

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Optická emisní spektroskopie
ve vysokovýkonovém impulzním
magnetronovém rozprašování
multikomponentního terče**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

Mgr. Andrea Dagmar Pajdarová, Ph.D.

Konzultantka:

Mina Farahani, M.Sc.

Vypracovala:

Bc. Veronika Němcová

Plzeň, 2023

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika NĚMCOVÁ**
Osobní číslo: **A21N0084P**
Studijní program: **N0533A110046 Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Optická emisní spektroskopie ve vysokovýkonovém impulzním magnetronovém rozprašování multikomponentního terče**
Zadávající katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat vybranou literaturu o vysokovýkonovém impulzním magnetronovém rozprašování a optické emisní spektroskopii v těchto výbojích.
2. Zvládnout obsluhu systému optické emisní spektroskopie na úrovni umožňující samostatné měření optických emisních spekter.
3. Provést měření optických emisních spekter či intenzit vybraných emisních čar pro zvolené režimy při vysokovýkonovém impulzním magnetronovém rozprašování multikomponentního terče.
4. Provést zpracování naměřených dat do grafické podoby vhodné k analýze výsledků a na základě analýzy těchto výsledků formulovat závěry.

Rozsah diplomové práce: **50-80**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

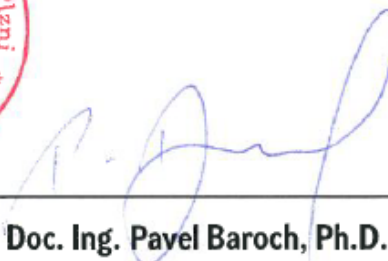
Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Andrea Dagmar Pajdarová, Ph.D.**
Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2023**



Doc. Ing. Miloš Železný, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Pavel Baroch, Ph.D.
vedoucí katedry

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Optická emisní spektroskopie ve vysokovýkonovém impulzním magnetronovém rozprašování multikomponentního terče“ vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Andrey Dagmar Pajdarové, Ph.D., za asistence Míny Farahani M.Sc. a s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny na konci této práce.

V Plzni, dne 14.7.2023

.....

Bc. Veronika Němcová

Poděkování

Ráda bych využila této příležitosti k vyjádření své vděčnosti všem, kteří mi pomohli při realizaci této diplomové práce.

Nejprve bych chtěla poděkovat vedoucí mé práce, Mgr. Andree Dagmar Pajdarové Ph.D., za její odborné vedení, cenné rady a neustálou podporu během celého výzkumu a psaní. Její zaujetí pro výzkum a vedení mě motivovalo a přineslo cenné perspektivy do této problematiky. Dále také ráda vyjádřila své díky doktorandce Mině Farahani M.Sc. za její pomoc a spolupráci při experimentálním měření a zpracování dat.

Dále bych ráda poděkovala své rodině, příteli a přátelům, kteří mi poskytovali neustálou podporu, povzbuzovali mě a věřili ve mě po celou dobu studia. Vaše láska a důvěra mi dodávaly sílu překonat výzvy a dosáhnout svých cílů.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá zjišťováním trendů v chování jednotlivých druhů částic, kterými byly atomy a ionty argonu, niobu a uhlíku, v různých oblastech plazmatu při rozprašování terče složeného z více prvků, v tomto případě NbC. Dále se také zabývá stanovením průměrných koncentrací těchto částic, jejich vývojem v závislosti na čase a určením excitačních teplot. Použitou experimentální metodou je optická emisní spektroskopie (OES), což je nejjednodušší metoda využívaná k diagnostice plazmatu a chování částic v něm. Teoretická část se zabývá problematikou magnetronového naprašování, konkrétně vysokovýkonového impulzního magnetronového naprašování neboli HiPIMS, a představuje různé analytické metody. Kromě OES je zde také popsána Langmuirova sonda, hmotnostní spektroskopie a metoda založená na poměrech koncentrace excitovaného stavu a výbojového proudu. Při experimentálním měření intenzity emisních čar byl použit systém OES, který pomocí kolimátoru snímal světlo z plazmového výboje. Světlo poté bylo vedeno optickým vláknem do spektrografu opatřeného ICCD kamerou. Následně získaná data byla analyzována a vyhodnocena. V rámci tohoto vyhodnocení byl proveden výpočet koncentrace částic, jejich závislosti na čase a stanovení excitační teploty. Výsledky této práce budou dále využity ve výzkumu zabývajícím se vysokovýkonovým magnetronovým naprašováním.

Klíčová slova

Optická emisní spektroskopie, magnetronové naprašování, HiPIMS, spektrograf, emisní čáry, intenzita emisní čáry, kalibrace spektrografu

Abstract

This master thesis is concerned with the investigation of trends in the behaviour of different types of particles, which were argon, niobium and carbon atoms and ions, in different regions of the plasma during the sputtering of a target composed of multiple elements, in this case NbC. It also deals with the determination of the average concentrations of these particles, their evolution as a function of time and the determination of the excitation temperatures. The experimental method used is optical emission spectroscopy (OES), which is the simplest method used to diagnose plasma and the behaviour of particles in it. The theoretical part aims to the introduction of magnetron sputtering, specifically high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), and different analytical methods. In addition to OES, the Langmuir probe, mass spectroscopy and the method based on the excitation state density and the discharge current ratios are also described. An OES system was used in the experimental measurement of the intensity of the emission lines, which used a collimator to capture the light from the plasma discharge. The light was then guided through an optical fibre to a spectrograph equipped with an ICCD camera. Subsequently, the acquired data was analysed and evaluated. As part of this evaluation, the particle concentration, time dependence and excitation temperature were calculated. The results of this work will be further used in research dealing with high power magnetron sputtering.

Key words

Optical emission spectroscopy, magnetron sputtering, HiPIMS, spectrograph, emission lines, emission line intensity, spectrograph calibration

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Současný stav problematiky a přehled literatury	9
2.1 Magnetronové naprašování	9
2.1.1 Princip magnetronového naprašování.....	9
2.1.2 Konfigurace magnetického pole magnetronu	10
2.1.3 Pulzní magnetronové naprašování	12
2.1.4 Magnetrony s proměnným polem	13
2.2 Vysokovýkonové magnetronové naprašování.....	14
2.2.1 Základní charakteristika HiPIMS	14
2.2.2 Vliv energie iontů na růst vrstvy.....	15
2.3 Diagnostika vysokovýkonového magnetronového naprašování	17
2.3.1 Optická emisní spektroskopie.....	18
2.3.2 Metoda $n(X)/J_t$, $n(X)/n(Y)$	19
2.3.3 Langmuirova sonda.....	21
2.3.4 Hmotnostní spektroskopie	23
2.4 Vysokovýkonové magnetronové naprašování z multikomponentního terče....	25
3. Cíle diplomové práce	27
4. Metody zpracování	28
4.1 Optická emisní spektroskopie	28
4.1.1 Teoretický základ.....	28
4.1.1.1 Boltzmannův zákon.....	28
4.1.1.2 Intenzita a rozšíření spektrálních čar	29
4.1.1.3 Výběr spektrálních čar.....	29
4.1.2 Použité přístroje	31
4.1.2.1 Spektrograf	31
4.1.2.2 Detekční ICCD kamera	33
4.1.3 Kalibrace systému.....	34
4.1.3.1 Kalibrace citlivosti systému na vlnovou délku.....	34
4.1.3.2 Kalibrace citlivosti systému na různé vlnové délky.....	34
4.1.3.3 Kalibrace na změnu difrakční mřížky	35
4.1.3.4 Kalibrace počtu akumulčních cyklů náboje na čipu.....	35
4.2 Experimentální systém	36

4.3	Zpracování dat získaných optickou emisní spektroskopií.....	38
5.	Výsledky a diskuse	44
5.1	Výsledky měření.....	44
5.1.1	Excitační teplota T_{ex}	46
5.1.2	Průměrné hustoty během pulzu.....	48
5.1.3	Poměry n_n/J_t	50
6.	Závěr	53
7.	Použitá literatura	55

1. Úvod

Tato diplomová práce si klade za cíl rozšířit naše znalosti o vysokovýkonovém impulzním magnetronovém naprašování multikomponentního terče a přispět k dalšímu pokroku v oblasti povrchového inženýrství a materiálového výzkumu. V současném výzkumu povrchového inženýrství hraje magnetronové naprašování klíčovou roli při výrobě tenkých vrstev s vysokou kvalitou a přesností. V posledních letech se zvláštní pozornost upírá k vysokovýkonovému impulznímu magnetronovému naprašování (HiPIMS), které přináší nové možnosti a výzvy ve vývoji povrchových materiálů. HiPIMS umožňuje generovat plazma s vysokou hustotou iontů. To přináší výhody, ale také komplexnost při kontrole a charakterizaci procesu.

Tato diplomová práce se zaměřuje na studium HiPIMS procesu s využitím optické emisní spektroskopie jako diagnostické metody. Optická emisní spektroskopie je silný nástroj pro kvantitativní a kvalitativní analýzu plazmatu. K charakterizaci vysokovýkonového plazmatu jsou použity metody založené na poměrech $n(X)/J_t$ a $n(X)/n(Y)$, kde $n(X)$ resp. $n(Y)$ označují koncentrace částic X a Y a J_t označuje proudovou hustotu, které umožňují odhalit trendy v koncentracích hustot základních stavů zkoumaných částic.

Součástí této práce je měření intenzit vybraných emisních čar pro několik režimů při vysokovýkonovém rozprašování multikomponentního terče a následná analýza dat. Důraz bude kladen na charakterizaci plazmatu a extrakci důležitých parametrů, jako jsou trendy v hustotách iontů, excitační teplota a poměry mezi koncentracemi různých částic.

V rámci práce zde budou popsány různé metody analýzy plazmatu, včetně optické emisní spektroskopie, dále také použití Langmuirovy sondy nebo hmotnostní spektroskopie. Dále budou představeny použité přístroje, jako je spektrograf a detekční ICCD kamera, spolu s postupy jejich kalibrace.

Součástí práce bude popsán použitý experimentální systém optické emisní spektroskopie, z něhož získaná data budou následně podrobena analýze. Výsledky budou prezentovány ve formě grafů, včetně průměrných hustot během pulzu, excitační teploty a poměrů mezi hustotou excitovaného stavu a proudovou hustotou.

Na závěr diplomové práce budou shrnuty dosažené výsledky a přínosy pro oblast vysokovýkonového impulzního magnetronového naprašování. Bude diskutováno, jakým způsobem optická emisní spektroskopie přispěla k lepšímu porozumění HiPIMS procesu a jeho diagnostice.

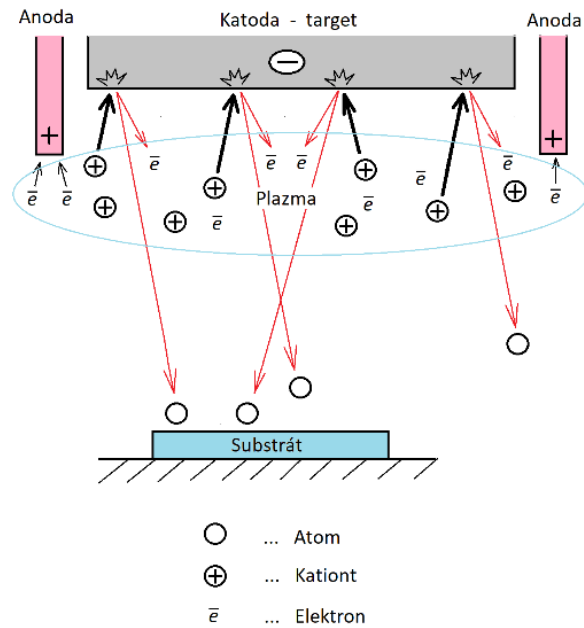
2. Současný stav problematiky a přehled literatury

2.1 Magnetronové naprašování

Během posledních několika let se technika magnetronového naprašování rapidně rozvinula a stala se z ní základní technologie pro nanášení širokého spektra průmyslových povlaků. Tento rychlý vývoj je mimo jiné příčinou zvýšené poptávky z mnoha různých průmyslových odvětví, z důvodu nárůstu zájmu o funkční povlaky vysoké kvality. Povlaky nanášené pomocí technologie magnetronového naprašování jsou často kvalitnější než povlaky nanášené jinými procesy. Příkladem takového procesu může být například CVD (z angl. *Chemical Vapour Deposition*) označující metodu chemické depozice z plynné fáze, kterou technologie magnetronového naprašování v mnoha případech předčí, zatímco zároveň nabízí stejnou funkčnost jako mnohem silnější povlaky vyrobené jinými technikami povrchových úprav. Tato skutečnost zapříčinila, že magnetronové naprašování v dnešním světě ovlivňuje významným způsobem různé aplikační oblasti a představuje oblíbenou volbu při nanášení různých tenkých vrstev. Jedná se například o tvrdé povlaky odolné proti opotřebení, povlaky s nízkým třením, povlaky odolné proti korozi, dekorativní povlaky a povlaky se specifickými optickými nebo elektrickými vlastnostmi. Ke značnému pokroku, co se významu této techniky týče, přispěl vývoj nevyváženého magnetronu. I přesto, že je technologie naprašování známá celou řadu let, až tento vývojový milník zapříčinil nárůst její popularity. [9, 13]

2.1.1 Princip magnetronového naprašování

Před terčem (nebo katodovou deskou) se při základním naprašování nachází výbojové plazma, které během procesu emituje energetické ionty pracovního plynu, jež bombardují daný terč, viz obr. 1. Tím je způsobeno uvolnění atomů z terče, následně kondenzujících na povrchu substrátu (nebo povrchu na kterém se snažíme tenkou vrstvou vytvořit) ve formě tenké vrstvy. Při udržování plazmatu je také potřeba tzv. sekundárních elektronů, které jsou emitovány z terče během jeho bombardování ionty. I přestože je základní proces naprašování značně omezen nízkou rychlostí depozice, vysokým účinkem ohřevu substrátu a nízkou ionizační účinností, bylo touto technikou povrchově upraveno velké množství materiálů. Rozvoj této technologie, zejména pak vývoj již zmíněného nevyváženého magnetronového naprašování způsobil, že tato omezení byla překonána. [9, 13]

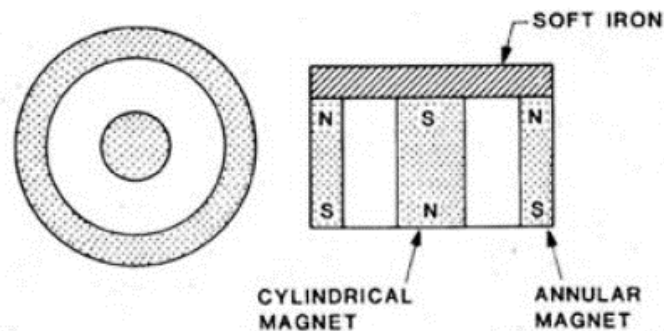


Obr. 1: Schématické znázornění principu naprašování. Ionty pracovního plynu (Ar) bombardují terč (*target*) a vyrážejí s něho atomy, které poté dopadají na substrát (*substrate*).

Převzato z [11].

2.1.2 Konfigurace magnetického pole magnetronu

Magnetrony využívají paralelní konfiguraci magnetického pole (vůči povrchu terče) s cílem omezit pohyb sekundárních elektronů do blízkosti terče. Magnety jsou uspořádány tak, aby jeden pól byl umístěn ve středové ose terče a druhý byl tvořen prstencem magnetů umístěných kolem vnějšího okraje terče (viz obr. 2 níže), což vede ke značnému zvýšení počtu srážek mezi elektrony, které jsou těmito magnety zachyceny, a terče s cílem tvorby iontů. U terče vzniká plazma se zvýšenou hustotou, jež je způsobeno zvýšenou ionizační účinností magnetronu. To následně vede ke zvýšenému iontovému bombardování terče, což má za následek zvýšení rychlosti rozprašování, a tedy k vyšší rychlosti depozice na substrátu. Zvýšená ionizační účinnost dosažená v magnetronovém režimu navíc umožňuje udržovat výboj při nižších provozních tlacích (obvykle 10^{-3} mbar, ve srovnání s 10^{-2} mbar) a nižším provozním napětí (obvykle -500 V, ve srovnání s -2 až -3 kV), než je to možné v základním režimu naprašování. [9, 13]



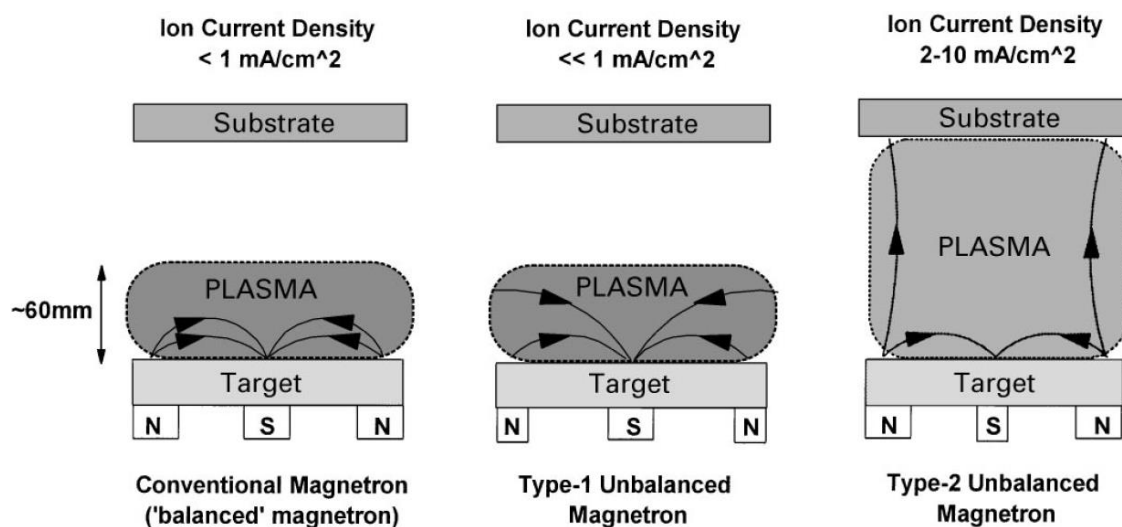
Obr. 2: Schéma znázorňující horní a boční pohled na magnetron. Převzato z [7].

