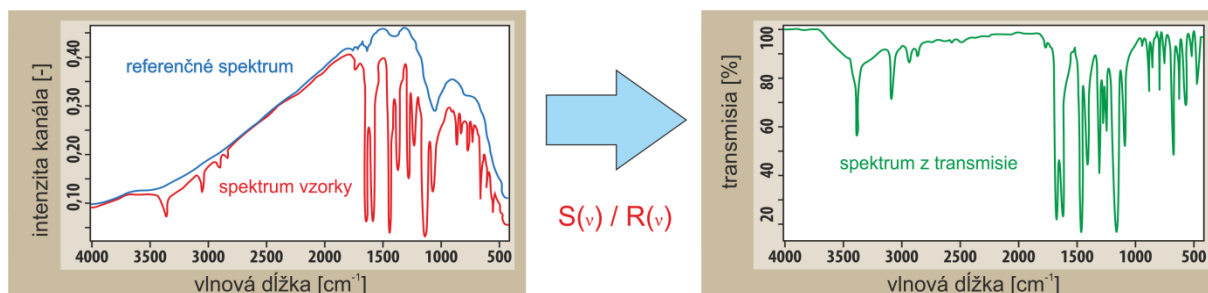
Obrázok 2.20: Zmerané referenčné spektrum [100].

V druhom kroku je interferogram zmeraný s nadeponovaným substrátom - vzorkou vloženou v ceste svetelného lúča. Takto získame signál, z ktorého furierovou transformáciou dostaneme jedнокanálové spektrum vzorky $S(\nu)$ (obrázok 2.21). V tomto spektre je zjavná väčšia intenzita vo vlnových dĺžkach, kde vzorka absorbovala žiarenie v porovnaní s referenčným spektrom.



Obrázok 2.21: Zmerané spektrum vzorky [100].

V treťom kroku dostaneme finálne dopočítané spektrum $T(\nu)$, ktoré je získané odpočtom absorpcie pozadia od zmeraného spektra vzorky a teda: $T(\nu) = S(\nu) / R(\nu)$, čo môžeme pozorovať na obrázku 2.22.

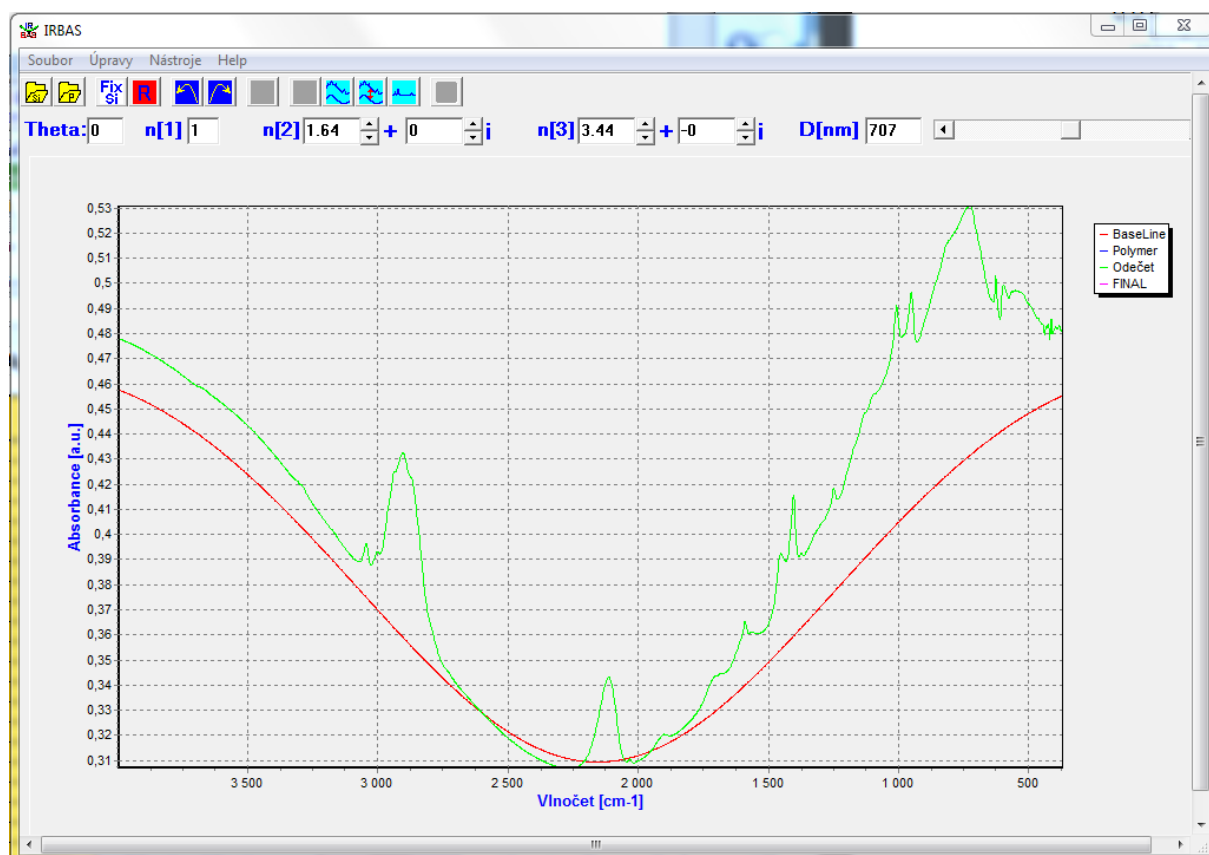


Obrázok 2.22: Finálne spektrum materiálu vzorky [100].

Používaný kremíkový substrát je infračervenému svetlu priepustný, avšak i tak má v tomto spektre určitú absorbanciu a preto sú výsledné zmerané spektra týmto substrátom ovplyvnené. Pre odstránenie tohto nežiaduceho javu je potrebné od výsledného spektra odčítať spektrum samotného kremíkového substrátu. V závislosti od hrúbky nadeponovanej tenkej vrstvy sa skrz celé výsledné spektrum objavuje interferencia, čo je taktiež nežiaduci jav a je potrebné ho odstrániť pomocou „baseline“. Tieto úkony je možné vykonať priamo v obslužnom softvéri OPUS, avšak v tomto prostredí nie je odpočet dokonalý a preto je využívaný pomocný softvér IRBAS 2a.

Spracovanie nameraných FTIR spektier pomocou programu IRBAS 2a

Program IRBAS 2a bol vytvorený na ústave materiálových vied Fakulty chemickej Vysokého Učenia Technického v Brne. Matematický model použitý ako základ programu IRBAS bol vytvorený na teoretických základoch získaných z literatúry [63, 69, 101, 102]. Hlavným prínosom programu IRBAS je výpočet teoretickej absorbancie pripravených vrstiev s ohľadom na efekt interferencie.



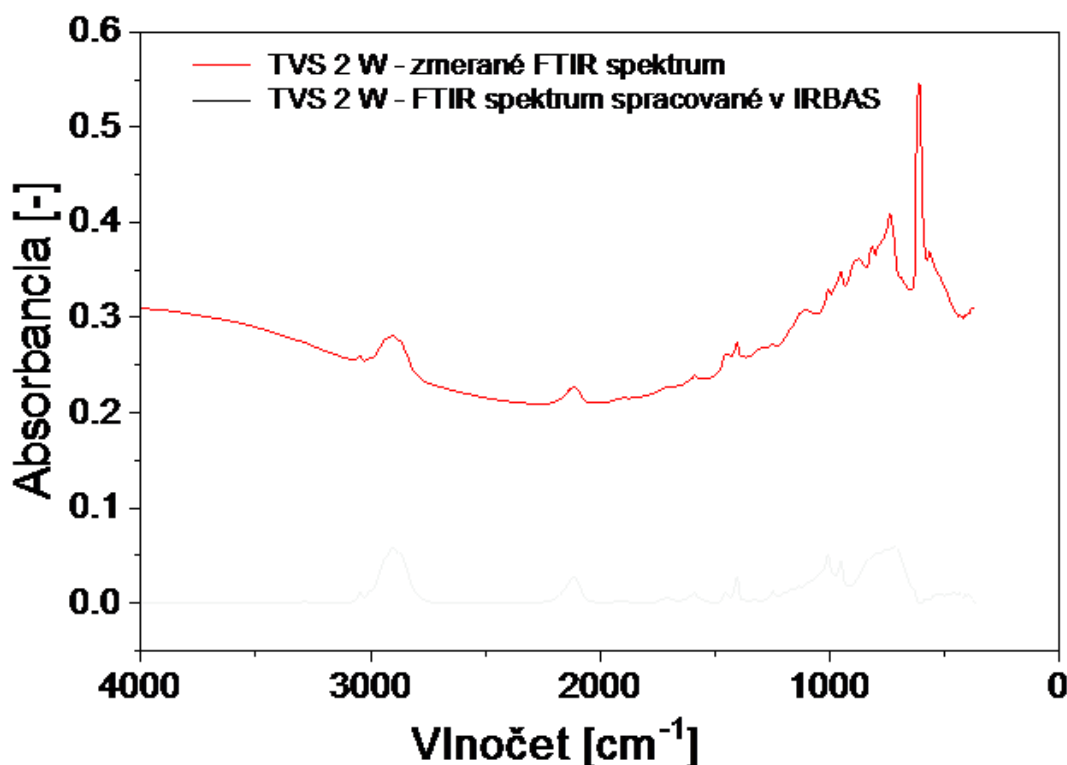
Obrázok 2.23: Prostredie programu IRBAS 2a (zelená krivka – spektrum vrstvy s odpočítaným Si substrátom, červená krivka – teoretická baseline).

Výsledkom FTIR spektroskopie sú spektrá absorbancie danej tenkej vrstvy pripravenej na kremíkovom substráte. Program IRBAS však dokáže pracovať len so spektrami transmitancie, preto je potrebné dané spektrá prepočítvať podľa vzťahu 2.8, kde T je

transmitancia v % a A je bezrozmerná absorbanca. Spektrum transmitancie danej vrstvy je následne do programu IRBAS importované vo forme dokumentu CSV (štandardný stĺpcový ASCII formát). Program IRBAS umožňuje poloautomatické upravenie FTIR spektier a teda je schopný odčítať kremíkový substrát od zmeraného spektra vrstvy so substrátom, efektívne vypočítať baseline, odčítať ju od nameraného spektra a následne normalizovať spektrum na zvolenú hrúbku vrstvy. Výpočet a generácia baseline prebieha na základe elipsometricky zmeraného indexu lomu vrstvy, indexu lomu okolitého prostredia a substrátu a samozrejme hrúbky meranej vrstvy. Táto vypočítaná teoretická krivka môže byť ručne doladená, aby odpovedala zmeranému spektru a následne je využitá pre odpočet zo zmeraného spektra tenkej vrstvy pre potlačenie infračerveného interferenčného spektra vlny. Po odpočte je hrúbka vrstvy normalizovaná na zvolenú hrúbku (700 nm) podľa vzťahu 2.9, kde $I_{norm}(v)$ je krivka normalizovaného spektra, $I_{spec}(v)$ je krivka spektra pred normalizáciou a d_b je hrúbka vrstvy v nm. Prostredie programu IRBAS 2a je znázornené na obrázku 2.23, kde sa nachádza zmerané spektrum vrstvy s odčítaným kremíkovým substrátom a teoretická baseline.

$$T = \frac{100}{10^A} \quad [\%] \quad (2.8)$$

$$I_{norm}(v) = \frac{I_{spec}(v)}{d_b} \cdot 700 \quad [-] \quad (2.9)$$



Obrázok 2.24: Porovnanie FTIR spektier tenkej vrstvy pred a po použití programu IRBAS.

Typické infračervené spektrum absorpcie tenkej vrstvy pripravenej zo samotného prekursoru TVS ($P_{\text{ef}} = 2 \text{ W}$, impulzný režim výboja, hrúbka vrstvy 707 nm) zmerané pomocou FTIR spektrometru bez ďalších úprav je znázornené na obrázku 2.24. Rovnako tak je v tomto obrázku znázornené infračervené spektrum totožnej tenkej vrstvy avšak po úpravách v programe IRBAS, kde došlo k odčítaniu kremíkového substrátu, výpočtu a odpočtu baseline a normalizácie hrúbky na 700 nm.

2.5.3 XPS - Fotoelektrónová spektroskopia

XPS spektrá vrstevnatých nanoštruktúr s vysokým energetickým rozlíšením boli merané na fotoelektrónovom spektrometri s ultra vysokým vákuom (UHV) AXIS-Supra (Kratos Analytical Ltd., UK) vybavenom hemisférickým analyzátorom a monochromatickým zdrojom Al Ka (1486,6 eV, 300 W, analyzovaná plocha $0,7 \times 0,3 \text{ mm}^2$). Tento prístroj disponuje zdrojom klastrovaných iónov Ar. Spektrá boli zbierané v konštantnom energetickom režime s prechodovou energiou 10 eV a krokom 0,05 eV. Uhol dopadu röntgenového žiarenia bol $54,4^\circ$ a uhol fotoelektrónovej emisie bol 0° vzhľadom k povrchu. Merania boli prevedené na prístroji, ktorý je umiestnený na Fyzikálnom ústave AV ČR v Prahe.

Pre kompenzáciu účinkov nabíjania analyzovaných povrchov bol použitý neutralizačný systém náboja Kratos. Posun väzby v dôsledku účinku povrchového nabíjania, aj keď bol neutralizovaný pomocou nízkoenergetickej elektrónovej záplavovej trysky, bol kalibrovaný s predpokladom, že väzbová energia C 1s bude vždy 284,7 eV. Atómové koncentrácie uhlíka, kremíka a kyslíka boli stanovené z plôch C 1s, Si 2p a O 1s fotoelektronických píkov po štandardnom Shirleyho neelastickom odčítaní pozadia pomocou dátového systému ESCApe a metódy relatívnej citlivosti.

Spektrá s vysokým energetickým rozlíšením boli analyzované pomocou fitovania píkov s použitím Gauss-Lorentzových súčtových funkcií pre rozlíšenie väzbových stavov atómov uhlíka, kremíka a kyslíka. Klastrové Ar iónové lúče boli aplikované na odstránenie novej kontaminácie povrchu a na následné profilovanie hĺbkovej koncentrácie. Oblasť dopadu iónového lúča bola $2 \times 2 \text{ mm}^2$ s uhlom dopadu 50° vzhľadom k povrchu. Pre účel odprášenia vzoriek popísaných v tejto práci boli upravené a použité nasledujúce podmienky: energia iónového lúča 5 keV, prúd iónového lúča 7,7 - 8,5 nA, priemerný počet atómov Ar v klastroch 1000. Priemerná energia na jeden Ar atóm bola v tomto prípade 5 eV.

2.5.4 RBS – Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu a ERDA – Detekcia pružne vyrazených atómov

Na charakterizáciu objemového elementárneho zloženia vrstevnatých nanoštruktúr ako aj jednotlivých vrstiev bol použitý generátor Van de Graaf s lineárnym elektrostatickým urýchľovačom (RBS a ERDA). Spektrá RBS boli vyhodnotené pomocou kódu GISA3 a spektrá ERDA pomocou kódu SIMNRA, z databázy SigmaBase. Meranie prebiehalo na Ústave jadrovej fyziky AV ČR v Řeži u Prahy.

Ťažšie častice v tenkých vrstvách, či vrstevnatých nanoštruktúrach boli analyzované pomocou metódy RBS. Atómy kremíka boli analyzované pomocou častíc Alfa s energiou 2,73 MeV, zatiaľ čo atómy uhlíka boli merané pomocou protónov s energiou 2,4 MeV. Oba typy častíc mali nastavený uhol dopadu na 90° voči analyzovanému povrchu vzorky a späťne rozptýlené častice boli detekované v uhle 170°.

Pre charakterizáciu ľahkých častíc, konkrétne atómov vodíka v tenkých vrstvách a vrstevnatých nanoštruktúrach, bola použitá metóda ERDA s dopadajúcim lúčom Alfa častíc 2,75 MeV s nastaveným uhlom dopadu 75° voči povrchu analyzovanej vzorky. Späťne získané atómy vodíka boli detekované v uhle 30° za pomoci detektora povrchovej bariéry pokrytého 12 µm hrubou Mylarovou bariérou fóliou.

2.5.5 Nanoindentácia

Meranie nanoindentácie bolo vykonávané na Fakulte chemickej VUT v Brne na skenovanom sondovom mikroskope NTEGRA Prima/Aura v kombinácii so špeciálnou nanoindentačnou hlavou TriboScope TS-75 (Hysitron Inc.). Vysoká spoľahlivosť a citlivosť merania bola dosiahnuté vďaka konštrukcii sondového mikroskopu využívajúca vo veľkej miere masívny titán, čo zaručuje dostatočnú mechanickú tuhosť konštrukcie. Nanoindentačná hlava je pripojená na vlastnú riadiacu jednotku s obslužným softvérom TriboScan 8.0. Hrotom pre indentáciu je možné pohybovať okrem osi z, aj v osi x, čo umožňuje vykonávať vrypové meranie. Posun je sprostredkovaný kapacitným 2D prevodníkom, ktorý sprostredkováva maximálne zaťaženie 11,117 mN. Maximálne použiteľné zaťaženie je 10 mN [103].

Pre meranie bol využitý trojstraný diamantový hrot Berkovich s polomerom zakrivenia 50 nm a vonkajšími uhlami medzi stenami 142,35 ° (Hysitron Inc.). Indentor bol kalibrovaný pre slinutý kremeň.

Meranie bolo uskutočnené pomocou módu cyklickej nanoindentácie s extrapoláciou k nulovej hodnote kontaktnej hĺbky, čím je zaistené, že meranie nebude ovplyvnené substrátom. V priebehu merania bol indentor postupne zaťažovaný až do maximálneho normálového zaťaženia a teda 10 mN. Meranie bolo vykonané celkovo päťkrát pre každú vzorku. Z indentačných kriviek bola podľa metódy Oliver-Pharr určená výsledná tvrdosť vrstvy H a modul pružnosti E . Pred samotným meraním bol povrch vzorky preskenovaný hrotom Berkovich v oblasti 50 x 50 µm. Tým bolo vylúčené neštandardné meranie na akokoľvek znečistenom povrchu vzorky. Meranie bolo vykonávané na vzorkách s tenkými vrstvami o hrúbke 700 nm deponované na kremíkový substrát.

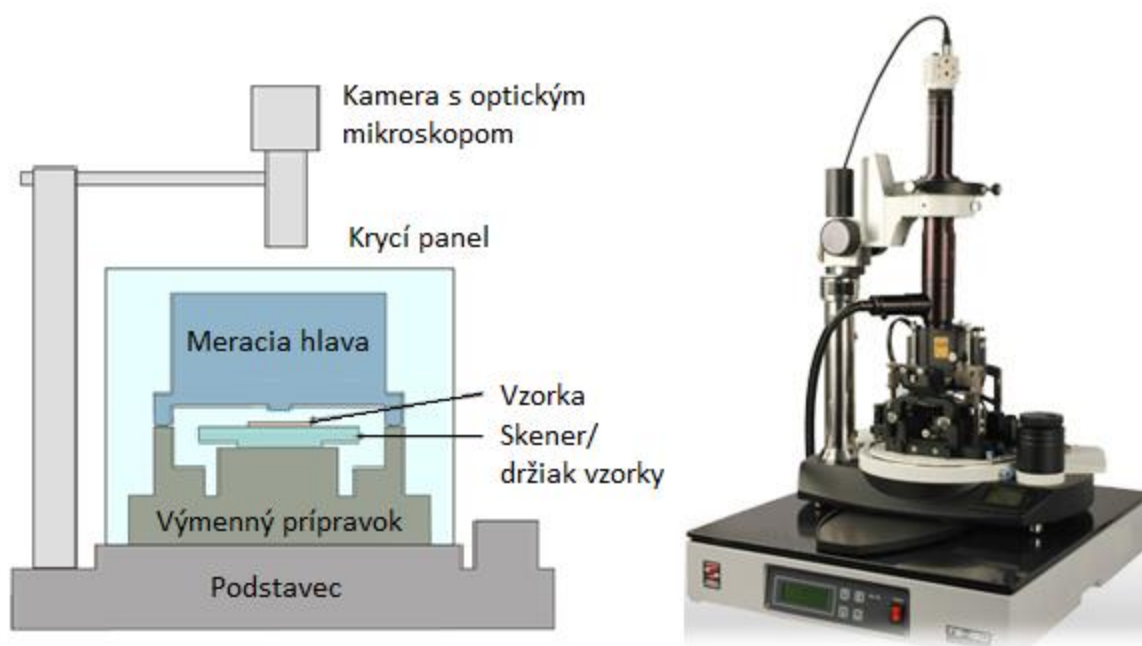
2.5.6 AFM - Mikroskopia atómových síl

Všetky merania AFM boli prevedené s pomocou prístroja NTEGRA Prima/Aura (NT-MDT) na Fakulte chemickej VUT v Brne. Kvôli eliminácii vibrácií je prístroj umiestnený v samostatnom špecializovanom laboratóriu a je osadený na aktívnom antivibračnom stole TS

150 (TableStable Ltd.) s aktívnym tlmením vibrácií v rozsahu od 0,7 kHz do 1 kHz a navyše je vybavený pasívnou izoláciou, ktorá vstrebáva a teda eliminuje vibrácie s frekvenciou nad 1 kHz, čím sa minimalizujú vibrácie z okolia, ktoré by mohli skresliť výsledky merania. Veľkosť vzorky je obmedzená upínacím mechanizmom skenovacej hlavy AFM a teda priemerom do 40 mm a výškou do 15 mm. Maximálny rozsah skenovania môže byť 100 x 100 μm s výškovým profilom maximálne 10 μm , respektíve plocha s veľkosťou 3 x 3 μm s výškovým profilom maximálne 2,6 μm . K prístroju je implementovaná kamera s optickým mikroskopom, ktorý slúži ku kontrole povrchu vzorky, výberu skenovacieho miesta

a nastavenie laserovej stopy na koniec ramienka s hrotom. Rozlíšenie kamery je 1 μm . Schematické zobrazenie mikroskopu, ako aj jeho reálna podoba je zobrazená na obrázku 2.25.

Získané topografické mapy a z nich vypočítané hodnoty RMS drsnosti boli merané v semi-kontaktnom móde pomocou ramienka NSG 03 (NT-MDT) s tuhosťou 0,35 – 6,06 N/m a rezonančnou frekvenciou 47 - 150 kHz. Meranie bolo vykonané hrotom s polomerom zakrivenia menej ako 10 nm (typicky 6 nm). Hrot je umiestnený na voľnom konci ramienka vychádzajúceho z rigidnej základne (čipu) vyrobeného z monokryštálu kremíka N-typu dopovaného antimónom. Skenovanie bolo uskutočňované pomocou vzorkovacieho podstavca s riadeným zdvihom ovládaným piezoskenom. Bodové rozlíšenie výstupných obrázkov bolo nastavené na 256 x 256 pixlov. Ako vyhodnocovací softvér bol využitý program Nova.



Obrázok 2.25: NT-MDT NTEGRA Prima/Aura skenovací sondový mikroskop. Vľavo schematické zobrazenie, vpravo reálna fotografia systému [104].

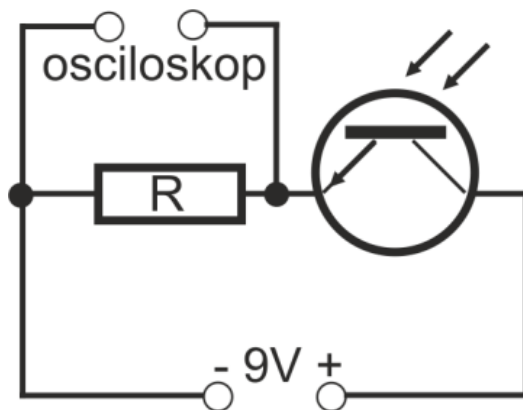
3 VÝSLEDKY A DISKUZIA

3.1 Overenie funkcie generátora

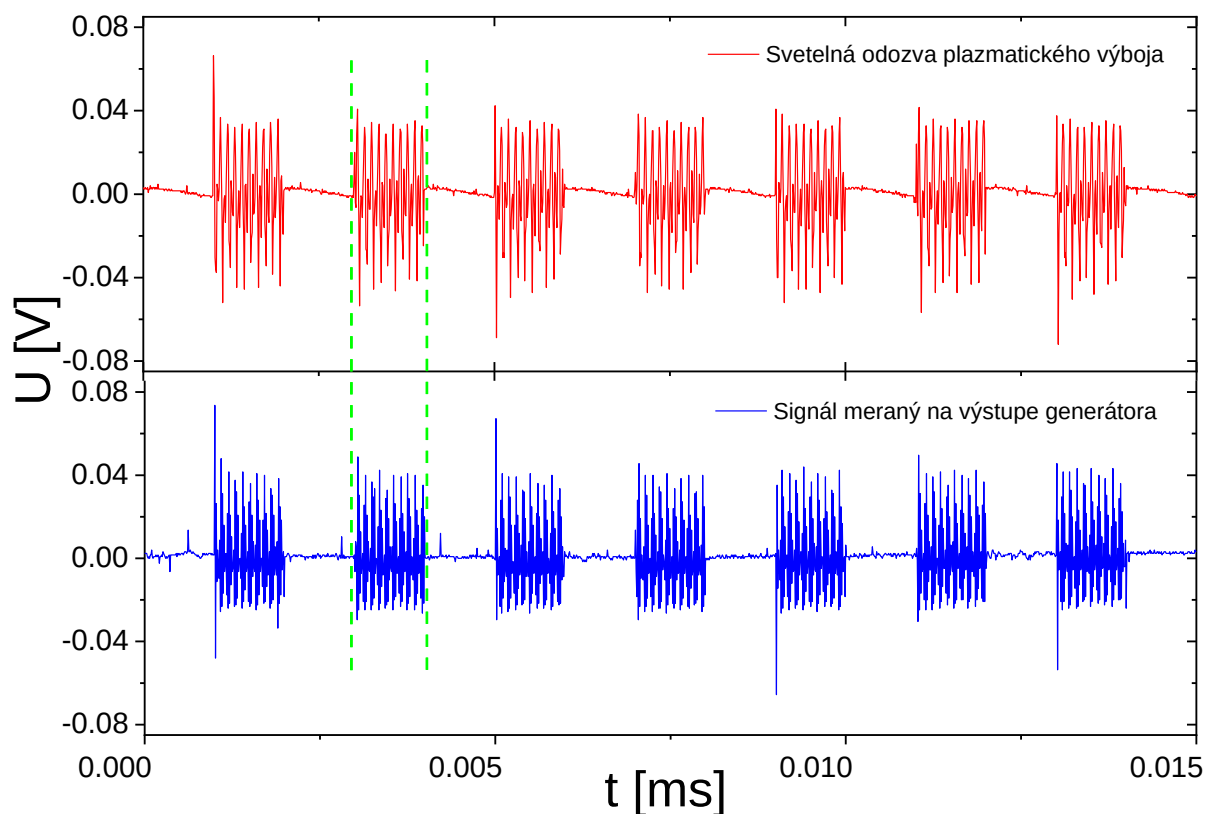
Nasledujúca kapitola sa zaoberá dôkazom správnej funkcie generátora Cesar v závislosti na nastavených parametroch striedy/frekvencie a správnej svetelnej odozvy plazmatického výboja na jednotlivé impulzy evokované generátorom. Jednotlivé signály boli merané pomocou detekčných prípravkov napojených na dva kanály digitálneho osciloskopu. Osciloskop bol napojený pomocou RS232 na obslužný PC so softvérom SP107E, ktorý umožňuje nastavenie meracích postupov osciloskopu, záznam nameraných dát a ich následné spracovanie.

Prvým prípravkom pre meranie bola cievka z izolovaného medeného vodiča s prierezom $0,5 \text{ mm}^2$ a dĺžkou 60 cm ovinutá okolo napájacieho stieneného kábla, inštalovaného medzi vývodom prispôbovacieho člena generátora a prívodom na spodnú elektródu v reakčnej komore. Ovinutím vodiča vznikla na koaxiálnom kábli cievka, ktorej oba konce boli pripojené na CH1 osciloskopu. Nameraný signál výstupu generátora je zobrazený na obrázku 3.2 ako modré spektrum.

Druhým prípravkom bol obvod s fototranzistorom umiestnený v tmavom boxe vyrobenom z medených plátov (obmedzenie rušivých signálov). Medené pláty zároveň slúžia ako spoločný záporný pól funkčného obvodu, ktorého schematické znázornenie sa nachádza na obrázku 3.1. Napájanie obvodu prípravku je realizované pomocou 9V batérie. Ak by bol obvod inštalovaný vo vnútri depozičnej komory, v krátkom čase by došlo k zadeponovaniu fototranzistora a tým k jeho znefunkčneniu a preto bol prípravok nainštalovaný z vonka na sklenené okienko depozičnej komory – k čomu bola navrhutá jeho konštrukcia. Z čelnej strany prípravku sa nachádza diera s priemerom 1cm, v ktorej je vložená gumová priechodka slúžiaca ako tesnenie medzi okienkom reakčnej komory a prípravkom. Toto tesnenie vo vnútri prípravku zároveň slúži ako držiak fototranzistora. Signál z obvodu v prípravku bol meraný na CH2 osciloskopu. Zaznamenaný signál svetelnej odozvy plazmatického výboja je zobrazený na obrázku 3.2 ako červené spektrum.



