

**STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST  
2009/2010**

# **Depozice nanokrystalických diamantových vrstev**

Josef Hazi

Cheb 2010

# **STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST 2009/2010**

(opravená verze z 20.5. 2010)

Obor 02 - Fyzika

## **Depozice nanokrystalických diamantových vrstev pomocí nového mikrovlnného reaktoru pro plazmochemické depozice z plynné fáze; výpočet teploty plazmatu užitím optické emisní spektroskopie**

Autor: Josef Hazi,  
Gymnázium Cheb, Septima A

Škola: Gymnázium Cheb, Nerudova 7, 350 02 Cheb

Konzultant: Ing. František Fendrych, Ph.D.  
(Materials for Nanosystems and Biointerfaces, Institute of  
Physics, Prague 8, Czech Republic)

Cheb 2010  
Kraj Karlovarský

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem soutěžní práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Františka Fendrycha, Ph.D. a uvedl v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další informační zdroje včetně internetu.

V Chebu dne \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

vlastnoruční podpis autora

## Poděkování

Velmi děkuji Ing. Františku Fendrychovi, Ph.D. a Ing. Janu Vlčkovi (Fyzikální ústav akademie věd ČR, sekce 2, oddělení 18, Materiály pro nanosystémy a biorozhraní) za konzultace, poskytnutí mnoha rad a nápadů, vedení mé práce a hlavně za možnost podílet se na jedinečném výzkumu růstu NCD vrstev.

# Anotace

Diamant se v poslední době stává stále více studovaným materiálem. Ultrananokrystalické (UNCD) a nanokrystalické (NCD) diamantové vrstvy jsou atraktivní především díky svým jedinečným elektrickým, optickým a mechanickým vlastnostem. Mají nejruznější uplatnění jako například u MEMS zařízení, biosenzorů, termoelektrických přístrojů apod. Kromě toho je diamant také dokonale biokompatibilní a netoxický a dá se tedy dobře využít v biomedicině.

Tato práce je zaměřena na růst NCD vrstev v mikrovlnném plazmovém reaktoru v laboratoři 026 (Fyzikální ústav AV ČR), který zahájil svou činnost v polovině loňského roku. Tento nekomerční přístroj pro chemickou depozici z plynné fáze iniciovanou mikrovlnně buzeným plazmatem, tzv. PELMWCVD, se využívá k syntéze nanodiamantových vrstev za nastavitelného kontinuálního / pulsního módu ve směsi plynů s převahou vodíku a nastavitelným poměrem metanu a oxidu uhličitého.

Typické podmínky pro růst vrstev v mikrovlnném plazmatu jsou směs vodíku a metanu s velmi malým poměrem metanu a teplotou substrátu okolo 600-1000 °C. Tato relativně vysoká teplota omezuje škálu vhodných substrátů a tedy i možné využití NCD vrstev. Dalším omezujícím faktorem růstu v mikrovlnném plazmatu je plocha, na kterou můžeme deponovat (maximální poloměr se pohybuje obvykle okolo 15 cm). To opět snižuje rozsah možných aplikací vrstev. Schopnost produkovat NCD vrstvy za nízkých teplot a na velké plochy je hlavní výhodou našeho zařízení a můžeme ho tedy považovat za jeden z nejlepších reaktorů pro CVD ve světě

Plazma bylo zkoumáno pomocí optické emisní spektroskopie (OES). Výsledné deponované vrstvy byly pak charakterizovány pomocí mikroskopie atomárních sil, rastrovacího elektronového mikroskopu a dalších metod, které ovšem nezahrnuje tato práce. Také elektronová teplota plazmatu byla vypočítána pomocí výsledků z OES.

Užití pulsního módu značně snížilo teplotu substrátu při růstu NCD vrstev bez škodlivého efektu na kvalitu výsledných vrstev. Přidáním oxidu uhličitého se výrazně zvýšila kvalita i rychlost růstu vrstev se zachováním poměru  $sp^3/sp^2$  deponovaného uhlíku.

Cílem mé práce bylo seznámit čtenáře s novým mikrovlnným plazmovým reaktorem pro chemické depozice z plynné fáze (CVD) a s teorií optické emisní spektroskopie, která slouží jako nástroj ke zkoumání plazmatu. Hlavním záměrem ovšem bylo podílet se na experimentech depozicí NCD vrstev a přispět ke zkoumání podmínek, za kterých vrstvy rostly.

# Annotation

In recent years diamond has become a widely investigated material. Ultrananocrystalline diamond (UNCD) and nanocrystalline (NCD) diamond films have attracted more and more interest due to their unique electrical, optical and mechanical properties, which make them widely suitable for different applications, such as: MEMS devices, lateral field emission diodes, biosensors, thermoelectrics, etc. Additionally nanodiamond offers properties such as biocompatibility and non-toxicity and is therefore suitable for biomedicine.