Přestože jsou konstrukční rozdíly mezi vyváženým a nevyváženým magnetronem jen malé, rozdíly výkonové jsou poměrně podstatné. U vyváženého magnetronu silně omezujeme oblast hustého plazmatu typicky do 60 mm od povrchu terče. Substráty v této oblasti jsou vystaveny konstantnímu bombardování, čímž vzniká povlak, jehož struktura a vlastnosti mohou být silně ovlivněny nejmenšími defekty v procesu. Substráty mimo tuto oblast jsou v oblasti s nízkou hustotou plazmatu, což způsobí, že proud iontů (obvykle 1 mA/cm^2) je nedostatečný k tomu, aby strukturu nebo vlastnosti vrstvy nějak ovlivnil. Zvýšením negativního napětí aplikovaného na substrát lze navýšit energii bombardujících iontů, což ale zvyšuje riziko vzniku defektů nebo zvýšení napětí v tenké vrstvě s celkově negativním dopadem na výsledné vlastnosti. To je důvod, proč je depozice hustých povlaků velice obtížný na velké a složité součásti za použití vyvážených magnetronů. [9, 13]

Nevyvážené magnetrony lze rozdělit do dvou typů, dle posílení jednotlivých pólů magnetů. U prvního typu nevyváženého magnetronu, tzv. "*type-1*", je centrální pól posílen ve srovnání s vnějším pólem. Tato konfigurace se běžně nepoužívá kvůli nízkému iontovému proudu na substrátu. Nicméně některé výzkumy využily tuto konfiguraci pro výrobu nových kovových vrstev s vysokou pórovitostí a chemickou reaktivitou. Tyto vrstvy mají široké spektrum potenciálních aplikací, jako jsou katalyzátory, pyroforická zařízení nebo povlaky snižující odrazivost světla. [9]

U nevyváženém magnetronu druhého typu, tzv. "*type-2*", je ve srovnání s centrálním pólem posílen vnější okruh magnetů. To znamená, že ne všechny siločáry jsou uzavřené mezi centrálním a vnějším pólem magnetronu. Plazma tak není omezeno pouze na oblast terče a může proudit směrem k substrátu. Tato konfigurace umožňuje generovat vysoké proudové hustoty iontů na substrát bez potřeby vnějšího předpětí substrátu. Dřívější studie ukázaly, že v některých magnetronových konstrukcích se siločáry neuzavřely samy o sobě (pouze velmi málo magnetronů je plně vyvážených).

Následné studie ukázaly, že lze rutinně generovat iontové proudové hustoty na substrátu 5 mA/cm^2 a vyšší, což je přibližně o řád vyšší než u konvenčního magnetronu. Tento nevyvážený magnetron také poskytuje vysoký tok atomů povlaku a funguje jako účinný zdroj iontů. Na obr. č. 3 níže je znázorněn proces zadržování plazmatu u konvenčních (vyvážených) a nevyvážených magnetronů. [9]



Obr. 3: Schematické znázornění procesu zadržování plazmatu pozorovaného u vyvážených a nevyvážených magnetronů. Převzato z [9].

2.1.3 Pulzní magnetronové naprašování

Dalším skokem ve výzkumu naprašování je proces pulzního magnetronového naprašování (PMS, z angl. *Pulse Magnetron Sputtering*), který způsobil výrazné změny v procesech výroby vysoce izolačních filmů zejména pak oxidů jako např. oxidu hlinitého. Takové povlaky jsou vyráběny nejčastěji pomocí přímého RF (radiofrekvenčního; obvykle $13,56 \text{ MHz}$) naprašování oxidového terče, nebo reaktivním magnetronovým naprašováním kovového terče v kontrolované kyslíkové atmosféře. Oba tyto způsoby však mají své nemalé komplikující faktory, a sice že přímé RF naprašování je velice zdouhavé, a i když jsou výsledky velice kvalitní, čas, za který je možné vrstvu nanést je často důvodem pro zavržení této metody při produkci většího množství povlaků. Vysokofrekvenční naprašovací systémy jsou na druhou stranu podstatně rychlejší, ale zároveň jsou příliš složité, a proto často neúnosně obtížně použitelné v komerčním prostředí. [9, 13]

Režim reaktivního naprašování a mnoho problémů s ním spojených překonává proces pulzního magnetronového naprašování. Pulzní výboje magnetronu se ukázaly jako jedna ze snadno dosažitelných možností, jak výrazně snížit tvorbu oblouků a následně

snížit počet defektů ve výsledném povlaku. Frekvenční rozsah, se kterým je možné takového výsledku dosáhnout, je 10 – 200 kHz. Samotné pulzně reaktivní naprašování je pak poměrně rychlé. Je možné nanést i několik desítek mikrometrů za hodinu, což se téměř vyrovná rychlostem depozice povlaků z čistého kovu. To umožňuje využít proces pulzního magnetronového naprašování pro nanášení keramických povlaků bez defektů s vysokou rychlostí, což díky značnému komerčnímu zájmu vedlo k vývoji nové generace magnetronových napájecích zdrojů a pulzních jednotek. [9, 13]

2.1.4 Magnetrony s proměnným polem

Magnetrony s proměnnou intenzitou pole jsou dalším z významných vývojových směrů v oblasti tvorby tenkých vrstev, kde je jejich výkon určen tvarem magnetického pole a silou magnetů v tomto poli pro libovolnou sadu parametrů depozice. Poměr dopadajících atomů a iontů na substrát je pak jedním ze základních parametrů, které určují vlastnosti povlaku. Tento parametr lze ovlivnit jen velice málo při použití magnetronu s fixní magnetickou konfigurací. Z tohoto důvodu bylo žádané, aby na nově vyráběných magnetronech bylo možné jejich konfiguraci magnetů libovolně měnit. Umožněním nezávislého pohybu vnější vůči vnitřní sadě magnetů bylo docíleno kýženého výsledku, kdy je možné poměrně s velkým rozsahem ovlivňovat nevyváženost magnetického pole od relativně vyváženého konvenčního, až po silně nevyvážené. Stupeň nevyváženosti přímo související s poměrem atomů a iontů proudově dopadajících na substrát lze tedy jednoduše měnit v jakékoliv fázi depozičního procesu, resp. i během samotné depozice. [9, 13]

Magnetrony takto pracující s proměnným magnetickým polem pak svou variabilitou a možností ladění toků atomů a iontů dopadajících na substrát, dodávají další potřebný nástroj pro zefektivnění procesu depozice. Při samotném procesu dekompozice je pak důležité správně nastavit úroveň bombardování substrátu, protože příliš nízká úroveň může způsobit nedostatečnou přilnavost povlaku k substrátu, ale naopak při nadměrném bombardování může dojít ke vzniku vysokého vnitřního pnutí a vad tenké vrstvy. [9, 13]

2.2 Vysokovýkonové magnetronové naprašování

2.2.1 Základní charakteristika HiPIMS

Vysokovýkonové impulzní magnetronové naprašování (HiPIMS, z angl. *High Power Impulse Magnetron Sputtering*), známé tako jako HPPMS (z angl. *High Power Pulse Magnetron Sputtering*), je relativně novou naprašovací technologií, která si získala značný zájem jak v průmyslu, tak ve vědě. [8, 20]

HiPIMS se zakládá na aplikaci impulzu s vysokou amplitudou na katodu nebo terč, přičemž mezi jednotlivými pulzy dochází k dlouhým přestávkám. Tento přístup vede k vytvoření ultrahustého plazmatu s unikátními vlastnostmi, jako je vysoký stupeň ionizace rozprašovaných atomů a neobvyklý přenos ionizovaných látek směrem k terči. Díky těmto vlastnostem je možné nanášet různé povlaky na substráty složitého tvaru. HiPIMS tak poskytuje nové parametry, které umožňují lépe řídit proces nanášení, přizpůsobovat vlastnosti povlaků a optimalizovat výkon jak pro elementární, tak pro kompozitní vrstvy. Toto je významnou výhodou oproti tradičnímu stejnosměrnému magnetronovému naprašování (dcMS). [8, 20]

HiPIMS pracuje s katodovým napětím v rozmezí -500 až -2000 V, proudovou hustotou až 3 – 4 A/cm², maximální hustotou výkonu v rozmezí 0,5 – 10 kW/cm². Opakovací frekvence se pohybuje v rozmezí 50 - 5000 Hz a pracovní cyklus je v rozmezí 0,5% až 5% [8]. Maximální výkon je o 2 – 3 řády vyšší než u běžně používaného dcMS, ale průměrný výkon zůstává stejný. Následuje přidání vysokoproudových impulzů s nízkým pracovním cyklem, což je označováno jako předionizované HiPIMS. Další přístupy zahrnují modulaci pulzu, kdy na začátku (několik set mikrosekund) je výkon mírný (typický pro dcMS), následovaný vysokoproudovým impulsem (trvajícím několik set mikrosekund až milisekund), což se označuje jako modulovaný pulzní výkon (MPP). V porovnání s konvenčním dc a radio-frekvenčním (RF) provozem má pulzní systém mnohem širší rozsah parametrů. Pulzní výboj také umožňuje větší flexibilitu díky dalším řídicím parametrům, jako je šířka pulzu, pracovní cyklus a frekvence pulsu. [8]

Během pulzu dochází k nahrazování rozprašovaných atomů do jisté míry atomy pracovního plynu v okolí terče. Tyto atomy se nakonec ustálí a často pod vlivem elektronů dochází k jejich ionizaci. Část těchto iontů je přitahována k povrchu terče pomocí katodového napětí. Z tohoto důvodu vytváří značnou část proudění směrem k terči ionty pocházející z rozprašovaného materiálu, které jsou přitahovány zpět k terči a podílejí se

na procesu rozprašování. Tento proces je také známý jako samo-rozprašování (self-sputtering). Udržitelnost samo-rozprašovacího procesu závisí na různých parametrech, jako je použitý pracovní plyn, výtěžek rozprašování a výtěžek sekundární emise elektronů, stejně jako napětí na terči. Je také důležité si uvědomit, že samo-rozprašování musí uvolňovat dostatek sekundárních elektronů, aby se udržela vysoká pravděpodobnost ionizace těchto nově rozprašovaných částic. [8]

HiPIMS přináší výhody v podobě vysoké ionizace rozprašovaného materiálu, což přispívá ke zlepšení kvality nanášené vrstvy. To se projevuje vyšší hustotou, vyšší tvrdostí a zlepšenou adhezí povrchu. Díky pulznímu charakteru depozičního toku jsou okamžité depoziční rychlosti velmi vysoké, což vede k vysokému nasycení adsorbovaných atomů (adatomů) na povrchu vrstvy. Výzkumy prokázaly, že ve vrstvách vytvořených technikou HiPIMS se dosahuje vyšších depozičních rychlostí na površích, které nejsou paralelní s povrchem terče, ve srovnání s depozicí pomocí dcMS. [8]

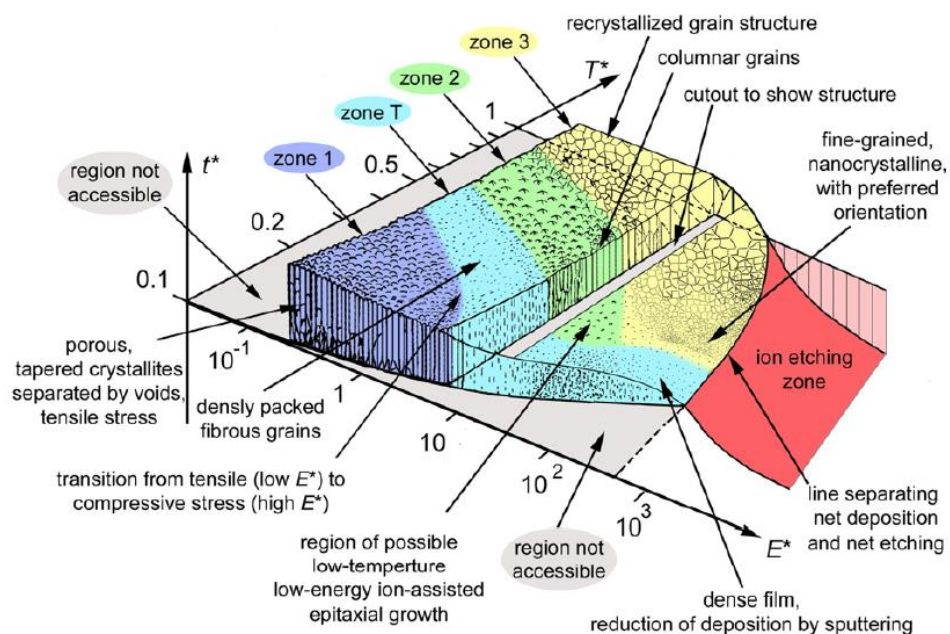
2.2.2 Vliv energie iontů na růst vrstvy

Z důvodu zvýšené pozornosti průmyslového využívání technologie HiPIMS, se klade větší důraz na experimentování s novými parametry pro depozici, jako např. maximální proud nebo manipulace s pracovním cyklem plazmového pulzu. Proud terče závisí nejen na specifikách magnetronu, materiálu terče, podmínkách povrchu, ovlivňujících výtěžek sekundárních elektronů, ale také na trvání pulsu. Růst vrstvy je ovlivněn dopadajícími ionty a jejich energií. Proto byl vyvinut koncept strukturního zónového diagramu (SZD, z angl. *Structure Zone Diagram*), který zobrazuje vlastnosti polykrystalických vrstev (o tloušťce >100 nm) a redukuje množství depozičních parametrů na minimum. SZD je však pouze kvalitativní ilustrací a poskytuje orientaci ve vlastnostech vrstvy vyplývajících z růstových procesů. Rozšířené SZD zahrnuje vliv vysoce energetických iontů získaných polarizací substrátu na vysoký záporný potenciál a je znázorněno na obr. 4 níže. Na diagramu jsou znázorněny zóny 1, T, 2 a 3, kde osa tlaku je nahrazena osou iontové energie a "T" označuje tzv. přechodovou zónu. [1]

Energetické bombardování částicemi ovlivňuje různé mechanismy růstu vrstvy a je důležité pro optimalizaci depozičních technik. Dále také soutěží s tvorbou a zánikem defektů ve vrstvě. Kinetická energie způsobuje posunutí a vznik defektů, zatímco uvolnění potenciální energie a tepelný impuls způsobují atomární ohřev a zánik defektů na atomární úrovni. Při vyšší teplotě dochází k zvětšování zrn díky zvýšené pohyblivosti adatomů, která převažuje nad frekvencí defektů způsobenou iontovým bombardováním.

Hmotnostní poměr přicházejících iontů a atomů na povrchu ovlivňuje míru posunutí, protože přenos hybnosti při srážkách se škáluje s tímto poměrem. Rozvoj vrstvy je také závislý na energii přinášené částicemi na povrch. Energetické formy částic přispívají k celkovému ohřevu filmu a posouvají pracovní podmínky procesu k vyšším teplotám. Existují však určité oblasti v diagramech strukturovaných zón (SZD), kde růst vrstvy není možný, např. při nízké teplotě a vysoké energii iontů. Pro většinu prvků s energií mezi 400 eV a 1400 eV dochází k zastavení růstu vrstvy. Při následném zvyšování energie již dochází k iontovému leptání povrchu. [1]

Celkově je energetické bombardování částicemi klíčovým faktorem ovlivňující růst a vlastnosti tenkých vrstev. Jeho správné řízení může vést k dosažení požadovaných vlastností a kvality nanášení vrstev. [1]



Obr. 4: Strukturní zónový diagram (SZD) využitý pro energetickou depozici. T^* znázorňuje zobrazenou teplotu, E^* je normalizovaný energetický tok a t^* představuje čistou tloušťku. Hranice mezi zónami jsou postupné a slouží pouze k ilustraci. Čísla na osách jsou pouze pro orientaci – skutečné hodnoty závisí na materiálu a mnoha dalších podmínkách. Převzato z [1].