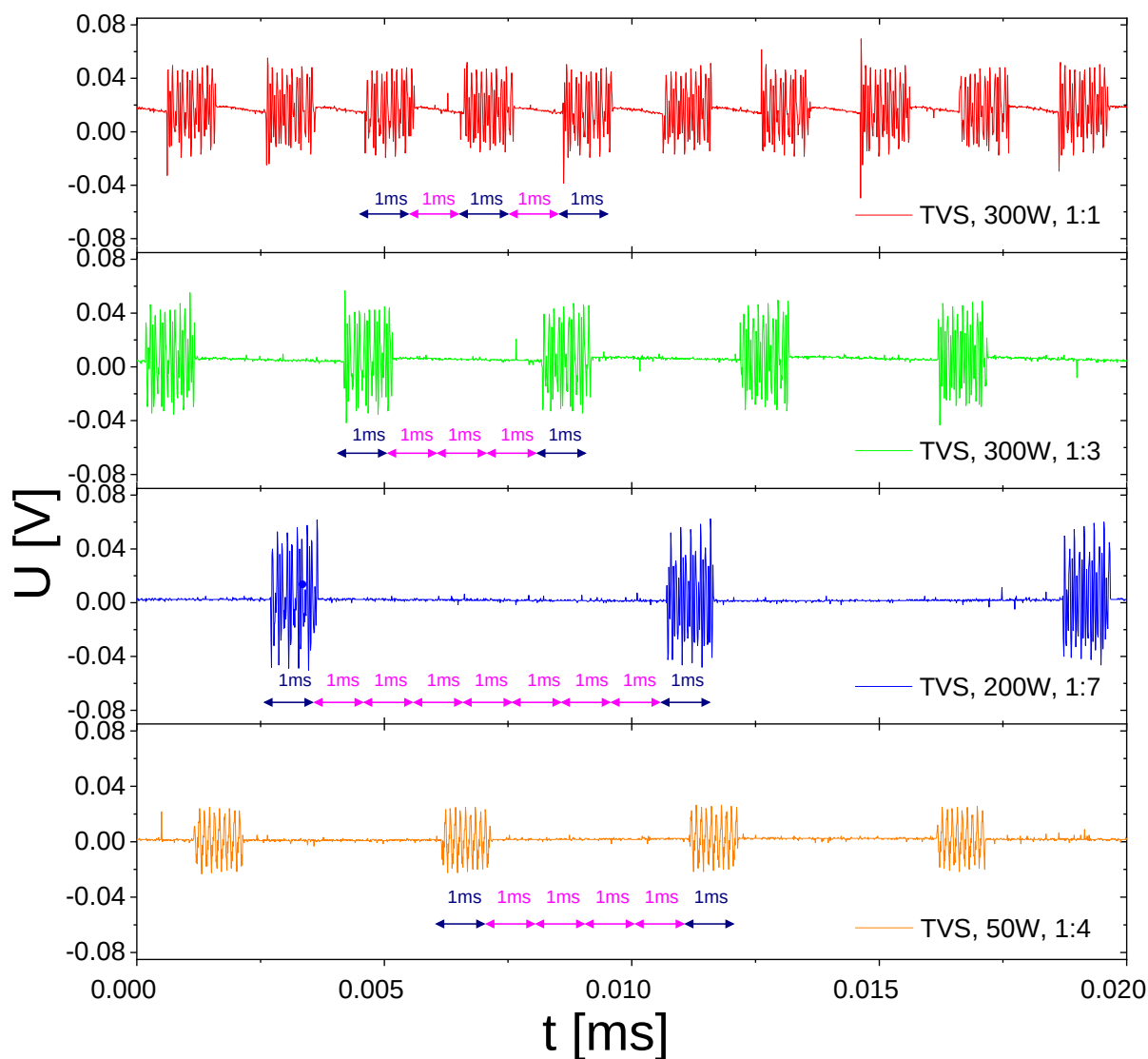
Obrázok 3.1: Vnútorné zapojenie prípravku pre meranie svetelnej odozvy plazmatického výboja.



Obrázok 3.2: Porovnanie svetelnej odozvy plazmatického výboja a signálu meraného na výstupe generátora (TVS, $P = 300 \text{ W}$, 1:1).

Pri porovnaní signálu nameraného na výstupe generátora so signálom svetelnej odozvy plazmatického výboja, čo zobrazuje obrázok 3.2, je zrejma presná svetelná odozva emitovaného žiarenia plazmatického výboja na jednotlivé impulzy generátora. Pri porovnaní výsledku v rádoch mikrosekúnd je možné vyvodiť záver, že reakcia zapálenia výboja plazmy nastáva bez časového oneskorenia ihneď po generácii impulzov generátorom. Pri prvom prevedenom teste bola meraním overená správna a rýchla distribúcia energie v rámci systému medzi generátorom a výbojom plazmy.

Druhým testom bolo overenie správnej funkcie generátora z pohľadu presnosti generácie impulzov, teda pomeru t_{on} ku t_{off} (striedy). Výsledky tohto testu zobrazuje graf na obrázku 3.3, kde sa nachádzajú zaznamenané signály emitovaného svetelného žiarenia výboja plazmy v čase a to pri rôznych nastaveniach impulzov t_{on} ku t_{off} . Meranie pomocou fototranzistora umiestneného za skleneným okienkom reakčnej komory je ovplyvnené znečistením okienka depozitom, preto má tento spôsob merania nízku rozlišovaciu schopnosť. Z tohto dôvodu je vyhodnotenie všetkých meraní kvantitatívne a slúži pre zistenie presnosti generácie impulzov generátora. Pre kvalitatívnu analýzu nameraných dát intenzity emitovaného svetelného žiarenia výboja plazmy v závislosti na nastavenom výkone generátora by bolo potrebné použiť prípravok s fototranzistorom s vyššou rozlišovacou schopnosťou, k čomu je možné dôjsť zaradením operačného zosilňovača do obvodu. Toto však nie je predmetom tohto testu.



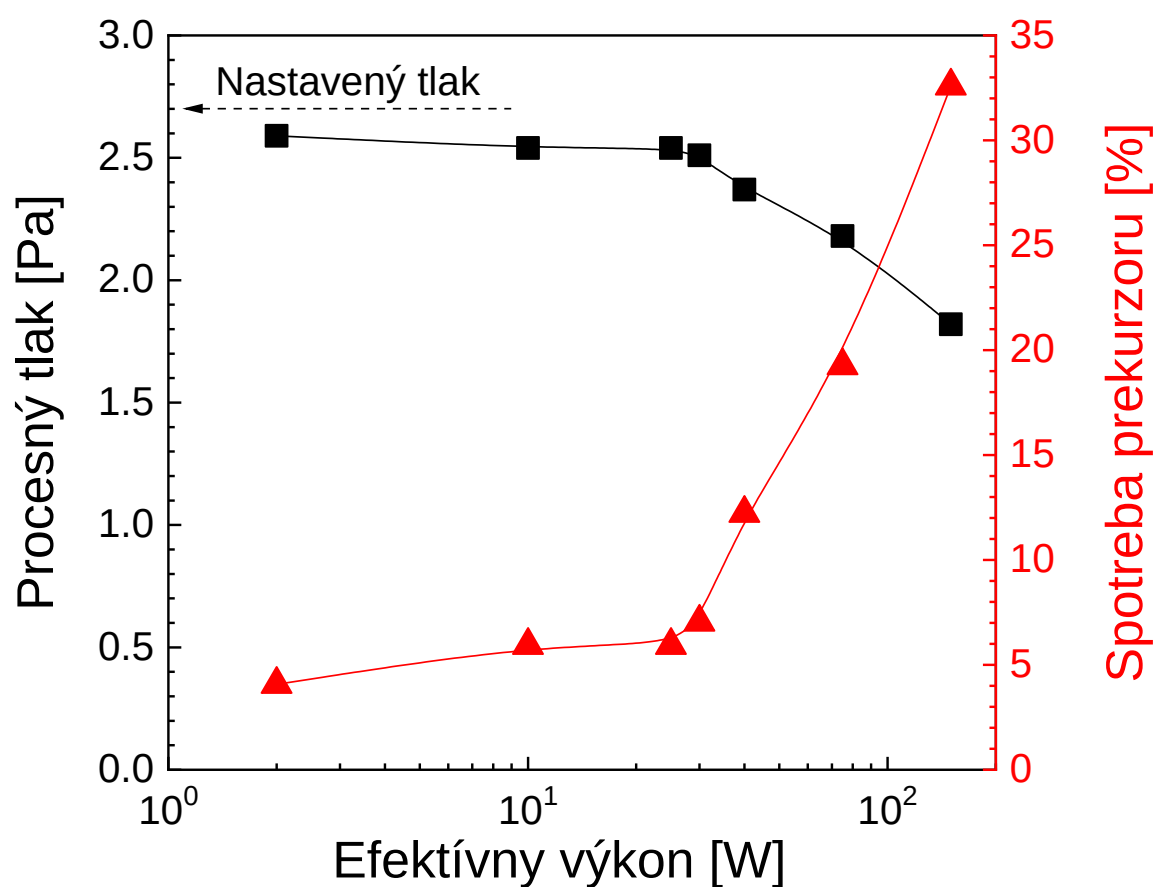
Obrázok 3.3: Overenie presnosti generácie impulzov generátora meraním optického žiarenia výboja plazmy pri rôznych podmienkach.

Jednotlivé grafy zobrazené na obrázku 3.3 sa navzájom rozlišujú nastavenými hodnotami generátora z pohľadu celkového výkonu (300 W, 200 W a 50 W) a pomeru impulzov, respektíve pomeru t_{on} ku t_{off} (1:1, 1:3, 1:7 a 1:4). Pomer t_{on} ku t_{off} značí pomer časov, kedy je generátor v stave „on“ ku času kedy je v stave „off“. Všetky vyššie opísané testy boli prevedené vo výboji plazmy za podmienok zapustenia reakčnej komory prekursorom TVS s prietokom 3,8 sccm a tlakom pri zapustení prekursoru 2,7 Pa.

Za všetkých štyroch testovaných podmienok nastavenia generátora (výkon, pomer t_{on} ku t_{off}) je časový úsek zaznamenaného signálu optického žiarenia výboja plazmy v presnom pomere s časovým úsekom kedy nie je signál optického žiarenia zaznamenaný. Meraním bolo dokázané, že generátor z pohľadu generácie jednotlivých impulzov v čase pracuje správne a teda výboj plazmy je generovaný v požadovanom impulznom režime.

3.2 Plazmová nanotechnológia

Nízkotlakový PECVD proces využíva netermický plazmový výboj pozostávajúci z elektrónov, iónov a neutrálnych atómov alebo molekúl. Netermický plazmový výboj znamená, že kinetická energia elektrónov sa líši od energie iónov a neutrálnych častíc. Kinetická energia častíc môže byť charakterizovaná ich teplotou. Teplota voľných elektrónov je v rozmedzí $10^3 - 10^5$ K, ale teplota iónov a neutrálnych častíc je blízka izbovej teplote (300 K). Vysokoenergetické elektróny sú používané pre nárazovú ionizáciu elektrónmi a disociáciu molekúl prekursorov. Fragmentácia molekuly vedie k tvorbe vysoko reaktívnych radikálov, ktoré rekombinujú na povrchu rastúcej tenkej vrstvy. Nízka teplota iónov a neutrálnych častíc je vhodná aj pre depozíciu tenkých vrstiev na tepelne nestabilné polyméry vo forme substrátu. Depozícia pomocou nízkotlakového PECVD je vhodná pre syntézu dobre definovaných vrstiev [105, 106] a nanoštruktúr [107, 108]. Chemické a fyzikálne vlastnosti týchto depozitov sa však nemôžu meniť v širšom rozmedzí, nakoľko nízkotlakový PECVD je obvykle prevádzkovaný v režime, označovanom ako prekursor–dostatočné PECVD (precursor-sufficient PECVD) a je charakterizovaný nízkou úrovňou disociácie molekúl prekursoru. PECVD za atmosférického tlaku sa používa pre depozíciu tenkých vrstiev materiálov práškovitého charakteru, ktorý obsahuje nepravidelné mikroštruktúry [109], a je nevhodný pre prípravu vrstiev s riadenými vlastnosťami.

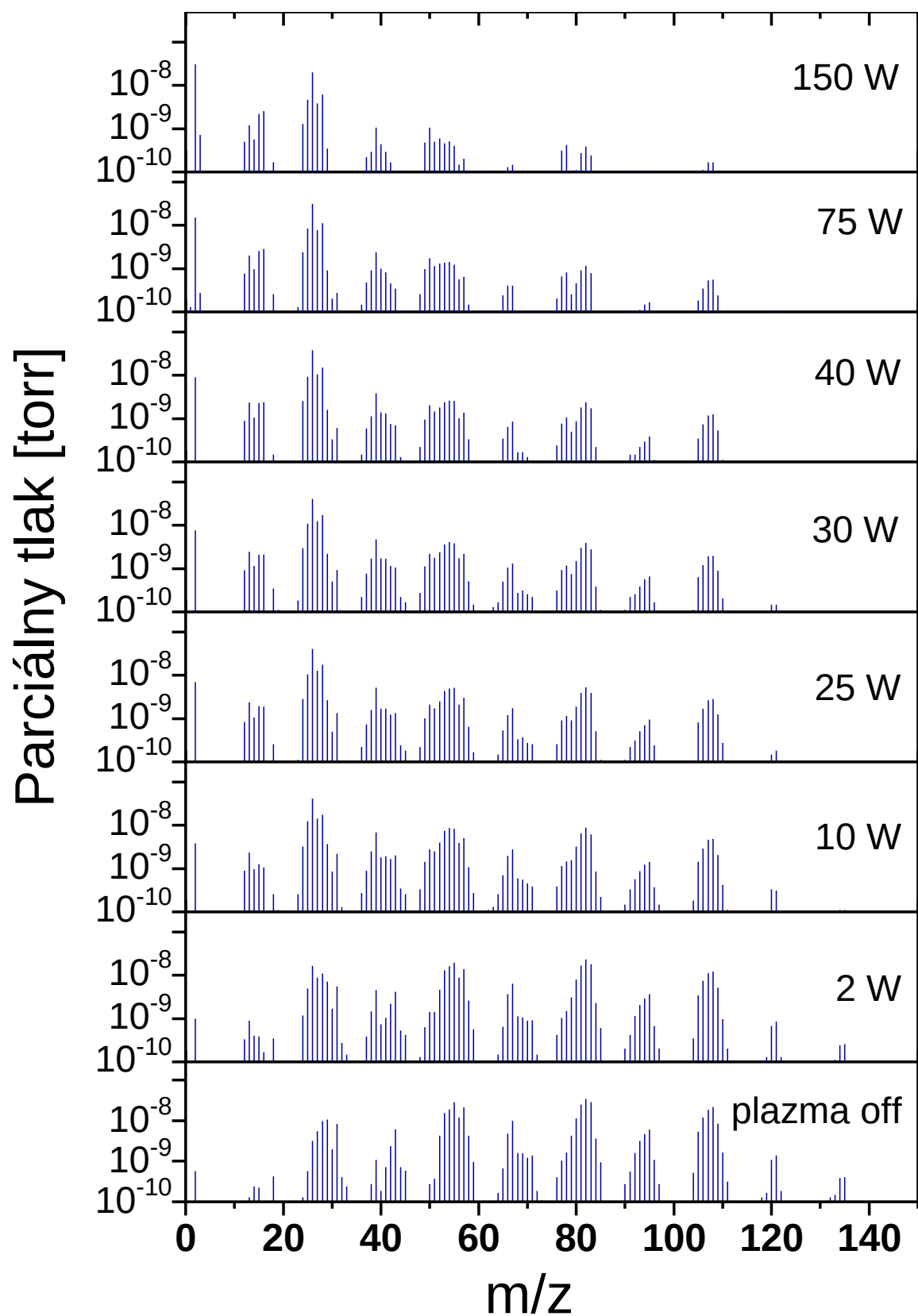


Obrázok 3.4: Procesný tlak a odpovedajúca spotreba prekursora TVS v závislosti na efektívnom výkone.

Napriek tomu technológia označovaná ako prekursor-deficitné PECVD (precursor-deficient PECVD) prevádzkovaná pri nízkom tlaku poskytuje úplne nové možnosti. Organokremičité tenké vrstvy môžu byť nanášané zo zmesi uhl'ovodíkov (napr. metán, acetylén) so silanom alebo z prchavých prekursorov organosilanu, ako je tetravinylsilan (TVS). Vinyl v organokremičitých vrstvách je užitočná skupina vhodná pre chemické väzby v zložitejších nanoštruktúrach a vinyl taktiež ovplyvňuje fyzikálne vlastnosti tenkých vrstiev [110, 111]. Pary TVS s prietokom 3,8 sccm boli použité v depozičnej aparátúre za využitia impulzného režimu výboja plazmy. Efektívny výkon v rozmedzí 2 až 150 W vyjadruje relatívnu energiu dodávanú do výboja plazmy. Pred zavedením par TVS bol základný tlak v depozičnej komore 2×10^{-5} Pa, a to za účelom zabránenia kontaminácie a oxidačným procesom počas vytvárania tenkej vrstvy na leštené kremíkové substráty. Po zavedení pary TVS do depozičnej komory bol tlak bez výboja plazmy, P_{off} nastavený na 2,7 Pa. Po zapálení výboja bol efektívny výkon pomaly zvýšený z 2 na 150 W, aby bolo možné využiť stabilný stav výboja plazmy pri ktorom bol zmeraný procesný tlak P_{on} . Procesný tlak ako funkcia efektívneho výkonu je zobrazený v grafe na obrázku 3.4. Procesný tlak bol nižší ako tlak nastavený pred zapálením výboja plazmy a teda 2,7 Pa a významne sa znižoval so zvyšovaním dodaného výkonu, čo je typická vlastnosť prekursor-deficitného PECVD. Relatívna zmena procesného tlaku z prednastaveného tlaku, vyjadrená v percentách určuje minimálnu spotrebu prekursora podľa vzťahu 3.1 a naznačuje pomer reaktívnych častíc k pasívnym časticiam v plazmovom procese, ktorý je hlavným faktorom pri kontrole vlastností deponovaných tenkých vrstiev. Tento pomer je blízky nule ($P_{on} \sim P_{off}$) pre prekursor-dostatočné PECVD. Spotreba prekursora sa s nárastom výkonu zvýšila z 4 % na 33 %, ako je zrejmé z obrázku 3.4.

$$PC_{min} = [(P_{off} - P_{on})/P_{off}] \cdot 100 \quad [\%] \quad (3.1)$$

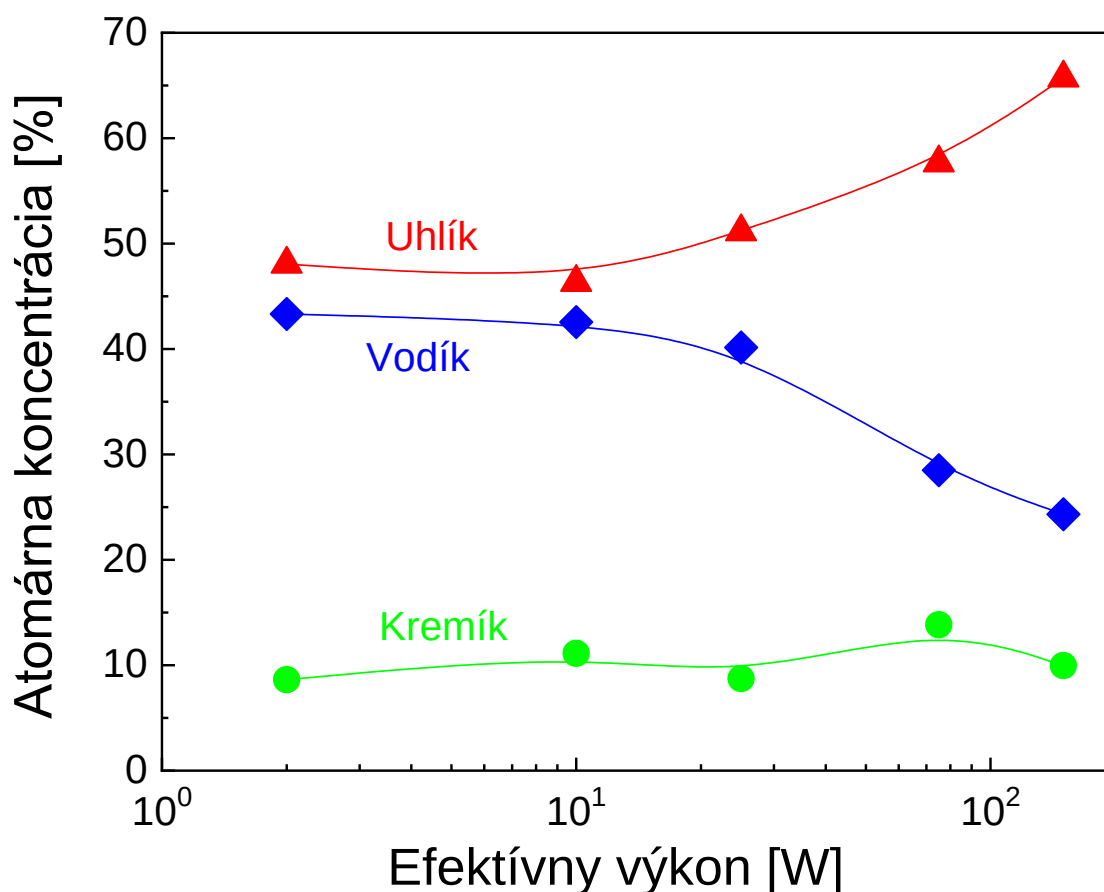
Hmotnostná spektrometria umožnila sledovať fragmentáciu molekúl TVS za rôznych podmienok výboja plazmy. Rozdelenie parciálnych tlakov odpovedajúce koncentracii fragmentov s daným hmotnostným číslom (obrázok 3.5) ukázalo, že molekuly TVS boli s narastajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy fragmentované na stále menšie častice/fragmenty. Koncentrácia ťažších fragmentov sa významne znížila pri vyššom efektívnom výkone. Jedna, dve, tri a štyri vinylové skupiny boli postupne oddelené od molekuly TVS a dokonca aj tieto vinylové skupiny boli disociované na ľahšie reaktívne fragmenty (monoradikály, biradikály a radikály alebo atómy vyššieho stupňa, napr. uhlík), spolu s elimináciou atómov vodíka. Zmenou jedného depozičného parametra – efektívneho výkonu, je teda možné riadiť elementárne zloženie a chemickú štruktúru vytvorených tenkých vrstiev.



Obrázok 3.5: Hmotnostné spektrá prostredia plazmy pri rôznom efektívnom výkone (TVS 3,8 sccm).

3.3 Chemické vlastnosti

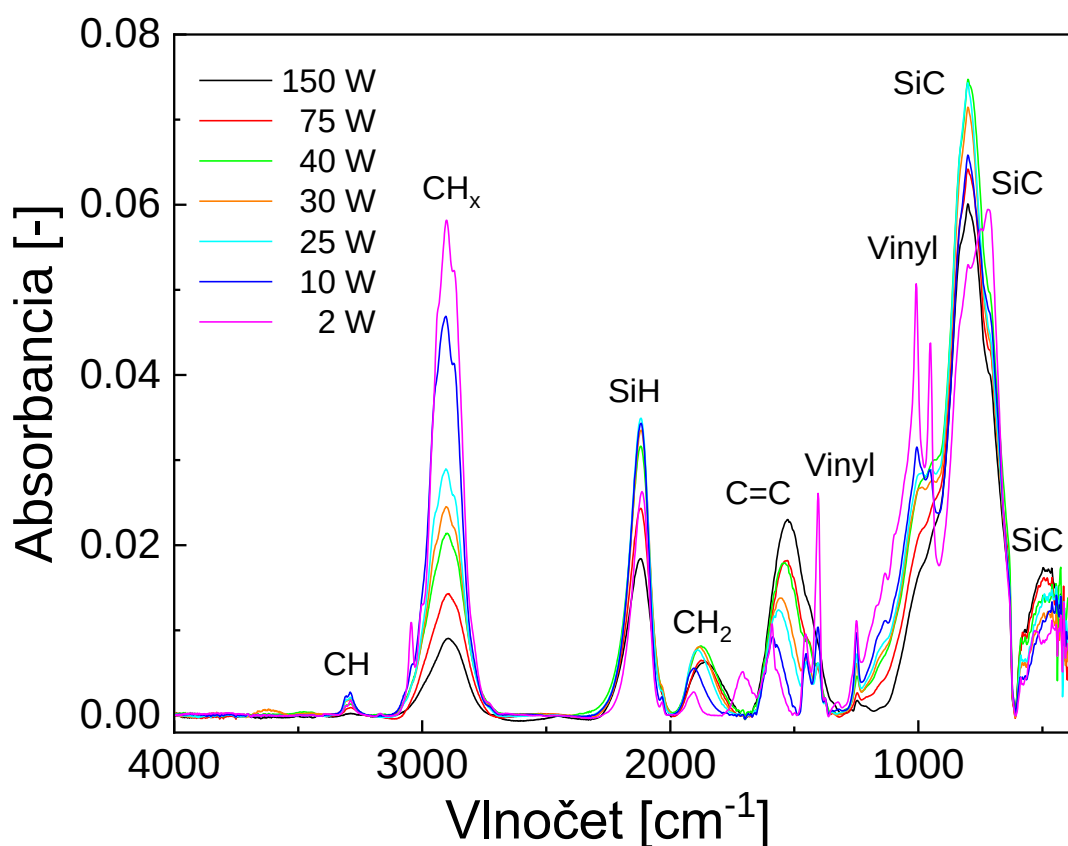
Pre charakterizáciu objemového elementárneho zloženia vytvorených tenkých vrstiev bola využitá analýza RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Predchádzajúce chemické analýzy preukázali, že vrstvy sú homogénne amorfne materiály s elementárnym zložením nezávislým na hrúbke vrstvy v rozmedzí 10 nm až 10 μm [112]. Koncentrácia atómov kremíka, uhlíka a vodíka v organokremičitých vrstvách ako funkcie efektívneho výkonu je znázornená v grafe na obrázku 3.6. Koncentrácia kremíka s narastajúcim efektívnym výkonom kolísala nepatrne okolo 10 %, zatiaľ čo koncentrácia uhlíka vzrástla zo 48 % na 66 % na úkor koncentrácie vodíka, ktorá sa znížila zo 43 % na 24 %. V dôsledku zmeny distribúcie plazmových fragmentov (obrázok 3.5) boli pri vyšších dodaných výkonoch ľahšie uhlíkové fragmenty účinne začlenené do vrstvy a naopak molekuly vodíka, ako vedľajšie produkty boli z priestoru reaktoru odčerpané čerpacím systémom.



Obrázok 3.6: Elementárne zloženie organokremičitých tenkých vrstiev pripravených z prekursora TVS pri rôznom efektívnom výkone.

Infračervená (IČ) spektroskopia doplnila ďalšie informácie o chemickej štruktúre organokremičitých vrstiev. IČ spektra odpovedajúce tenkým vrstvám pripraveným pri rôznom efektívnom výkone (2 - 150 W) sú znázornené na obrázku 3.7, kde sú absorpčné píky priradené [113, 69] vibračným stavom chemických látok. Intenzita IČ absorpčných píkov súvisí s koncentráciou indikovaných skupín. Klesajúca koncentrácia skupín CH_x (kde $x = 1$

až 3) (vlnočť 2700 - 3100 cm^{-1}) s narastajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy značí klesajúcu koncentráciu atómov vodíka v pripravených tenkých vrstvách (obrázok 3.6). IČ spektrá zároveň poskytujú dôkaz o zvýšenom uhlíkovom zasieťovaní materiálu spolu so zvýšeným podielom hybridizácie sp^2 ($\text{C}=\text{C}$, 1350 - 1650 cm^{-1}) [114]. Po odstránení vodíka z molekúl CH_x uvoľnené väzby atómov uhlíka umožnili formovanie hustšej uhlíkovej siete. Koncentrácia skupín Si-C (610 - 900 cm^{-1}) začlenených do uhlíkovej siete sa zdá byť približne rovnaká a teda nezávislá na dodanej energii do výboja plazmy. Zatiaľ čo koncentrácia vinylu (952, 1006 a 1404 cm^{-1}) sa pri vyššom výkone významne znížila, čo odpovedá zmeranému hmotnostnému spektru (obrázok 3.5). Tieto premenné chemické vlastnosti organokremičitých tenkých vrstiev majú vplyv na ich fyzikálne vlastnosti.