This thesis is focused on growth of NCD layers in a microwave plasma reactor in the laboratory 026, Institute of Physics, Prague 8, Czech Republic, which takes up an activity in the middle of the last year. An Original non-commercial Plasma Enhanced Linear Microwave Chemical Vapour Deposition apparatus (PELMWCVD) was used for the synthesis of diamond layers using a tunable continuous/pulsed mode in a hydrogen rich atmosphere with the addition of methane and carbon dioxide at various ratios.

Typical conditions for microwave plasma assisted growth are a mixture of hydrocarbon and hydrogen with a very low proportion of hydrocarbon and a substrate temperature of about 600-1000°C. This relatively high substrate temperature restricts the range of suitable substrates and therefore possible applications of NCD films. Another restriction of microwave plasma assisted growth is the growth area; typically it is restricted to a maximum diameter of 15cm. Again, this not only restricts the range of applications but also their scale. The ability to produce NCD films at low temperatures and on large areas is the main advantage of the presented apparatus and it is due to this reason one of the best apparatuses for CVD in the world.

Investigation of plasma characteristics were carried out using OES. Characteristics of diamond films deposited using this apparatus were investigated using: atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Also the electron temperature was established using OES.

The use of pulsed modes significantly reduced the substrate growth temperature with no detrimental effect to the quality of the NCD film. The addition of carbon dioxide significantly improved the quality of the NCD films with respect to the level of  $sp^3/sp^2$  ratio whilst increasing growth rates.

The goal of my thesis was to introduce publicity to the new MW reactor for CVD as well as to the theory of OES. However, the main goal was to join the experiments of the NCD layers growth and investigation of conditions of the growth.

## POSUDEK

**Josef Hazi (Gymnázium Cheb) :**

„Depozice nanokrystalických diamantových vrstev pomocí mikrovlnného plazmového reaktoru; výpočet teploty plazmatu užitím optické emisní spektroskopie“

Student Gymnázia Cheb Josef Hazi se ve své práci „Depozice nanokrystalických diamantových vrstev (NCD) pomocí mikrovlnného plazmového reaktoru; výpočet teploty plazmatu užitím optické emisní spektroskopie (OES)“ zabývá velice aktuálním a náročným výzkumným tématem. Aktivně se zapojil do činnosti mnou vedené Laboratoře materiálů pro nanosystémy a biorozhraní ve Fyzikálním ústavu AV ČR v Praze, kde byl sestrojen originální mikrovlnný plazmový reaktor s lineárními anténami (MW PE LA CVD) pro depozice vrstev NCD, které mají v současnosti široké aplikace především v biomedicině (biokompatibilní pokrývání implantátů, biosenzory, bioelektronika, atd.). Josef Hazi ve své práci podrobně a kvalifikovaně popisuje charakteristiky plazmatu, metodiku CVD (Chemical Vapour Deposition) pro syntézu diamantu a princip mikrovlnných plazmových aparatur, kde v závěru 2. kapitoly definuje teplotu plazmatu. Ve 3. kapitole přechází k charakteristikám optických emisních spekter (OES) atomů, molekul a iontových radikálů v plazmatu a způsobů jejich měření. 4. kapitola je největším původním přínosem práce Josefa Haziho, neboť v ní provedl originální konkrétní vyhodnocení OES během přípravy NCD vrstev a spočítal elektronovou teplotu reakčního plazmatu v aparatuře. Jím získaná hodnota  $T_e = 0,458 \pm 0,155 \text{ eV} = 5307 \pm 1798 \text{ K}$  je ve velmi dobré shodě s námi provedenými výpočty pomocí tzv. „Boltzmann plot“. Text práce je napsán srozumitelně, čtivě a přitom exaktně. Může být použit i ve středoškolské výuce pro seznámení studentů s nejmoderními směry materiálového výzkumu. Josefu Hazimu patří mé upřímné uznání, jeho práce je vynikající a zaslouží si patřičné ocenění.

V Praze 19.5.2010



Ing. František Fendrych, Ph.D., konzultant práce

---

Ing. František Fendrych, Ph.D.