2.3 Diagnostika vysokovýkonového magnetronového naprašování

Tato část poskytuje přehled diagnostických technik plazmatu, které jsou potenciálně vhodné pro charakterizaci výbojů HiPIMS. Začneme popisem měřitelných parametrů plazmatu a následně se budeme zabývat hlavními výhodami a nevýhodami jednotlivých metod. Dále se zaměříme na poznámky týkající se implementace těchto metod. Při výběru vhodných diagnostických technik se přikláníme především k optickým metodám, které považujeme za zvláště relevantní v oblasti pulzních výbojů. Rovněž stručně budou popsány známé diagnostické techniky, jako je Langmuirova sonda a hmotnostní spektrometrie (MS). [2]

Je důležité charakterizovat HiPIMS výboje časově rozlišeným způsobem, protože nejkritičtější jevy výboje, se vyskytují především po zapnutí napěťového pulzu. Hlavními parametry pulzu HiPIMS, které jsou nezbytné pro časově rozlišenou charakterizaci, jsou doba zapnutí a vypnutí plazmatu a perioda pulsu. Časové rozlišení se odhaduje na základě typické délky pulzu. Většina existujících diagnostických technik je schopna poskytnout takové rozlišení. [2]

Kritickým bodem je časová synchronizace při charakterizaci pulzního výboje. K dosažení této synchronizace se často využívá logika TTL (*Transistor-Transistor Logic*), která je generována zdrojem napájení a odpovídá jednotlivým pulzům napětím. Tento synchronizační signál je obvykle propojen s detektorem, např. s fotonásobičovou trubicí (PMT, angl. *photomultiplier tube*) nebo ICCD kamerou, prostřednictvím digitálního generátoru zpoždění. Je však nutné brát v úvahu, že moderní generátory zpoždění mají obvykle časové odchylky kolem 1 ns. Proto je třeba také zohlednit dodatečné požadavky na pulzní napájecí zdroj, který by měl poskytovat časové odchylky odpovídající celkovému časovému rozlišení. [2]

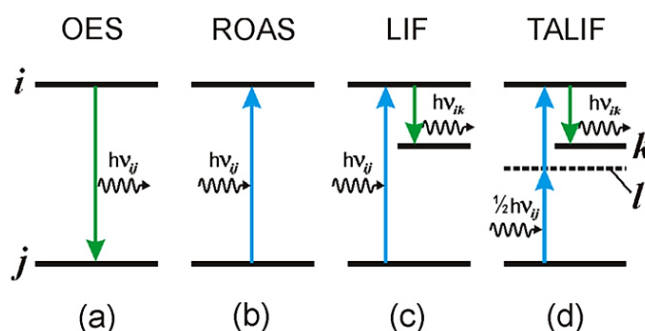
2.3.1 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (OES, z angl. *Optical Emission Spectroscopy*), známou také jako atomová emisní spektroskopie (AES), která je založena na měření světla generovaného jako výsledek spontánní relaxace excitovaných částic v plazmatu. Pro diagnostické účely je také možné využít stimulované emise. [2]

Mezi diagnostickými metodami plazmatu se těší významnému postavení zejména proto, že se jedná o neinvazivní metodu. Při aplikaci této metody se stav zkoumaného média nemění. Principem metody je zachycení světelného záření, které ze zkoumaného média tak či tak uniká. Následně je zkoumáno spektrální složení tohoto záření a na základě výsledků tohoto zkoumání se určuje složení plazmového média a často další charakteristiky (např. teplota elektronů nebo atomů). [13, 15]

Aby ze zmíněné intenzity bylo možno určit koncentraci příslušného zářivého stavu, je potřeba nejprve odstranit závislost intenzity na obtížně měřitelných parametrech. Jedná se zejména o závislost na lokální hustotě záření. Cílem je tedy minimalizovat vliv stimulované emise záření, např. neanalyzovat rezonanční přechody (dolní stav je základní), či přechody překrývající se s jinou emisní čarou atd. [13, 15]

V praxi se obvykle postupuje tak, že se změří větší rozsah vlnových délek (např. 250 – 850 nm) a z tohoto intervalu se vyberou emisní čáry, které musí splňovat dané podmínky. [13, 15]



Obr. 5: Schematické znázornění atomových stavů a odpovídajících spektrálních přechodů používaných v diagnostických metodách plazmatu a) OES, b) ROAS, c) LIF a d) TALIF.

Převzato z [2].

Intenzita světla emitovaného jako výsledek spontánního přechodu mezi dvěma energetickými stavy excitovaného atomu (i a j , viz obrázek 5 (a)) může být vyjádřena následujícím způsobem:

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h\nu_{ij} = N_i A_{ij} hc / \lambda_{ij}, \quad (2.1)$$

kde N_i je hustota ve stavu i , A_{ij} je pravděpodobnost spontánní emise, ν_{ij} je frekvence a λ_{ij} je vlnová délka odpovídající přechodu mezi i a j . Veličiny h a c jsou Planckova konstanta a rychlost světla [2]. Dále jsou na obr. 5 znázorněny spektrální přechody pro rezonanční optickou absorpční spektroskopii (ROAS, z angl. *Resonant Optical Absorption Spectroscopy*), laserově indukovanou fluorescenci (LIF, z angl. *Laser-Inducted Spectroscopy*) a dvoufotonovou absorpční laserem indukovanou fluorescenci (TALIF, z angl. *Two-photon Absorption Laser-Induced Fluorescence*). [2]

2.3.2 Metoda $n(X)/J_t$, $n(X)/n(Y)$

Možnou metodou sledování trendů pro hustoty částic v základním stavu poblíž odprašovaného terče a ve středu plazmatu pomocí časově rozlišené optické emisní spektroskopie je určování poměru populace excitovaného stavu jedné částice k proudové hustotě terče či populaci excitovanému stavu jiné částice. [16, 17]

Populace i -tého excitovaného stavu, $n_i(X)$ pro vybranou částici X , je dána vzorcem:

$$n_i(X) \propto \frac{\lambda_{ij}}{A_{ij}} I_{ij}, \quad (2.2)$$

kde I_{kj} je naměřená intenzita, λ_{ij} je příslušná vlnová délka a A_{ij} je Einsteinův koeficient spontánní emise.

Za předpokladu, že horní hladiny vybraných optických emisních čar jsou obsazovány převážně elektronovou srážkovou (přímou a postupnou) excitací z příslušných základních stavů a dominantním depopulačním procesem je spontánní záření za zkoumaných podmínek HiPIMS. Vztah pro populaci excitovaných stavů $n_i(X)$ lze pak zapsat jako:

$$n_i(X) \propto n_1(X) n_e C_i^X(T_e), \quad (2.3)$$

kde $n_1(X)$ je populace v základním stavu, n_e je elektronová hustota, T_e je teplota elektronů a $C_i^X(T_e)$ je koeficient rychlosti, který je obecně dán srážkově-radiačním modelem pro uvažované částice ve výbojovém plazmatu. [16, 17]

Je-li zohledňováno, že proudová hustota na terči $J_t \propto n_e T_e^{1/2}$, kde n_e a T_e jsou odpovídající hodnoty na rozhraní plazma-příelektrodová oblast, lze vztah (2.3) přepsat ve tvaru, jež je platný pro $n_1(X)$ v blízkosti povrchu terče [16, 17]:

$$n_1(X) \propto \frac{n_1(X)}{J_t} \frac{T_e^{1/2}}{c_i^X(T_e)}, \quad (2.4)$$

Pokud se v blízkosti terče během napěťových pulzů teplota elektronů T_e stává konstantním v čase, pak lze charakterizovat $n_i(X)/J_t$ trendy v časovém vývoji lokálních populací základního stavu $n_1(X)$. [16]

Pomocí vztahu (2.3) lze získat vztah (2.7) pro poměr $n_1(X)/n_1(Y)$, který platí nejen v blízkosti povrchu terče, ale také v celém objemu plazmatu,

$$\frac{n_1(X)}{n_1(Y)} \propto \frac{n_m(X)c_m^Y(T_e)}{n_m(Y)c_m^X(T_e)}, \quad (2.5)$$

kde X a Y jsou vybrané částice. Pro T_e konstantní v čase během napěťových pulzů charakterizují poměry $n_i(X)/n_i(Y)$ trendy v časovém vývoji lokálních poměrů hustoty základního stavu $n_1(X)/n_1(Y)$. [17]

K popisu dodaného výkonu je použit následující postup. Pomocí magnetronového napětí $U_d(t)$ a výbojového proudu $I_d(t)$ lze dle následujícího vzorce (2.6) určit průměrnou hustotu výkonu terče ve výbojovém impulsu S_{da} :

$$S_{da} = \frac{1}{t_{on}} \int_0^{t_{on}} U_d(t) J_t(t), \quad (2.6)$$

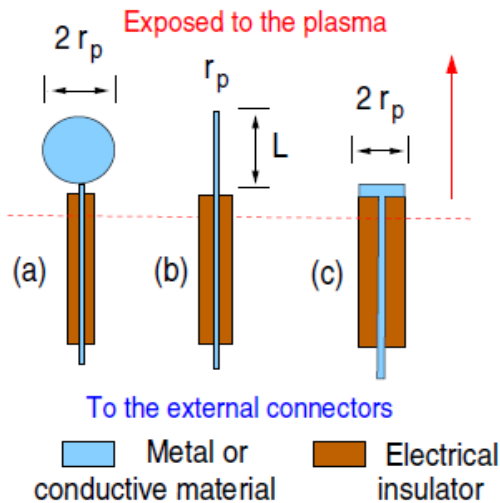
kde $U_d(t)$ je magnetronové napětí, $I_d(t)$ je výbojový proud a t_{on} je doba trvání napěťového pulzu a pro J_t platí následující vztah:

$$J_t(t) = I_d(t)/A_t, \quad (2.7)$$

kde A_t je celková plocha terče. [16, 17]

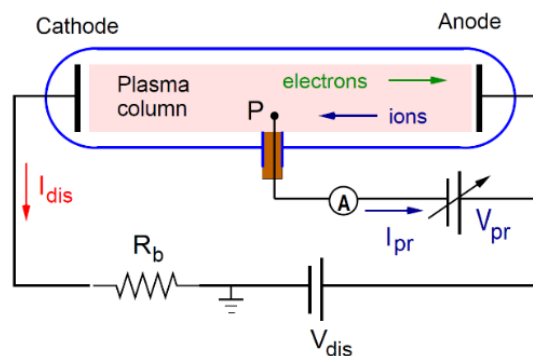
2.3.3 Langmuirova sonda

Jedná se o kovovou elektrodu, nejčastěji z platiny, molybdenu nebo wolframu, která je obalená izolantem. Hrot přímo zasahující do plazmatu má přesně definovanou geometrii, která může být kulová (a), válcová (b) nebo rovinná (c), viz obr. 6 níže. Langmuirova sonda se převážně používá ke stanovení hustoty a teploty elektronů, jejich rozdělovací funkce a také plazmového a plovoucího potenciálu. [5, 23]



Obr. 6: Znázornění geometrie hrotu Langmuirovy sondy. Převzato z [5].

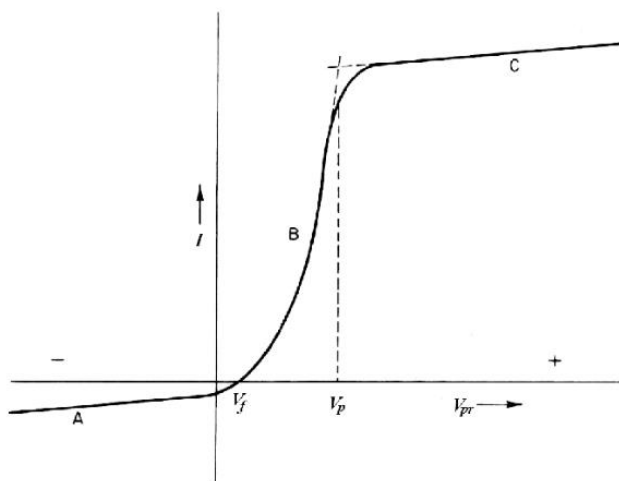
Na schématickém obrázku níže je znázorněno zapojení Langmuirovy sondy v obvodu, ve kterém je nastaveno pomocí stejnosměrného DC zdroje napětí V . Změnou tohoto napětí se mění hodnota potenciálu sondy V_{pr} , vůči vztažné elektrodě (katoda, anoda nebo stěna komory). Z důvodu ochrany je zde také zapojen stabilizační odpor R_b . [5, 23]



Obr. 7: Schématické znázornění zapojení Langmuirovy sondy v obvodu. Převzato z [5].

Ze sondy je poté odebírán proud $I_{pr} = I(V_{pr})$ a měří se volt-ampérová charakteristika sondy, kterou lze vynést do grafu (viz obr. 8 níže), a poté je možné vypočítat všechny parametry plazmatu. V grafu jsou znázorněny tři oblasti A, B a C,

na které je možné závislost $I_{pr} = I(V_{pr})$ rozdělit. V oblasti A je nejprve dochází k růstu potenciálu sondy V_{pr} až dokud nedojde k vyrovnání s plovoucím potenciálem V_f . Následně prudce vzroste proud I , zároveň roste i potenciál, který se poté vyrovná s potenciálem plazmatu. Oblast B se nazývá přechodovou oblastí, kde s růstem potenciálu V_{pr} dochází k prudkému nárůstu proudu, dokud nedojde k vyrovnání $V_{pr} = V_p$, kde V_p označuje potenciál plazmatu. Oblast C je charakterizována pomalým růstem proudu a stálým růstem potenciálu. [5, 23]



Obr. 8: Graf znázorňující volt-ampérovou charakteristiku Langmuirovy sondy.

Převzato z [24].

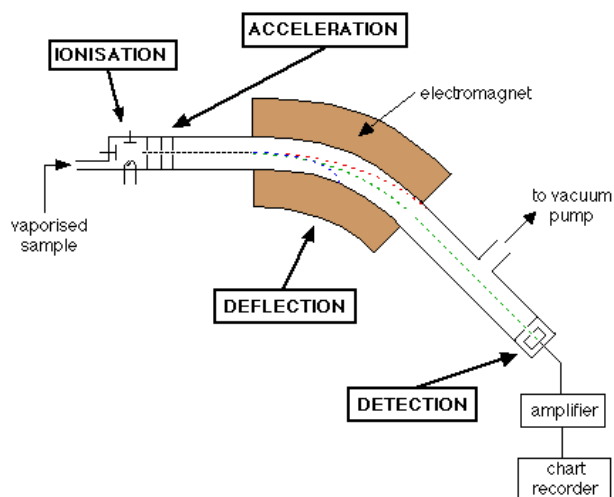
Díky svému jednoduchému použití je stále jednou z nejpoužívanějších plazmatických diagnostických metod. Toho lze využít nejen k získání časově rozlišeného potenciálu plazmatu, ale i teploty. Dále byly zavedeny i sondy dvojité a trojitě, především z důvodu lepší stability a variability použití. [2]

Nevýhodou této metody však může být kontaminace sondy rozprášenými částicemi během depozice. Dále také přítomnost magnetického pole, nestabilní plazma ovlivňující velikost přielektrodové oblasti kolem sondy a také odchylka od Maxwellovy rozdělovací funkce energie elektronů. Tato omezení lze překonat pomocí alternativ, kterými mohou být například horké sondy, které emitují elektrony, což následně umožňuje spolehlivější stanovení potenciálu plazmatu. Kromě sond emitujících elektrony, byly také vyvinuty iontově citlivé sondy. Tyto sondy jsou schopny měřit teplotu iontů a určit tak distribuční funkci energie iontů a byly úspěšně aplikovány na několik typů plazmatu včetně HiPIMS. [2]

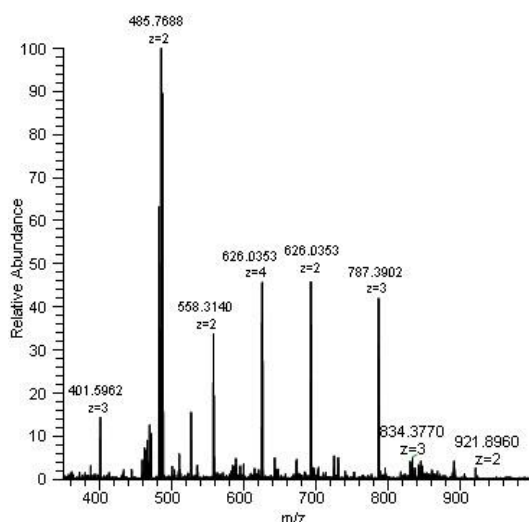
2.3.4 Hmotnostní spektroskopie

Další analytickou metodou využívanou v plazmových technologiích je hmotnostní spektroskopie, resp. spektrometrie (MS, z angl. *Mass Spectrometry*). Tato metoda se zabývá detekcí atomárních a molekulárních nabitých částic v plazmovém výboji a sleduje složení a energii v iontových tocích na substrát. Princip je založen na separaci ionizovaných látek, které vstupují do aparatury detektoru, a jejich poměrem hmotnosti k náboji (m/z). Obecně lze hmotnostní spektrometry využít ke studiu chemických reakcí, identifikaci neznámých sloučenin, kvantifikaci známých sloučenin a také ke stanovení struktury molekul a jejich chemických vlastností. [2, 3]

Hmotnostní spektrometr se obvykle skládá ze zdroje iontů, kterým často bývá plazmový výboj, hmotnostního analyzátoru a detektoru iontů. Ionizované částice pocházející z výboje jsou vlivem vnějších elektromagnetů hmotnostního analyzátoru urychleny a stáčeny. Následně začne docházet k rozdělování iontů podle jejich hmotnosti, lehčí ionty zatočí více a těžší méně. Vlivem této disperze dopadají na detektor pouze ionty s konkrétní hmotností a nábojem. Tímto způsobem je získáváno tzv. hmotností spektrum, kde píky označují jednotlivé složky zkoumaného plynu. Výšky píků označují relativní množství (intenzitu) složek plynu. [2, 3]

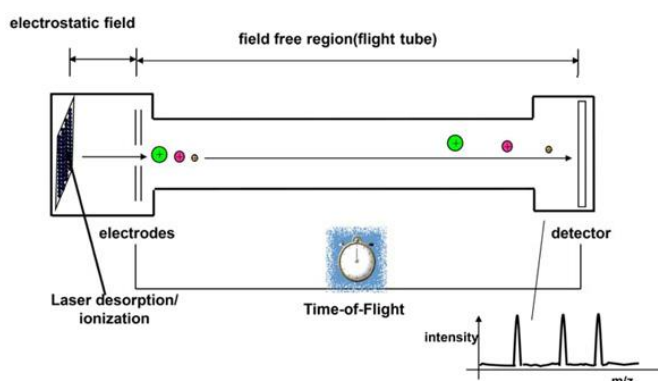


Obr. 9: Schématické znázornění principu hmotnostní spektroskopie. Převzato z [4].