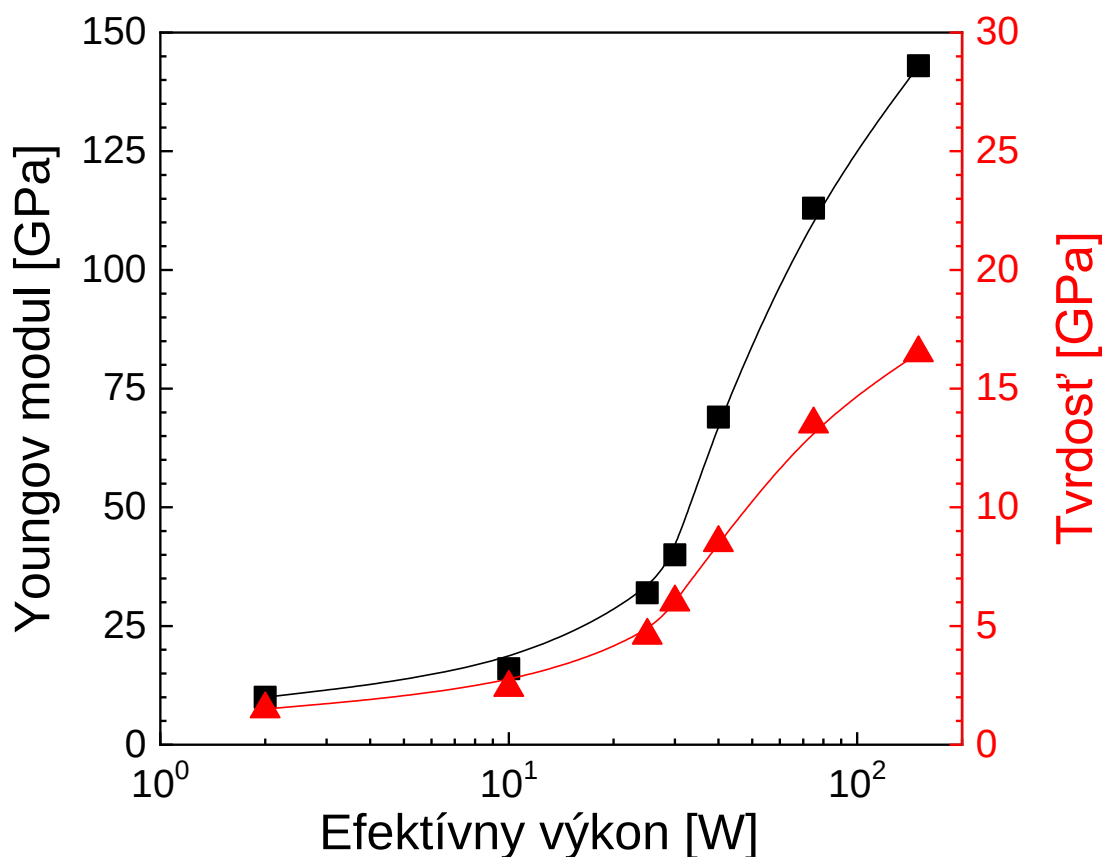


Obrázok 3.7: Infračervené spektrum organokremičitých tenkých vrstiev pripravených z prekursora TVS pri rôznom efektívnom výkone.

3.4 Fyzikálne vlastnosti

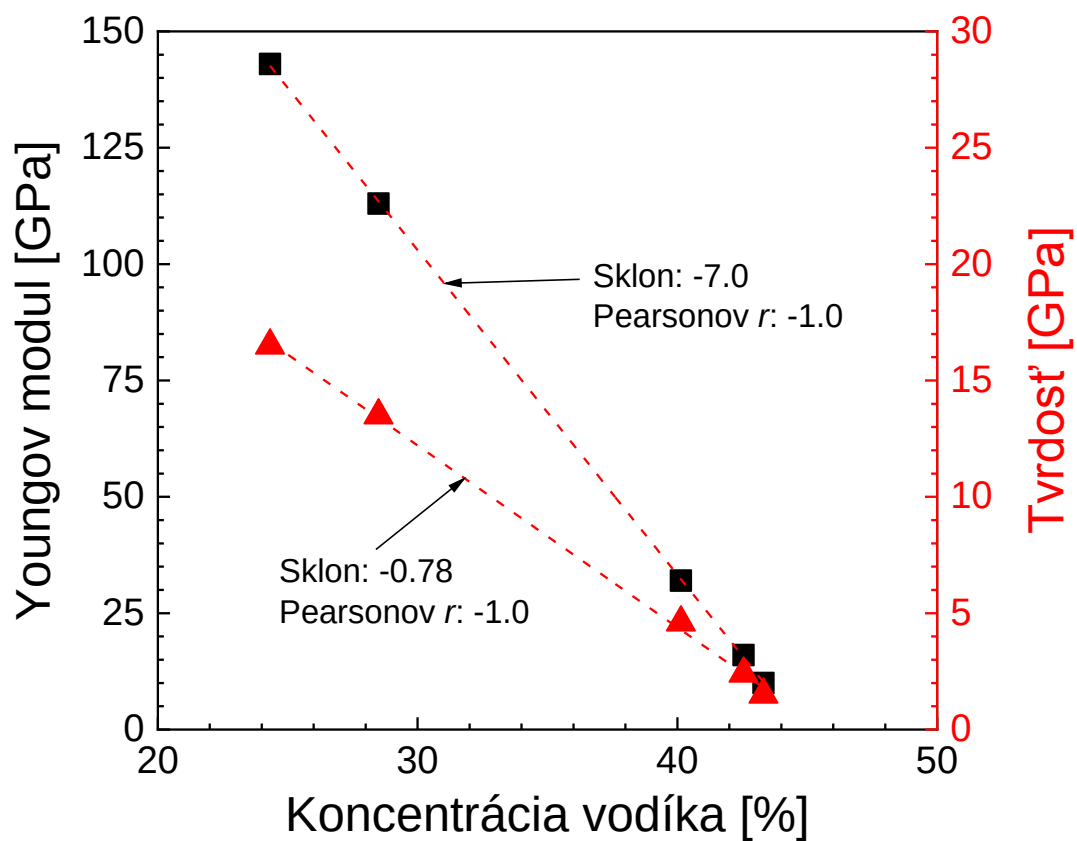
Mechanické vlastnosti organokremičitých vrstiev sú veľmi dôležité pre ich použitie ako bariérovej či ochrannej vrstvy, alebo pre zabudovanie do MEMS, NEMS a iných hybridných štruktúr (kompozitov). Cyklická nanoindentácia je štandardná technika pre stanovenie vybraných mechanických vlastností tenkých vrstiev a to Youngov modul pružnosti E a tvrdosť H . Je známe, že povrchová morfológia tenkých vrstiev môže významne ovplyvniť meranie nanoindentácie a viesť k chybným výsledkom [115]. Preto bolo potrebné poznať morfológiu pripravených vrstiev, k čomu bola použitá mikroskopia atómových síl (AFM –

Atomic Force Microscopy), ktorá umožnila charakterizáciu priemernej drsnosti (RMS – Root Mean Square).

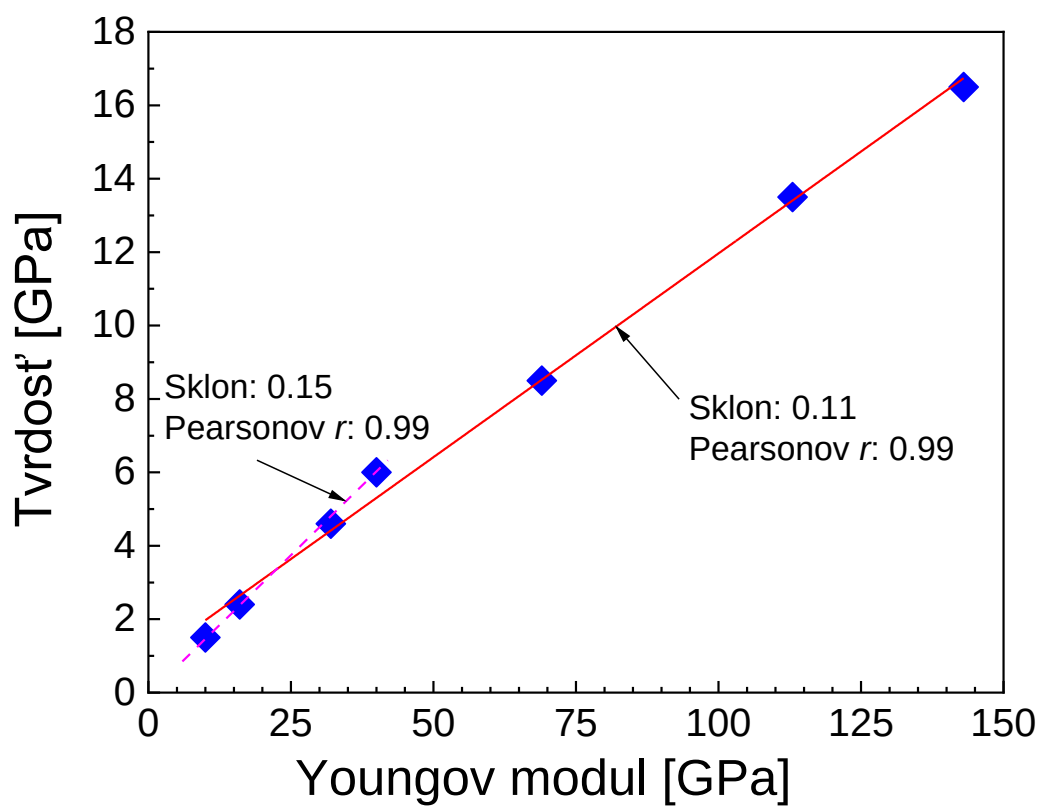


Obrázok 3.8: Youngov modul a tvrdosť organokremičitých tenkých vrstiev ako funkcia efektívneho výkonu.

Pripravené tenké vrstvy boli bez zŕn a dostatočne hladké k tomu aby neovplyvnili meranie nanoindentácie. RMS drsnosť v závislosti na zvyšujúcom sa efektívnom výkone klesla z 0,6 nm na 0,2 nm pri skenovaní plochy $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Youngov modul (štvorce) a tvrdosť (trojuholníky) s narastajúcim efektívnym výkonom narastali od 10 GPa do 143 GPa, respektíve od 1,5 GPa do 16,5 GPa (obrázok 3.8). Mechanické vlastnosti Youngovho modulu a tvrdosti boli vynesené v spoločnom grafe v závislosti na koncentrácii vodíka v rámci vytvorených tenkých vrstiev (obrázok 3.9), čím sa medzi nimi preukázala veľmi silná inverzná korelácia (Pearsonov $r = -1,0$) [116]. Túto inverznú koreláciu možno vysvetliť hustšou uhlík–kremíkovou sieťou, v ktorej dominantná hybridizácia sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) ovplyvňuje mechanické vlastnosti materiálu. Zvýšením efektívneho výkonu vo výboji plazmy a tým znížením počtu atómov vodíka vo fragmentoch sa vytvorí vyššia koncentrácia vysoko reaktívnych radikálov, čo má za následok vyššie zasieťovanie vytvorenej tenkej vrstvy. Koncentrácia vodíka teda riadi mechanické vlastnosti vytvorených tenkých vrstiev a môže byť použitá na charakterizáciu úrovne zasieťovania tenkej vrstvy. Zvyšujúca sa hustota vrstvy ($1,5 - 1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) s narastajúcim dodaným výkonom závisí od zasieťovania vrstvy, čo bolo potvrdené meraním röntgenovej odrazivosti.



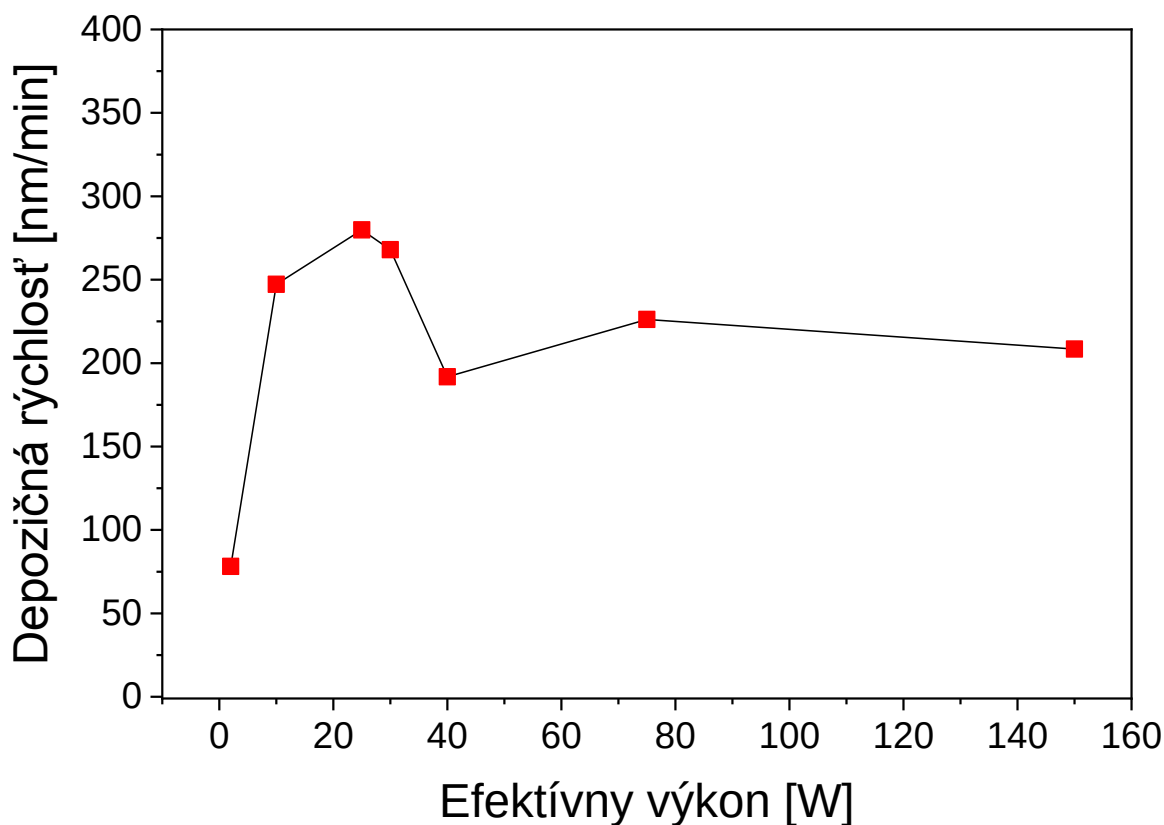
Obrázok 3.9: Youngov modul a tvrdosť organokremičitých tenkých vrstiev v korelácii koncentráciou vodíka.



Obrázok 3.10: Korelácia Youngovho modulu a tvrdosti.

Tvrdosť vytvorených vrstiev bola úmerná k Youngovmu modulu (Pearsonov $r = 0,99$) pri rôznom obsahu vodíka, čo zobrazuje graf na obrázku 3.10. Pomer H/E značne závisí na mikroštruktúre kryštalických materiálov, avšak očakáva sa, že tento pomer bude v prípade amorfných materiálov odpovedať kompresnému elastickému namáhaniu, $\epsilon_y = H/2E$ v okolí nanoindentoru počas merania nanoindentácie [117].

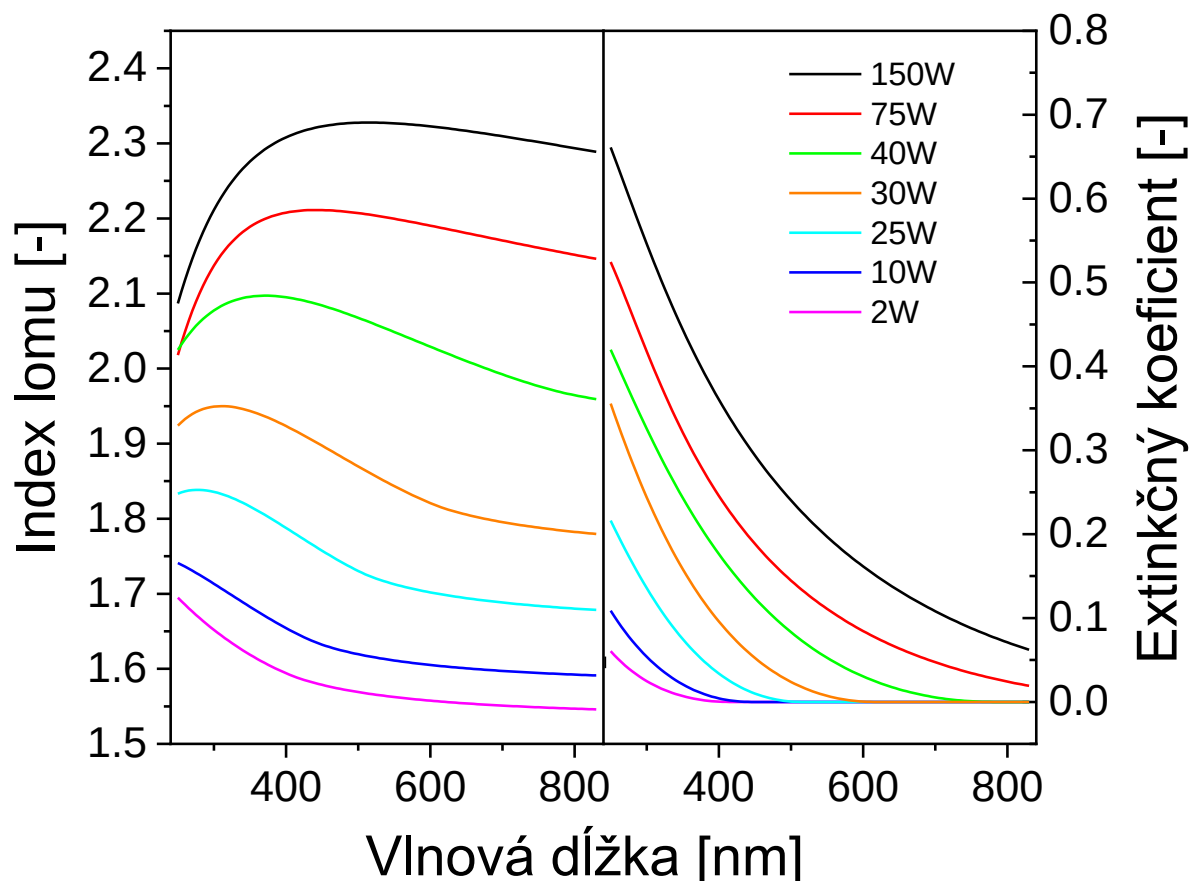
Sklon krivky H/E pre vrstvy vytvorené pri efektívnom výkone v rozmedzí 2 - 150 W bol 0,11 (plná čiara), ale vrstvy vytvorené pri nižšom výkone (2 - 30 W) možno charakterizovať mierne väčším sklonom 0,15 (prerušovaná čiara). Pomer H/E určený pre vrstvy podobné organokremičitým polymérom bol ešte vyšší a teda 0,22 pri koncentrácii vodíka 50 – 55 %, čo značí nízke zasieťovanie materiálu [110]. Z tohto je možné usúdiť, že kompresné elastické napätie organokremičitých vrstiev sa znižuje (0,11 - 0,06) so zvyšujúcim sa zasieťovaním materiálu odpovedajúcim vyšším mechanickým vlastnostiam tenkých vrstiev.



Obrázok 3.11: Depozičná rýchlosť v závislosti na efektívnom výkone.

Variabilita optických vlastností organokremičitých vrstiev je dôležitá nielen pre optické, ale aj pre elektronické a optoelektronické zariadenia, pretože komplexná dielektrická funkcia súvisí s indexom lomu a extinkčným koeficientom [111]. In situ spektroskopická elipsometria bola použitá k charakterizácii optických vlastností organokremičitých tenkých vrstiev a určení hrúbky vrstvy priamo v depozičnej komore. Hrúbka vrstvy bola použitá pre výpočet depozičnej rýchlosti ako pomer medzi hrúbkou vrstvy a časom depoziície. Depozičná rýchlosť (obrázok 3.11) sa pohybovala od 75 do 270 nm/min v závislosti na efektívnom výkone

dodaného do výboja plazmy. Depozičná rýchlosť je dostatočne vysoká nato, aby bola vhodná pre procesy v priemyselnom meradle. Disperzná závislosť dielektrickej funkcie bola analyzovaná Tauc-Lorentzovou parametrizáciou [118]. Disperzné krivky pre index lomu a extinkčný koeficient odpovedajúce organokremičitým vrstvám vytvorených z par prekursoru TVS pri efektívnom výkone 2 - 150 W sú zobrazené v grafe na obrázku 3.12. S narastajúcim efektívnym výbojom bol index lomu významne zvýšený na vlnovej dĺžke v rozsahu 250 - 830 nm (obrázok 3.12).



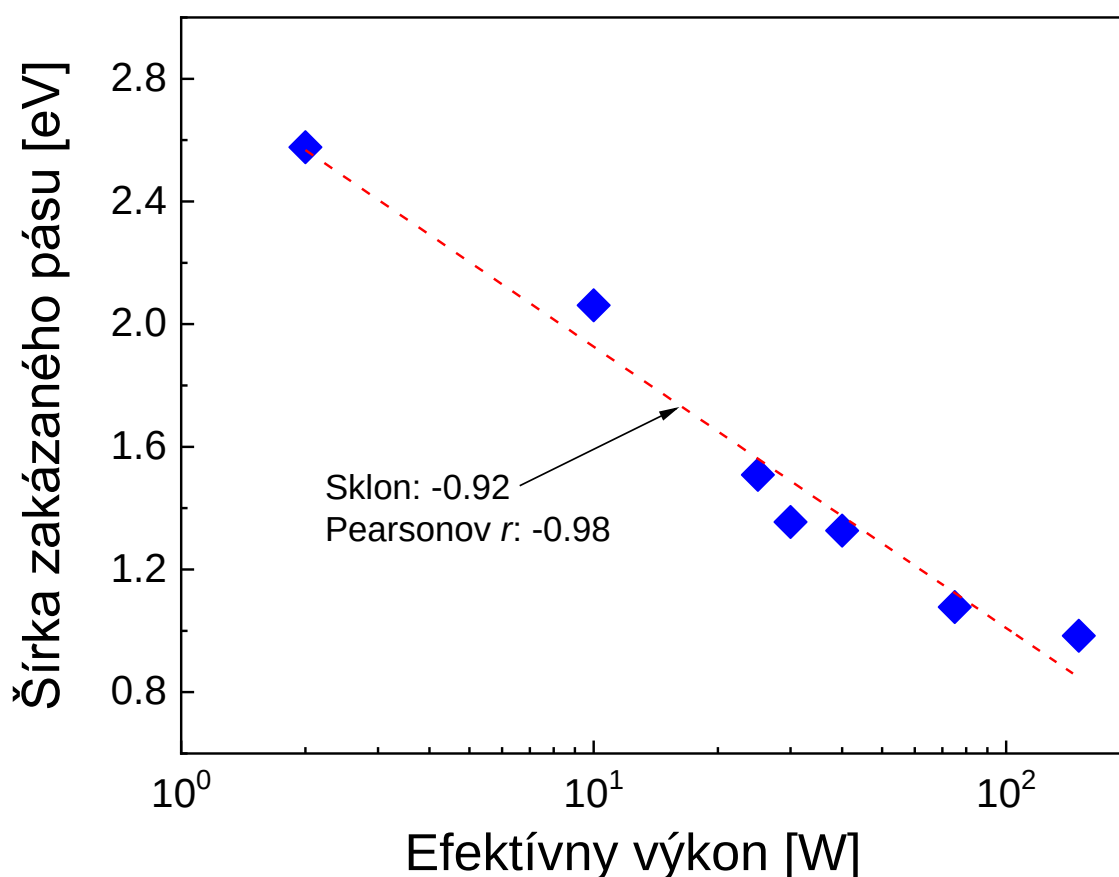
Obrázok 3.12: Disperzné krivky organokremičitých tenkých vrstiev pripravených pri rôznom efektívnom výkone. Vľavo index lomu, vpravo extinkčný koeficient.

Predpokladáme, že zvýšený index zodpovedá zvýšeniu optickej hustoty v dôsledku zasieťovania materiálu, ako je popísané v Clausius-Mossottiho rovnici [119]. Stúpajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy sa maximá disperznej krivky pre index lomu posunuli smerom k vyššej vlnovej dĺžke, čo je spôsobené narastajúcou koncentráciou uhlíka v organokremičitých vrstvách. Disperzné krivky pre extinkčný koeficient so stúpajúcim výkonom taktiež narastajú (obrázok 3.12). Absorpčný koeficient $\forall$ je vzťahnutý k extinkčnému koeficientu k podľa vzťahu:

$$\forall = \frac{4 \cdot B \cdot k}{8} \quad (3.2)$$

kde λ je vlnová dĺžka. Výsledkom skúmania absorpčného koeficientu je že organokremičitá tenká vrstva pripravená pri 2 W je úplne transparentná ($k = 0$) pre viditeľné svetlo a absorbanca narastá v ultrafialovej (UV) oblasti. So stúpajúcim efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy bola absorpčná hrana posunutá na dlhšiu vlnovú dĺžku a absorbanca sa intenzívne zvyšovala od UV cez viditeľnú oblasť až k blízkej infračervenej (IČ) oblasti.

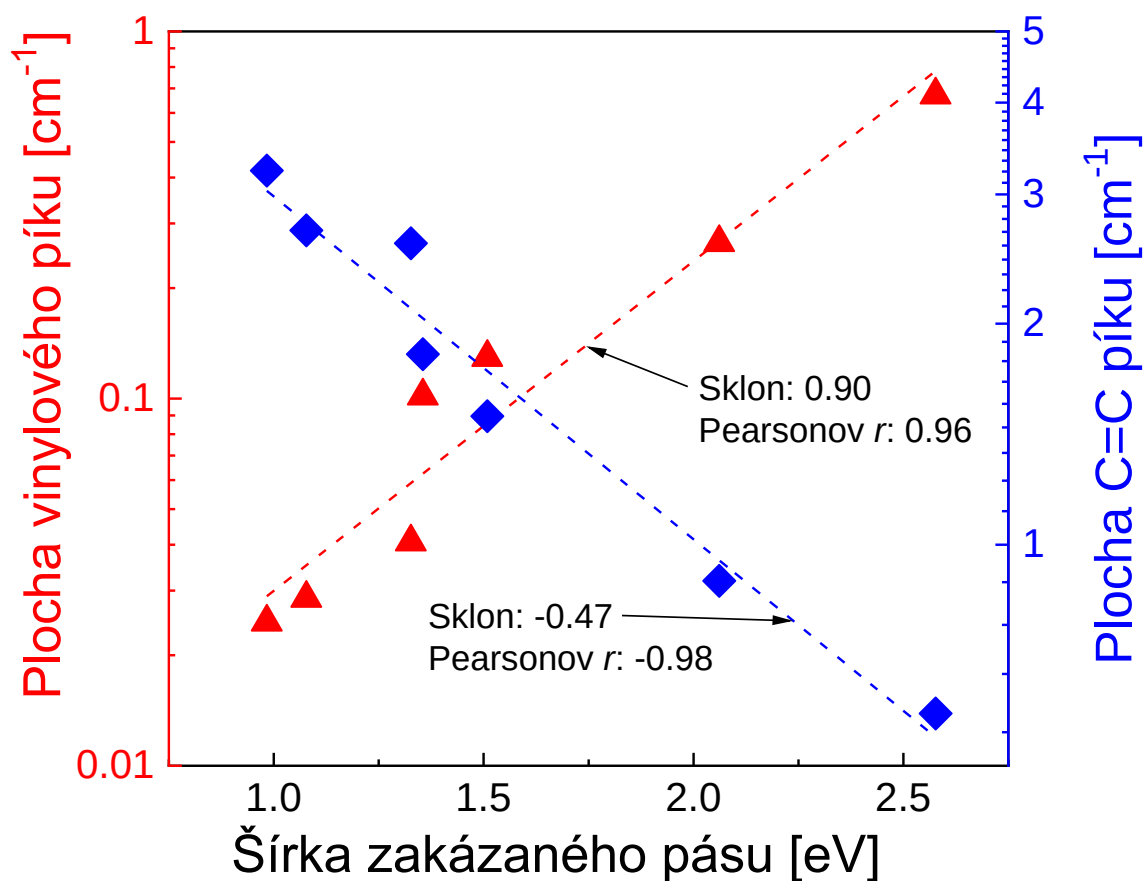
Posun absorpčnej hrany s narastajúcim výkonom korešponduje so zmenšením šírky zakázaného pásu (band gap) z 2,6 na 1,0 eV, čo je zobrazené v grafe na obrázku 3.13. Posun energie zakázaného pásu je nepriamo úmerná (Pearsonov $r = -0,98$) efektívnemu výkonu. Predchádzajúce výsledky meraní organokremičitých vrstiev podobných polymérom ukázali, že šírka zakázaného pásu môže dosiahnuť až 2,9 eV pri extrémne nízkych výkonoch (0,1 - 0,5 W) [111].