Head of the

Laboratory of Materials for Nanosystems and Biointerfaces

Department of Functional Materials

Institute of Physics, Academy of Sciences CR [www.fzu.cz](http://www.fzu.cz)

Na Slovance 2

CZ-18221 Prague 8

Czech Republic

E-mail: [fendrych@fzu.cz](mailto:fendrych@fzu.cz)

Skype: frantisek.fendrych

Mobile: +420 739 776 660

Phone: +420 266 052-646 or -846

Fax: +420 286 890 527

---

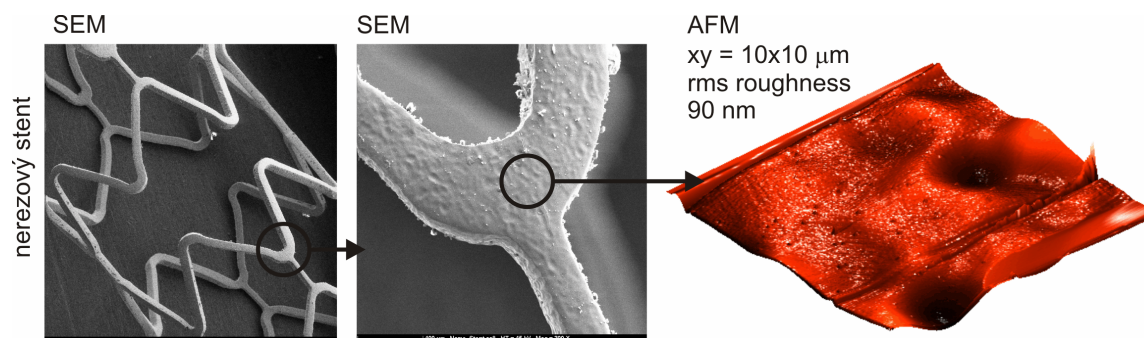
# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>- 9 -</b>
<b>2. Plazma</b> .....	<b>- 10 -</b>
2.1. Charakteristika.....	- 10 -
2.1.1 Vodíkové plazma.....	- 11 -
2.3. CVD růst diamantu.....	- 12 -
2.3.1. Diamant .....	- 12 -
2.2.2. Systém MW plazmatu .....	- 13 -
2.2.3. Princip růstu diamantových vrstev .....	- 16 -
2.4. Vyjádření teploty plazmatu .....	- 18 -
<b>3. Emisní spektra</b> .....	<b>- 19 -</b>
3.1. Co je to emisní spektrum? .....	- 19 -
3.2. Spektra.....	- 20 -
3.2.1. Atomová spektra .....	- 20 -
3.2.2. Molekulová spektra .....	- 21 -
1.2.3. Spektrum vodíku .....	- 22 -
3.3. Měření spekter .....	- 26 -
<b>4. Použité metody zkoumání deponovaných vrstev</b> .....	<b>- 30 -</b>
4.1. Mikroskopie atomárních sil.....	- 30 -
4.2. Rastrovací elektronový mikroskop.....	- 31 -
<b>5. Výsledky</b> .....	<b>- 32 -</b>
5.1. AFM .....	- 32 -
5.2. SEM.....	- 35 -
5.3. Výpočet elektronové teploty pomocí OES .....	- 36 -
<b>6. Diskuze</b> .....	<b>- 43 -</b>
<b>7. Závěr</b> .....	<b>- 44 -</b>
<b>Poznámka autora</b> .....	<b>-46-</b>
<b>Seznam zkratk a symbolů</b> .....	<b>-47-</b>
<b>Literatura a internet</b> .....	<b>-48-</b>



# 1. Úvod

V dnešní době je velká poptávka po tenkých vrstvách v mnoha odvětvích průmyslu. Některé nové technologie jsou ze své podstaty založeny na tenkovrstevných systémech (např. elektrotechnologie). Tenké povlaky hrají klíčovou roli ve vylepšení povrchů „bulkových“ materiálů (např. automobilový nebo letecký průmysl). Dnešní pokrok v oblasti nanotechnologií se stal podnětem k výzkumu diamantových vrstev obsahujících zrna s malými rozměry známých pod pojmem NCD nebo UNCD. Tyto materiály mají vlastnosti srovnatelné se svým protějškem, běžně známým krystalem diamantu. Mohou být deponovány vrstvy s tloušťkou nepřesahující jeden mikron na různé druhy substrátů včetně skla, křemíku a několika druhů kovů. Díky svým vynikajícím mechanickým, tepelným a elektrickým vlastnostem jsou NCD a UNCD vrstvy určené k použití např. v Nano/Mikro-Elektro-Mechanických Systémech, zařízeních využívajících studenou emisi, v tepelné správě integrovaných obvodů, povlacích odolných vůči mechanickému opotřebení, elektrochemii a bioelektronice. [10] Konkrétním příkladem využití NCD vrstev může být například roztahovač cév *stent*, který by měl být nerezový a zároveň biokompatibilní. Lze očekávat, že diamantové vrstvy budou hrát v budoucnu v mnoha odvětvích lidské činnosti ještě větší roli než dnes. Zkoumání jejich přípravy a úžasných vlastností je proto zajímavé a perspektivní nejenom z fyzikálního, ale i praktického hlediska.