Obr. 10: Příklad získaného hmotnostního spektra. Převzato z [3].

Relativně moderní modifikací je tzv. hmotnostní spektrometrie doby letu (TOFMS, z angl. *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*). V tomto případě probíhá detekce na základě časového rozdělení, jelikož lehčí ionty jsou detekovány dříve, těžší později. Výhodou je především vysoká časová citlivost v řádech nanosekund. [2]



Obr. 11: Schématické znázornění principu hmotnostního analyzátoru využívající tzv. *Time-Of-Flight*. Převzato z [18].

Obecně je metoda hmotnostní spektroskopie široce využívána při charakterizaci pulzních plazmových výbojů, např. při magnetronovém naprašování. Dále lze příspěvek této techniky použít k pochopení transportu nabitých částic v HiPIMS výbojích. Hlavními důvody širokého využití je především možnost kvantitativní elementární analýzy, vysoké citlivosti, schopnosti časového rozlišení a nízkého šumu i při nízké hustotě plazmatu. Nelze ji však považovat za čistou diagnostickou metodu *in situ*. Důvodem je analýza iontových spekter mimo oblast plazmatu. [2]

2.4 Vysokovýkonové magnetronové naprašování z multikomponentního terče

Tato práce se zabývá naprašováním z multikomponentního terče pomocí vybojů HiPIMS. Důvodem je zkoumání toku částic z terče na substrát, což může být důležité při vytváření transparentních vodivých oxidů (TCO, z angl. *Transparent Conductive Oxides*). TCO našly díky nízkému odporu a dobré průhlednosti uplatnění především v optoelektronických a fotovoltaických zařízeních. [19]

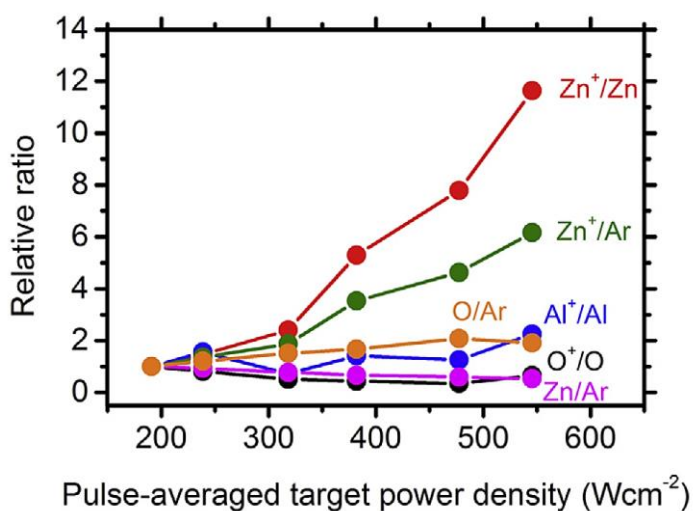
Konkrétní použití naprašování terče složeného z více prvků za pomoci HiPIMS bylo popsáno v článku [19], který se zabýval vysokorychlostní depozicí tenkých vrstev AZO, tj. hliníkem dopovaný oxid zinku (z angl. *aluminum doped zinc oxide*) s vhodnými elektrickými a optickými vlastnostmi pomocí HiPIMS s využitím reaktivního plynu (kyslíku) při pokojové teplotě. Optická emisní spektroskopie byla použita pro lepší porozumění chování plazmového výboje za různých podmínek a také k jeho charakterizaci. [19]

Obrázek č. 12 níže zobrazuje relativní hodnoty poměrů spektrálních čar získaných pomocí OES, které byly získány dělením poměru emisních čar naměřených při konkrétní hodnotě S_{da} a poměru emisních čar naměřených při počáteční hodnotě $S_{da} = 190 \text{ Wcm}^{-2}$. [19]

Z grafu je patrné, že relativní poměr Zn^+/Zn se v rozmezí 190 až 550 Wcm^{-2} prudce zvyšuje až 12krát. S rostoucí hodnotou S_{da} dochází v plazmatu k rychlému nárůstu hustoty iontů Zn^+ . Tento jev je způsoben intenzivnějším ionizováním Zn atomů elektrony, což je důsledek zvyšující se elektronové hustoty. Růst je podporován také zvyšujícím se relativním poměrem Zn^+/Ar a klesajícím relativním poměrem Zn/Ar . Ve vzdálenosti 25 mm od terče dochází k potlačení změn hustoty Ar, jako je např. zředění a ionizace Ar atomů elektrony s dostatečnou hustotou a energií. Lze tedy předpokládat, že v této vzdálenosti je hustota Ar téměř konstantní. [19]

S rostoucím magnetronovým proudem a napětím se zvyšuje i rychlost rozprašování terče. Snížení pozorovaného relativního poměru Zn/Ar je tedy důsledkem intenzivního ionizování atomů Zn, jak bylo zmíněno výše. Naopak, relativní poměr Al^+/Al nevykazuje jasný trend ve zkoumaném rozsahu hodnot S_{da} a pohybuje se mezi 0,7 a 2,2. Nízké hodnoty tohoto relativního poměru dále podporují domněnku, že ionty Al^+ jsou ve větší míře ztraceny směrem do stran poblíž terče než ionty Zn^+ . [19]

Tyto poměry také ukazují závislost toků iontů a atomů na substrátu. Iontový tok je obecně vyšší než tok atomů, hlavně kvůli jejich odlišným teplotním závislostem. Iontové toky mohou být zvýšeny další ionizací atomů v plazmatu elektrony nebo přenosem náboje z iontů Ar^+ na atomy Zn. Prudký nárůst relativních poměrů Zn^+/Zn a Zn^+/Ar s rostoucí hodnotou S_{da} potvrzuje převahu toků Zn^+ iontů na substrátu oproti ostatním iontům a atomům, zejména při vyšších hodnotách S_{da} . [19]



Obr. 12: Relativní hodnoty poměrů emisních čar získaných OES. Převzato z [19].

3. Cíle diplomové práce

1. Prostudovat vybranou literaturu o vysokovýkonovém impulzním magnetronovém rozprašování a optické emisní spektroskopii v těchto výbojích.
2. Zvládnout obsluhu systému optické emisní spektroskopie na úrovni umožňující samostatné měření optických emisních spekter.
3. Provést měření optických emisních spekter či intenzit vybraných emisních čar pro zvolené režimy při vysokovýkonovém impulzním magnetronovém rozprašování multikomponentního terče.
4. Provést zpracování naměřených dat do grafické podoby vhodné k analýze výsledků a na základě analýzy těchto výsledků formulovat závěry.

4. Metody zpracování

4.1 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie se velmi často používá při diagnostice různých druhů plazmatu např. indukčně vázanému plazmatu (ICP, z angl. *Inductively Coupled Plasma*), laserem indukované plazma (LIP, z angl. *Laser Induced Plasma*) [12]. Nejprve zde budou uvedeny fyzikální základy, ze kterých bylo nutné při následných experimentech vycházet. Konkrétněji se bude jednat o Boltzmannův zákon a graf a výběr emisních čar. Dále v této kapitole bude uveden popis spektroskopu a detekční ICCD kamery. Velmi důležitým zmíněným bodem je kalibrace systému, která je nutná ke správnému získání naměřených dat.

4.1.1 Teoretický základ

4.1.1.1 Boltzmannův zákon

Při analýze emisních spekter lze použít Boltzmannův zákon, resp. *plot*, který umožňuje určení populace excitovaného stavu atomu nebo molekuly. Pomocí sklonu přímky Boltzmannova grafu lze vypočítat teplotu elektronů T_e nebo excitační teplotu T_{exc} . Je nutné vzít v úvahu, že se zkoumaný systém musí nacházet v termodynamické rovnováze, ve které tento zákon platí. [6, 12]

Nechť N_1 a N_2 jsou hustoty částic daného druhu, které jsou rozděleny do stavů 1 a 2. V souladu s Boltzmannovým zákonem lze napsat:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right), \quad (4.1)$$

kde E_1 a E_2 jsou energie stavů 1 a 2, g_1 a g_2 jsou statistické váhy stavů těchto energiových stavů, k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Pro rozdíl energií E_1 a E_2 platí:

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21}, \quad (4.2)$$

kde ν_{21} je frekvence odpovídajícího elektromagnetického záření (fotonu) a h je Planckova konstanta. [6]

Statistická váha g_1 stavu s energií E_1 je spojena s kvantovým číslem J_1 , které odpovídá celkovému kinetickému momentu i -tého stavu prostřednictvím vztahu $g_i = 2J_i + 1$. [6]

Pro vyjádření hustoty částic v i -tém stavu N_i jako funkce celkové relativní hustoty všech úrovní je pomocí rovnice (4.1) získána následující rovnice:

$$N_i = N \frac{g_i}{U(T)} e^{-E_i/kT}, \quad (4.3)$$

kde $U(T)$ je partiční funkce, která je zapsána jako:

$$U(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \quad (4.4)$$

Tato funkce působí jako normalizační faktor, který zajišťuje splnění rovnice (4.1). [6]

4.1.1.2 Intenzita a rozšíření spektrálních čar

V termodynamické rovnováze je rozložení populace i -tého stavu, $N_i(E_i)$, dáno Boltzmannovým rozdělením, které je vyjádřeno rovnicí (4.1). V termodynamické rovnováze se celková absorpční rychlost, $N_1 B_{12} I(\nu)$, udávající počet absorbovaných fotonů na objem za sekundu, musí rovnat celkové emisní rychlosti $N_2 B_{21} I(\nu) + N_2 A_{21}$ z důvodu zachování energie. N_1 a N_2 představují koncentraci stavů 1 a 2, $I(\nu)$ je spektrální intenzita a A_{21} , B_{21} a B_{12} jsou Einsteinovy koeficienty pro spontánní emisi, stimulovanou emisi a absorpci, odpovídajícím způsobem. Lze tedy napsat rovnici [6]:

$$[B_{21} I(\nu) + A_{21}] N_2 = B_{12} N_1 I(\nu) \quad (4.5)$$

Intenzitu spektrální čáry přechodu ze stavu 2 do stavu 1, I_{21} , lze rovnicemi (4.1) a (4.2) vyjádřit jako:

$$I_{21} = \frac{N}{U(T)} g_2 A_{21} h \nu_{21} e^{-E_2/kT}, \quad (4.6)$$

kde g_2 je hustota stavů a E_2 je energie horní hladiny. [6]

4.1.1.3 Výběr spektrálních čar

Pro kvantový popis chování elektronu v atomu nebo v molekule se používají čtyři základní veličiny, známé jako kvantová čísla [14, 15]:

1. Hlavní kvantové číslo n , popisující energetickou hladinu, ve které se elektron právě nachází ($n = 1, 2, 3, \dots$)
2. Vedlejší (orbitální) číslo l , které určuje velikost orbitálního momentu hybnosti elektronu ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$)
3. Magnetické kvantové číslo m , určující průmět orbitálního momentu hybnosti elektronu ($m = 0, -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$)

4. Spinové kvantové číslo s , jež definuje průmět vlastního momentu hybnosti elektronu, tzv. spinu ($s = \pm \frac{1}{2}$)

Celkový moment hybnosti elektronů \mathbf{J} je pro vazbu LS dán jako součet orbitálního momentu hybnosti elektronů \mathbf{L} a jejich spinového momentu hybnosti \mathbf{S} [14]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \text{a} \quad |\mathbf{J}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (4.7)$$

Nejprve je třeba zvlášť sečíst spinové momenty hybnosti všech elektronů a zvlášť jejich orbitální momenty hybnosti.

Při emisi, resp. absorpci, fotonu dochází k přechodu atomu z energetického stavu E_n do jiného stavu E_m s nižší, resp. vyšší, energií. Pro frekvenci emitovaného (absorbovaného) fotonu ν_{nm} musí platit rovnice:

$$\nu_{nm} = \frac{1}{h}|E_n - E_m|, \quad (4.8)$$

kde h je Planckova konstanta [14].

Některé elektronové přechody se mohou realizovat s velmi malou pravděpodobností, což se projevuje velmi malou až neměřitelnou intenzitou spektrálních čar. Jedná se o tzv. zakázané přechody. Naopak přechody, které se realizují s nezanedbatelnou pravděpodobností se označují jako tzv. povolené přechody. Výběrová pravidla změny stavu atomu, určená kvantovou mechanikou jsou znázorněná v tabulce č. 1 dále [14]. Pro změnu kvantových čísel l , m a s takto povolených přechodů platí [15]:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m = 0 \text{ nebo } \pm 1 \quad \text{a} \quad \Delta s = 0. \quad (4.9)$$

Jestliže platí podmínka $\Delta s = 0$, tak se o jedná o tzv. zákon zachování spinu. Tento zákon říká, že přechody mohou nastat pouze mezi stavy, které mají stejný průmět spinu. [15]

Tab. 1: Výběrová pravidla pro změnu stavu atomu při absorpci či emisi kvanta elektromagnetického záření pro přechody vyvolané uvedeným typem interakce. Symbol \leftrightarrow znamená, že uvedený přechod se neuskutečňuje. Převzato z [14].

Platnost pravidla	Typy přechodů		
	Elektrické dipólové ("povolené")	Magnetické dipólové ("zakázané")	Elektrické kvadrupólové ("zakázané")
Obecná pravidla	1. $\Delta J = 0, \pm 1$ vyjma $0 \leftrightarrow 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$ vyjma $0 \leftrightarrow 0$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ vyjma $0 \leftrightarrow 0,$ $1/2 \leftrightarrow 1/2, 0 \leftrightarrow 1$
	2. $\Delta m_j = 0, \pm 1$ vyjma $0 \leftrightarrow 0$ pro $\Delta J = 0$	$\Delta m_j = 0, \pm 1$ vyjma $0 \leftrightarrow 0$ pro $\Delta J = 0$	$\Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2$
	3. Parita se mění	Parita se nemění	Parita se nemění
	4. Přeskok jednoho elektronu s $\Delta J = \pm 1$ a libovolné Δn	Beze změny elektronové konfigurace ($\Delta J = \Delta n = 0$)	Beze změny elektronové konfigurace nebo přeskok jednoho elektronu s $\Delta J = 0, \pm 2$ a libovolné Δn

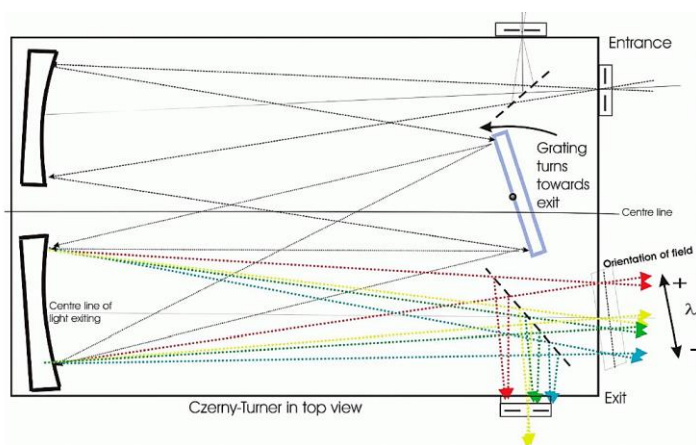
4.1.2 Použité přístroje

4.1.2.1 Spektrograf

V rámci optické emisní spektroskopie se zkoumá kvantitativní složení optického spektra, tj. závislost intenzity světla na vlnové délce. Oblastmi, ve kterých lze měřit, jsou obvykle od ultrafialového, přes viditelné, až po infračervené záření, a to v rozsahu 200 – 1000 nm. Dolní limit je stanoven na 200 nm kvůli citlivosti detektorů, zatímco horní limit závisí na počtu vrypů mřížky. Přístroj, který se v rámci optické emisní spektroskopie používá, se nazývá optický spektrometr. Ten sestává z monochromátoru a detektoru intenzity záření. Monochromátor je zařízení, které rozloží světlo podle vlnových délek a soustředí úzké pásmo vlnových délek do výstupní štěrbině, ke které je připojen detektor, obvykle fotonásobič. Pokud je v ohniskové výstupní rovině místo štěrbině s detektorem umístěn multikanálový (zobrazovací) detektor (např. CDD nebo ICCD), hovoří se o spektrografu. Většinu moderních přístrojů lze díky univerzálnímu výstupu používat jako monochromátor i spektrograf. [13, 15]

Na obr. 13 níže je znázorněno jedno z nejpoužívanějších uspořádání větších spektrografů, konkrétněji se jedná u spořádání tzv. Czerny-Turner. Spektrograf je typicky složen z následujících částí [15]:

1. Optického systému mezi světelným zdrojem a vstupní štěrbinou, který přivádí a kolimuje světlo. Obvykle obsahuje čočku, vytvářející obraz světelného zdroje v rovině vstupní štěrbinu monochromátoru. Často se jedná o konec optického vlákna, které přivádí světlo z výbojové komory do spektrometru.
2. Vstupní štěrbinou, obvykle s nastavitelnou šířkou a často i výškou.
3. Kolimačním prvkem, který slouží k zajištění rovnoběžného svazku záření ze vstupní štěrbinu. Kolimačním prvkem může být čočka nebo konkávní zrcadlo. Obraz vstupní štěrbinu je pomocí konkávního zrcadla roztažen, aby docházelo k jeho dopadu na celý difrakční prvek.
4. Disperzním prvkem, který rozkládá světelnou intenzitu v prostoru podle vlnové délky. Nejčastěji se jedná o difrakční mřížku. Lze ji natáčet, a tedy vybrat oblast zkoumaných vlnových délek.
5. Fokusačním prvkem, sloužící k zaostření paralelního svazku světla určité vlnové délky přicházejícího z disperzního prvku do roviny výstupní štěrbinu nebo multikanálového detektoru (ICCD kamery). Fokusační prvek vytváří obraz vstupní štěrbinu v rovině výstupní štěrbinu. Opět se může jednat o čočku nebo zrcadlo.
6. Výstupní štěrbinou, která definuje snímání úzký spektrální interval. Za výstupní štěrbinou může být umístěn fotonásobič nebo přímo multikanálový detektor, snímající širší spektrum najednou. Alternativně může být umístěn jednkanálový detektor, který si sám vymezuje úzký spektrální interval.