Obrázok 3.13: Šírka zakázaného pásu organokremičitých tenkých vrstiev v závislosti na efektívnom výkone.

Zistené taktiež bolo, že znížené hodnoty šírky zakázaného pásu môžu súvisieť s poklesom koncentrácie vinylu v organokremičitých tenkých vrstvách [111]. Z toho dôvodu bol absorpčný pík pri 1404 cm^{-1} (obrázok 3.7) priradený nožnicovému vibračnému stavu CH_2 vo vinylovej skupine [120], ktorý bol vybraný pre charakterizáciu koncentrácie vinylu

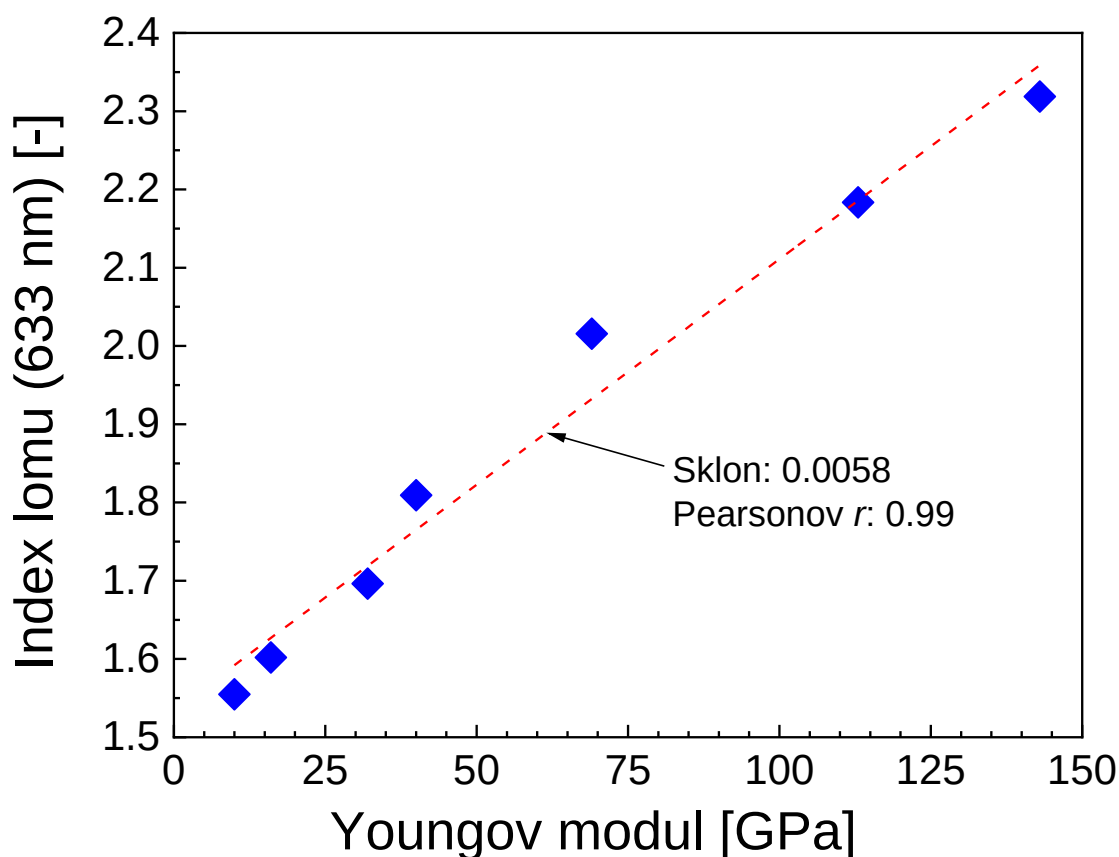
pomocou plochy píku. Plocha vinylového píku (trojúholníky) bola vynesená v závislosti na šírke zakázaného pásu v semilogaritmickej grafe (obrázok 3.14). Šírka zakázaného pásu silno koreluje (Pearsonov $r = 0,96$) s koncentráciou vinylových skupín. Je pravdepodobné, že nárast šírky zakázaného pásu je spôsobený zvyšujúcou sa koncentráciou vinylových skupín podporujúcich tvorbu nanovoidov v materiáli [114]. Ďalším faktorom ovplyvňujúcim šírku zakázaného pásu by mohol byť obsah hybridizácie sp^2 ($C=C$) v uhlíkovej sieti materiálu tenkej vrstvy. Modelové a experimentálne údaje ukázali, že so zvyšujúcou sa frakciou sp^2 v hydrogenizovanom amorfnom uhlíku sa zmenšovala šírka zakázaného pásu [121]. Pre charakterizáciu obsahu sp^2 v organokremičitých tenkých vrstvách bol použitý absorpčný pás ($1526 - 1589\text{ cm}^{-1}$) (obrázok 3.7), ktorý korešponduje s $C=C$ vibračným stavom (stretching). Tento absorpčný pás bol využitý pre kalkuláciu plochy píku $C=C$ (kosoštvorce) zobrazený na obrázku 6.14. Znovu pozorujeme silnú koreláciu (Pearsonov $r = -0,98$) medzi plochou píku $C=C$ a šírkou zakázaného pásu, čo znamená že koncentrácia nanovoidov, obsahu sp^2 alebo oboch môže ovplyvniť šírku zakázaného pásu.



Obrázok 3.14: Šírka zakázaného pásu organokremičitých tenkých vrstiev v korelácii s plochou píku vinylu a plochou píku $C=C$.

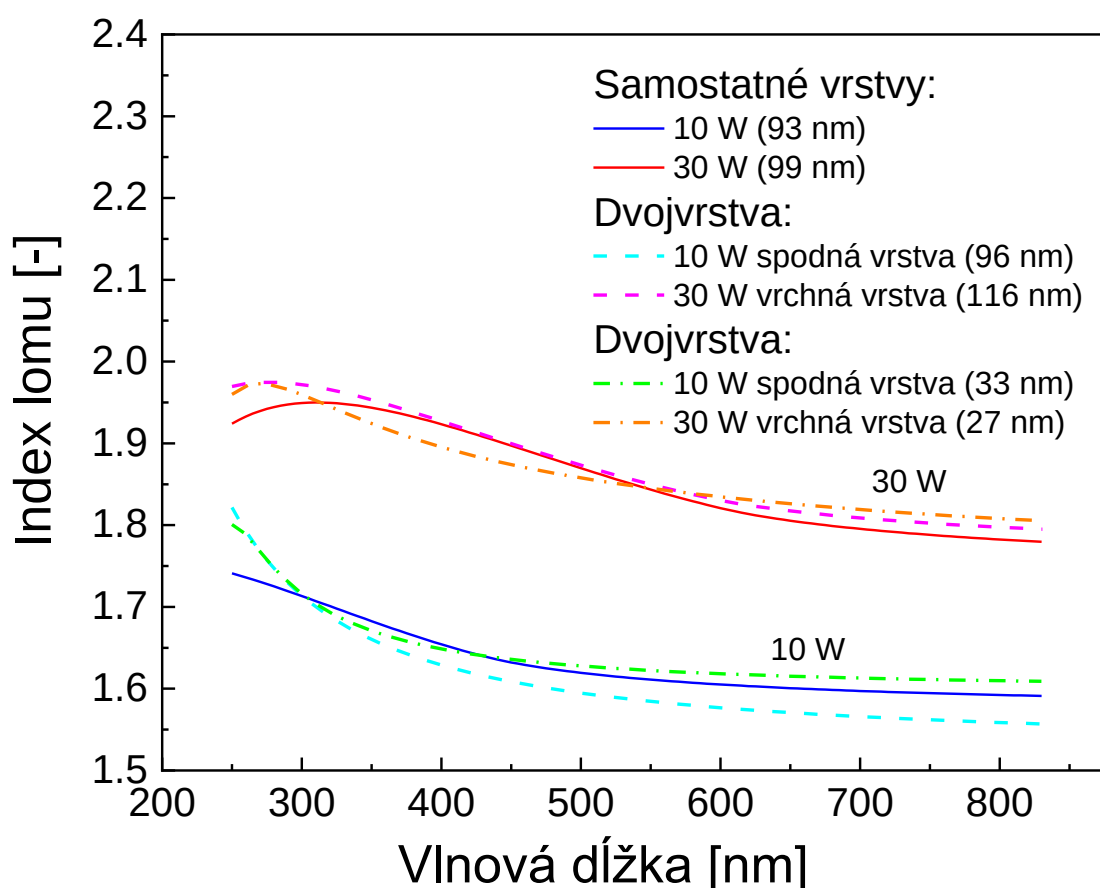
3.5 Dvojvrstvové nanoštruktúry

Predpokladáme, že mechanické (Youngov modul a tvrdosť), tak optické (index lomu) vlastnosti organokremičitých tenkých vrstiev sú riadené úrovňou zasieťovania, ktorá súvisí s koncentráciou vodíka vo vrstvách. To znamená že Youngov modul, tvrdosť a index lomu narastajú so zvyšujúcim sa efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy využívaným pre depozíciu tenkých vrstiev, v dôsledku ktorého dochádza k nárastu zasieťovania materiálu. Súčasne vieme, že vlastnosti siete uhlík-kremík sú pri vyšších výkonoch ovplyvnené zvýšenou koncentráciou väzieb C-C a C=C. Z pohľadu atómovej konfigurácie to znamená, že sieť s relatívne slabou väzbou Si-C s väzbovou vzdialenosťou 1,92 Å [122] je posilnená silnejšími väzbami C-C a C=C so zvýšenou koncentráciou a s kratšou väzbovou vzdialenosťou 1,20 - 1,54 Å [122]. Silnejšie väzby v sieti uhlík-kremík môžu zvýšiť mechanické vlastnosti, ale v prípade kovalentných väzieb môžu znížiť index lomu [123]. Pre skúmanie vplyvu silnejšej siete na mechanické a optické vlastnosti bol index lomu pri 633 nm (vlnová dĺžka He-Ne laser) vynesенý oproti Youngovmu modulu v grafe na obrázku 3.15. Silná korelácia (Pearsonov $r = 0,99$) medzi indexom lomu a Youngovým modulom potvrdzuje hypotézu, že mechanické vlastnosti a index lomu organokremičitých tenkých vrstiev sú riadené úrovňou zasieťovania materiálu. Účinok pevnejšej siete na tieto vlastnosti nebol pozorovaný, nakoľko index lomu by bol v prípade pevnejšieho zasieťovania nepriamo úmerný Youngovmu modulu. Inverzná proporcionalita nie je zrejmalá v žiadnej časti závislosti (obrázok 3.15).



Obrázok 3.15: Index lomu pri 633 nm v korelácii s Youngovým modulom.

Organokremičité tenké vrstvy s variabilnými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami môžu byť kombinované dokopy za účelom vytvorenia zložitejších funkčných nanoštruktúr. Dva podobné materiály boli syntetizované vznikom dvojvrstvovej nanoštruktúry, aby bolo možné overiť reprodukovateľnosť a rozlíšenie v rámci nanoštruktúry. Najskôr bola na kremíkový substrát nanosená organokremičitá vrstva pri efektívnom výkone 10 W, na ktorú bola následne nanosená druhá vrstva pri efektívnom výkone 30 W. In situ spektroskopická elipsometria umožnila charakterizovať hrúbku a optické parametre jednotlivých vrstiev po nanosení každej vrstvy zvlášť priamo v depozičnej komore. Do optického modelu vzorky bola zahrnutá natívna vrstva SiO_2 s hrúbkou necelé 3 nm, ktorá sa nachádza na leštenom kremíkovom substráte. Analýza elipsometrických spektier odhalila, že medzivrstvy medzi jednotlivými vrstvami a na povrchu substrátu môžu byť zanedbané, čo naznačuje relatívne ostré rozhranie medzi rôznymi materiálmi.



Obrázok 3.16: Disperzné krivky indexu lomu odpovedajúce samostatným vrstvám a dvojvrstvám organokremičitých tenkých vrstiev.

Obrázok 3.16 zobrazuje disperzné krivky závislosti indexu lomu (plná čiara) odpovedajúce samostatným vrstvám nanosených pri efektívnom výkone 10 W (hrúbka vrstvy 93 nm), respektíve 30 W (99 nm). Disperzné krivky (čiarkovaná čiara) pre dvojvrstvovú nanoštruktúru zloženú zo spodnej vrstvy (10 W, 96 nm) a hornej vrstvy (30 W, 116 nm) boli v grafe porovnané s krivkami pre samostatné vrstvy (obrázok 3.16). Znížením hrúbky

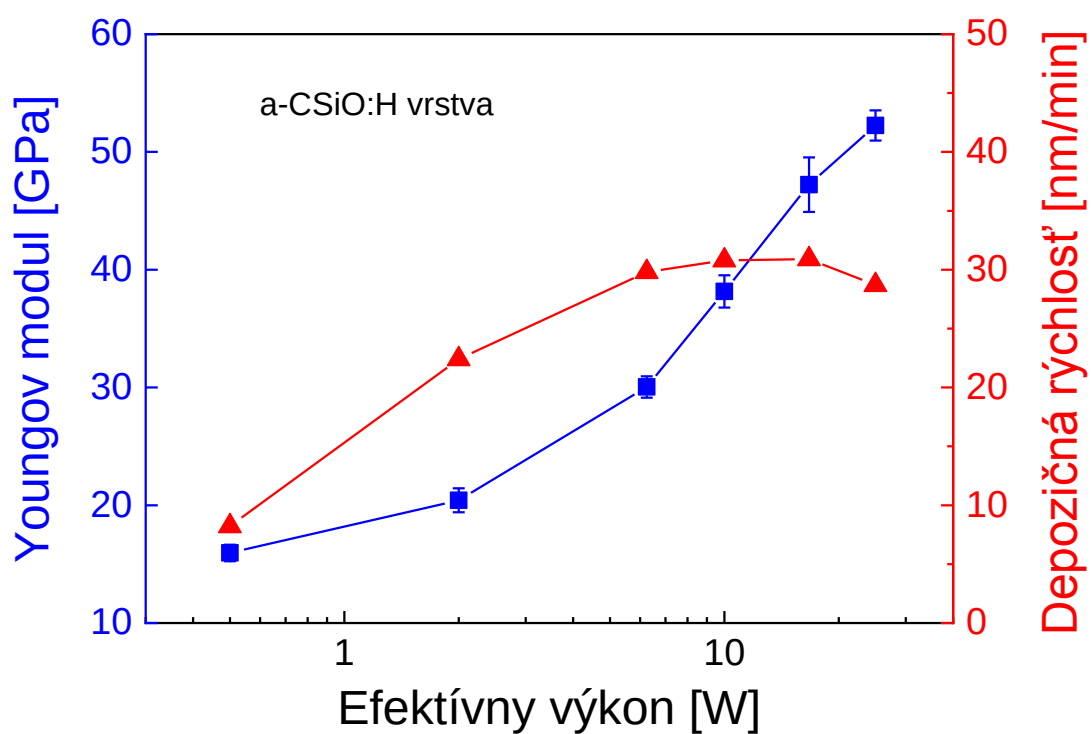
jednotlivých vrstiev bola vytvorená dvojvrstvová nanoštruktúra so spodnou vrstvou (10 W, 33 nm) a hornou vrstvou (30 W, 27 nm). Odpovedajúce disperzné krivky (bodkočiarkovaná čiara) sú znázornené na obrázku 3.16. Z grafu je zrejmé, že jednotlivé vrstvy možno v týchto nanoštruktúrach dobre rozlíšiť a disperzné krivky sú konzistentné, čo dokazuje vysokú reprodukovateľnosť depozície týchto materiálov. Vzhľadom ku korelácii medzi indexom lomu a Youngovým modulom (obrázok 3.15), naznačuje vysoká reprodukovateľnosť v optických vlastnostiach vysokú reprodukovateľnosť v mechanických vlastnostiach a teda znalosť indexu lomu v dvojvrstvovej nanoštruktúre znamená znalosť mechanických vlastností, Youngovho modulu a tvrdosti danej tenkej vrstvy. Z tohto pohľadu je objav korelácie medzi optickými a mechanickými vlastnosťami organokremičitých tenkých vrstiev veľmi užitočný, nakoľko bežnými analyzačnými metódami je zložitá určiť mechanické vlastnosti jednotlivých vrstiev vo vrstevnatej nanoštruktúre [124, 125].

3.6 Viacvrstvé nanoštruktúry

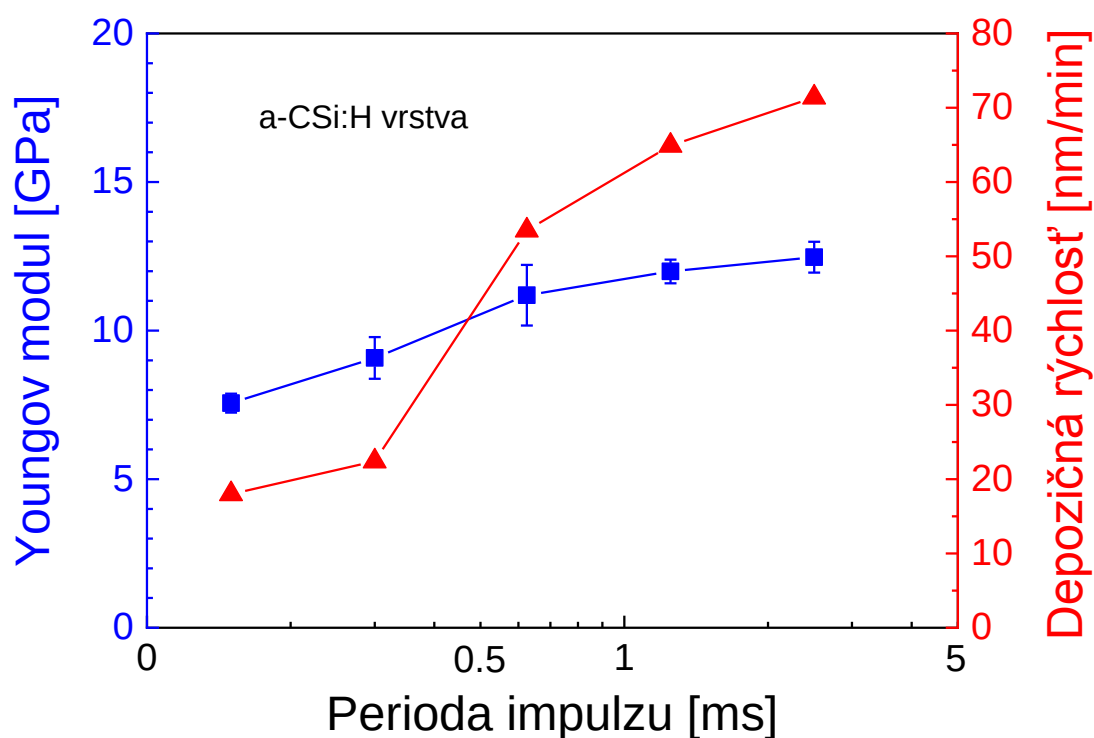
Viacvrstvé nanoštruktúry určené pre využitie ako funkčnej medzivrstvy v polyesterovom kompozite vystuženom sklenými vláknami, môžu byť konštruované z jednotlivých vrstiev, ktoré postupne menia Youngov modul odpovedajúci E-sklu (72,3 GPa [126]) na modul odpovedajúci polyesterovej živici (3,4 GPa [127]).

Tenké vrstvy a-CSi:H deponované pomocou PECVD môžu byť použité pre viacvrstvé nanoštruktúry ako sú tieto, pretože Youngov modul takto pripravených jednotlivých vrstiev môže byť riadený efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy a to od 13,3 GPa (0,1 W) do 122 GPa (150 W) [128]. Tenké vrstvy a-CSi:H avšak nie sú chemicky kompatibilné so sklom. Z tohto dôvodu je potrebné začlenenie atómov kyslíka do a-CSi:H vrstvy, čím vznikne tenká vrstva viac podobná SiO₂, ktorá zlepši chemickú kompatibilitu na rozhraní tenkej vrstvy/skla. Preto boli a-CSiO:H tenké vrstvy deponované zo zmesi TVS s plynným kyslíkom (O₂) s frakciou 0,79 (79 %) pri rôznom efektívnom výkone.

Mechanické vlastnosti a-CSiO:H tenkých vrstiev riadených pomocou efektívneho výkonu boli stanovené pomocou nanoindentačného testu. Youngov modul narastal so zvyšujúcim sa efektívnym výkonom z 16,0 GPa (0,5 W) na 52,3 GPa (25 W) za podmienok $t_{on} = 1$ ms a $P_{total} = 50$ W. Príčinou nárastu Youngovho modulu je nárast hustoty siete uhlík-oxid kremičitý (obrázok 3.17). Odpovedajúca depozičná rýchlosť sa vypočítala ako pomer medzi hrúbkou vrstvy a časom depozície (obrázok 3.17). Tenké vrstvy a-CSiO:H s Youngovým modulom podobným modulu skla môžu byť deponované na sklenené vlákna ako kompatibilný materiál s ohľadom na svoje mechanické a chemické vlastnosti. Vlastnosťami blízke polymérom a na uhlík bohaté tenké vrstvy a-CSi:H s modulom tak nízkym ako je modul polyesterovej živice (polymérnej matrice), je vhodný ako kompatibilný materiál pre vrstvy na rozhraní vrstva/matrica. Zistili sme, že Youngov modul a-CSi:H vrstiev deponovaného z čistého TVS by mohol byť znížený na 7,5 GPa (obrázok 3.18), ak by perióda impulzov T ($T = t_{on} + t_{off}$) bola skrátená na 0,15 ms pri efektívnom výkone 2,0 W a celkovom výkone 10 W. Ďalšie skracovanie doby trvania impulzu nie je možné a to z dôvodu technickej hranice RF zdroja energie.

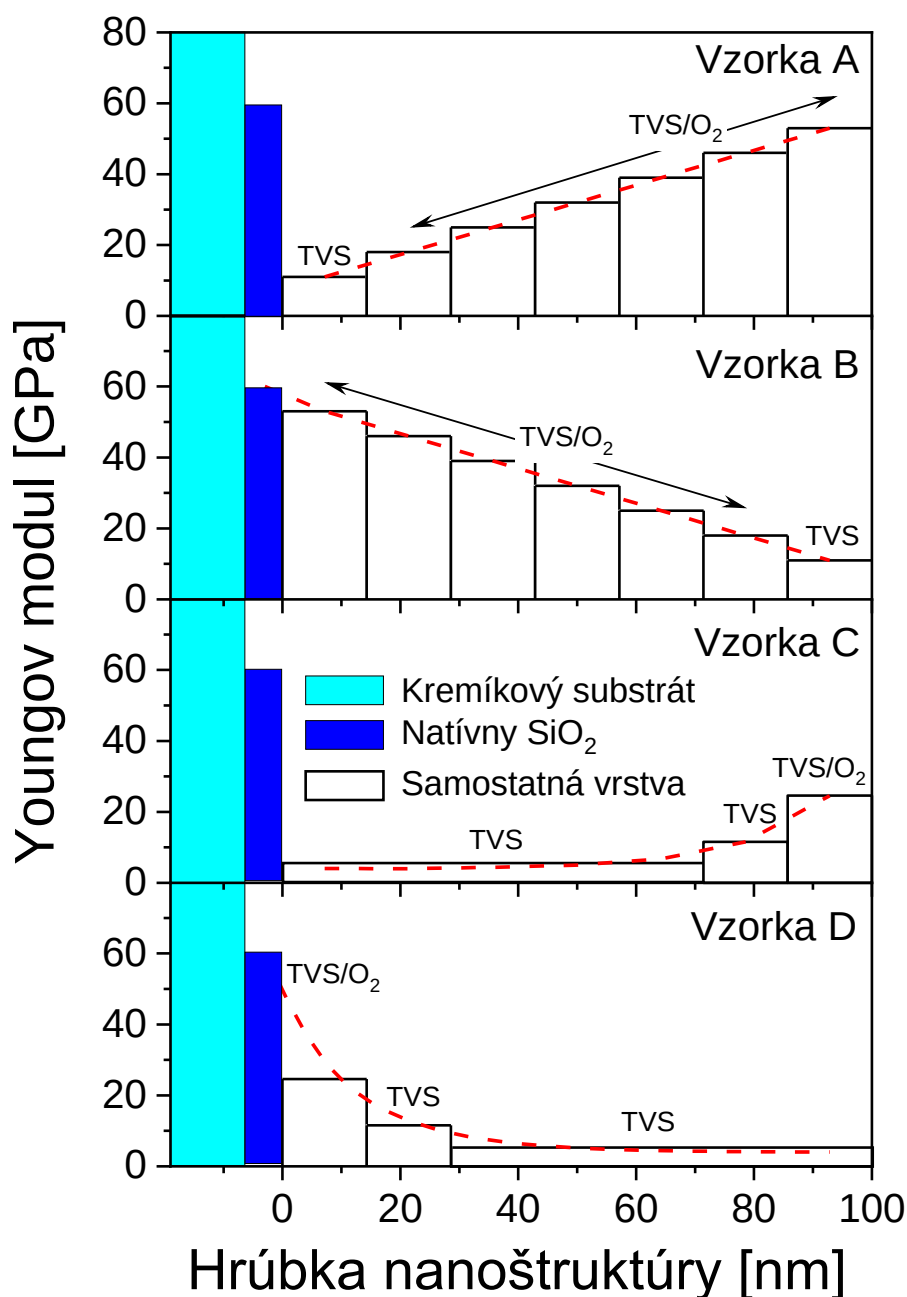


Obrázok 3.17: Závislosť Youngovho modulu a depozičnej rýchlosti pre a-CSiO:H tenké vrstvy pripravené zo zmesi TVS/O₂ pri kyslíkovej frakcii 0,79.



Obrázok 3.18: Youngov modul a depozičná rýchlosť pre a-CSi:H tenké vrstvy pripravené z čistého prekursora TVS pri konštantnom efektívnom výkone 2 W s odlišnou periódou impulzu.

Bolo navrhnuté, že viacvrstvové nanoštruktúry s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou pozostávajúce zo siedmich samostatných vrstiev o hrúbke 14,3 nm s Youngovým modulom, ktorý postupne narastá (vzorka A) alebo klesá (vzorka B), môže byť deponovaná (PECVD) na natívnu vrstvu oxidu kremičitého nachádzajúcu sa na kremíkovom substráte (obrázok 3.19). Celková hrúbka viacvrstvovej nanoštruktúry bola navrhnutá na 100 nm a postupné rozdelenie Youngovho modulu bolo rozvrhnuté na 11, 18, 25, 32, 39, 46 a 51 GPa.

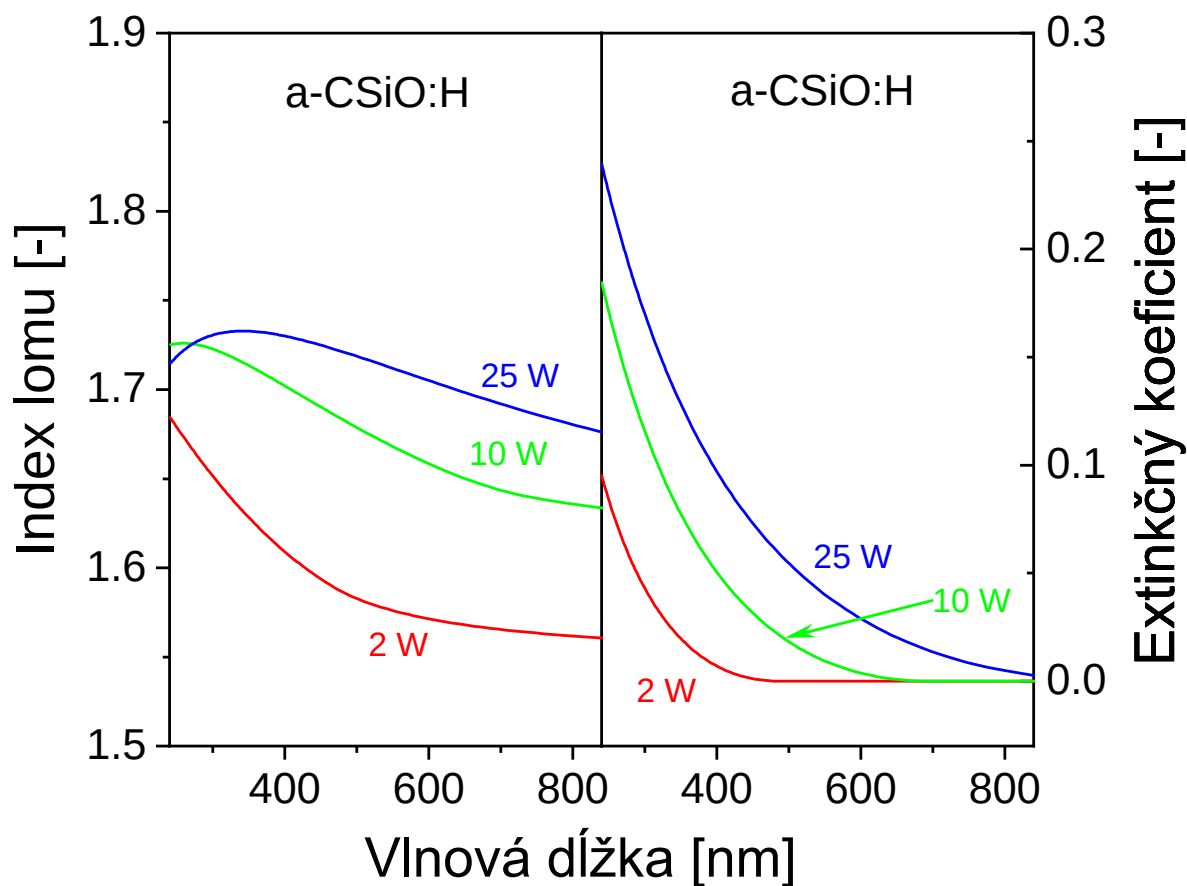


Obrázok 3.19: Schematické zobrazenie štyroch vzoriek vrstevnatých nanoštruktúr s postupným lineárnym alebo exponenciálnym rozdelením Youngovho modulu skrz nanoštruktúru nadeponovanej na kremíkovom substráte pokrytým natívnym oxidom.

Ďalšie dve vzorky viacvrstvových nanoštruktúr boli navrhnuté tak, aby mali postupné exponenciálne rozloženie Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou. Tieto nanoštruktúry obsahovali vrstvu o hrúbke 71,4 nm s Youngovým modulom 7,5 GPa a dve vrstvy s hrúbkou 14,3 nm s Youngovým modulom 11 GPa, respektíve 25 GPa. Youngov modul mal narastajúci (vzorka C) alebo klesajúci (vzorka D) charakter, čo zobrazuje obrázok 3.19. Celková hrúbka vrstevnatých nanoštruktúr bola opäť 100 nm.

Navrhnuté vzorky (obrázok 3.19) boli konštruované za použitia depozičných podmienok, ktoré zodpovedali požadovanému Youngovmu modulom pre jednu tenkú vrstvu. Taktiež známa depozičná rýchlosť umožnila výpočet zodpovedajúceho času depozície pre jednu vrstvu. Jednotlivé tenké vrstvy a-CSiO:H s Youngovým modulom 18 - 51 GPa boli deponované zo zmesi TVS/O₂ pri efektívnom výkone dodanom do výboja plazmy 1,6 - 23 W, zatiaľ čo tenké vrstvy s vlastnosťami podobnými polymérom a-CSi:H s Youngovým modulom 7,5 a 11 GPa boli deponované z čistého TVS pri efektívnom výkone 2 W. Kontrola jednotlivých tenkých vrstiev a meranie ich hrúbok vo viacvrstvových nanoštruktúrach prebiehala pomocou in situ spektroskopického elipsometra priamo v depozičnej komore. Elipsometrická analýza viacvrstvových nanoštruktúr vyžadovala nielen vhodnú parametrizáciu optoelektronickej reakcie, ale aj realistický model viacvrstvových nanoštruktúr a substrátu. Model pre sedemvrstvové alebo trojvrstvové nanoštruktúry zahŕňal kryštalický kremík s vrstvu oxidu kremičitého pre substrát a vhodný počet jednotlivých tenkých vrstiev. Hrúbka natívneho SiO₂ bola stanovená na 3,0 nm z elipsometrického spektra čistého substrátu. Povrchová drsnosť (RMS) viacvrstvových nanoštruktúr bola pod 1,0 nm, čo bolo pozorované pomocou AFM merania (skenovaná plocha 5 x 5 μm²). Akákoľvek medzivrstva medzi jednotlivými tenkými vrstvami alebo medzi spodnou vrstvou a substrátom je zanedbateľná [129]. Elipsometrické spektrá boli merané bezprostredne po depozícii každej jednotlivéj tenkej vrstvy. Pre každú vrstvu bolo stanovených 5 fitovacích parametrov (Tauc-Lorentzova parametrizácia) a hrúbka vrstvy, tieto parametre boli zafixované pre danú tenkú vrstvu. Výrobný proces pokračoval s depozíciou ďalšej individuálnej vrstvy a postup merania sa opakoval.

Disperzné krivky pre index lomu a extinkčný koeficient korešpondujúce s individuálnymi tenkými vrstvami a-CSiO:H pripravenými pri rôznych efektívnych výkonoch dodaných do výboja plazmy sú zobrazené na obrázku 3.20. Disperzné krivky pre individuálne a-CSi:H tenké vrstvy pripravené z čistého TVS pri 2 W boli takmer identické s a-CSiO:H tenkými vrstvami pri 2 W. Celková hrúbka viacvrstvových nanoštruktúr so siedmimi vrstvami bola 115,9 nm pre vzorku A a 123,7 nm pre vzorku B, čo znamená priemernú hrúbku každej vrstvy 16,6 nm, respektíve 17,7 nm. Vzorka C mala hrúbku 107,4 nm a obsahovala tri vrstvy (65,5 nm, 23,1 nm, 18,8 nm), vzorka D mala hrúbku 112,9 nm a taktiež bola zložená z troch vrstiev (15,2 nm, 15,5 nm, 82,2 nm).



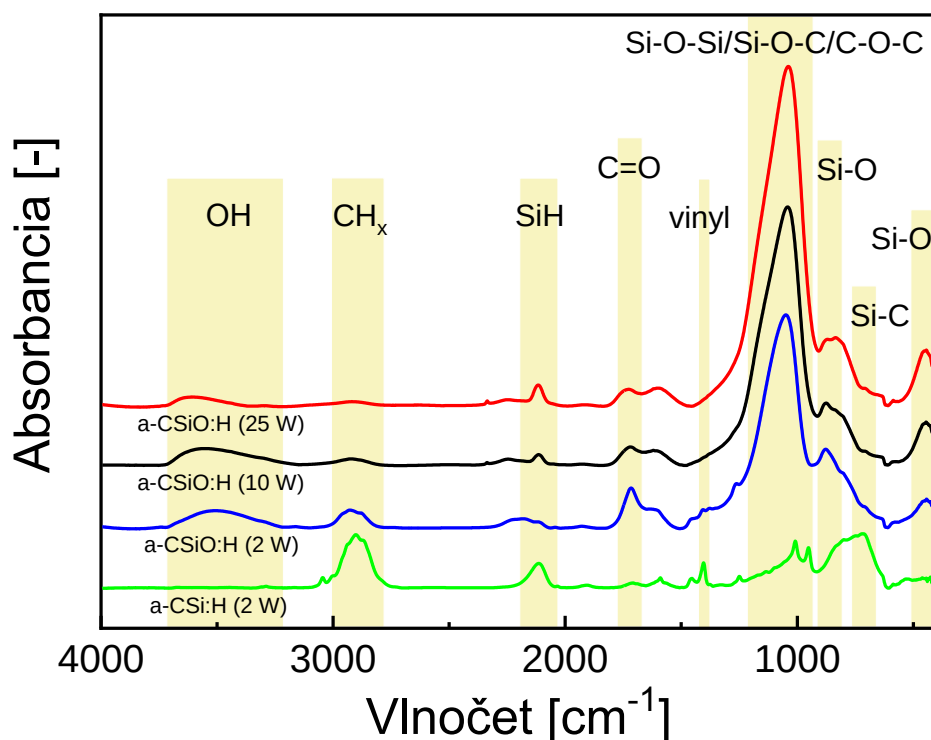
Obrázok 3.20: Disperzné krivky pre index lomu a extinkčný koeficient odpovedajúce a-CSI O:H tenkým vrstvám pripravených pri rôznom efektívnom výkone.

Meranie nanoindentácie v smere kolmom k povrchu viacvrstvových nanoštruktúr bolo významne ovplyvnené spodnými vrstvami a substrátom, nakoľko bola celková hrúbka viacvrstvej nanoštruktúry niečo cez 100 nm, čiže jednotlivé tenké vrstvy nemohli byť v štruktúre rozlíšené [125]. Mechanické vlastnosti naprieč viacvrstvovými nanoštruktúrami je však možné charakterizovať nanoindentáciou. Tohto je možné dosiahnuť delením pripravenej nanoštruktúry v malom uhle (napr. 4°) a použitím ultramikrotómie k odhaleniu jednotlivých vrstiev [125]. Ďalším spôsobom je použitie konvenčných metalografických techník pre prípravu vylešteného prierezu viacvrstvej nanoštruktúry [128]. Predchádzajúce štúdie však potvrdili, že mechanické vlastnosti jednotlivých vrstiev vo viacvrstvových nanoštruktúrach približne odpovedajú vlastnostiam jednotlivých tenkých vrstiev [128, 125].

Nanoindentčné laterálne rozlíšenie niekoľkých desiatok nanometrov však neumožňuje rozlíšiť jednotlivé vrstvy s hrúbkou pod 100 nm [130]. Preto predpokladáme, že Youngov modul jednotlivých vrstiev v nanoštruktúre približne korešponduje modulu navrhnutému pre vzorky A až D (obrázok 3.19). Viacvrstvové nanoštruktúry (vzorky B a D) sú určené na použitie ako funkčné medzivrstvy pre kompozity sklenené vlákno/polyesterová matrica, zatiaľ čo vzorky A a C slúžia ako kontrolné vzorky pre porovnanie.

Infračervená spektroskopia bola použitá na charakterizáciu rozdielov medzi chemickými štruktúrami tenkých vrstiev a-CSi:H a tenkých vrstiev a-CSiO:H deponovaných za rôznych podmienok dodaného efektívneho výkonu do výboja plazmy. Infračervené spektrá vrátane priradenia absorpčných pásov [69, 113] sú uvedené na obrázku 3.21. Ihneď potom čo bola load-lock komora zapustená vzduchom pri atmosférickom tlaku, bola vzorka s nadeponovanou nanoštruktúrou prenesená do meracej komory IČ spektrometra, ktorá bola bezprostredne vyčerpaná na základný tlak. Týmto bola eliminovaná oxidácia vzorky, nakoľko vzorka bola vystavená atmosférickému tlaku po dobu iba 10 minút.

Tenké vrstvy a-CSi:H pripravené z čistého TVS pri nízkych výkonoch (napr. 2 W) sú amorfnými materiálmi ($C/Si \sim 4$) pozostávajúce prevažne z uhlíkovej siete obsahujúcej väzby Si-C skupín a postranné vinylové skupiny [131]. V prípade tenkých vrstiev a-CSiO:H pripravených zo zmesi TVS/O₂ boli atómy kyslíka začlenené do skupín Si-O-Si (1100 - 1000 cm⁻¹), Si-O-C (1100 - 1000 cm⁻¹) alebo C-O-C (1150 - 1060 cm⁻¹) [69, 113], ktorých absorpčné pásy nemožno od seba spoľahlivo rozlíšiť, a do hydroxylových alebo karbonylových skupín (obrázok 3.21). Je potrebné poznamenať, že zvýšenie efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy znížilo koncentráciu skupín CH_x a zvýšilo výslednú koncentráciu skupín Si-O-Si, Si-O-C, C-O-C a Si-O (obrázok 3.21).

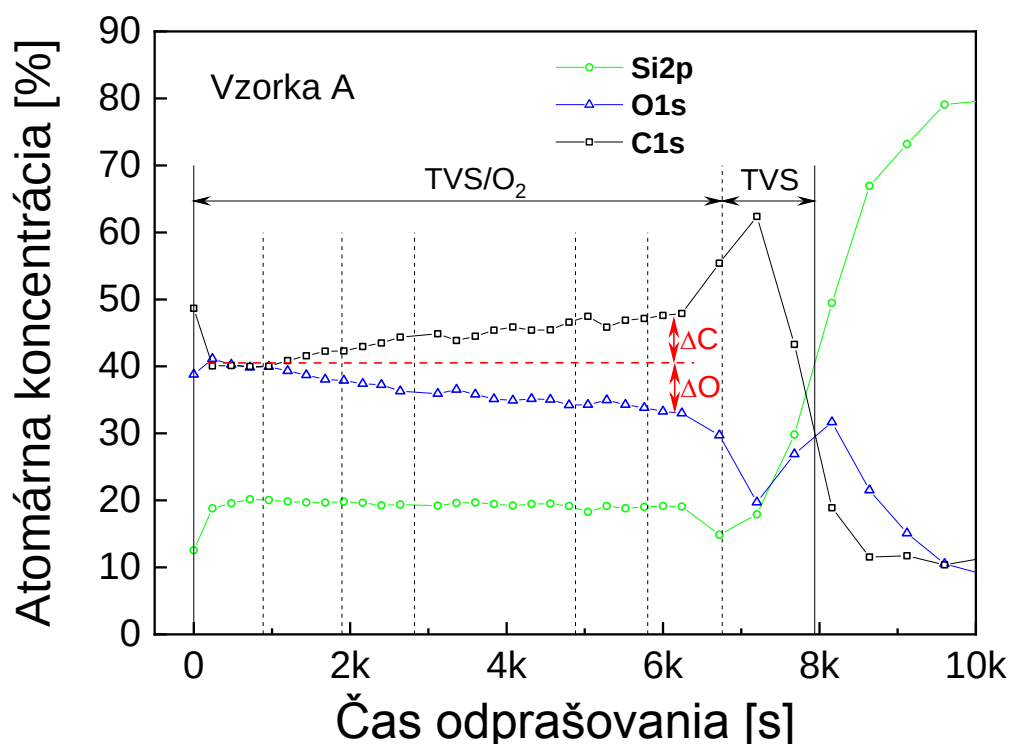


Obrázok 3.21: Infračervené spektrá a-CSi:H a a-CSiO:H tenkých vrstiev pripravených pri rôznom efektívnom výkone.

3.6.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky A

Hĺbkové profile XPS viacvrstvových nanoštruktúr (vzorky A - D) boli skúmané pomocou zväzku iónov Ar klastru za účelom stanovenia chemického zloženia v jednotlivých vrstvách naprieč celou nanoštruktúrou. Vzorky uložené v exsikátore boli charakterizované meraním XPS jeden mesiac po ich deponovaní. Koncentrácia atómov uhlíka, kremíka a kyslíka vo vzorke A ako funkcia doby leptania sú znázornené v grafe na obrázku 3.22. Čas leptania zodpovedá dobe trvania odprašovania s použitím Ar klastrov. To znamená, že atomárna koncentrácia v nulovom čase leptania odpovedá povrchu viacvrstvovej nanoštruktúry. S narastajúcou dobou leptania sa analyzovaná hĺbka zväčšuje a dosahuje rozhrania s kremíkovým substrátom približne za 8 000 s (plná čiara na obrázku 3.22), čo je charakterizované zvýšením koncentrácie kremíka. Očakávaná poloha rozhrania medzi jednotlivými vrstvami je vyznačená čiarkovanou čiarou podľa hrúbky danej vrstvy stanovenej elipsometrickým meraním.

Vzorka A pozostávala zo siedmich vrstiev s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu klesajúceho z 51 GPa na povrchu nanoštruktúry na 11 GPa pri kremíkovom substráte (obrázok 3.19). Efektívny výkon dodaný do výboja plazmy mal klesajúci charakter v rozmedzí od 23 do 1,6 W. Priemerná rýchlosť odprašovania bola vypočítaná ako pomer hrúbky nanoštruktúry k dobe leptania potrebnej na dosiahnutie rozhrania nanoštruktúry so substrátom a teda pre vzorku A bola priemerná rýchlosť odprašovania 0,88 nm/min. Kontaminácia na povrchu vzorky v dôsledku adsorbovaných uhlíkovodíkov z okolitého vzduchu bola evidentná s ohľadom na pokles koncentrácie uhlíka po prvom odprášení povrchu vzorky (obrázok 3.22). Rozdiel v koncentrácii uhlíka bol 8,7 % a kontaminácia spôsobila relatívny pokles koncentrácie kremíka a kyslíka na povrchu vzorky. Koncentrácia atómov kremíka bola približne konštantná pri 19 až 20 % naprieč viacvrstvou nanoštruktúrou, s výnimkou povrchovej kontaminácie a spodnej vrstvy pripravenej z čistého prekursora TVS. Pre hlbšie vrstvy pripravené zo zmesi TVS/O₂ sa koncentrácia uhlíka zvýšila (40 až 48 %), pričom koncentrácia kyslíka klesla z 41 na 33 % s tým ako klesal efektívny výkon z 23 W na 1,6 W. Tieto trendy korešpondujú s trendmi v IČ spektrách (obrázok 3.21). Spodná vrstva deponovaná z čistého prekursora TVS bola charakterizovaná maximálnou koncentráciou atómov uhlíka (62,4 %) a minimálnou koncentráciou atómov kyslíka (19,7 %).



Obrázok 3.22: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke A v závislosti od doby leptania.

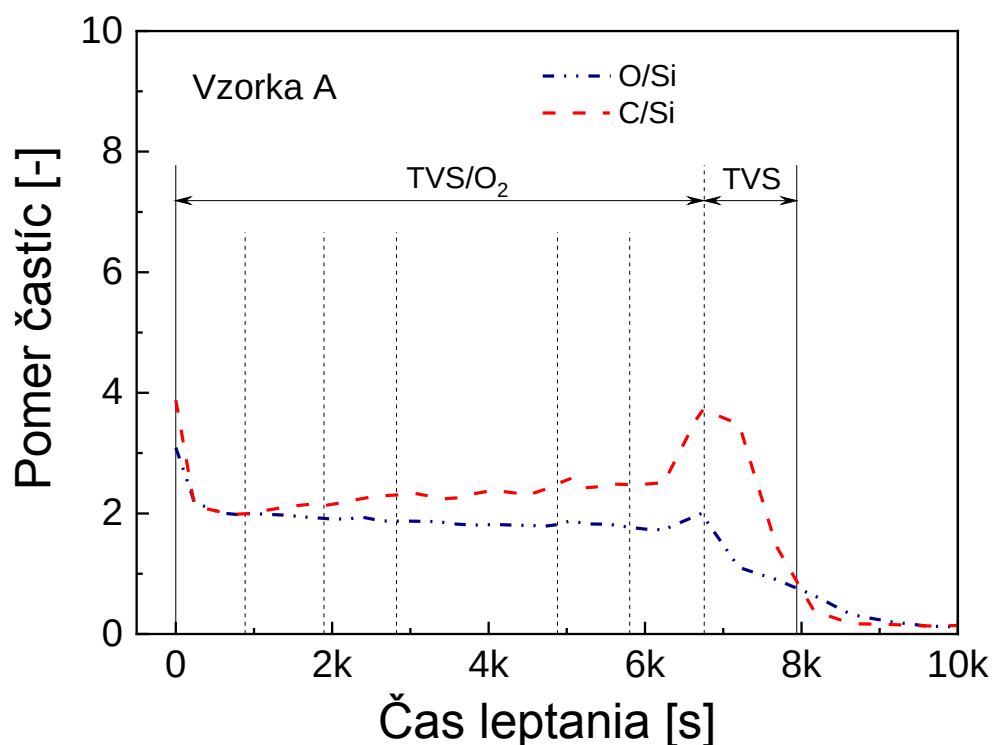
Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂.

V spodnej a-CSi:H vrstve bola očakávaná nulová koncentrácia kyslíka, nakoľko hmotnostnou spektrometriou počas depozície vrstvy bola zaznamenaná len zanedbateľná koncentrácia molekúl vody ako zdroja atómov kyslíka. Hrúbka vrstvy a-CSi:H bola 17,3 nm, čo bolo stanovené elipsometriou, a koncentrácia kyslíka narastala v smere oxidových vrstiev a-CSiO:H nad prvou a-CSi:H vrstvou. Táto tenká vrstva je polymérom podobný materiál (s nízkym zasieťovaním) (11 GPa) a odpovedajúca rýchlosť odprašovania bude preto vyššia ako priemerná hodnota (0,88 nm/min). To má za následok nadhodnotené vymedzenie spodnej vrstvy pomocou rozhraní znázornených na obrázku 3.22. Vrstva je v skutočnosti tenšia.

Musíme tiež zvážiť difúziu kyslíka z vrstvy a-CSiO:H do vrstvy a-CSi:H a pre interpretáciu výsledkov je tiež dôležité hĺbkové rozlíšenie XPS profilu. Pri použití monoatomárneho odprašovania Ar, Hofmann zdôraznil, že drsnosť a atomárna zmes na rozhraní ovplyvňuje hĺbkové rozlíšenie [132]. Rozhranie medzi spodnou vrstvou a lešteným kremíkovým substrátom je ostré vzhľadom na drsnosť a atomárnu zmes v nadeponovanej vzorke A. RMS drsnosť odprašenej vzorky A po 296 minútach odpovedajúcej analyzovanej hĺbke v kremíkovom substráte bola 2,5 nm, zatiaľ čo RMS drsnosť čistého kremíkoveho substrátu bola 0,10 nm (skenovaná plocha bola 5 x 5 μm²). Hĺbkové rozlíšenie môže byť stanovené ako hĺbka na rozhraní vrstva/substrát, pri ktorej sa koncentrácia kremíka mení z 16 na 84 % celkovej odchýlky medzi plošnými hodnotami [133]. Z údajov na obrázku 3.22 bolo stanovené hĺbkové rozlíšenie 18,6 nm. Táto hodnota približne korešponduje s hrúbkou vrstvy

a-CSi:H. Z tohto dôvodu je pravdepodobné, že prítomnosť kyslíka v spodnej vrstve je dôsledkom nízkeho hĺbkového rozlíšenia XPS.

Simpson a kol. [134] poukázali na to, že hĺbka prieniku Ar klastrov s 1000 atómami Ar a priemernou energiou na Ar atóm 6 eV, podobná iónovým lúčom použitým v tejto štúdii, je menej ako 0,5 nm na rozdiel od hĺbky prieniku pre monoatomárny Ar s energiou 3 keV, kde je hĺbka prieniku 3,5 nm. Bolo však zistené, že hĺbkové rozlíšenie pomocou klastrov Ar je nižšie ako u monoatomárneho Ar [134]. Očakávalo sa že zväčšená šírka rozhrania by mohla byť spôsobená prechodom pri vysokej teplote, ktorá je dôsledkom dopadu klastrov.

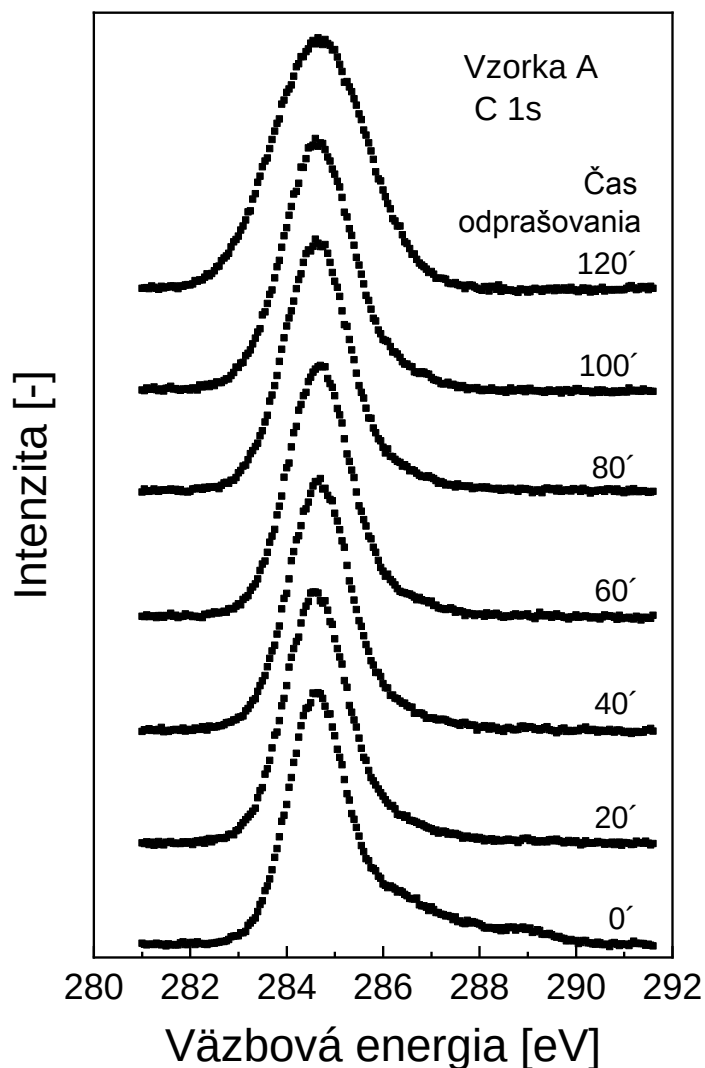


Obrázok 3.23: Hĺbkový profil pomerov C/Si a O/Si naprieč vzorkou A. Prične čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami.

Organický/anorganický charakter a stupeň oxidácie naprieč viacvrstvovou nanoštruktúrou sú vyjadrené pomerom C/Si a O/Si (obrázok 3.23). Výnimku tvorí povrch viacvrstvej nanoštruktúry, ktorý bol ovplyvnený kontamináciou ($C/Si = 3,9$). S narastajúcou dobou leptania sa pomer C/Si zvýšil z 2,1 na 3,7. Táto závislosť bola maximálna na spodnej tenkej vrstve podobnej polyméru (11 GPa). Pomer O/Si klesol z 2,2 na 1,7 naprieč vrstvám deponovaných zo zmesi TVS/O₂ a na rozhraní s kremíkovým substrátom na 0,7.

3.6.2 XPS spektra s vysokým energetickým rozlíšením pre vzorku A a ich analýza

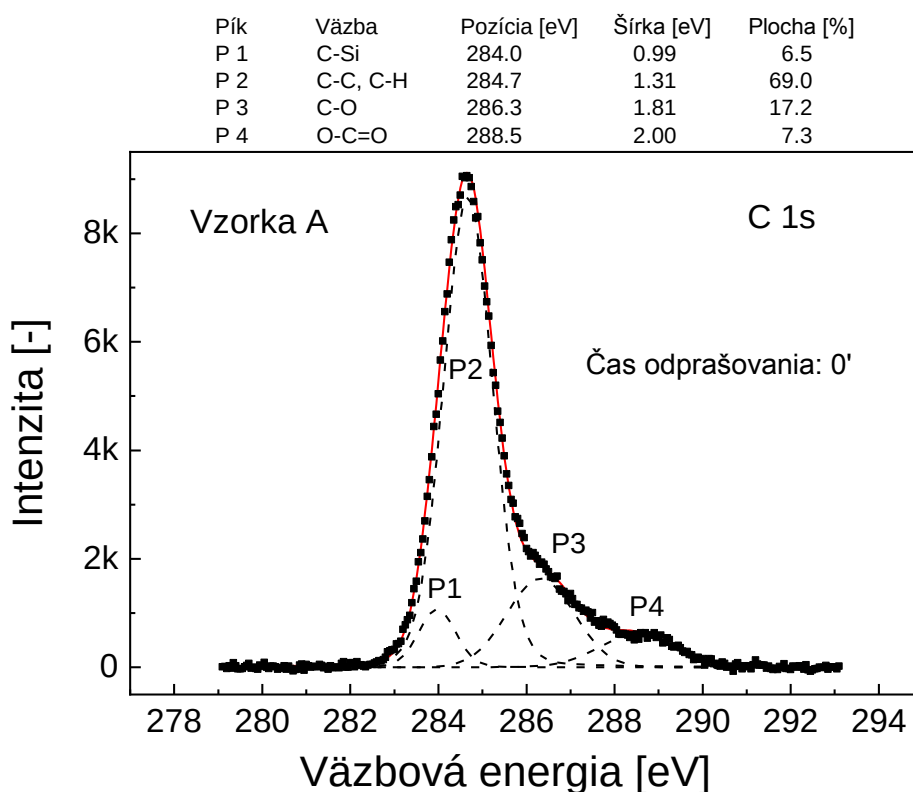
Vybrané spektrá C 1s odprašovanej vzorky A sú zobrazené v grafe na obrázku 3.24. Poloha spektrálneho maxima je podobná pre všetky píky, len šírka píku C 1s sa zväčšuje s dĺžkou doby leptania. Toto bolo spôsobené rôznymi druhmi väzieb, ako aj leptaním, ktoré narušuje povrch vzorky a zvyšuje poruchy v materiály.