Obr. 13: Příklad typického uspořádání velkého spektrografu. Jedná se o tzv. uspořádání Czerny-Turner. Převzato z [15].

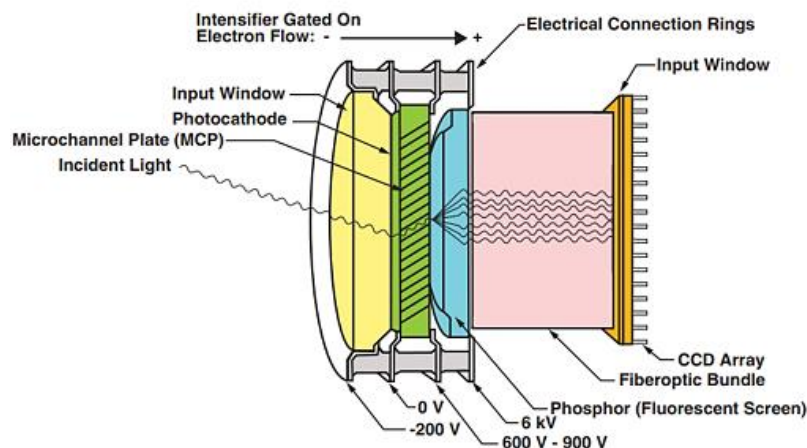
4.1.2.2 Detekční ICCD kamera

Dalším velmi důležitým přístrojem, používaným nejen v optické emisní spektroskopii je ICCD kamera, z angl. *Intensified Charge-Coupled Device*, což je druh detektoru, využívající CCD senzor kombinovaný se zesilovačem světla. Tyto kamery jsou optimální pro aplikace s nízkým osvětlením nebo detekci jednotlivých fotonů díky elektronovému násobiči, který se nachází v zesilovači. Jsou také ideální pro aplikace, které vyžadují expoziční časy kratší než nanosekundy, např. spektroskopie laserového indukovaného záření nebo fluorescenční mikroskopie s měřením doby života. To je možné díky schopnosti zesilovače, který je schopen uzavřít clonu, zatímco stále převádí detekované fotony na fotoelektrony. [15, 21]

Obr. 14 níže znázorňuje schéma struktury ICCD kamery, skládající se ze tří základních komponent [15, 21]:

- Fotokatody, která je umístěna za křemíkovým oknem. Fotony, které na fotokatodu dopadnou způsobí s jistou pravděpodobností (danou tzv. kvantovou účinností), emisi elektronu z fotokatody. Počet fotonů přeměněných na elektrony závisí nejen kvantové účinnosti kamery, ale také na vlnové délce světla.
- Mikrokanálové desky (MCP, angl. *Microchannel plate*), která elektrony zesiluje (multiplikuje) postupnými odrazy od jeho stěn spojenými s emisí dalších elektronů. Vzniká tak elektronový oblak pronikající do stěn mnoha malých kanálků.
- Fluorescenční destičkou nejčastěji pokryté fosforem, na které je kvůli přívalu elektronů vyvolán záblesk. Světlo je poté pomocí čoček nebo „koberce“ optických vláken kolimováno přímo na citlivou oblast CCD senzoru, kde je převedeno na náboj, který je následně senzorem registrován.

Díky násobení příchozích elektronů v mikrokanálové destičce je ICCD kamera vysoce citlivá a dokáže detekovat jednotlivé fotony. ICCD detektory, resp. kamery mají další výhodu v možnosti kontrolovat „otevření“ zesilovače světla, což umožňuje nastavit integrační čas pro zaznamenání elektronů vyzařovaných fotony z fotokatody. V současnosti jsou ICCD detektory schopny dosáhnout nejkratších integračních časů v řádu desetin nanosekund. [15, 21]



Obr. 14: Schématické znázornění ICCD kamery. Převzato z [21].

4.1.3 Kalibrace systému

V této kapitole bude popsána kalibrace celého systému OES, která byla nutná pro vyhodnocení experimentálně změřených hodnot intenzity emisních čar. Konkrétně se jednalo především o kalibraci citlivosti celého systému OES na vlnovou délku detekovaného světla, změny difrakční mřížky a počtu akumulčních cyklů náboje na čipu použité ICCD kamery.

4.1.3.1 Kalibrace citlivosti systému na vlnovou délku

Kalibrace citlivosti systému na vlnovou délku, resp. na pozici spektrálních čar, byla potřebná pro difrakční mřížku 3600 gr/mm, jelikož tato mřížka nebyla zkalibrována výrobcem. K tomu byla potřebná rtuťová výbojka, která byla z důvodu bezpečnosti umístěna do tzv. *black boxu*, jelikož vydávala záření v UV části optického spektra. Tato kalibrační lampa byla kontinuální a bylo tedy nutné zafixovat některé parametry u ICCD kamery. Konkrétně se jednalo o zafixování zesílení a akumulaci náboje na čipu. Za předpokladu stabilního výboje, tedy že se s časem intenzita nemění, bylo možné provádět další kalibrace.

Použité optické vlákno bylo jedním koncem připojeno ke spektrometru a druhým koncem bylo připojeno ke kolimátoru, jež sbíral světlo z této výbojky. Software *Lightfield* poté provedl kalibraci zcela automaticky a nebylo třeba nastavování dalších parametrů.

4.1.3.2 Kalibrace citlivosti systému na různé vlnové délky

Pomocí kalibrace citlivosti systému na různé vlnové délky je získán signál, který odpovídá záření dané vlnové délky. V tomto případě byly použity dvě kalibrační lampy, deuteriová a wolframová, aby byl pokryt spektrální rozsah 200 – 1000 nm. Jejich intenzity záření na daných vlnových délkách byly známy od výrobce dle standartu.

Kalibrace tedy probíhala tak, že byla změřena intenzita obou kalibračních lamp a poté byl určen poměr mezi intenzitami vyzařovaných lampami a námi změřenými intenzitami, resp. signály. Výsledkem tohoto poměru jsou tzv. kalibrační konstanty, které jsou závislé na vlnové délce. Při vynásobení kalibrační konstanty se změřenými daty lze získat skutečnou intenzitu záření kalibračních lamp. Jelikož mohlo dojít k malé změně ve vzdálenosti lamp od kolimátoru, bylo nutné v určité oblasti získané křivky na sebe napojit.

4.1.3.3 Kalibrace na změnu difrakční mřížky

Během kalibrace na změnu difrakční mřížky byla použita argonová lampa, vydávající záření o vlnových délkách vhodných pro všechny použité mřížky, tj. 1800 gr/mm, 2400 gr/mm a 3600 gr/mm. V tomto případě nás zajímala změna výšky píků spektrálních čar pro jednotlivé mřížky. Tyto změny jsme porovnávali a získali tak další kalibrační konstanty, které převáděly intenzity spektrálních čar pro jinou mřížku. Jako standart byla vybrána mřížka 1800 gr/mm, jelikož pokrývala celé měřené spektrum, a všechny měřicí regiony byly přepočteny na signál zaznamenaný touto mřížkou.

4.1.3.4 Kalibrace počtu akumulčních cyklů náboje na čipu

Kvůli postupnému, nelineárnímu, ztracení náboje na čipu ICCD kamery způsobenému svodovými proudy bylo nutné provést kalibraci. Pro dosažení vyšší akumulace náboje na čipu a zajištění větší stability byla použita sodíková lampa. Pro snížení intenzity bylo použito několik filtrů, umístěných mezi lampu a kolimátor, se standardním značením ND1, ND2, ND3 (z angl. *neutral density*), kde číslo znamená, že intenzita světla, která projde filtrem, se sníží $1/10^n$, tedy 1/10, 1/100 a 1/1000. Klíčovým faktorem bylo umístit lampu, filtr a kolimátor do vhodné pozice.

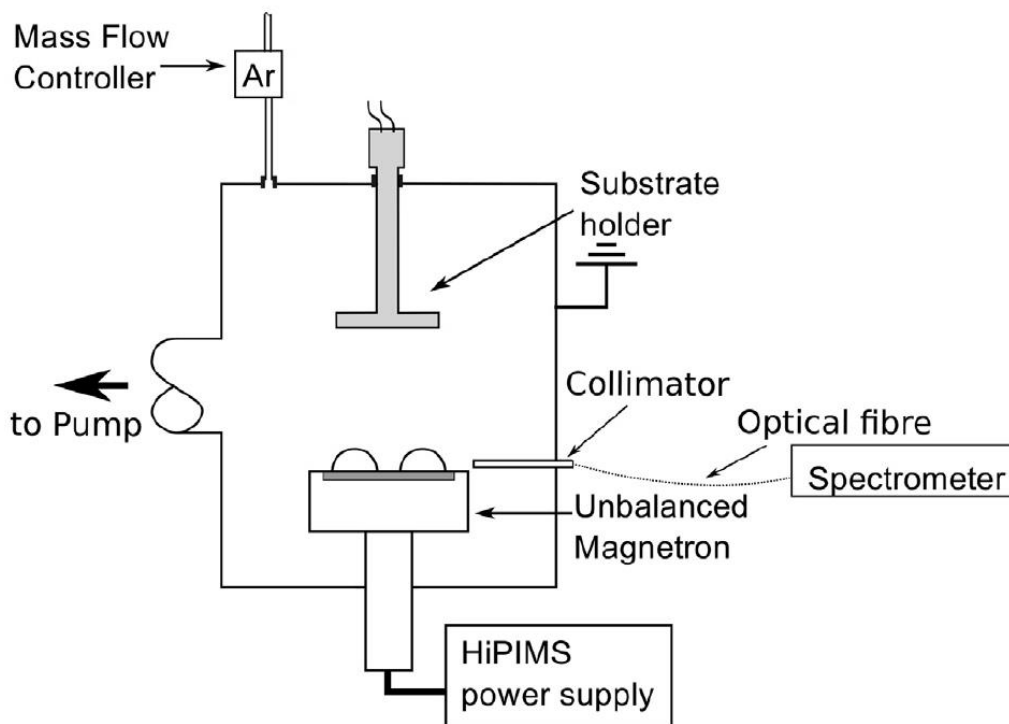
Z databáze NIST byla vybrána vlnová délka měřené emisní čáry sodíkového dubletu. Zpočátku byla naměřena velmi vysoká intenzita čáry a bylo tedy nutné zvětšit vzdálenost mezi lampou. Vzdálenost však musela být stejná pro všechny akumulace náboje na čipu, aby získaná data byla relevantní.

4.2 Experimentální systém

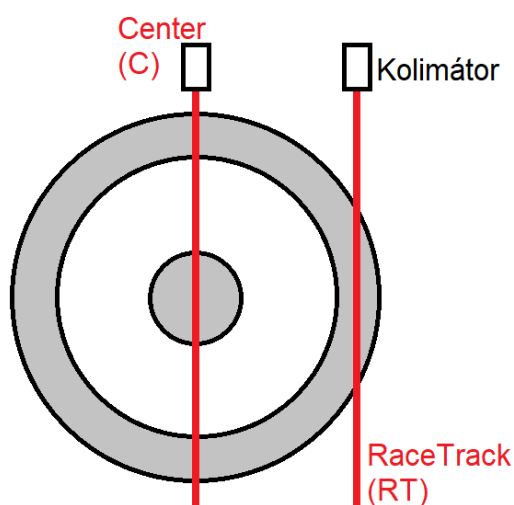
Při experimentálních měření byl použit depoziční systém a systém OES s časovým rozlišením, jež je schematicky zobrazen na obr. 15 níže. Veškerá měření byla prováděna ve vakuové komoře, která byla vyrobena z šesticestného vakuového kříže (Pfeiffer Vacuum, DN 200 ISO K), kde bylo pomocí vakuových pump a napouštění pracovního plyn dosaženo tlaku 0,4 Pa. Konkrétněji se jednalo o turbomolekulární pumpu, která byla předčerpávána Scrollovou vývěvou. Rovinný kruhový magnetron (VT100, Gencoa) s proměnným magnetickým polem byl opatřen multikomponentním terčem z karbidu niobu (NbC). Tento terč byl napájen stejnosměrným DC zdrojem (TRUMPH Hütinger, TruPlasma Bipolar 4010). Pracovním plynem zde byl argon (Ar) jehož tlak byl regulován pomocí škrtících klapek. Dále zde byly použity dva generátory. Generátor zpoždění (Stanford Research Systems DG535) se vstupním odporem 50Ω a rozlišením 5 ps sloužil k tvorbě zpožděných signálů. Takto zpožděné signály byly důležité pro synchronizaci ICCD kamery se začátky pulzů napětí. Funkční generátor (Rigol DG4102) s maximální frekvencí 100 MHz, rozlišením 1 μHz a přesností ± 2 ppm vytvářel obdélníkové napětí s periodickým průběhem. Doba trvání jednotlivých napěťových pulzů byla 50 μs a 100 μs . [14, 16, 17]

Systém časově rozlišené OES zahrnoval několik přístrojů. Jedním z nich byl zobrazovací spektrometr se třemi mřížkami (Princeton Instruments, SP-2750). Konkrétně byly použity difrakční mřížky s počtem vrypů (tzv. *grooves*) 1800 gr/mm, 2400 gr/mm a 3600 gr/mm. Ohnisková vzdálenost spektrometru byla 750 mm. Světlo z výboje bylo sbíráno obdélníkovým kolimátorem, který byl umístěn ve dvou vzdálenostech od terče, a to 10 mm a 30 mm. V obou vzdálenostech bylo světlo zachyceno ve dvou polohách (viz obr. 16 níže), ve středu terče (tzv. *Center*, C), kde byl pozorován celý průřez plazmatem, a po straně (tzv. *RaceTrack*, RT), kde byly získávány informace o nejhustší oblasti plazmatu. Zachycené světlo bylo vedeno UV-VIS-NIR optickým vláknem až do spektrografu, který byl vybaven detekční ICCD kamerou (Princeton Instrumentsc, PI-MAX 4: 1024 EMB-SR-FG) s vyčítací frekvencí 1 MHz a časovým rozlišením 5 μs . Zkratka EMB, z angl. *Electron Multiplying Back-illuminated*, označuje snímač využívající technologii zesílení elektronů multiplikací na čipu. To vede k vysoké citlivosti kamery, která je poté schopná detekovat jednotlivé fotony. [16, 17, 22]

Signály získané ICCD kamerou byly poté zpracovány pomocí počítače a softwaru *Lightfield*, jež byl použit pro samotná experimentální měření a kalibraci systému OES. Program *PicoScope 6* byl využit především pro záznam napětí a proudu, jelikož proud byl použit k následnému dělení. Také byl využit ke kontrole tvaru napětí a proudu a dosažení střední hodnoty výkonu, který byl udržován na konstantní hodnotě $P = 400W$.