Obrázok 3.24: Spektrá XPS C 1s s vysokým energetickým rozlíšením neodprašenej a odprašenej nanoštruktúry (vzorka A).

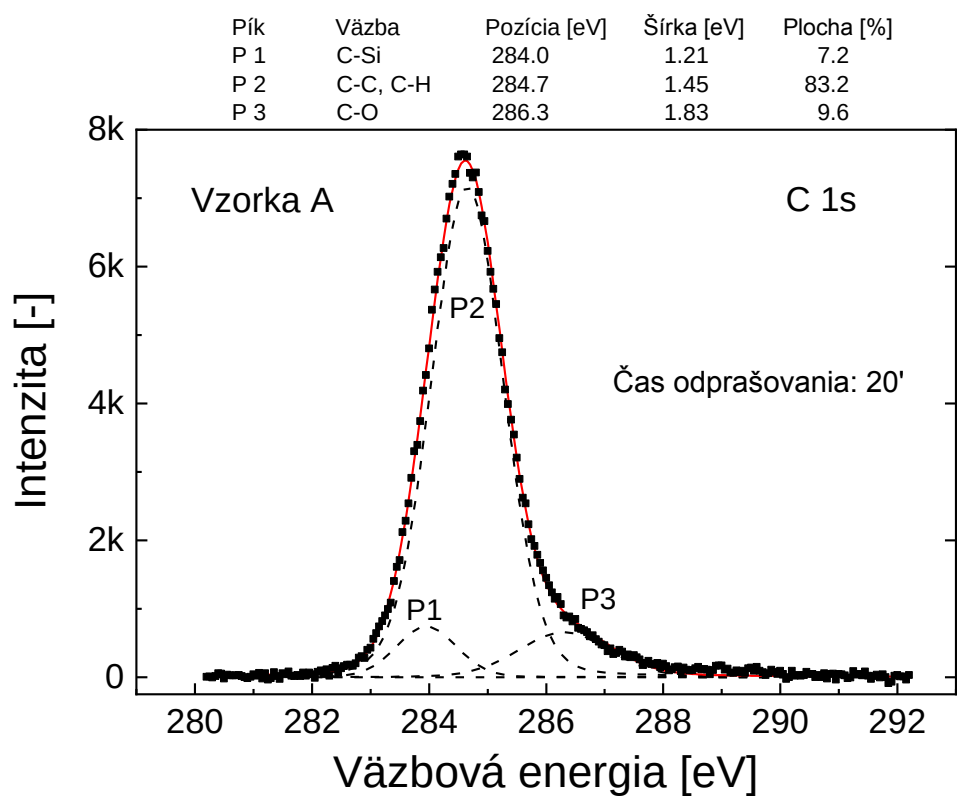
Spektrum C 1s malo zreteľné rameno v smere vyššej väzbovej energie, čo ho odlišovalo od ostatných spektier. Fitovaním pík komplexného C 1s spektra (obrázok 3.25, 3.26, 3.27), bol získaný väčší prehľad o väzbách vytvorených vo viacvrstvovej nanoštruktúre. Spektrum C 1s vzorky s povrchovou kontamináciou bolo dekonvolované do štyroch pík: P1 - P4 na

obrázku 3.25. Podrobnosti o type väzby, polohe píku, plnej šírke pri polovici maxima (FWHM – Full Width at Half Maximum) a plošné zastúpenie zložky sú uvedené nad obrázkom. Typickým príkladom a-CSiO:H vrstiev odprašovaných od 20 do 100 minút je trojpíkové prispôsobenie C 1s spektra pre vzorku A po 20 minútach leptania (obrázok 3.26). C 1s spektrum pre vzorku A po 120 minútach leptania bolo tiež dekonvolované na tri píky (obrázok 3.27) a odpovedá spodnej vrstve s vlastnosťami blízkymi polymérom (11 GPa) deponovanej z čistého TVS, ktorá obsahovala maximálnu koncentráciu uhlíka.

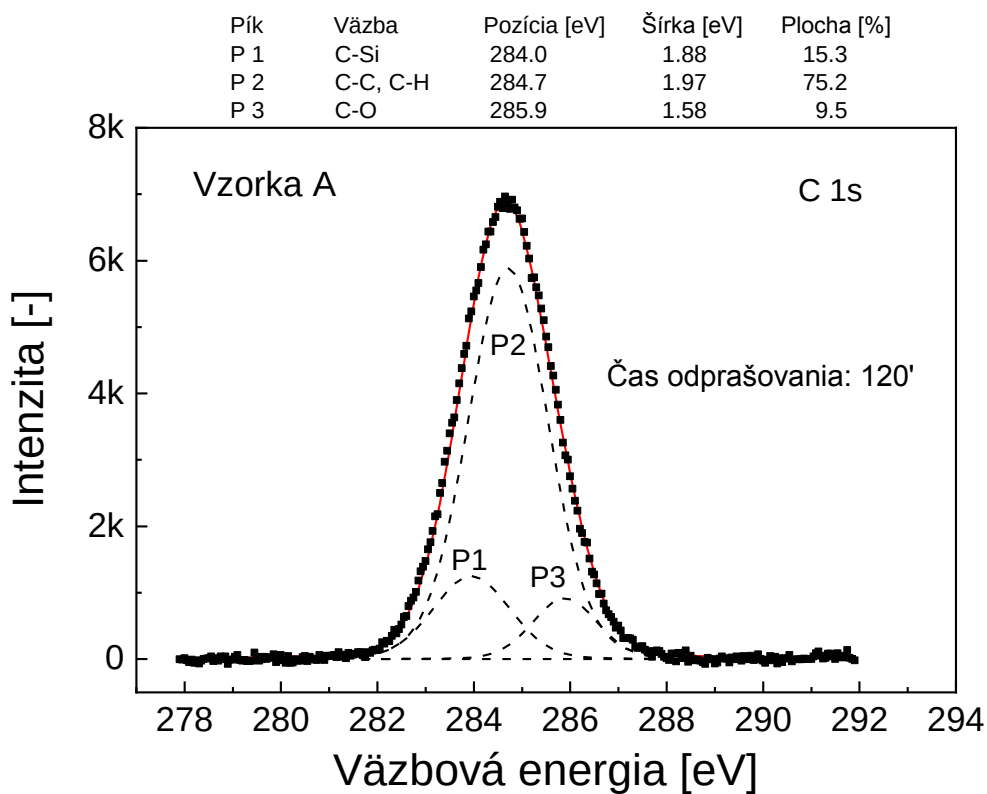


Obrázok 3.25: XPS C 1s spektrum vzorky A bez odprašenia.

Vo všetkých spektrách na obrázkoch 3.25 – 3.27 dominujú zlúčeniny C-C, C-H (284,7 eV), kde sa šírka (FWHM) píku s narastajúcou dobou leptania zvýšila z 1,3 na 2,0 eV, čo bolo pravdepodobne spôsobené v dôsledku nárastu povrchových porúch. Kyslík bol viazaný v skupinách C-O, kde sa jeho väzbová energia znížila z 286,3 eV na 285,9 eV (286,2 eV [135, 136]) s narastajúcou dobou leptania a v skupinách O-C=O, ktoré sa vzťahujú k väzbovej energii 288,5 eV (289,0 eV [135, 136]). V spektre C 1s nebol nájdený žiadny pík okolo 287,6 eV [135, 136]), ktorý by odpovedal zlúčenine O-C-O. Zväčšená plocha zastúpenia skupiny C-O a pík korešpondujúci s O-C=O skupinami boli nájdené iba na povrchu nanoštruktúry, čo naznačuje, že povrch vzorky nebol kontaminovaný iba uhlíkom, ale taktiež dodatočne oxidoval v dôsledku po-depozičnej oxidácie. Je to zrejmé z ostrého nárastu pomerov C/Si a O/Si na povrchu nanoštruktúry (obrázok 3.23).

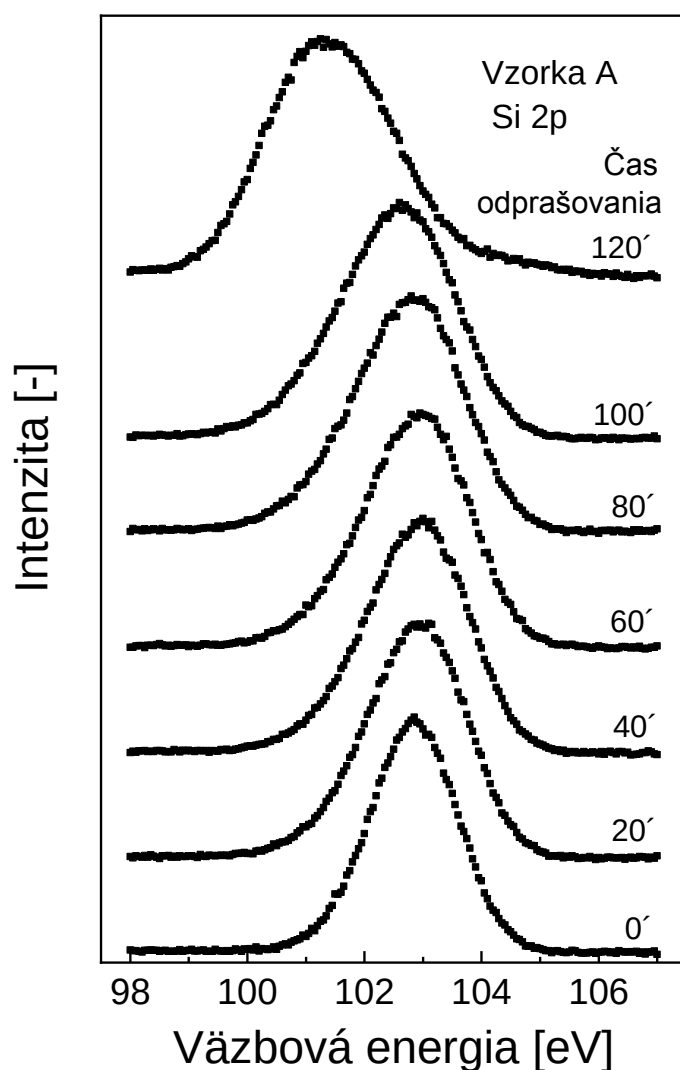


Obrázok 3.26: XPS C 1s spektrum vzorky A odprašená 20 minút.



Obrázok 3.27: XPS C 1s spektrum vzorky A odprašená 120 minút.

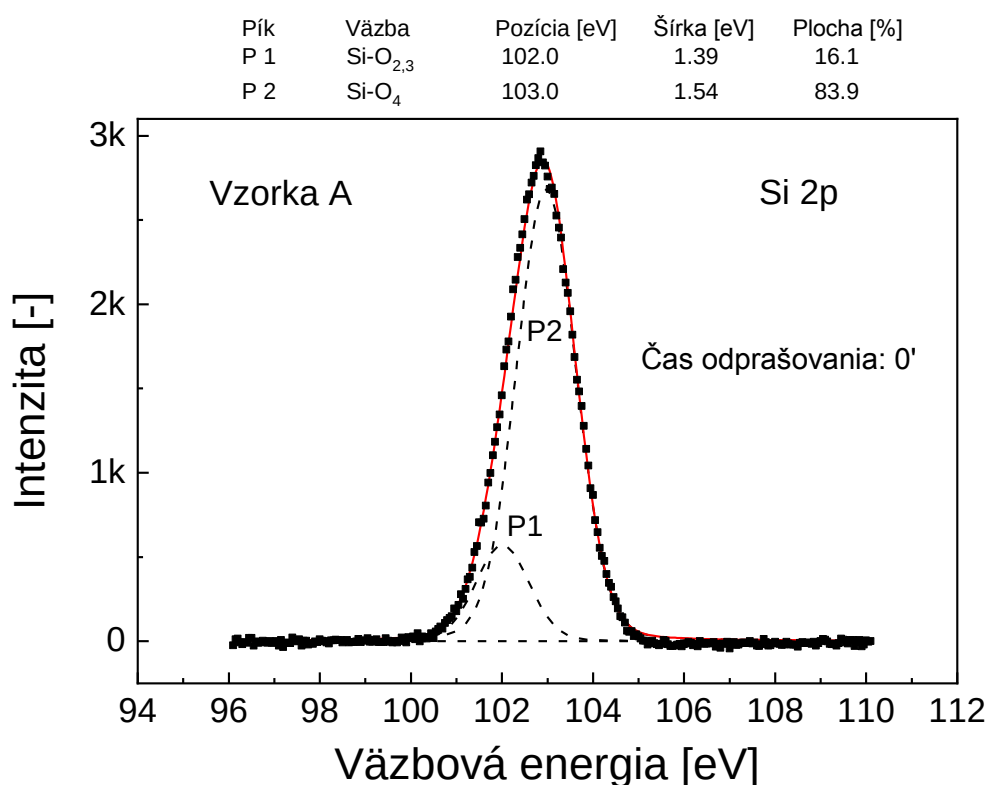
Plocha zastúpenia skupín C-Si pri 284,0 eV [135, 136] vzrástla v spodnej vrstve s vlastnosťami podobným polymérom, kde pomer C/Si mal maximálnu hodnotu 3,7 (obrázok 3.23). Nakoľko bol pomer C/O približne 1,0 (40,9 % uhlíka, 39,3 % kyslíka) po 20 minútach leptania (obrázok 3.22) je očakávané, že plocha zastúpenia píku C-O bude významne väčšia ako 9,6% (obrázok 3.26). Pokiaľ je atóm uhlíka viazaný medzi atómami kremíka a kyslíka, tj. väzba Si-C-O, potom je väzbová energia C 1s ovplyvnená chemickým posunom vďaka atómu kremíka na nižšiu energiu (C-Si 284,0 eV) a vyššiu energiu vďaka atómu kyslíka (C-O 286,3 eV). Preto môžeme stanoviť približnú väzbovú energiu C 1s píku, ktorá odpovedá skupinám Si-C-O, ako polovicu súčtu oboch hodnôt a teda 285,2 eV.



Obrázok 3.28: XPS spektra Si 2p s vysokým rozlíšením neodprašenej a odprašenej nanoštruktúry (vzorka A).

Fourches a kol. [137] našli pík C 1s pri 285,3 eV, ktorý bol pripisovaný skupinám Si-C-O v „diamond-like“ uhlíkových tenkých vrstvách deponovaných pomocou PECVD. Približná poloha píku Si-C-O pri 285,2 eV sa zdá byť prijateľná, no môže byť ťažké odlíšiť tento pík od C-C, C-H zlúčenín pri 284,7 eV. Preto predpokladáme, že pík pri 284,7 eV odpovedá nielen zlúčeninám C-C, C-H, ale aj skupinám Si-C-O.

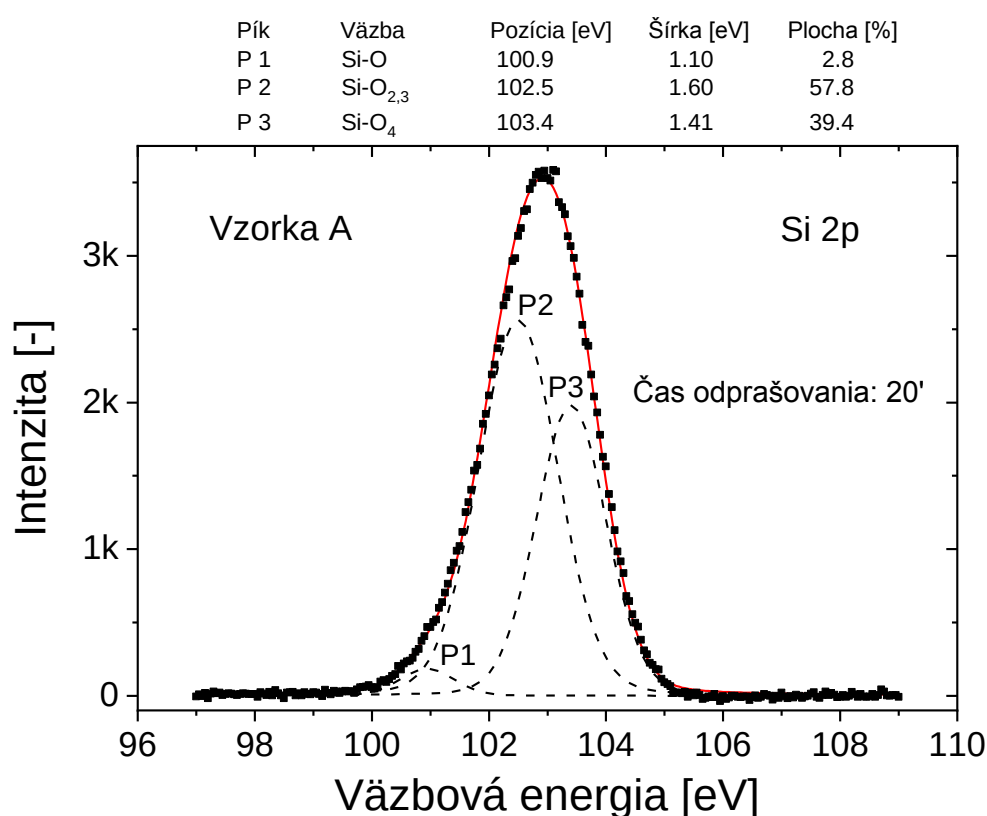
Vybrané spektrá Si 2p pre vzorku A sú zobrazené na obrázku 3.28. Poloha spektrálneho maxima klesla z 102,9 eV na 101,3 eV a šírka píku Si 2p sa zväčšovala s narastajúcou dobou leptania v dôsledku rôznych väzieb a zvýšenej drsnosti, podobne ako u C 1s spektra. Komplexné Si 2p spektrum bolo dekonvolované pre zmeranú vzorku bez odprašovania (obrázok 3.29), následne po 20 minútovom (obrázok 3.30) a 120 minútovom odprašovaní vzorky (obrázok 3.31). Cieľom bola charakterizácia po-depozičného oxidovaného povrchu viacvrstvovej nanoštruktúry, kde bola vrchná vrstva nanosená zo zmesi TVS/O₂ a spodná vrstva vlastnosťami podobná polymérom nadeponovaná z čistého TVS.



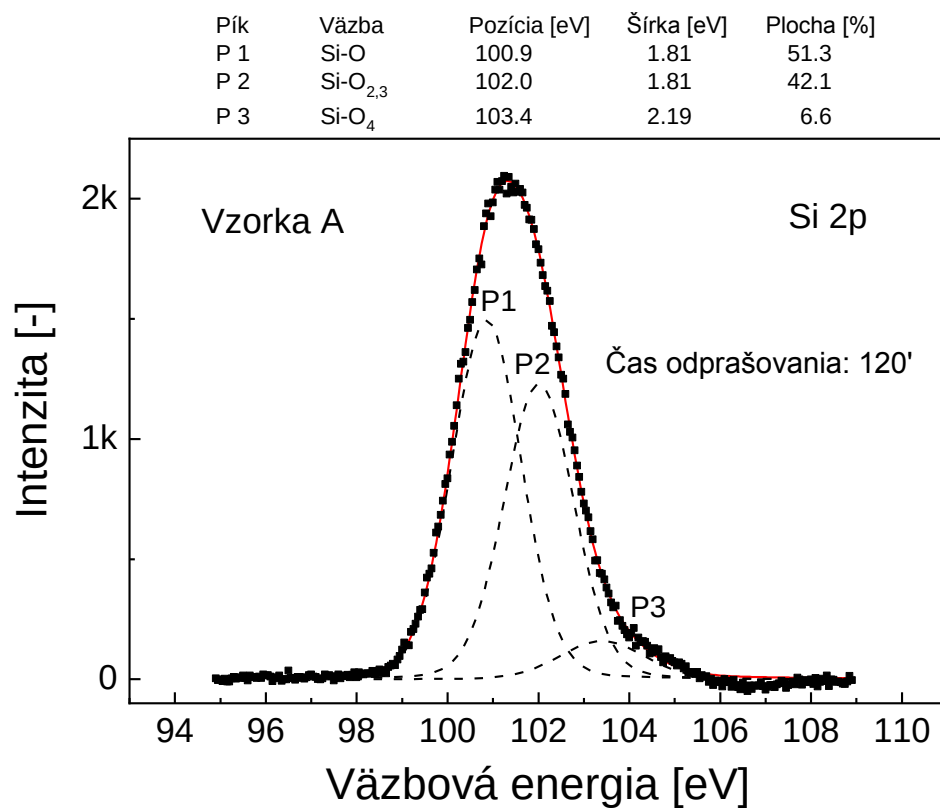
Obrázok 3.29: XPS Si 2p spektrum vzorky A bez odprašenia.

Väčšina kremíkových valenčných elektrónov je použitá na vytváranie väzieb s kyslíkom na povrchu nanoštruktúry, nakoľko skupiny Si-O₄ (83,9%) dominujú nad skupinami Si-O_{2,3} (16,1%) (obrázok 3.29). Spektrum Si 2p vrstvy a-CSiO:H získané po 20 minútovom odprašovaní (obrázok 3.30) je charakteristické pre odprašovanie po dobu 20 až 100 minút a je zložené z troch pík: P1 - P3. Pík P2 odpovedá zlúčeninám C₂-Si-O₂ a C-Si-O₃ pri 102,0 až 102,5 eV [135, 136] a prevláda nad P3, ktorý bol priradený k Si-O₄ pri 103,4 eV [135, 136] a malá plocha P1 patriaci zlúčeninám C₃-Si-O pri 100,9 eV [135, 136], čo korešponduje so zníženou koncentráciou kyslíka pod povrchom nanoštruktúry (obrázok 3.23).

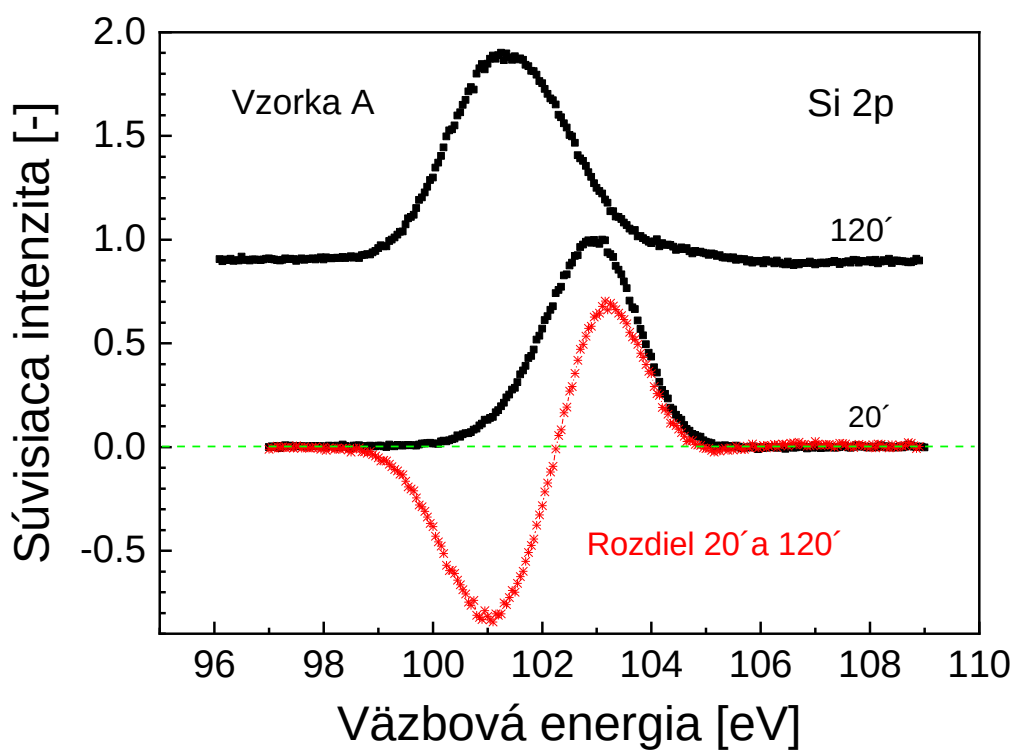
Po 120 minútach leptania bola pomocou XPS analyzovaná spodná vrstva s vlastnosťami podobnými polymérom a spektrum Si 2p bolo dekonvolované na tri piky (obrázok 3.31), kde prevládali zlúčeniny C₃-Si-O (P1) nad C₂-Si-O₂ a C-Si-O₃ skupinami (P2) a len malým zastúpením Si-O₄ skupín (P3). Rozdielové spektrum bolo získané odpočítaním Si 2p spektra pre 120 minútové odprašovanie vzorky A od spektra odpovedajúceho 20 minútovému odprašovaniu vzorky. Rozdiel označený červenými hviezdami (obrázok 3.32) naznačuje navýšenie nízkoenergetických väzieb C₃-Si-O v spodnej vrstve vlastnosťami podobnej polymérom.



Obrázok 3.30: XPS Si 2p spektrum vzorky A odprašená 20 minút.

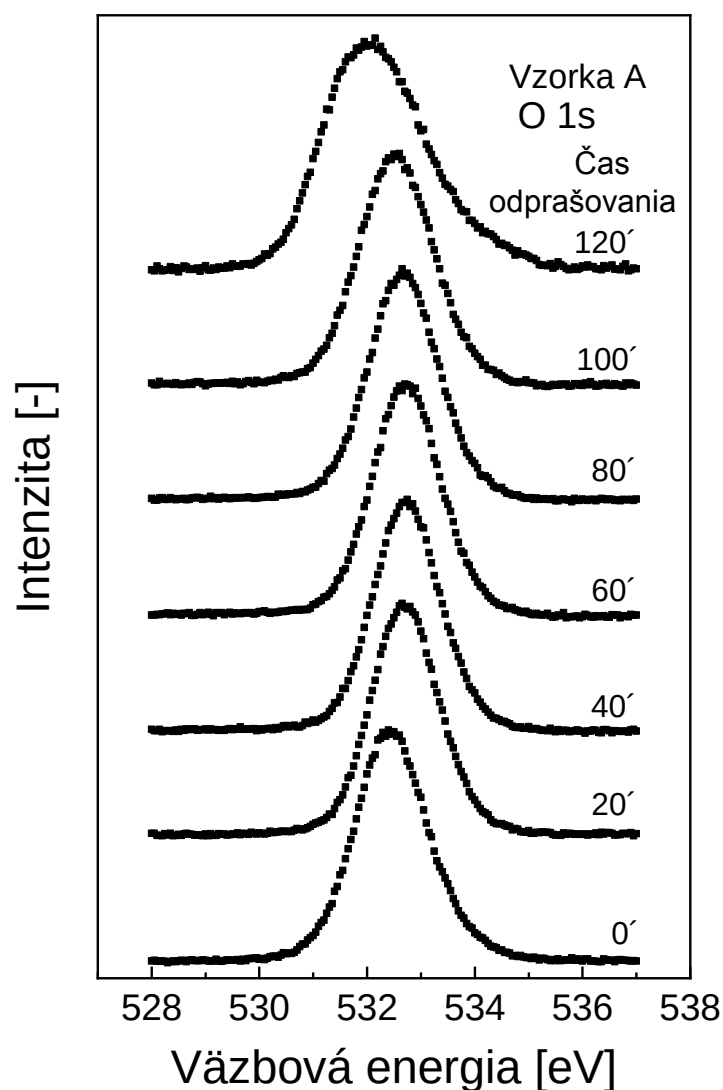


Obrázok 3.31: XPS Si 2p spektrum vzorky A odprašená 120 minút.



Obrázok 3.32: Diferenčné spektrum XPS Si 2p pre 20 a 120 min. odprašovanú vzorku A.

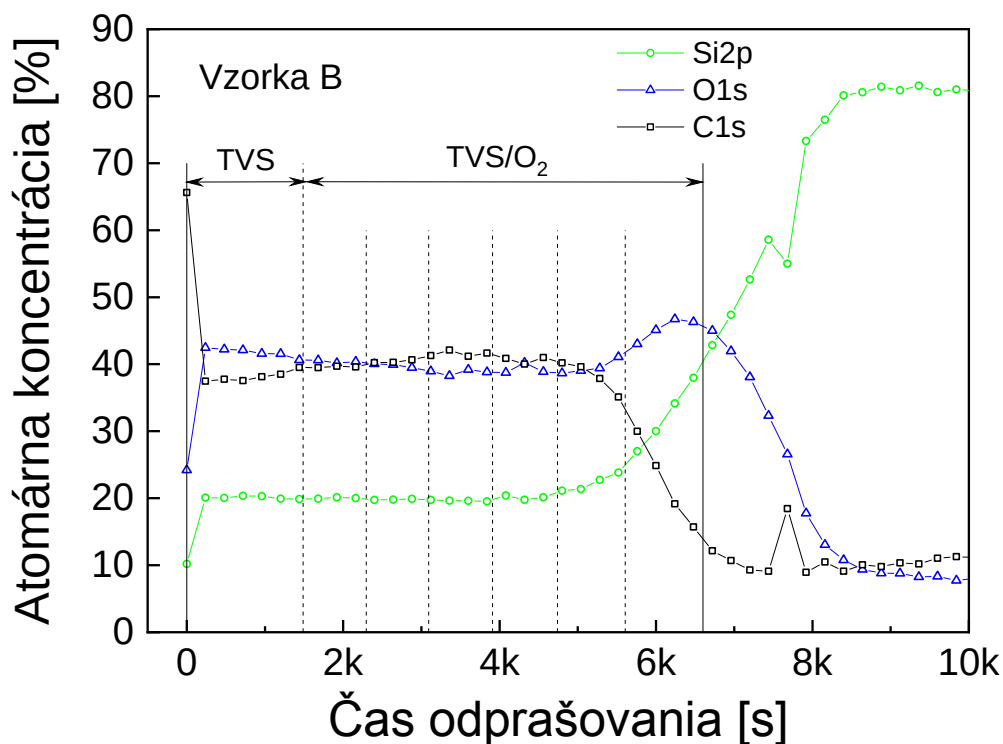
Výsledky XPS ukazujú, že atómy kyslíka boli začlenené do uhlík-kremíkových siete vytvorením väzieb Si-O-Si, Si-O-C alebo C-O-C, čo zodpovedá IČ spektrám a-CSiO:H tenkých vrstiev znázornených na obrázku 3.21. Bolo by užitočné určiť pomery medzi týmito skupinami, čo nie je pomocou IČ spektra možné. V tomto prípade by mohlo byť prínosné O 1s spektrum vrstiev a-CSiO:H (obrázok 3.33). Poloha spektrálneho maxima bola 532,6 eV pre O 1s spektrum a-CSiO:H vrstiev získaných pre dobu leptania medzi 20 a 100 minútami a táto väzbová energia bola priradená k Si-O-C skupinám [135, 136]. Podobné väzbové energie možno nájsť pre Si-O-Si (532,4 eV [135, 136]) a C-O-C (532,3 eV [135, 136]), z tohto dôvodu nie je rozumné pokúšať sa dekonvolovať spektrum O 1s.



Obrázok 3.33: XPS spektra O 1s s vysokým rozlíšením neodprašenej a odprašenej nanoštruktúry (vzorka A).

3.6.3 XPS hĺbkové profilovanie vzorky B

Vzorka B je viacvrstvomá nanoštruktúra s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou stúpajúcim od povrchu smerom dolu ku kremíkovému substrátu v rozsahu od 11 do 51 GPa (obrázok 3.19), ktorá bola deponovaná s narastajúcim efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy v rozmedzí 1,6 - 23 W. Vzorka bola následne analyzovaná pomocou XPS hĺbkového profilovania. Chemické zloženie naprieč vzorkou B je znázornené na obrázku 3.34, kde je vidieť že s výnimkou povrchovej kontaminácie a spodnej vrstvy, ktorá je ovplyvnená kremíkovým substrátom v dôsledku povrchových porúch, je koncentrácia kremíka 20 % rovnako ako vo vzorke A. Očakávaná poloha substrátu je ohraničená plnou čiarou a rozhranie medzi jednotlivými vrstvami je označené čiarkovanou čiarou.



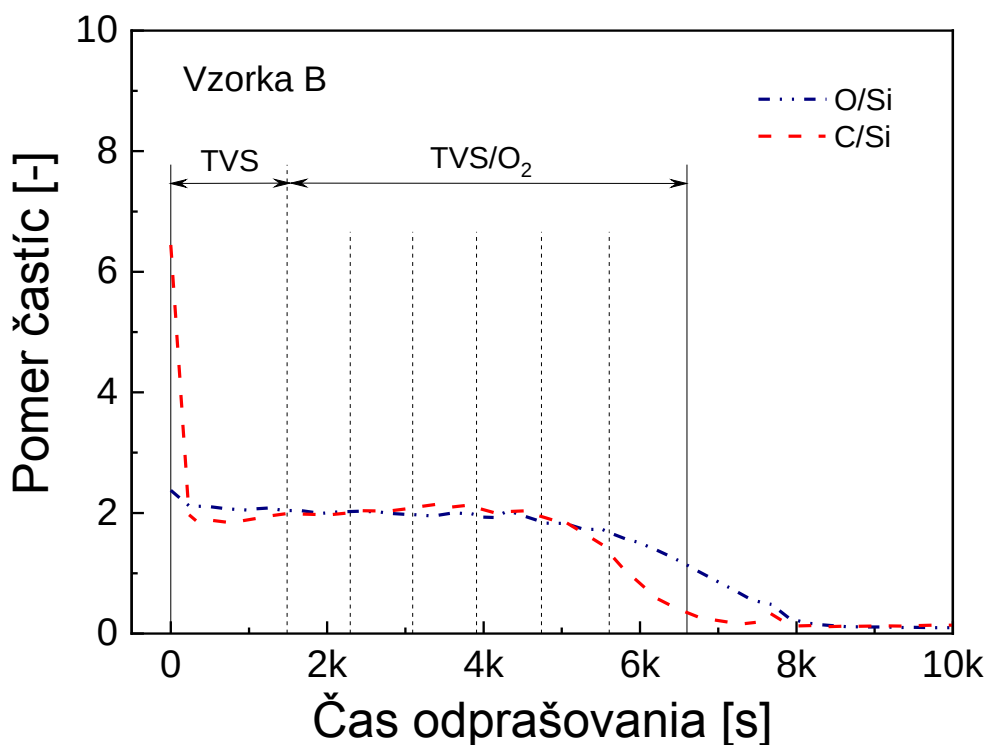
Obrázok 3.34: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke B v závislosti od doby leptania.

Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂.

Koncentrácia atómov uhlíka a kyslíka mierne kolísala v rovnakom rozmedzí 38 - 42 % v hornej vrstve s vlastnosťami podobnými polymérom (11 GPa) deponovanej z čistého prekursora TVS ako aj vo vrstvách a-CSiO:H. Tento trend je zhrnutý na obrázku 3.35, kde sú v grafe vynesené pomery C/Si a O/Si v závislosti na dobe odprašovania, oba pomery sú skoro totožné a blízke 2,0. Táto hodnota je podobná pomerom C/Si a O/Si vo vrstvách a-CSiO:H u vzorky A. Horná vrstva však vykazovala rovnaké chemické zloženie ako vrstvy a-CSiO:H, napriek tomu, že táto vrstva nanoštruktúry bola pripravená z čistého TVS bez prímies atómov

kyslíka. Z tohto je možné usúdiť, že horná vrstva s vlastnosťami podobnými polymérom má rovnaký stupeň oxidácie ako ostatné a-CSiO:H vrstvy nanoštruktúry, čo by mohlo byť spôsobené difúziou atómov kyslíka z vrstvy a-CSiO:H do vrstvy a-CSi:H.

V tomto prípade by však spodná vrstva s vlastnosťami podobnými polymérom vo vzorke A mala mať podobnú koncentráciu kyslíka (40 %) a stupeň oxidácie ($O/Si = 2$), čo však nie je pravda, nakoľko vzorka obsahovala koncentráciu kyslíka 19,7 % (obrázok 3.22) a stupeň oxidácie bol znížený na 0,7 (obrázok 3.23). Preto je pravdepodobnejšie, že kyslík v hornej vrstve nanoštruktúry pochádza z po-depozičnej oxidácie v okolitom vzduchu. Molekuly kyslíka a vody boli fyzikálne adsorbované na povrchu vrstevnatej nanoštruktúry a disociované atómy kyslíka prenikli do nanoštruktúry, kde boli začlenené do vrstvy a-CSi:H za vzniku nových chemických zlúčenín. Takto vzniknuté nové skupiny s uhlíkovými, kremíkovými a kyslíkovými väzbami boli rovnaké ako vo vrstvách a-CSiO:H, čo dokazujú výsledky XPS spektra s vysokým energetickým rozlíšením.

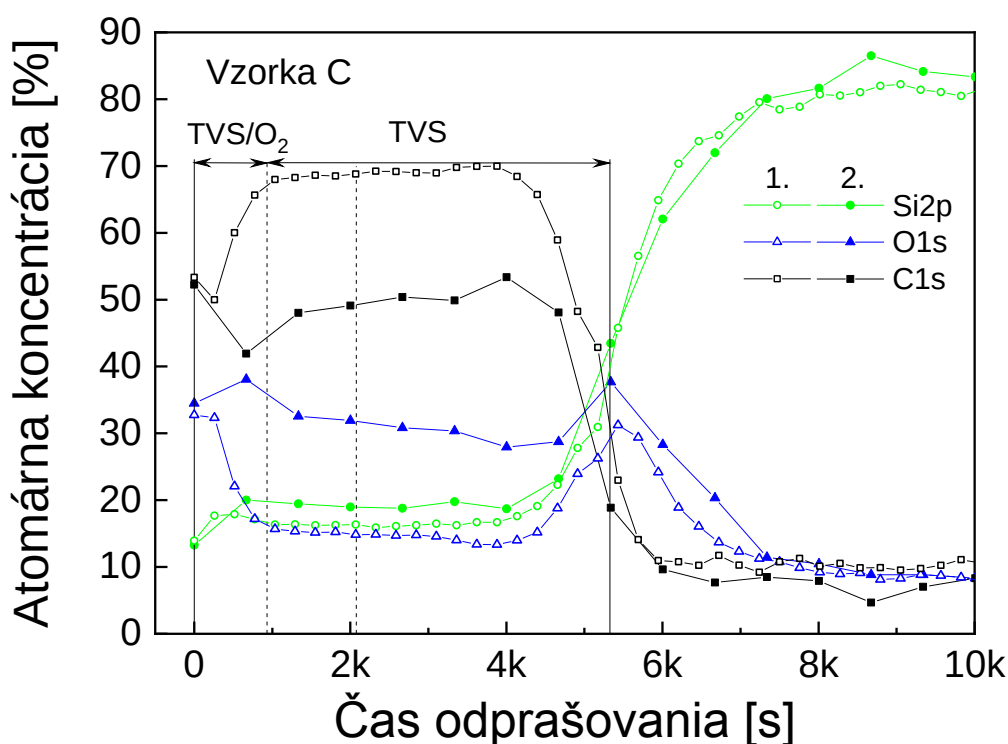


Obrázok 3.35: Hĺbkový profil pomerov C/Si a O/Si naprieč vzorkou B. Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami.

Trend zníženej koncentrácie uhlíka na úkor kyslíka vo vrstvách a-CSiO:H (vzorka A) so zvýšeným efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy (obrázok 3.22) sa nevzťahuje na vzorku B (obrázok 3.34), čo môže znamenať, že kyslík bol rozptýlený nielen do hornej vrstvy a-CSi:H nanoštruktúry, ale taktiež do hlbších vrstiev a-CSiO:H.

3.6.4 XPS hĺbkové profilovanie vzorky C

Vzorka C pozostáva z troch tenkých vrstiev s postupným exponenciálnym rozložením Youngovho modulu klesajúceho z 25 GPa na povrchu nanoštruktúry na 7,5 GPa vo spodnej vrstve pri kremíkovom substráte. Tieto tenké vrstvy boli deponované s klesajúcim efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy v rozmedzí 4,5 až 2,0 W. Chemické zloženie naprieč vzorkou C je zobrazené na obrázku 3.36 pomocou prázdnych symbolov a zodpovedá prvým meraním XPS jeden mesiac po deponovaní vzorky C. Plná čiara v nulovom čase leptania vymedzuje povrch vrstevnatej nanoštruktúry. Očakávaná poloha substrátu je ohraničená plnou čiarou a rozhranie medzi jednotlivými vrstvami je označené čiarkovanou čiarou podľa hrúbky jednotlivých vrstiev, ktorá bola určená elipsometricky.



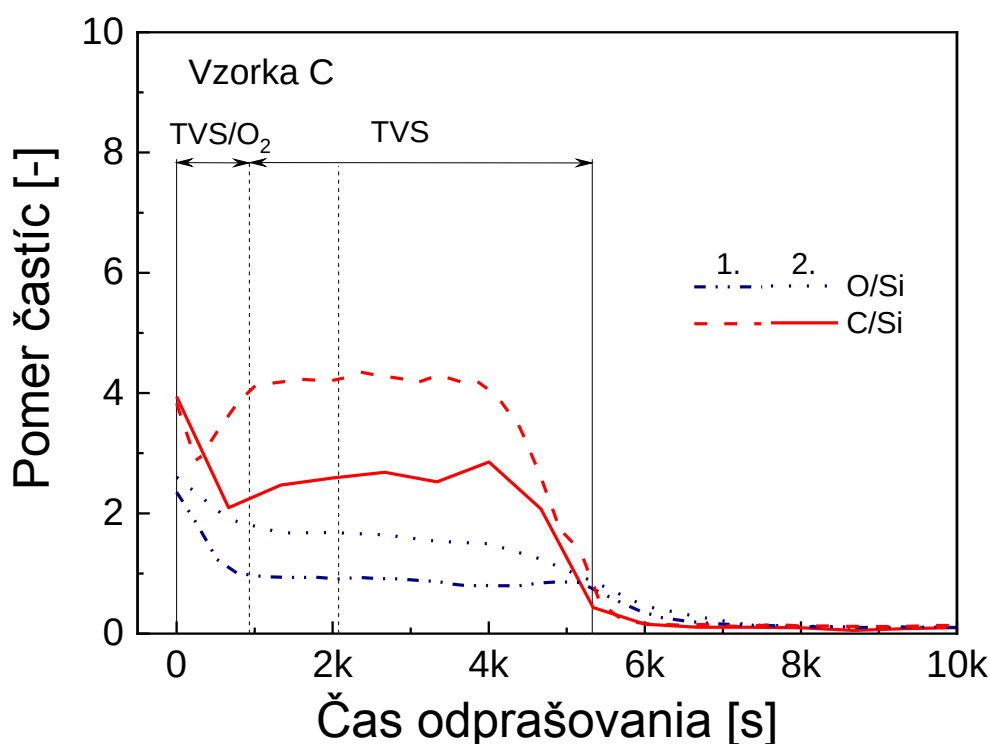
Obrázok 3.36: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke C v závislosti od doby leptania.

Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂. Dva hĺbkové profily XPS sú rozličné časom po-depozičnej oxidácie.

Druhé XPS hĺbkové profilovanie bolo vykonané tri mesiace po depozícii vzorky C, za účelom charakterizácie vplyvu po-depozičnej oxidácie na chemické zloženie naprieč vrstevnatou nanoštruktúrou, výsledky sú zobrazené pomocou plných symbolov na obrázku 3.36. Konzistentný výsledok hĺbkového profilu koncentrácie kremíka z oboch meraní ukázal dobrú reprodukovateľnosť výsledkov. Koncentrácia uhlíka naprieč dvomi vrstvami deponovaných z čistého TVS bola znížená z 68% na 50%, zatiaľ čo koncentrácia kyslíka vzrástla z 14 % na 30% po uplynutí ďalších dvoch mesiacov po depozícii nanoštruktúry, kedy

došlo k ďalšej po-depozičnej oxidácii vzorky. Pomery prvkov (C/Si, O/Si) naprieč vzorkou C (obrázok 3.37) ukazujú veľké zmeny v chemickom zložení horných neodprášených vrstiev a-CSi:H po jednom a po troch mesiacoch po-depozičnej oxidácie.

Významné zmeny možno pozorovať dokonca aj v hornej vrstve a-CSiO:H (25 GPa) pripravenej zo zmesi TVS/O₂ s frakciou kyslíka 0,79 (79 %). Výrazné navýšenie koncentrácie kyslíka v hornej vrstve nanoštruktúry po dvoch mesiacoch (2. meranie) znamená, že vrstva a-CSiO:H môže takisto po jej depozícii oxidovať, čo potvrdzuje podozrenie popísané vyššie, že kyslík bol rozptýlený nielen do hornej a-CSi:H vrstvy, ale aj v hlbších a-CSiO:H vrstvách vzorky B. Po-depozičná oxidácia vrstevnatej nanoštruktúry môže ovplyvniť distribúciu mechanických vlastností naprieč celou nanoštruktúrou.

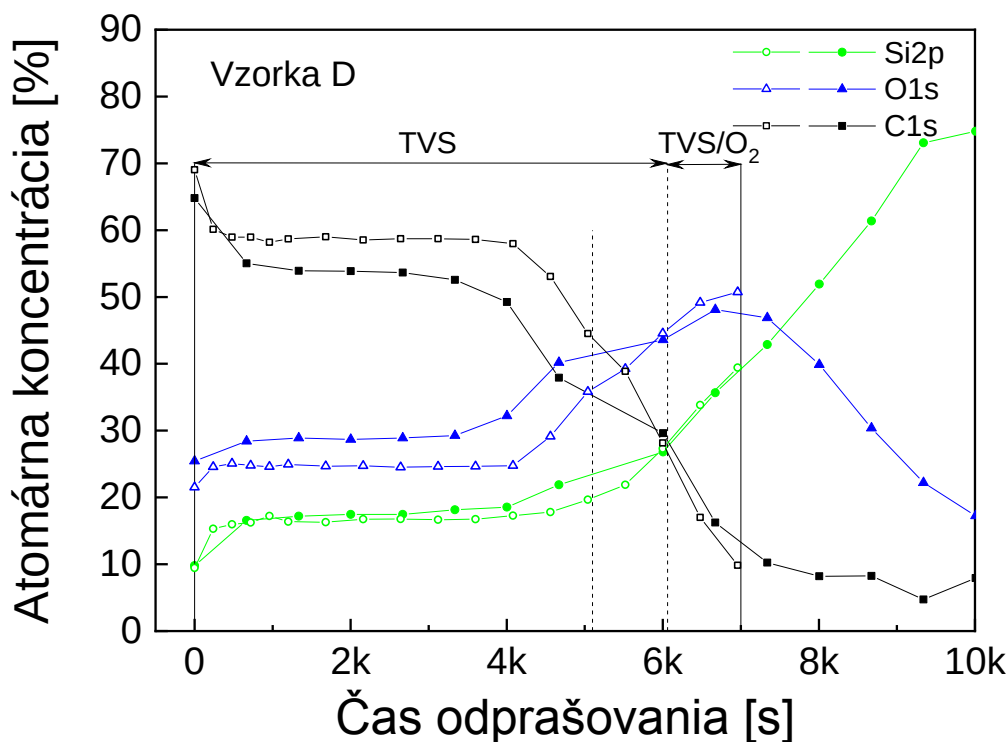


Obrázok 3.37: Hĺbkový profil pomerov C/Si a O/Si naprieč vzorkou C. Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami. Dva hĺbkové profily XPS sú rozličné časom po-depozičnej oxidácie.

3.6.5 XPS hĺbkové profilovanie vzorky D

Vzorka D je zložená z troch tenkých vrstiev s postupným exponenciálnym rozložením Youngovho modulu a bola pripravená opačnou postupnosťou ako vzorka C, a teda Youngov modul narastal smerom od vrchnej vrstvy z 7,5 na 25 GPa ku vrstve pri substráte s využitím efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy v rozmedzí 2,0 až 4,5 W. Chemický hĺbkový profil pre vzorku D je zobrazený na obrázku 3.38, kde sa nachádzajú výsledky XPS hĺbkového profilovania jeden mesiac (prázdny symbol) a tri mesiace (plný symbol) po

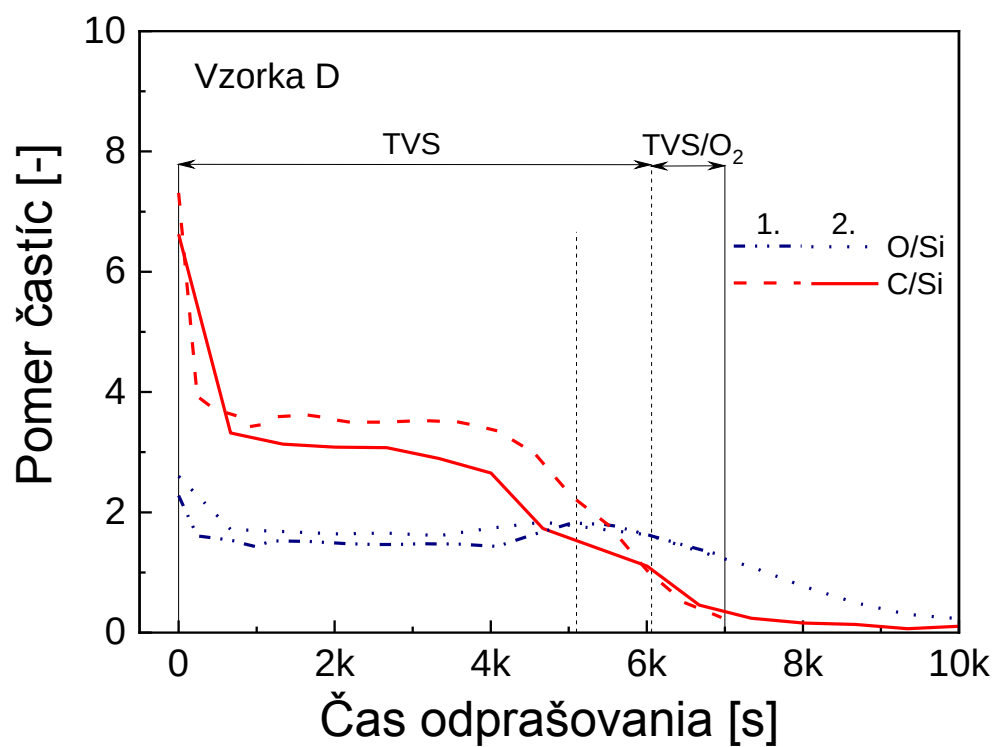
depozícii vzorky. Koncentrácia uhlíka v hornej vrstve bola iba 59 % v porovnaní s 68 % v prípade rovnakého typu vrstvy vo vzorke C. Koncentrácia kyslíka bola 25 % v porovnaní s 14 % u vzorky C po uplynutí jedného mesiaca po-depozíčnej oxidácie. Koncentrácia uhlíka sa po ďalších dvoch mesiacoch starnutia znížila na 54 % a koncentrácia kyslíka sa zvýšila na 29 %.



Obrázok 3.38: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke D v závislosti od doby leptania.

Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂. Dva hĺbkové profily XPS sú rozličné časom po-depozíčnej oxidácie.

Chemické zmeny organického/anorganického charakteru a stupeň oxidácie naprieč vrstevnatou nanoštruktúrou odpovedajúce dvom úrovňam oxidácie možno vidieť na obrázku 3.39. Porovnaním chemického zloženia vzorky D (obrázok 3.39) s chemickým zložením vzorky C (obrázok 3.37) je zrejmé, že stupeň oxidácie ($O/Si = 1,5$) hornej vrstvy vzorky D deponovanej z čistého prekursora TVS je výrazne vyšší ako stupeň oxidácie ($O/Si = 0,9$) na rovnakom type vrstvy vo vzorke C mesiac po ich depozícii. Výsledky ukazujú, že horná a-CSiO:H vrstva (25 GPa) vo vzorke C funguje ako bariérová vrstva a znižuje difúziu kyslíka do vzorky s vrstevnatou nanoštruktúrou.



Obrázok 3.39: Hĺbkový profil pomerov C/Si a O/Si naprieč vzorkou D. Priečne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami. Dva hĺbkové profily XPS sú rozličné časom po-depozičnej oxidácie.

ZHRNUTIE A ZÁVER

Špeciálny režim PE-CVD technológie bol využitý pre syntézu organokremičitých materiálov vo forme tenkých vrstiev s premennými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami. Táto technológia používa atómové procesy pre konštrukciu veľmi dobre definovaných materiálov z malých fragmentov molekúl alebo jednotlivých atómov ako stavebných blokov. Nové možnosti tejto techniky boli demonštrované pomocou TVS ako prekursoru. Zmenou iba jedného parametra depozície, a to efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy, sme kontrolovali distribúciu fragmentov TVS, ktoré boli použité pre konštrukciu organokremičitých tenkých vrstiev, a teda boli zodpovedné za ich elementárne zloženie a chemickú štruktúru. Pripravené tenké vrstvy boli z materiálov bohatých na uhlík a ich organicko/anorganická povaha (pomer C/Si) vzrástla zo 4,8 na 6,6, zatiaľ čo sa koncentrácia vodíka znížila z 43 % na 24 % v závislosti na zvyšujúcom sa efektívnom výkone (2 - 150 W).

Pomocou chemických analýz bola získaná predstava o chemickej štruktúre organokremičitých tenkých vrstiev. 3D uhlík-kremíková sieť pozostávala prevažne z nepretržitej uhlíkovej siete obsahujúcej väzby Si-C, ktorej zasieťovanie narastalo s rastúcim efektívnym výkonom, kde dochádzalo k odstraňovaniu atómov vodíka zo siete. Uhlíková sieť bola pri vyšších výkonoch posilnená zvýšenou koncentráciou väzieb C-C a C=C. Koncentrácia vinylových skupín viazaných na uhlík-kremíkovú sieť bola pri narastajúcom výkone znižovaná, pretože vinylové skupiny boli fragmentované vo výboji plazmy na menšie reaktívne častice. Zistené bolo, že koncentrácia vodíka v tenkých vrstvách riadi jeho Youngov modul (10 - 143 GPa) a tvrdosť (1,5 - 16,5 GPa) a možno ho použiť pre charakterizáciu úrovne zasieťovania materiálu. Korelácia medzi tvrdosťou a Youngovým modulom odhalila, že organokremičité tenké vrstvy sú elastické materiály s kompresným elastickým napätím klesajúcim z 0,08 (Youngov modul 10 - 32 GPa) na 0,06 (Youngov modul 40 - 143 GPa). Ďalej bolo zistené, že čím vyšší je Youngov modul, tým vyšší je index lomu organokremičitých tenkých vrstiev, nakoľko oba parametre boli riadené úrovňou zasieťovania materiálu. S narastajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy sa index lomu pre 633 nm (He-Ne laser) zvyšoval z 1,5 na 2,3 s narastajúcou optickou hustotou a extinkčný koeficient sa zvyšoval z 0,06 na 0,66 pri 250 nm. Pre šírku zakázaného pásu bolo zistené, že pri organokremičitých tenkých vrstvách klesá z 2,6 na 1,0 eV v súvislosti so zníženou koncentráciou vinylových skupín a/alebo so zvýšeným podielom sp^2 väzieb v uhlíkovej sieti. Nakoniec boli poznatky získané pre organokremičité samostatné vrstvy využité pri vytvorení komplexnejších nanoštruktúr s kontrolovanými mechanickými, optickými a elektronickými vlastnosťami. Zmena pomeru reaktívnych a pasívnych častíc v plazmovom procese bola hlavným faktorom pri kontrolovaní chemických a fyzikálnych vlastností deponovaných organokremičitých tenkých vrstiev.

Pre ďalšie pozorovanie vlastností nanoštruktúr boli skonštruované dve vzorky s vrstevnatou nanoštruktúrou s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou, ktorý klesol z 51 na 11 GPa (vzorka A) a narástol z 11 na 51 GPa (vzorka B) z pohľadu od vrchnej vrstvy nanoštruktúry smerom ku kremíkovému substrátu. Vrstevnaté nanoštruktúry boli pripravené z jednej tenkej vrstvy s vlastnosťami podobnými polymérom

a-CSi:H a šiestich a-CSiO:H tenkých vrstiev. Tenké vrstvy boli deponované z čistého prekursora TVS a TVS v zmesi s plynným kyslíkom (kyslíková frakcia bola 0,79) pomocou PE-CVD pri rôznom efektívnom výkone dodanom do výboja plazmy. Ďalej boli pripravené dve vzorky s vrstevnatou nanoštruktúrou s postupným exponenciálnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou, ktorý klesal z 25 na 7,5 GPa (vzorka C) a narastal z 7,5 na 25 GPa (vzorka D). Tieto štruktúry boli pripravené z dvoch bez kyslíkových a-CSi:H tenkých vrstiev a jednej vrstvy s kyslíkovou väzbou a-CSiO:H. Celková hrúbka vrstevnatých nanoštruktúr bola medzi 107,4 a 123,7 nm. Vrstevnatá nanoštruktúra prezentovaná ako vzorka B a D bola zamýšľaná ako funkčná medzivrstva v polyesterových kompozitných materiáloch vystužených sklenenými vláknami.