Obr. 15: Schématické znázornění použitého experimentálního systému. Adaptováno z [19].



Obr. 16: Schéma znázorňující dvě pozice kolimátoru – *Center* a *RaceTrack*.

4.3 Zpracování dat získaných optickou emisní spektroskopií

V tabulce č. 2 jsou uvedeny vybrané emisní čáry pro atomy a ionty niobu (Nb I, Nb II a Nb III), uhlíku (C I, C II) a argonu (Ar I, Ar II a Ar III), které byly při experimentech sledovány. V tabulce č. 3 jsou uvedeny zbylé emisní čáry pro atom niobu (Nb I), které byly nutné pro výpočet Boltzmannova grafu, resp. plotu. Vybrané čáry museli splňovat následující podmínky [16]:

- 1) Emisní čáry se nepřekrývají s jinými čárami ve spektru.
- 2) Je-li to možné, nejsou zvažovány rezonanční emisní čáry z důvodu možné reabsorpce.
- 3) Dominantní mechanismus populace i -té excitované hladiny částice, je excitace elektronem z odpovídajícího základního stavu.

Tab. 2: Vybrané emisní čáry použité při experimentu.

Druh čáry	λ [nm]	A_{ij} [s^{-1}]	E_j [eV]	E_i [eV]	g_j	g_i
Nb III	245.699	3.8000	0.240	8.438	10	12
Ar III	246.462	0.3300	28.718	33.747	3	5
Nb II	365.119	0.9200	0.931	4.325	5	3
Nb I	410.092	0.7625	0.049	3.071	6	8
C II	486.707	0.0233	19.495	22.041	2	2
Ar II	487.986	0.8230	17.140	19.680	4	6
C I	489.065	0.0005	7.488	10.022	5	7
Nb I	507.740	0.0210	1.490	3.931	6	4
Ar I	811.531	0.3300	11.548	13.076	5	7

Tab. 3: Vybrané emisní čáry niobu použité pro výpočet Boltzmannova plotu.

Druh čáry	λ [nm]	A_{ij} [s^{-1}]	E_j [eV]	E_i [eV]	g_j	g_i
Nb I	366.470	0.1780	0.086	3.468	8	10
Nb I	411.690	0.0428	0.000	3.011	1	4
Nb I	507.740	0.0210	1.490	3.931	6	4
Nb I	509.441	0.0105	0.000	2.433	1	2
Nb I	509.530	0.0288	0.086	2.519	8	8

V tabulkách č. 2 a 3 výše jsou vybrané emisní čáry podle vlnové délky λ . Dále zde E_j označuje energii dolního stavu (u některých druhů částic však nalezeny nebyly), E_i je energie horního stavu. Veličiny g_j a g_i jsou statistické váhy dolního a horního stavu a A_{ij} je Einsteinův koeficient spontánní emise, který byl převzat z databáze NIST [10]. Pro čáry C I a Ar III Einsteinovy koeficienty nebyly nalezeny a byly tedy pouze odhadnuty na základě hodnot A_{ij} pro energeticky blízké přechody. Pro účely této práce to však nevadilo, jelikož cílem bylo pouze stanovení trendů v koncentracích excitovaných stavů. V této práci se nelze bohužel vyhnout emisi čar, které končí v základním, či poblíž základního stavu. Lze však předpokládat, že pro studované režimy výboje je reabsorpce záření těchto čar nízká. Všechny výpočtové tabulky a postupy budou ilustrovány pro emisní čáru Nb I s vlnovou délkou 410.092 nm. Výsledky budou poté prezentovány grafickou formou v kapitole č. 5.

Vybrané emisní čáry byly měřeny v několika pracovních režimech, tzn. každá čára byla měřena pro dvě různé vzdálenosti kolimátoru od terče (10 a 30 mm), ve dvou různých pozicích (C a RT) a dvěma různými délkami napěťového pulzu (50 a 100 μ s). Tímto způsobem byly získány jednotlivé intenzity emisních čar v závislosti na čase. Jelikož cílem bylo stanovení průměrné koncentrace bylo nutné nejprve aritmeticky zprůměrovat přes délku pulzu naměřené intenzity (v a.u.), které poté byly kalibrovány vůči skutečné hodnotě intenzity (v $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Z tohoto důvodu byl k výpočtu koncentrace částic n použit vztah (2.2). Tento vztah byl také použit pro výpočet koncentrace jednotlivých částic v závislosti na čase.

Tab. 4: Příklad vypočtené koncentrace částic n pro atom niobu Nb I o vlnové délce 410.092 nm ve vzdálenosti 10 mm od terče, v centrální pozici s délkou pulzu 50 μ s.

Čas [μs]	Naměřená intenzita [a.u.]	Vypočtená koncentrace [a.u.]
2.5	12.59×10^3	67.71×10^5
7.5	12.47×10^4	67.07×10^6
12.5	26.24×10^5	14.11×10^8
17.5	11.76×10^6	63.25×10^8
22.5	28.47×10^6	15.31×10^9
27.5	50.10×10^6	26.95×10^9
32.5	63.61×10^6	34.21×10^9
37.5	75.05×10^6	40.36×10^9
42.5	80.21×10^6	43.14×10^9
47.5	83.34×10^6	44.82×10^9
52.5	28.50×10^6	15.33×10^9
57.5	46.42×10^4	24.96×10^7
62.5	18.58×10^3	99.91×10^5
67.5	13.92×10^3	74.87×10^5
72.5	60.53×10^2	32.56×10^5
77.5	11.50×10^3	61.85×10^5

Jak již bylo zmíněno výše, pro získání průměrných koncentrací jednotlivých částic bylo nutné naměřené intenzity zprůměrovat přes délku pulzu, a poté tuto průměrnou intenzitu přepočítat pomocí vztahu (2.2) na průměrnou koncentraci. Takto vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 5 níže. Pro lepší názornost jsou nejprve uvedeny průměrné koncentrace pro vzdálenost 10 mm kolimátoru od terče a poté pro vzdálenost 30 mm. Tyto hodnoty byly poté graficky znázorněny v kapitole č. 5 dále.

Tab. 5: Vypočtené průměrné koncentrace (v a.u) zkoumaných částic pro různé pracovní režimy.

	10 mm, 50 μs, C	10 mm, 100 μs, C	10 mm, 50 μs, RT	10 mm, 100 μs, RT
Ar I	12.22×10^{11}	11.55×10^{11}	11.17×10^{11}	11.94×10^{11}
Ar II	36.36×10^8	44.94×10^8	13.57×10^8	23.04×10^8
Ar III	18.69×10^7	25.63×10^7	21.13×10^7	73.23×10^6
C I	56.55×10^{10}	51.44×10^{10}	44.53×10^{11}	48.39×10^{10}
C II	26.96×10^8	26.08×10^8	18.14×10^8	20.28×10^8
Nb I	14.26×10^9	12.36×10^9	12.43×10^9	13.04×10^9
Nb II	24.65×10^8	28.30×10^8	67.74×10^7	10.04×10^8
Nb III	15.43×10^7	20.27×10^7	18.29×10^6	34.08×10^6
	30 mm, 50 μs, C	30 mm, 100 μs, C	30 mm, 50 μs, RT	30 mm, 100 μs, RT
Ar I	64.63×10^{10}	54.25×10^{10}	57.17×10^{10}	44.47×10^{10}
Ar II	31.76×10^7	28.34×10^7	13.66×10^7	11.14×10^7
Ar III	25.04×10^6	24.67×10^6	15.91×10^6	12.48×10^6
C I	15.00×10^{10}	37.37×10^9	10.31×10^{10}	69.02×10^9
C II	74.59×10^7	48.95×10^7	49.14×10^7	32.66×10^7
Nb I	30.58×10^8	21.21×10^8	24.92×10^8	16.91×10^8
Nb II	34.21×10^7	27.90×10^7	10.54×10^7	88.75×10^6
Nb III	11.91×10^6	10.51×10^6	19.00×10^5	17.09×10^5

Z vypočtených koncentrací všech atomů niobu bylo následně možné určit poměry n_n/g_n , v závislosti na čase pro centrální pozici kolimátoru, vzdálenosti 10 mm a době trvání pulzu 50 μ s. Takto získané hodnoty byly poté zlogaritmovány přirozeným logaritmem. Následně byly vybrány vhodné časy pro 10 a 30 mm, které byly vyneseny do grafu.

Tab. 6: Příklad vypočtených poměrů n_n/g_n pro všechny atomy niobu Nb I v centrální pozici kolimátoru ve vzdálenosti 10 mm od terče, s délkou pulzu 50 μ s.

Čas [μ s]	λ [nm]					
	509.441	509.530	411.690	410.092	366.470	507.740
2.5	3.18×10^7	7.27×10^6	1.93×10^7	8.46×10^5	1.08×10^6	1.37×10^7
7.5	1.64×10^8	3.79×10^7	2.56×10^7	8.38×10^6	2.39×10^6	1.81×10^7
12.5	1.03×10^9	8.42×10^8	1.02×10^8	1.76×10^8	2.43×10^7	7.12×10^7
17.5	5.69×10^9	5.24×10^9	7.28×10^8	7.91×10^8	1.56×10^8	2.33×10^8
22.5	1.87×10^{10}	1.58×10^{10}	1.75×10^9	1.91×10^9	5.67×10^8	1.02×10^9
27.5	3.06×10^{10}	2.79×10^{10}	3.36×10^9	3.37×10^9	1.08×10^9	2.00×10^9
32.5	4.19×10^{10}	3.60×10^{10}	4.31×10^9	4.28×10^9	1.51×10^9	3.16×10^9
37.5	4.97×10^{10}	4.20×10^{10}	5.39×10^9	5.05×10^9	1.83×10^9	4.23×10^9
42.5	4.88×10^{10}	4.51×10^{10}	5.03×10^9	5.39×10^9	1.93×10^9	4.54×10^9
47.5	4.80×10^{10}	4.50×10^{10}	5.90×10^9	5.60×10^9	2.17×10^9	4.55×10^9
52.5	2.79×10^{10}	2.83×10^{10}	2.09×10^9	1.92×10^9	7.43×10^8	1.90×10^9
57.5	1.34×10^9	1.33×10^9	7.12×10^7	3.12×10^7	6.54×10^6	1.05×10^8
62.5	9.32×10^7	8.03×10^7	2.90×10^7	1.25×10^6	1.07×10^6	1.82×10^7
67.5	9.41×10^7	1.77×10^7	1.87×10^7	9.36×10^5	8.94×10^5	2.52×10^7
72.5	8.21×10^7	1.22×10^7	2.48×10^7	4.07×10^5	1.20×10^6	1.53×10^7
77.5	3.76×10^7	5.69×10^6	1.65×10^7	7.73×10^5	1.33×10^6	2.44×10^7

V tabulce č. 7 níže jsou uvedeny vypočtené excitační teploty T_{ex} v závislosti na čase pro centrální pozici kolimátoru, vzdálenosti 10 mm a době trvání pulzu 50 μ s. Excitační teplota byla určena pomocí vztahu:

$$T_{ex} = kE + q, \quad (4.10)$$

kde k je směrnice Boltzmannovy přímky a q označuje průsečík z fitu (4.10) k $\ln(n_n/g_n)$. Pro získání excitační teploty v jednotkách eV bylo nutné získanou hodnotu přepočítat pomocí vztahu:

$$T_{ex} = -1/k. \quad (4.11)$$

Takto vypočtené hodnoty bylo poté možné graficky znázornit, viz kapitola č. 5.

Tab. 7: Příklad vypočtené excitační teploty T_{ex} ve vzdálenosti 10 mm od terče, v centrální pozici s délkou pulzu 50 μs .

Čas [μs]	k	q	Excitační teplota T_{ex} [eV]
2.5	-0.750	17.943	1.333
7.5	-1.636	21.820	0.611
12.5	-2.184	25.680	0.458
17.5	-2.477	28.255	0.404
22.5	-2.256	28.713	0.443
27.5	-2.155	29.004	0.464
32.5	-2.051	28.990	0.488
37.5	-1.979	28.967	0.505
42.5	-1.943	28.887	0.515
47.5	-1.912	28.841	0.523
52.5	-2.225	28.960	0.449
57.5	-2.543	26.401	0.393
62.5	-1.868	22.134	0.535
67.5	-1.207	19.756	0.829
72.5	-1.230	19.616	0.813
77.5	-0.369	16.849	2.709

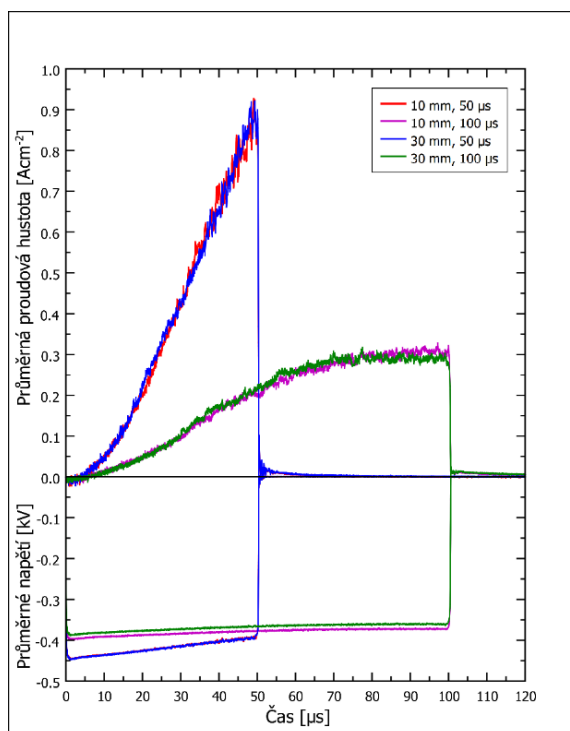
5. Výsledky a diskuse

5.1 Výsledky měření

V rámci této diplomové práce byly zkoumány emisní spektra atomů a iontů jednotlivých částic pro několik pracovních režimů. Zajímali nás především trendy v chování jednotlivých částic, pro lepší pochopení procesů probíhajících při vysokovýkonovém rozprašování. Získaná a zpracovaná data budou v této kapitole prezentována a popsána především grafickou formou.

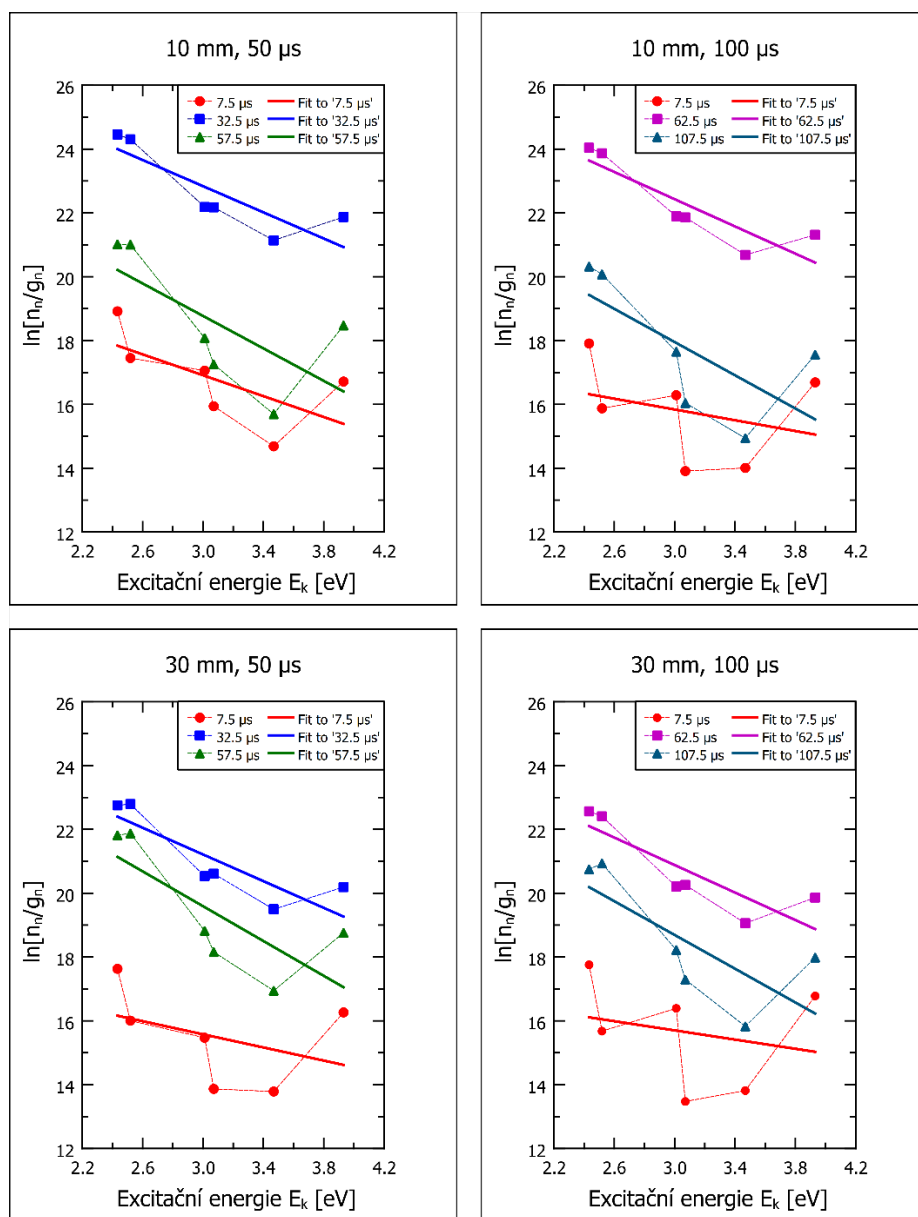
Pro ilustraci jsou zde graficky (viz obr. 17) znázorněny průběhy, tzv. *waveforms*, pro napětí magnetronu a proudovou hustotu v závislosti na čase pro centrální pozici kolimátoru. Z grafu je patrný velmi rychlý růst proudové hustoty pro délku pulzu 50 μs . Naopak pro délku pulzu 100 μs je nárůst proudové hustoty pozvolný. Po skončení pulzu dochází k jejímu prudkému poklesu. Poté jsou ještě patrné malé kmity, než se proudová hustota ustálí na nulové hodnotě.

Pro všechny režimy dochází na začátku pulzu ke strmému poklesu napětí. Při délce pulzu 50 μs do doby jeho skončení dochází k mírnému růstu napětí. Pro délku pulzu 100 μs je průměrné napětí téměř konstantní. Při skončení pulzu je opět patrný rychlý pokles napětí. Různá vzdálenost kolimátoru od terče v tomto případě měla na průběhy proudové hustoty a napětí minimální vliv.



Obr. 17: Graf průběhů napětí magnetronu a proudové hustoty v závislosti na čase pro centrální pozici kolimátoru a několik pracovních režimů.

Níže na obr. č. 18 jsou zobrazeny Boltzmannovy grafy znázorňující vypočtené populace stavů n_n/g_n atomů niobu. Pro názornost byla vybrána pouze centrální pozice kolimátoru. Dále jsou zde znázorněny celkem čtyři pracovní režimy s různou vzdáleností kolimátoru od terče a různou délkou napěťových pulzů. Byly vybrány tři časy, pro které byly tyto grafy vyneseny. Jednalo se o čas na začátku pulzu, přibližně uprostřed pulzu a na konci pulzu. Pro 50 μs pulzy se jednalo o časy 7.5 μs , 32.5 μs a 57.5 μs , jak lze vidět na grafech zobrazených vlevo. Pro pulzy o délce 100 μs byl opět vybrán čas 7.5 μs , dále 62.5 μs a nakonec 107.5 μs . Do grafů byly pomocí fitů vyneseny přímky, z jejichž směrnic bylo možné určit excitační teplotu T_{ex} .

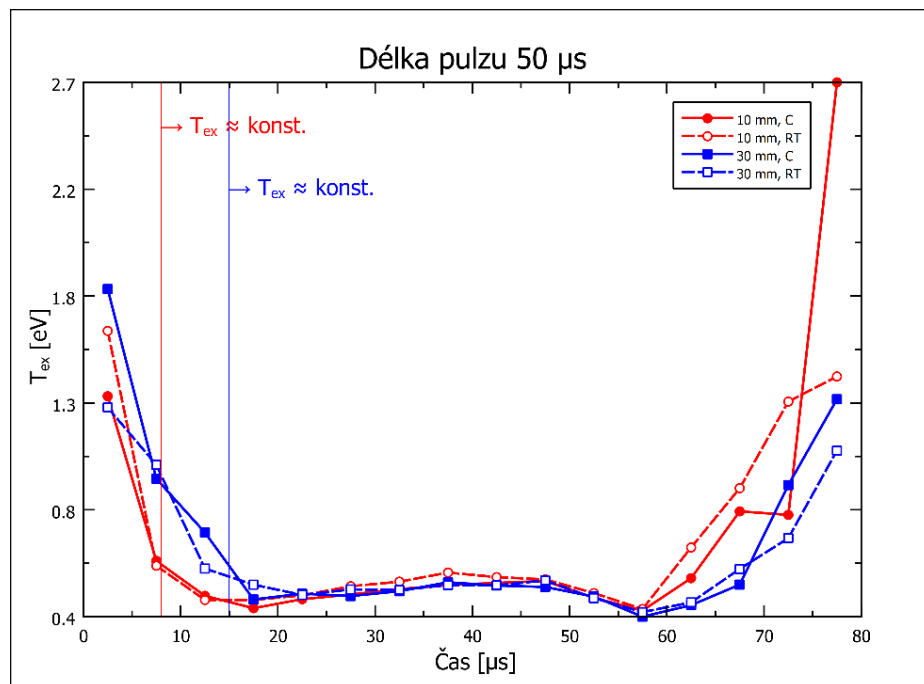


Obr. 18: Boltzmannovy grafy znázorňující populace stavů n_n/g_n atomů Nb v různých excitovaných stavech pro centrální pozici kolimátoru, ve dvou vzdálenostech a dvou délkách pulzů.

5.1.1 Excitační teplota T_{ex}

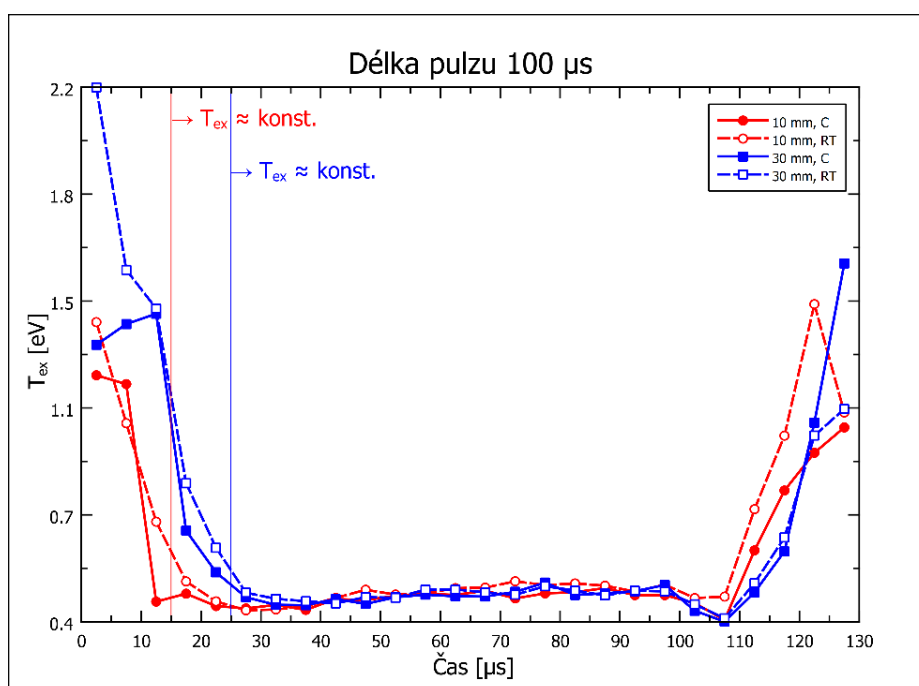
Jak již bylo zmíněno dříve, ze směrnice přímky v Boltzmannově grafu (obr. 18) byly určeny hodnoty excitační teploty T_{ex} , jež jsou graficky znázorněny na obr. 19 a 20 níže. Jednalo se o integrální hodnoty T_{ex} během 5 μs ležících okolo daného času měření. Na grafech jsou zobrazeny tyto hodnoty v závislosti na čase pro doby napěťového pulzu 50 μs a 100 μs při vzdálenostech kolimátoru od terče 10 mm (červené čáry) a 30 mm (modré čáry) a dvou pozicích C (plné čáry) a RT (přerušované čáry). Na obou grafech je patrné, že zpočátku pulzu hodnoty excitační teploty klesají, poté dojde k ustálení a po skončení pulzu opět prudce vzrostou. I přes určitý nekonstantní průběh T_{ex} během pulzu lze hovořit o ustálení.

Při délce pulzu 50 μs (viz. obr. 19) ve vzdálenosti 10 mm se excitační teplota v čase okolo 7.5 μs ustálila na hodnotě přibližně 0.6 eV. Pro vzdálenost 30 mm bylo možné považovat excitační teplotu za konstantní až v čase 15 μs . Je však zřejmé, že průběhy teplot nejsou zcela konstantní a v čase mezi 20 a 40 μs dochází pro 10 i 30 mm k jejímu mírnému nárůstu. Nejvyšší hodnoty excitační teploty, 2.7 eV, bylo dosaženo necelých 30 μs po skončení pulzu ve vzdálenosti 10 mm a centrální pozici. Zde je nutné podotknout, že po ukončení pulzu již atomy nejsou v rovnováze s elektrony a stanovená T_{ex} nemusí odpovídat realitě. Naopak nejnižší hodnoty excitační teploty bylo dosaženo přibližně v čase 57 μs od počátku.



Obr. 19: Průběhy excitační teploty pro několik pracovních režimů s délkou pulzu 50 μs .

Průběhy teplot při délce pulzu 100 μs zobrazené na obr. 20 níže vykazují velmi podobné trendy jako v předchozím případě. Největší rozdíl oproti předchozímu grafu je, že excitační teplota dosahuje nižší maximální hodnoty, pouze 2.2 eV, na počátku pulzu, nikoliv na konci. Dále také dochází k ustálení excitační teploty na hodnotu 0.5 eV později. Při vzdálenosti 10 mm k tomu dojde přibližně v čase 15 μs , což je stejný čas jako při 30 mm s délkou pulzu 50 μs . Pro větší vzdálenost, 30 mm, dojde k ustálení opět později, okolo 25 μs . Rozdílem oproti kratší délce pulzu je také mnohem konstantnější průběh všech křivek. Stejně jako při 50 μs dosáhne excitační teplota minimální hodnoty 0.4 eV necelých 10 μs po skončení pulzu.



Obr. 20: Průběhy excitační teploty pro několik pracovních režimů s délkou pulzu 100 μs .

Ustálení excitační teploty ve větší vzdálenosti trvá déle. To bylo pravděpodobně způsobeno vývojem plazmatického výboje, který měl na počátku největší hustotu v oblasti terče a až poté se začal rozšiřovat do větší vzdálenosti. Tzn. k nárůstu koncentrace elektronů, důležitou k ustanovení statistické rovnováhy elektronů s daným excitovaným stavem jednotlivých druhů částic, dojde až po delší době. Lze tedy říci, že při nižší koncentraci elektronů ve větší vzdálenosti je nutná delší doba k dosažení rovnováhy.

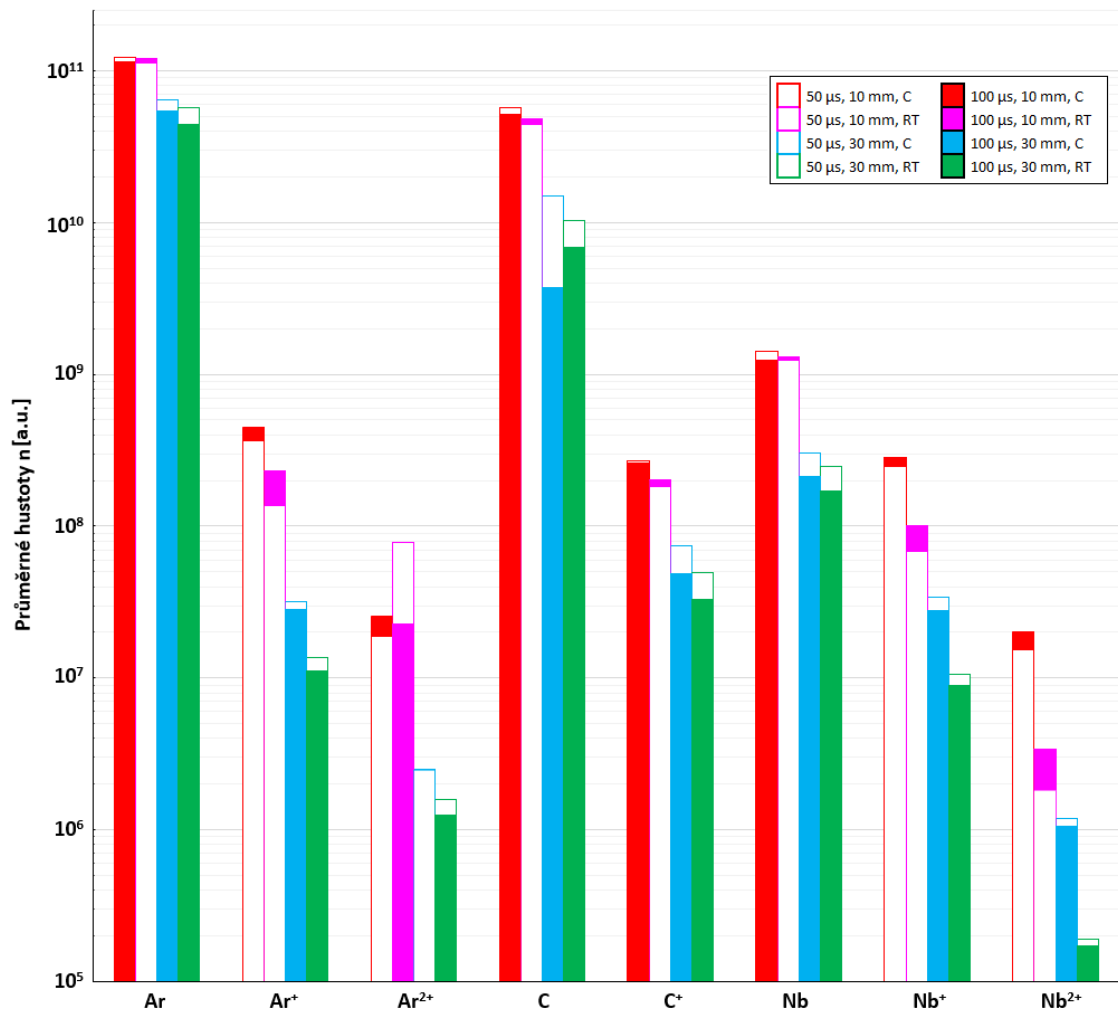
5.1.2 Průměrné hustoty během pulzu

Jedním z cílů této práce bylo také určení průměrné koncentrace n jednotlivých částic z naměřené intenzity emisních čar těchto prvků. Takto získané koncentrace jsou znázorněny na grafu na obrázku č. 21. Pro lepší ilustraci byla zvolena logaritmická škála. Prázdné sloupce zobrazují průměrné koncentrace při délce napěťových pulzů 50 μs a plné sloupce zobrazují průměrné koncentrace při délce napěťových pulzů 100 μs . Je nutné brát v úvahu, že po skončení pulzu, když excitace do vyšších excitovaných hladin atomů a iontů elektrony ve výboji je již nízká či zanedbatelná, již nevidíme žádné excitované stavy, avšak atomy a ionty mohou stále téci do vzdálenosti 30 mm. Z tohoto důvodu se mohou jevit některé koncentrace jako podhodnocené, když je porovnáváme s vývojem v základním stavu.

Z grafu je patrné, že atomy vykazují velmi podobné chování jako ionty a nejvyšších hodnot je dosaženo převážně ve vzdálenosti 10 mm a délce pulzu 50 μs . Jistou abnormalitou v chování oproti ostatním částicím vykazuje atom uhlíku, kdy pro vzdálenost 30 mm, v centrální pozici a délce pulzu 100 μs dochází k výraznému relativnímu poklesu průměrné koncentrace. Přesný důvod tohoto chování nebyl odhalen.

Naopak uhlíkové ionty C^+ nevykazují takový relativní pokles ve 30 mm, jako u atomu Nb nebo iontů Ar^+ a Ar^{2+} . Lze také vidět, že k nejvýraznějším propadům průměrné hustoty se vzdáleností došlo u dvakrát ionizovaných atomů Ar^{2+} a Nb^{2+} . Průměrné hustoty atomů Ar, C a Nb dosahovaly ve vzdálenosti 10 mm velmi podobných hodnot. Ve dvou případech, pro ionty Ar^{2+} a C^+ , dokonce došlo k překryvu sloupců, jelikož vypočtené hodnoty průměrné koncentrace byly velmi blízké (viz Tab. 5) a v grafu je tedy nelze rozlišit.

Další zajímavostí dvakrát ionizovaného atomu Ar^{2+} je jeho chování při délce napěťového pulzu 50 μs . Se změnou polohy z C na RT došlo k výraznému nárůstu průměrné koncentrace ve vzdálenosti 10 mm.



Obr. 21: Graf znázorňující průměrné koncentrace jednotlivých částic n pro různé pracovní režimy.

5.1.3 Poměry n_n/J_t

Hlavním úkolem této práce bylo zjištění trendů v chování poměru n_n/J_t v závislosti na čase pro několik pracovních režimů, jelikož tyto poměry sledují trendy v koncentraci základního stavu částic, pokud dojde k ustálení teploty elektronů. Trend teploty elektronů je zde sledován pomocí excitační teploty určené z populací Nb I. Aby získaná data byla relevantní, tak naměřené proudové hustoty byly aritmeticky průměrovány pro jednotlivé pracovní režimy zvlášť. Takto získanými průměrnými hodnotami J_t byly poté vyděleny vypočtené koncentrace zkoumaných částic n_n a následně vyneseny do grafu na obrázku č. 22 a dále.