Pre kompatibilné nanoštruktúry v hybridných (kompozitných) materiáloch je dôležitá nielen distribúcia mechanických vlastností naprieč funkčnou medzivrstvou, ale aj distribúcia chemického zloženia v štruktúre. Chemický hĺbkový profil naprieč vrstevnatou nanoštruktúrou bol skúmaný pomocou XPS hĺbkového profilovania za pomoci zväzkov iónov Ar klastrov. Jeden mesiac po deponovaní vzorky analýza XPS odhalila, že všetky jednotlivé vrstvy mali koncentrácie kyslíka medzi 14 a 42 %. Dokonca aj povrchové vrstvy s vlastnosťami podobnými polymérom a-CSi:H (7,5 - 11 GPa) deponované z prekursora TVS bez atómov kyslíka boli oxidované. Všetky vzorky preto mali charakter vrstevnatých nanoštruktúr a-CSiO:H. Očakávané pozície rozhrania medzi jednotlivými vrstvami v chemických hĺbkových profiloch boli definované podľa hrúbky vrstvy stanovenej spektroskopickou elipsometriou. XPS hĺbkové profilovanie po uplynutí ďalších dvoch mesiacov potvrdilo, že ako a-CSi:H vrstvy bez kyslíka, tak a-CSiO:H vrstvy s kyslíkom boli oxidované v okolitom vzduchu v rámci po-depozície oxidácie. Tieto výsledky ukazujú, že atómy kyslíka difundovali do vrstevnatej nanoštruktúry z jej povrchu v dôsledku adsorbovaných molekúl kyslíka a vody z okolitého vzduchu. Difúzia kyslíka z hornej vrstvy a-CSiO:H do vrstvy a-CSi:H bez kyslíka nebola potvrdená.

Vrchné viac zasieťované tenké vrstvy a-CSiO:H vrstevnatej nanoštruktúry s Youngovým modulom 25 - 51 GPa sa správali ako bariéra, ktorá znížila difúziu kyslíka do vzorky. Distribúcia chemického zloženia bola relatívne hladká naprieč celými nanoštruktúrami, čiastočne aj kvôli poruchám na analyzovanom povrchu. Spektra s vysokým rozlíšením energie (C 1s, Si 2p, O 1s) boli analyzované s cieľom rozlíšenia väzbových stavov v jednotlivých tenkých vrstvách nanoštruktúr z a-CSiO:H vrstiev. Atómy kyslíka, pochádzajúce z okolitého vzduchu boli začlenené do vrstiev s vlastnosťami podobnými polymérom a-CSi:H počas po-depozície oxidácie a vytvorili nové chemické častice, ktorých väzby pre uhlík, kremík a kyslík boli totožné s tými v pripravených a-CSiO:H vrstvách. Preto nemôžeme rozlišovať medzi chemickým zložením a-CSiO:H vrstiev pripravených zo zmesi TVS/O₂ a oxidovanými vrstvami v okolitom vzduchu. XPS a IČ spektra ukázali, že atómy kyslíka boli viazané vo väzbách Si-O-Si, Si-O-C alebo C-O-C za vzniku chemickej siete. Kvôli veľmi podobným väzbovým energiám vo spektrách XPS s vysokým rozlíšením energie pre O 1s a podobnom vlnovke v IČ absorpčných pásoch, nebolo možné stanoviť pomery medzi týmito časticami.

Zoznam použitej literatúry

- [1] **Lee, H., Oh, K., Choi, C.** *The mechanical properties of the SiOC(-H) composite thin films with a low dielectric constant.* Surface & Coatings Technology, 2002, vol. 171, pp. 296 – 301.
- [2] **Borvon, G., Goulet, A., Mellhaoui, X., Charrouf, N., Granier, A.** *Electrical properties of low-dielectric-constant films prepared by PECVD in O₂/CH₄/HMDSO.* Materials Science in Semiconductor Processing, 2002, vol. 5, pp. 279 – 284.
- [3] **Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H.** *Thin film materials technology: sputtering of compound materials.* Norwich: William Andrew Publishing, 2004, 518 p. ISBN 08-155-1483-2.
- [4] **Čech, V.** *Úvod do fyziky a chemie plazmatu.* Presentace. Brno: VUT FCH, 2008, 42 p.
- [5] **Ohring, M.** *Materials Science of Thin Films.* 2nd ed. Burlington: Elsevier, 2001, 794 p. ISBN 978-008-0491-783.
- [6] **Chrisey, D.B., Hubler, G.K.** *Pulsed Laser Deposition of Thin Films.* Wiley, 1994. 648 p. ISBN 0-47-159218-8.
- [7] **Seshan, Krishna.** *Handbook of thin film deposition: processes, and technologies.* 2nd ed. Waltham: William Andrew, 2012, 392 p. ISBN 14-377-7873-9.
- [8] **Sivram, S.** *Chemical Vapor Deposition: Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials.* Springer Science & Business Media, 2013. 292 p. ISBN 1-47-574751-9.
- [9] **Hippler, R., Pfau, S., Schmidt, M., Schoenbach, K.H.** *Low Temperature Plasma Physics, Fundamental Aspects and Applications,* Wiley-VCH, 2001, 530 p. ISBN 3-527-28887-2
- [10] **Inagaki, N.** *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization.* Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1996. 265 p. ISBN 1-56676-337-1.
- [11] **Robinson Solutions.** *Newtons rings.* Blogspot.cz, online, 2014-11-2 URL <http://robinson-solutions.blogspot.cz/2012/09/newtons-rings-window-cleaners-lossary.html>
- [12] **Yasuda, H.** *Plasma polymerization,* New York: Academic Press, Inc., 1985, 432 p. ISBN 0-12-768760-2
- [13] **Kulhánek, P.** *Teorie plazmatu I.* Studijní text pro FJFI ČVUT, 2007. URL <http://www.aldebaran.cz/studium/fpla.pdf>
- [14] **Bellan, P. M.** *Fundamentals of Plasma Physics.* Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 628 p. ISBN 0-52-152800-3.
- [15] **Dinklage, A., Klinger, T., Marx, G., Schweikhard, L.** *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects.* Berlin: Springer, 2005. 496 p. ISBN 3-54-025274-6.
- [16] **Chen, F. F.** *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Volume 1, Plasma Physics.* New York: Plenum Press, 1984. 421 p. ISBN 0-30-641332-9.

- [17] **Fridman, A.** *Plasma chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008, 981 p. ISBN 1-13-947173-2.
- [18] **Krčma, F.** *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace*. Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, vol.14, 2005. ISSN 1213-2705.
- [19] **Heitmann, D.** *Quantum Materials, Lateral Semiconductor Nanostructures, Hybrid Systems and Nanocrystals: Lateral Semiconductor Nanostructures, Hybrid Systems and Nanocrystals*. Springer Science & Business Media, 2010. 434 p. ISBN 3-64-210553-X.
- [20] **Ohring, M.** *Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure*. San Diego: Academic Press, Inc., 2002. 794 p. ISBN 0-12-524975-6.
- [21] **Brodie, I., Muray, J. A.** *The Physics of Microfabrication*. Springer Science & Business Media, 2013. 504 p. ISBN 1-48-992160-5.
- [22] **Bubenzer, A., Dischler, B., Brandt, G., Koidl, P.** *RF plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties and applications*. Journal of Applied Physics, 1983, vol. 54.
- [23] **Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J.** *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 730 p. ISBN 0-47-172424-6.
- [24] **Yasuda, H.** *Glow discharge polymerization*. Journal of Polymer Science, 1981, vol. 16, pp. 199 – 293.
- [25] **Biederman, H.** *Plasma Polymer Films*. London: Imperial College Press, 2004. 386 p. ISBN 1-86-094467-1.
- [26] **Braithwaite, N. St. J.** *Introduction to gas discharges*. Plasma Sources Science Technology, 2000, vol. 9, pp. 517 – 527.
- [27] **Biederman, H., Osada, Y.** *Plasma polymerization processes*. Amsterdam: Elsevier, 1992. 210 p. ISBN 0-44-488724-5.
- [28] **Cech, V.** *Plasma polymer film as a model interlayer for polymer composites*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2006, vol.34, pp. 1148–1155.
- [29] **Rosnagel, S.M., Cuomo, J.J., Westwood, W.D.** *Handbook of plasma processing technology: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions*. New Jersey: Noyes Publications, 1990. 523 p. ISBN 0-81-551220-1.
- [30] **Hughes, J.D.H.** *The carbon fiber/epoxy interface*. Composite Science and Technology, 1991, vol. 41, pp. 13 – 45.
- [31] **Lee, M.S.** *Mass spectrometry handbook*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 1008 p. ISBN 1-11-818072-0.
- [32] **Krčma, F., Slavíček, P.** *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, vol.3. 2005.
- [33] **Hoffmann, E., Stroobant, V.** *Mass spectrometry: Principles and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013, 504 p. ISBN 1-11-868194-0.

- [34] **Gross, J.H.** *Mass Spectrometry, A textbook*, Springer, 2004. 518 p. ISBN 3-540-40739-1.
- [35] **Hidden.** *EQP plasma diagnostic systems*. England: Hidden Analytical, Technical datasheet, 2009.
- [36] **Čech, V., Studýnka, J., Conte, N., Peřina, V.** *Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane*. Surface & Coatings Technology, 2007, pp. 5512-5517.
- [37] **D'Agostino, R.** *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Boston: Academic Press, 1990, 544 p. ISBN: 0-12-200430-2.
- [38] **Mleziwa, J.** *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití.* Praha: Sobotáles, 2000, 537 p. ISBN 8-08-592072-7.
- [39] **D'Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F.** *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, 532 p. ISBN 0-7923-4859-1.
- [40] **Zanini, S., Riccardi, C., Orlandi, M., Grimodli, E.** *Characterisation of SiO_xCyHz thin films deposited by low-temperature PECVD*. Vacuum, 2007, vol. 82, pp. 290 – 293.
- [41] **Hegelmann, D., Vohrer, U., Oehr, C., Riedel, R.** *Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*. Surface and Coatings Technology, 1999, vol. 116, pp. 1033 – 1036.
- [42] **Goujon, M., Belmonte, T., Henrion, G.** *OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma*. Surface and Coatings Technology, 2004, vol. 188, pp. 756 – 761.
- [43] **Saloum, S., Naddaf, M., Alkhaled, B.** *Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma: Effect of oxygen fraction*. Vacuum, 2008, vol. 82, pp. 742 – 747.
- [44] **Coclite, A. M., Milella, A., D'Agostino, R. Palumbo, F.** *On the relationship between the structure and the barrier performance of plasma deposited silicon dioxide-like films*. Surface and Coatings Technology, 2010, vol. 204, pp. 4012 – 4017.
- [45] **Macková, A., Perina, V., Stryhal, Z., Pavlik, J., Svec, M., Quede, A., Supiot, P., Borvon, G., Granier, A., ai.** *The combined study of the organosilicon films by RBS, ERDA and AFM analytical methods obtained from PECVD and PACVD*. Surface Science, 2004, vol. 566, pp. 1143 – 1146.
- [46] **Cho, S. J., Boo, J.H.** *Characteristics of multilayered plasma-polymer thin films using toluene and TEOS by PECVD*. Microelectronic Engineering, 2012, vol. 89, pp. 19-22.
- [47] **Szunerits, S., Rich, S. A., Coffinier, Y., Languille, M.A., Supiot, P., Boukherroub, R.** *Preparation and characterization of thin organosilicon films deposited on SPR chip*. Electrochimica Acta, 2008, vol. 53, pp. 3910 – 3915.
- [48] **Rau, CH., Kulisch, W.** *Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers*. Thin Solid Films, 1994, vol. 249, pp. 28 – 37.

- [49] **Chung, C. J., Chung, T. H., Shin, Y. M., Kim, Y.** *Characteristics of nitrogen-incorporated silicon oxycarbide films and plasmas for plasma enhanced chemical vapor deposition with TMOS/N₂/NH₃*. *Current Applied Physics*, 2010, vol. 10. Pp. 428 – 435.
- [50] **Bang, S. B., Chung, T. H., Kim, Y.** *Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics*. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 444, pp. 125 – 131.
- [51] **Kulisch, W.** *Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition with metal organic source gases: principles and applications*. *Surface and Coatings Technology*, 1993, vol. 59, pp. 193 – 201.
- [52] **Heo, J., Kim, H. J., Han, J. H., Shon, J. W.** *The structures of low dielectric constant SiOC thin films prepared by direct and remote plasma enhanced chemical vapor deposition*. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, pp. 5035 – 5039.
- [53] **Park, J., Oh, J., Gil, J., Yeom, G. Y.** *Characteristics of SiOX thin films deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition using a double-discharge system*. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, pp. 3011 – 3014.
- [54] **Yi, J. W., Lee, Y. H., Farouk, B.** *Effects of gas composition and r.f. power on properties of a-C: H/SiC*. *Thin Solid Films*, 1998, vol. 326, pp 154 – 159.
- [55] **Noborisaka, M., Kodama, H., Nagashima, S., Shirakura, A., Horiuchi, T., Suzuki, T.** *Synthesis of transparent and hard SiOC(–H) thin films on polycarbonate substrates by PECVD method*. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 2581 – 2584.
- [56] **Batocki, R. G. S., Mota, R. P., Honda, R. Y., Santos, D. C. R.** *Amorphous silicon carbonitride films modified by plasma immersion ion implantation*. *Vacuum*, 2014, vol. 107, pp. 174 – 177.
- [57] **Kageyama, J., Kintaka, K., Nishii, J.** *Transmission loss characteristics of silicon nitride waveguides fabricated by liquid source plasma enhanced chemical vapor deposition*. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, pp. 3816 – 3819.
- [58] **Čech, V., Studýnka, J., Jánoš, F., Peřina, V.** *Influence of Oxygen on the Chemical Structure of Plasma Polymer Films Deposited from a Mixture of Tetravinylsilane and Oxygen Gas*. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, vol. 4, pp. 776 – 780.
- [59] **Přikryl, R., Čech, V., Zajíčková, L., Vaněk, J., Behzadi, S., Jones, F. R.** *Mechanical and optical properties of plasma-polymerized vinyltriethoxysilane*. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. 468 – 471.
- [60] **Studýnka, J., Čech, V.** *Aging of silicon-based dielectric coatings deposited by plasma polymerization*. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 2168 – 2171.
- [61] **Lindon, J.C., Tranter, G. E., Koppenaal, D.W.** *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. New York: Academic Press, Ltd., 2000. 3584 p. ISBN 0-12-803225-1.
- [62] **Fujiwara, H.** *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*. Tokyo: Maruzen Co. Ltd, 2007. 369 p. ISBN 4-621-07253-6

- [63] **Tompkins, H., Irene. E.A.** *Handbook of ellipsometry*. Norwich: William Andrew, 2005, 886 p. ISBN 0-81-551747-5.
- [64] **Azzam, R.M.A., Bashara, N.M.** *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1987, 539 p. ISBN 0-44-487016-4.
- [65] **Jobin Yvon, S.A.S.** *Spectroscopic Ellipsometry*. Příručka k spektroskopickému fázově modulovanému elipsometru UVISEL.
- [66] **Kováč, Štefan; Leško, Ján.** *Spektrálne metódy v organickej chémii*. Bratislava: Alfa, 1980. 487 p.
- [67] **Klíč, A., Volka, K., Dubcová, M.** *Fourierova transformace: příklady z infračervené spektroskopie*. VŠCHT Praha (3. vydání), 2002. ISBN 978-80-7080-478-0.
- [68] **Klouda, P.** *Moderní analytické metody*. Ostrava: Ostrava, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [69] **Tolstoy, V., Chernyshova, I., Skryshevsky, V.** *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.
- [70] **Eckertová, L.** *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: SNTL, 1973. #6259.
- [71] **Pelikán, P., Lapčík, L., Zmeškal, O., Krčma, F.** *Fyzikální chemie: Struktura hmoty*. Brno: VUTIUM, 2000. 240 p. ISBN 80-241-1583-5.
- [72] **Goldman, M.A., Graves, D.B., Antonelli, G.A., Kelber, J.A.** *Oxygen radical and plasma damage of low-k organosilicate glass materials: Diffusion-controlled mechanism for carbon depletion*. Journal of Applied Physics, 2009, vol. 106.
- [73] **Benissad, N., Aumaille, K., Granier, A., Goullet, A.** *Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*. Thin Solid Films, 2001, vol. 384, pp. 230 – 235.
- [74] **Chang, T., Mor, Y., Liu, P.** *Preventing dielectric damage of low-k organic siloxane by passivation treatment*. Microelectronic Engineering, 2002, vol. 60, pp. 462 – 475.
- [75] **Lin-Vein, D., Colthup, N., Fateley, W., Grasselli, J.G.** *The Handbook of Infrared and Raman Characteristics Frequencies of Organic Molecules*. San Diego: Academic press limited, 1991, 503 p. ISBN 0-08-057116-6.
- [76] **Vallee, C., Goullet, A., Granier, A., Van der Lee, A., Durand, J., Marlière, C.** *Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasmas*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, vol. 272, pp. 163 – 173.
- [77] **Mackens, U., Merkt, U.** *Plasma enhanced chemically vapour-deposited silicon dioxide for metal/oxide/semiconductors structures on InSb*. Thin Solid Films, 1982, vol. 97, pp. 53 – 61.
- [78] **Langford, A., Fleet, M., Nelson, B.** *Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon*. Physical Review B, 1992, vol. 45, pp. 13367 – 13377.
- [79] **Barranco, V., Carpentier, J., Grundmeier, G.** *Correlation of morphology and barrier properties of thin microwaveplasma polymer films on metal substrate*. Electrochimica Acta, 2004, vol. 49, pp. 1999 – 2013.

- [80] **Jung, K., Lim, D., Jee, H., Park, M.-G., Ku, S.-J., Yu, K.-S., Hong, B., Lee, S.-B., Boo, J.-H.** *Hydrogenated amorphous and crystalline SiC thin films grown by RF-PECVD and thermal MOCVD; comparative study of structural and optical properties.* Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 171, pp. 46 – 50.
- [81] **Shirafuji, J., Miyoshi, S., Aoki, H.** *Laser-induced chemical vapour deposition and characterization of amorphous silicon oxide films.* Thin Solid Films, 1988, vol. 157, pp. 105 – 111.
- [82] **Jing, S., Lee, H., Choi, C.** *Chemical bond structure on Si-O-C composite films with a low dielectric constant deposited by using inductively coupled plasma chemical vapor deposition.* Journal of the Korean Physical Society, 2002, vol. 41, pp. 769 – 773.
- [83] **Eufinger, S., van Ooij, W., Conners, K.** *DC-Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane part II. Surface and interface characterization of films deposited on stainless-steel substrates.* Surface and Interface Analysis, 1996, vol. 24, pp. 841 – 855.
- [84] **Grill, A., Patel, V.** *Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane.* Journal of Applied Physics, 1999, vol. 85, pp. 3314 – 3318.
- [85] **Adams, A., Alexander, F., Capiro, D., Smith, T.E.** *Characterization of Plasma-Deposited Silicon Dioxide.* Journal of the Electrochemical Society, 1981, vol. 128, pp. 1545 – 1551.
- [86] **Navrátil, K., Kučírková, A.** *Interpretation of Infrared Transmittance Spectra of SiO₂ Thin Films.* Applied Spectroscopy, 1994, vol. 48, pp. 113 – 120.
- [87] **Vallee, C., Goullet, A., Nicolazo, F., Granier, A., Turban, G.** *In situ ellipsometry and infrared analysis of PECVD SiO₂ films deposited in an O₂/TEOS helicon reactor.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, vol. 216, pp. 48 – 54.
- [88] **Bubert, H., Jenett, H.** *Surface and Thin Film Analysis. A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications.* Willey-WCH, Weinheim, 2002 ISBN 3-527-30458-4.
- [89] **Watts, J.F., Wolstenholme, J.** *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. ISBN: 0-470-84712-3.
- [90] **Fischer Cripps, A.C.** *Nanoindentation.* New York: Springer, 2004. ISBN 978-1-4757-5943-3.
- [91] **Fischer Cripps, A.C.** *The IBIS Handbook of Nanoindentation.* Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd., Forestville, 2005. ISBN 0-9585525-4-1.
- [92] **Mironov, V.L.** *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy.* Nizhniy Novgorod: The Russian academy of sciences institute for physics of microstructures, 2004.
- [93] **Hoferek, L., Lichovníková, S.** *Manuál k depoziční aparatuře A3.* VUT BRNO, 2010.
- [94] **VAT Vakuumventile AG Series 61.2.** *Instalation, Operating and Maintenance Instruction, Manual No. 235741EB*
- [95] **LEYBOLD VACUUM.** *Products information CERA-VAC Transmitters CRT90/CRT91.* 2008. Dostupné z: <http://www.elvac.com.pl/CTR90.pdf>

- [96] **Dressler.** *CESAR generator model 1310 User Manual.* 2003
- [97] **Hidden Analytical.** *Manuál k hmotnostnému spektrometru Hiden HAL 511/3F.* 2003
- [98] **Pfeiffer Vacuum.** *Katalóg produktov firmy Pfeiffer Vacuum – operating instruction.* 2010. Dostupné z: https://www.idealvac.com/files/brochures/Pfeiffer_TMH_261_OperatingInstructions.pdf
- [99] **BRUKER OPTIK GmbH.** *VERTEX 80v User Manual. 1st edition.* 2006. D-76275
- [100] **BRUKER OPTIK GmbH.** *Software OPUS - Video introduction.*
- [101] **Stenzel, O., Roth, S., Scharff, W.** *Spectroscopic properties of i-C:H layers in the middle IR range.* Thin Solid Films, 1990, vol. 190, pp. 9 – 19.
- [102] **Jacob, W., von Keudell, A., Schwarz-Selinger, T.** *Infrared analysis of thin films: Amorphous, hydrogenated carbon on silicon.* Brazilian Journal of Physics, 2000, vol. 30, pp. 508 – 516.
- [103] **Knob, A., Čech, V., Bábík, A., Ondreáš, F., Lepcio, P., Hosein, H., Drzal, L.** *Plazmatická úprava povrchu skleněných vláken tetra vinylsilanem za účelem zvýšení mezifázové adheze v polymerních kompozitech.* Polymerní kompozity 2015. Ostrava: 2015, s. 153-161. ISBN 978-80-905224-2-8.
- [104] **NTEGRA Prima datasheet,** *NTEGRA Scanning probe laboratories.* [online], [cit. 2010-11-26], accessible from URL <http://www.ntmdt.com/device/ntegra-prima>
- [105] **Vasudev, M.C., Anderson, K. D., Bunning, T. J., Tsukruk, V. V., Naik, R. R.** *Exploration of plasma-enhanced chemical vapor deposition as a method for thin-film fabrication with biological applications,* ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013) 3983–3994. <https://doi.org/10.1021/am302989x>.
- [106] **Tyczkowski, J., Kierzkowska-Pawlak, H., Kapica, R., Balcerzak, J., Sielski, J.** *Cold plasma – A promising tool for the production of thin-film nanocatalysts,* Catal. Today 337 (2019) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.037>.
- [107] **Levchenko, I., Keidar, M., Xu, S., Kersten, H., Ostrikov, K.** *Low-temperature plasmas in carbon nanostructure synthesis,* J. Vac. Sci. Technol. B 31 (2013) 050801. <https://doi.org/10.1116/1.4821635>.
- [108] **Yeh, N. C., Hsu, C. C., Bagley, J., Tseng, W. S.** *Single-step growth of graphene and graphene-based nanostructures by plasma enhanced chemical vapor deposition,* Nanotechnol. 30 (2019) 162001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aafdbf>.
- [109] **Huang, Q., Xiong, L., Deng, X., Shu, Z., Chen, Q., Bao, B., Chen, M., Xiong, Q.** *Super-hydrophobic film deposition by an atmospheric-pressure plasma process and its anti-icing characteristics,* Plasma Sci. Technol. 21 (2019) 055502. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab01f4>.
- [110] **Bussey, D., Perina, V., Jones, F. R., Cech, V.** *Effect of chemical modification on the mechanical properties of plasma-polymerized organosilicones,* Progress Org. Coat. 119 (2018) 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.020>.
- [111] **Cechalova, B., Branecky, M., Klapetek, P., Cech, V.** *Optical properties of oxidized plasma-polymerized organosilicones and their correlation with mechanical and chemical parameters,* Materials 12 (2019) 539. <https://doi.org/10.3390/ma12030539>.

- [112] **Cech, V., Studynka, J., Cechalova, B., Mistrik, J., Zemek, J.** *Correlation between mechanical, optical and chemical properties of thin films deposited by PECVD*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5572–5575. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.031>.
- [113] **Lin-Vein, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G.** *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [114] **Nevin, W. A., Yamagishi, H., Tawada, Y.** *Wide band-gap hydrogenated amorphous silicon carbide prepared from a liquid aromatic carbon source*, J. Appl. Phys. 72 (1992) 4989–4991. <https://doi.org/10.1063/1.352022>.
- [115] **Cech, V., Lasota, T., Palesch, E., Lukes, J.** *The critical influence of surface topography on nanoindentation measurements of a-SiC:H films*, Surf. Coat. Technol. 261 (2015) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.049>.
- [116] **Shao, J.** *Mathematical Statistics*, Springer-Verlag, New York, 2004.
- [117] **Sanchez-Lopez, J. C., Donnet, C., Loubet, J. L., Belin, M., Grill, A., Patel, V., Jahnes, C.** *Tribological and mechanical properties of diamond-like carbon prepared by high-density plasma*, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 1063–1069.
- [118] **Jellison Jr., G. E., Modine, F. A.** *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371–373.
- [119] **Taleblian, E., Talebian, M.** *A general review on the derivation of Clausius–Mossotti relation*, Optik 124 (2013) 2324–2326. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.06.090>.
- [120] **Davidson, G.** *The vibrational spectrum of tetravinylsilane*, Spectrochim. Acta 27A (1971) 1161–1169.
- [121] **Robertson, J.** *Diamond-like amorphous carbon*, Mater. Sci. Eng. R37 (2002) 129–281.
- [122] *Handbook of Chemistry & Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [123] **Kulisch, W.** *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer, Berlin, 1999.
- [124] **Cech, V., Trivedi, R., Skoda, D.** *Mechanical properties of individual layers in a-SiC:H multilayer film*, Plasma Process. Polym. 8 (2011) 1107–1115. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100106>
- [125] **Knob, A., Lukes, J., Drzal, L. T., Cech, V.** *Further progress in functional interlayers with controlled mechanical properties designed for glass fiber/polyester composites*, Fibers 6 (2018) 58. <https://doi.org/10.3390/fib6030058>.
- [126] **Dwight, D.W., Kelly, A., Zweben, C.** *Glass fibre reinforcements in Comprehensive Composite Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2000, Chapter 1.08, pp. 1–31.
- [127] **Pepper, T., Miracle, D.B., Donaldson, S.L.** *ASM Handbook*, Volume 21: Composites, ASM Int., Materials Park, 2001, pp. 90–96.
- [128] **Cech, V., Lukes, J., Palesch, E., Lasota, T.** *Elastic modulus and hardness of plasma-polymerized organosilicones evaluated by nanoindentation techniques*, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 864–881.

- [129] **Cech, V., Cechalova, B., Trivedi, R., Studynka, J.** *Single layer and multilayered films of plasma polymers analyzed by nanoindentation and spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid Films 517 (2009) 6034–6037.
- [130] **Cech, V., Palesch, E., Lukes, J.** *The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques*, Comp. Sci. Technol. 83 (2013) 22–26.
- [131] **Cech, V., Studynka, J., Conte, N., Perina, V.** *Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5512–5517.
- [132] **Hofmann, S., Han, Y.S., Wang, J.Y.** *Depth resolution and preferential sputtering in depth profiling of sharp interfaces*, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 354–362.
- [133] **ISO 18115-1:2013(E).** *Surface Chemical Analysis - Vocabulary - Part 1: General Terms and Terms Used in Spectroscopy*, ISO, Geneva, Switzerland, 2013, Dostupn é z: <https://www.iso.org/obp/ui/>
- [134] **Simpson, R., White, R.G., Watts, J.F., Baker, M.A.** *XPS investigation of monatomic and cluster argon ion sputtering of tantalum pentoxide*, Appl. Surf. Sci. 405 (2017) 79–87.
- [135] **Beamson, G., Briggs, D.** *High Resolution XPS of Organic Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, 1992.
- [136] *The NIST X-ray photoelectron spectroscopy database*, National Institute of Standards and Technology, Dostupn é z: <https://srdata.nist.gov/xps/>
- [137] **Fourches, N., Turban, G., Grolleau, B.** *Study of DLC/silicon interfaces by XPS and in-situ ellipsometry*, Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 149–160.

Zoznam použitých skratiek

AC	Alternating Current
AF	Audio Frequency
AFM	Atomic Force Microscopy
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
ECR	Electron Cyclotron Resonance
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IR	Infra-Red
LECVD	Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight
MF	Microwave Frequency
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MS	Mass Spectrometry
PE-CVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEM	Photo-Elastic Modulator
PLD	Pulsed Laser Deposition
PSA	Polarization State Analyzer
PSG	Polarization State Generator
PVD	Physical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Back Scattering Spectroscopy
RF	Radio Frequency
TVS	Tetravinylsilane
UHV	Ultra High Vacuum
V-A	Volt – Ampér
XPS	Photo Electron Spectroscopy