Náběhy Ar atomů byly velmi podobné pro všechny pracovní režimy. Ve vzdálenosti 10 mm byl také nepatrný rozdíl mezi C a RT, který se zvětšil ve 30 mm, nejvíce je to zřejmé při délce pulzu 100 μ s, kdy bylo také dosaženo maximálních hodnot. U iontů se trochu liší, jelikož rozdíly mezi C a RT jsou pro 10 mm i pro 30 mm více viditelné. Velkým překvapením bylo zjištění, že u obou zkoumaných režimů i v obou polohách (C a RT) nebylo viditelné zředování Ar plynu, konkrétněji u Ar a Ar⁺, naopak jejich koncentrace základního stavu stále rostla. To mohlo být způsobeno nízkým rozprašováním z NbC terče. Další možností, způsobující tento jev je, že rozprášené Nb atomy se zionizují velmi blízko terče (ve vzdálenosti < 10mm) a ihned se vrátí zpět na terč a Nb tedy není schopen Ar zředit. Pokud by opravdu ke zředování nedocházelo, tak teoreticky by ionty Ar⁺ dopadaly na terč, kde by došlo k jejich neutralizaci a od terče by se některé odrazily jako atomy o vysoké rychlosti.

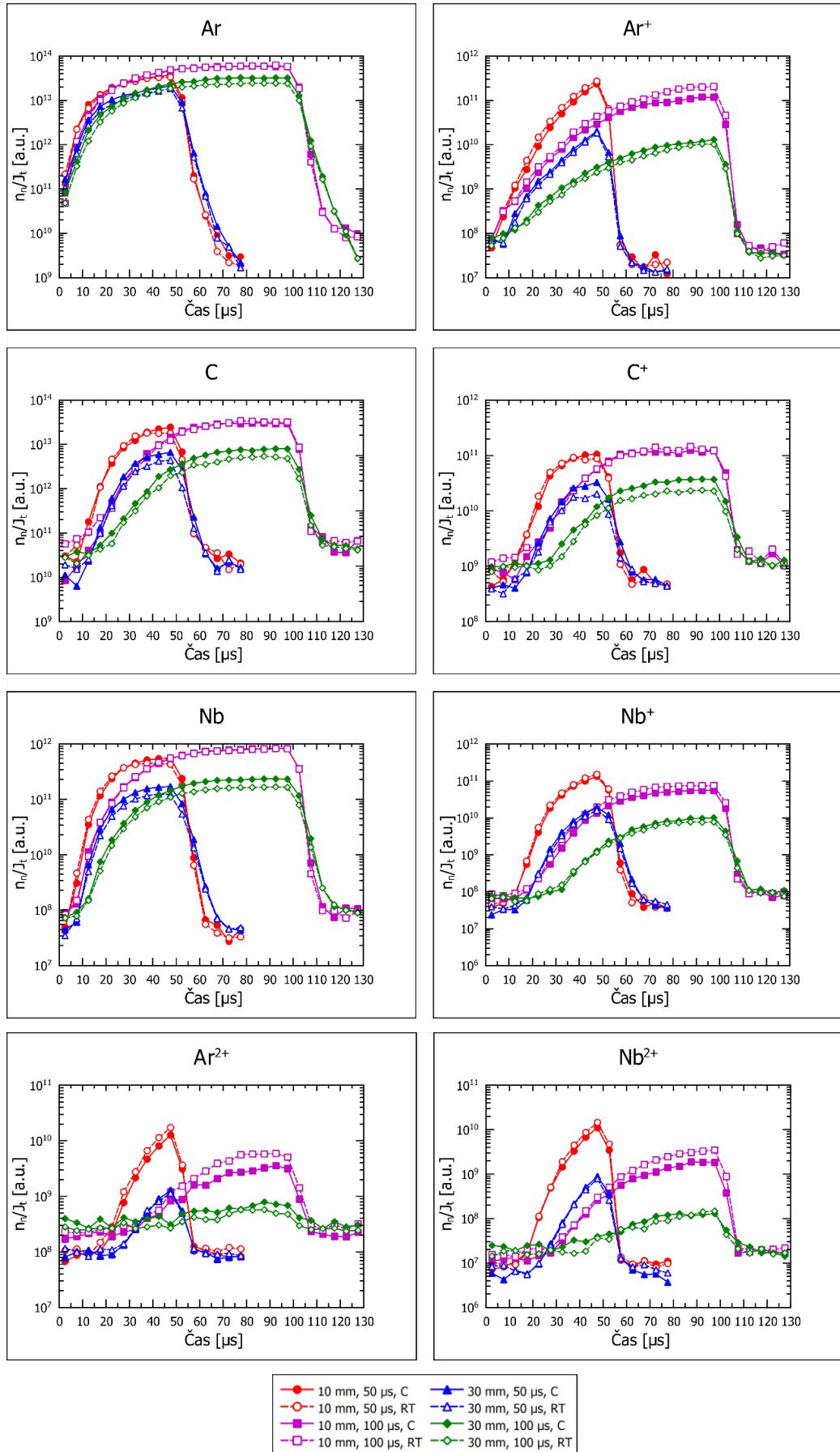
Atomy C vykazovaly velmi podobné chování jako Ar v 10 i 30 mm. Náběh je zpočátku značně chaotický, což mohlo být způsobeno ještě neustálenou excitační teplotou a nelze tedy říci, k jakým konkrétním procesům zde dochází. Je však možné říci, že C má pomalejší a méně strmý náběh než Nb. Teoreticky to mohlo souviset s tím, že terč byl v oblastech velkého rozprašování bohatší na Nb než na C, jelikož se Nb snadněji ionizuje a patrně se vrací zpět na terč, bombarduje ho, a tímto procesem obohacuje horní vrstvu terče. Je tedy možné, že z tohoto důvodu Nb naběhne rychleji, jelikož ho je na terči ze začátku více, a až poté dojde k rozprašování C z oblastí chudších na Nb. Nb také nabíhá mnohem rychleji pro 50 μ s než pro 100 μ s, avšak jistého ustálení a maximálních hodnot nabývá právě při délce pulzu 100 μ s.

Náběhy iontů jsou zhruba stejné pro C⁺ a Nb⁺, ale ve 30 mm je pro C⁺ viditelný relativně velký rozdíl mezi C a RT, zatímco u Nb⁺ je tento rozdíl minimální.

Teoreticky lze tak říci, že Nb^+ ionty se vyskytují na obou měřených pozicích (C i RT) stejně. To však není případ C^+ , jelikož se zdá, že C^+ je více rozložen ve středu než na okraji terče. To ukazuje na možný rozdílný transport iontů C^+ a Nb^+ . Také je zde v čase okolo 40 μs na pozici RT ve 30 mm patrný nižší relativní výskyt C^+ . Pro atomy C, Nb i ionty C^+ , Nb^+ docházelo při délce pulzu 100 μs ke stabilizaci růstu koncentrace, která vyšších hodnot dosahovala spíše u atomů než u iontů.

Dvakrát zionizované atomy Ar^{2+} a Nb^{2+} opět vykazují velmi podobné chování jako samotné atomy Ar a Nb s tím, že jejich nárůst je oproti atomům výrazněji opožděn. Také jsou zde viditelné rozdíly mezi C a RT. Ve vzdálenosti 10 mm se koncentrace částic liší, naopak ve 30 mm jsou trendy téměř totožné. Na grafech lze také vidět, že koncentrace Ar^{2+} a Nb^{2+} stále roste, ale na konci pulzu prudce klesne o několik řádů.

Náběhy n_n/J_t jednotlivých částic na počátcích pulzů jsou velmi chaotické, jelikož začátek může být ovlivněn koncentrací rychlých elektronů. Obecně lze tvrdit, že všechny atomy mají v podstatě stejné chování v 10 mm v C i v RT a není zde patrný žádný rozdíl. Ve 30 mm se naopak jeví, že v C je více atomů než u RT. Pro délku pulzu 50 μs narůstají koncentrace mnohem rychleji než pro 100 μs , což je způsobeno vývojem proudu, který udává způsob rozprašování. Pro 10 mm by ionty měly proud téměř kopírovat, jelikož ionty tento proud vytvářejí. Z tohoto důvodu jsou náběhy v 10 mm mnohem rychlejší než ve 30 mm. Maximální dosažené koncentrace jsou systematicky ve 30 mm menší než v 10 mm, což souvisí s nižší koncentrací elektronů, která může excitovat a ionizovat, a také s expanzí plazmatu do stran u větších vzdáleností, tzn. koncentrace blízko terče se roztáhnou do většího objemu ve větší vzdálenosti. Bylo také vypořádáno, že úroveň ionizace řádově ovlivňuje úroveň koncentrace částic. Např. atom Nb dosahuje maximální hodnoty koncentrace okolo 10^{12} a.u., jednou ionizovaný atom Nb^+ 10^{11} a.u. a dvakrát ionizovaný atom Nb^{2+} pouze okolo 10^{10} a.u.



Obr. 22: Graf znázorňující poměry n_n/J_t v závislosti na čase pro různé pracovní režimy. Pro lepší přehlednost je legenda uvedena pod grafy.

6. Závěr

Všechny cíle diplomové práce byly splněny. Jedním z cílů bylo studium literatury o vysokovýkonovém impulzním rozprašování (HiPIMS) a optické emisní spektroskopii (OES) v těchto výbojích. Práce byla konkrétněji zaměřena na měření intenzit optických emisních čar pro zvolené pracovní režimy při HiPIMS výbojích, které rozprašovaly multikomponentní terč složený z karbonu niobu neboli NbC. V teoretické části práce byly nejprve popsány principy, technologie a vlastnosti magnetronového naprašování, druhy magnetronů, HiPIMS a OES. Dále byly zmíněny i další metody pro měření koncentrací jednotlivých druhů částic v základním stavu.

V další části byl představen použitý experimentální systém OES, který se skládal z vakuové komory, kde probíhalo rozprašování, kolimátoru zachytávajícím světlo a spektrografem opatřeného ICCD kamerou. Měření probíhalo spuštěním výboje s napěťovými pulzy trvajících 50 μs a poté 100 μs . Vakuová komora byla vybavena kolimátorem, který zachycoval světlo z výboje ze dvou různých pozic: centrální (C) a tzv. *RaceTrack* (RT). Kolimátor byl umístěn ve vzdálenostech 10 mm a 30 mm od terče. Celkem tedy proběhlo osm měření. Kromě samotného měření byla také nutná kalibrace celého systému OES. Získané intenzity jednotlivých emisních čar byly poté přepočítány na průměrnou koncentraci, kde bylo patrné, že ve většině případů, koncentrace jednotlivých částic při rostoucí vzdálenosti a délce pulzu klesala.

V závěrečné části práce byly diskutovány výsledky získané z experimentu. Ze získaných dat byly také určeny průběhy proudové hustoty J_t a napětí na terči, tzv. *waveforms*, a Boltzmannovy grafy. Díky směrniciím přímkám v těchto grafech bylo možné určit průběh excitační teploty a dobu, od které dojde k ustálení excitační teploty. Z vypočtené proudové hustoty pro jednotlivé režimy a koncentrace částic v excitovaném stavu byly určeny poměry n_n/J_t sledující trend v koncentraci základního stavu, když T_{ex} je téměř konstantní. Následně byl vynesena do grafu jejich vývoj v závislosti na čase. Z grafu poté vyplynulo, že atomy vykazují téměř totožný trend ve vývoji koncentrace.

Mezi důležité poznatky této práce patří odlišné chování atomů a iontů terče. Pro uhlík bylo zaznamenán pomalejší náběh než pro niob, což mohlo být způsobeno tím, že terč byl v oblastech velkého rozprašování bohatší právě na niob. Uhlíkové a niobové ionty vykazují odlišné chování pro různé pozice kolimátoru, což mohlo být způsobeno různým rozložením těchto částic na terči a jejich rozdílného transportu. Nejzajímavější poznatkem

však bylo chování atomů a iontů argonu, jelikož nebylo patrné jejich zředování. Tento jev bohužel nebyl dosud spolehlivě vysvětlen.

7. Použitá literatura

- [1] ANDERS, André. *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching* [online]. 2009, 29 October, 518(15), 4087-4090 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>
- [2] BRITUN, Nikolay, et al. *Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review*. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2014, 14 May, 47(22) [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224001>
- [3] Broad Institute. *What is Mass Spectrometry?* 2023 [online]. [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://www.broadinstitute.org/technology-areas/what-mass-spectrometry>
- [4] CLARK Jim. *The Mass Spectrometer* [online]. 2019 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://www.chemguide.co.uk/analysis/masspec/howitworks.html>
- [5] CONDE, Luis. *An introduction to Langmuir probe diagnostics of plasmas*. Departamento de Física Aplicada. Universidad Politécnica de Madrid, Spain, 2011, 28 May [online]. [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <http://plasmalab.aero.upm.es/~lcl/PlasmaProbes/Probes-2010-2.pdf>
- [6] DEVIA, Diana M., et al. *Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a Review*. *Ingeniería y Ciencia* [online]. 2015, 30 January, 11(21), 239–267 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.17230/ingciencia.11.21.12>
- [7] Gencoa Ltd. *Balance and Unbalance*. [online]. 2023 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://www.gencoa.com/balance-unbalance>
- [8] GUDMUNDSSON, J. T., et al. *High power impulse magnetron sputtering discharge*. *Journal of Vacuum Science & Technology A* [online]. 2012, 14 March, 30(3) [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1116/1.3691832>
- [9] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. *Vacuum* [online]. 2000, 56(3), 159-179 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)

- [10] KRAMIDA, A., RALCHENKO, Yu., READER, J. and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 5.10), [Online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2022, [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/asd>. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
- [11] LAMAČ, Vítězslav. Naprašování. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 10. 12. 2022 [cit. 6.7.2023]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Napra%C5%A1ov%C3%A1n%C3%AD>
- [12] LEY, Hood-Hong. *Analytical Methods in Plasma Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy: A Tutorial Review*. Journal of Science and Technology [online]. 2014, 7 September, 6(1) [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/JST/article/view/787>
- [13] NĚMCOVÁ, Veronika. *Diagnostika magnetronového výboje pomocí cavity ring-down spektroskopie*. Bakalářská práce [online]. Katedra fyziky, Fakulta aplikovaných věd, Západočeská univerzita v Plzni, 2021 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11025/46083>
- [14] PAJDAROVÁ, Andrea Dagmar. *Diagnostika plazmatu v pulzních magnetronových výbojích pro depozici vrstev*. Disertační práce. Katedra fyziky, Fakulta aplikovaných věd, Západočeská univerzita v Plzni, 2005 [cit. 17.6.2023].
- [15] PAJDAROVÁ, Andrea Dagmar. *Optická emisní spektroskopie v magnetronových výbojích pro depozice vrstev*. Katedra fyziky, Fakulta aplikovaných věd, Západočeská univerzita v Plzni, 2013 [cit. 17.6.2023].
- [16] PAJDAROVÁ, Andrea Dagmar; VLČEK, Jaroslav; REZEK, Jiří. *Optical emission spectroscopy during the deposition of zirconium dioxide films by controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering*. Journal of Applied Physics [online]. 2017, 7 March, 121(17) [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4977822>
- [17] PAJDAROVÁ, Andrea Dagmar; VLČEK, Jaroslav. *Effects of power per pulse on reactive HiPIMS deposition of ZrO₂ films: A timeresolved optical emission spectroscopy study*. Journal of Vacuum Science & Technology A [online]. 2019, 19 November, 37 (6) [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1116/1.5125721>

- [18] PAVLOVIC Melanie, et al. *Application of MALDI-TOF MS for the Identification of Food Borne Bacteria* [online]. 2013 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://openmicrobiologyjournal.com/VOLUME/7/PAGE/135/>
- [19] REZEK, Jiří, et al. *High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of transparent conductive Al-doped ZnO thin films prepared at ambient temperature*. *Thin Solid Films* [online]. 2019, 1 June, 679, 35-41 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.009>
- [20] SARAkinOS, Kostas, et al. *High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art*. *Surface & Coatings Technology* [online]. 2010, 25 February, 204(11) 1661-1684 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>
- [21] Teledyne Princeton Instruments. *ICCD and emICCD Cameras: The Basics*. 2023 [online]. [cit. 17.6.2023]. Dostupný na WWW: <https://www.princetoninstruments.com/learn/camera-fundamentals/iccd-and-emiccd-basics>
- [22] Teledyne Princeton Instruments. *PI MAX[®] 4: High Speed Gated Imaging and Spectroscopy Cameras*. 2023 [online]. [cit. 17.6.2023]. Dostupný na WWW: <https://www.princetoninstruments.com/products/pi-max-family/pi-max>
- [23] VLČEK, Jaroslav. *Fyzika plazmatu*. Katedra fyziky, Fakulta aplikovaných věd, Západočeská univerzita v Plzni. 2004 [cit. 17.6.2023].
- [24] WEST Michael D., *Space Simulation Testing of the Helicon Double Layer Thruster Prototype* [online]. 2009 [cit. 17.6.2023]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/A-typical-Langmuir-probe-current-voltage-characteristic_fig8_281148244