**Obr. 1.1.:** Nerezový roztahovač cév *stent* – příklad využití povrchové vrstvy diamantu v budoucnu

V této práci se zabývám depozicí nanokrystalických diamantových NCD vrstev v mikrovlnném výboji a také optickou emisní spektroskopií (OES), která slouží jako nástroj ke zkoumání plazmatu, v kterém depozice probíhala. NCD je složeno ze zrn, jejichž velikost se mění s tloušťkou vrstvy. Pomocí antén bylo do růstové komory přivedeno vysokofrekvenční napětí a díky vlastnostem kapacitně vázaného vysokofrekvenčního výboje se na substrátu vytvořilo stejnosměrné samopředpětí. Bez tohoto samopředpětí je depoziční rychlost růstu diamantu na leštěném křemíku nesrovnatelně pomalejší i v případě použití jiné metody přípravy substrátu jako je zdrsňení brusným materiálem či tření diamantovým prachem. [10]

Tato práce by, mimo jiné, mohla sloužit jako odrazový můstek pro ty, kteří by se chtěli depozicemi (U)NCD vrstev začít zabývat. Chtěl jsem zde ale především vyzdvihnout unikátnost a přednosti nového reaktoru, který Českou republiku staví na přední příčky v tomto oboru a umožňuje českým pracovníkům zabývat se tímto nanejvýš aktuálním tématem. I já jsem si přál přispět do studia vývoje diamantových nanovrstev, které budou v budoucnu hrát klíčovou roli ve výše zmiňovaných oborech.

## 2. Plazma

### 2.1. Charakteristika

Ve fyzice a chemii se za plazma považuje ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (a případně neutrálních atomů a molekul), který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu, či roztržením molekul (ionizací). O plazmatu se často mluví jako o čtvrtém skupenství hmoty. V exaktní definici plazmatu jsou na ionizovaný plyn kladeny jisté doplňující požadavky. Aby byl ionizovaný plyn považován za plazma, musí vykazovat kolektivní chování a kvazineutralitu. Plazma je nejrozšířenější forma látky, tvoří až 99 % pozorované hmoty vesmíru. [7]

Co znamená kolektivní chování? Neutrální molekuly spolu interagují pouze prostřednictvím srážek, jejich chování tedy závisí pouze na stavu nejbližších okolních molekul. Elektricky nabitě částice však mohou při svém pohybu vytvářet v určitých oblastech vyšší či nižší koncentrace kladného a záporného náboje, a tedy i elektrická pole. Tato pole ovlivňují prostřednictvím elektromagnetické interakce pohyb jiných nabitých částic i ve větších vzdálenostech, protože coulombovské (elektrostatické) síly jsou mnohem větší než gravitační síly mezi atomy či molekulami a mají daleký dosah. To je důvod k tomu, aby mělo plazma možnosti vlastních pohybů. Kolektivním chováním se rozumí takové pohyby, které nezávisí pouze na podmínkách nejbližšího okolí, ale rovněž na stavu plazmatu ve větších vzdálenostech. Plazma tak ovlivňuje samo sebe. [8]

V plazmatu musí být hustota elektricky nabitých částic dostatečně vysoká, aby elektromagnetické interakce převládaly nad srážkami mezi neutrálními atomy a molekulami. Potom je ionizovaný plyn schopen odstínit vnější elektrická pole tak, že sám vytvoří určité prostorové náboje. Ty se brání změnám, které je vyvolaly, působí proti nim a ustavují novou rovnováhu. [8] Poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic nazýváme stupeň ionizace. Stupeň ionizace plazmatu je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Závisí především na teplotě a lze ho v prvním přiblížení odhadnout ze Sahovy rovnice pro jedenkrát ionizované plazma v termodynamické rovnováze. [7]

Podle stupně ionizace rozlišujeme slabě ionizované plazma a silně ionizované plazma. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic. [7]

Kvazineutralita znamená, že z makroskopického hlediska je i v malých dílčích objemech plazmatu hustota elektronů téměř rovna hustotě iontů; ta se nazývá hustota plazmatu. Navenek se tedy plazma jeví jako elektricky neutrální, ale z mikroskopického hlediska volné elektrony a ionty způsobují svými elektromagnetickými interakcemi všechny charakteristické jevy v jeho chování. Je to např. možnost různých teplot elektronů a iontů v jednom plazmatu, driftování neboli unášení částic v magnetickém poli, ohřev plazmatu vícestupňovou adiabatickou kompresí v magnetických zrcadlech nebo tzv. pinč efektem, vlny v plazmatu (např. plazmové oscilace, hvizdy, rázové vlny apod.), nelineární jevy (např. existence stěnové vrstvy), existence tzv. plazmové hrany (rozhraní mezi frekvencemi propuštěného a odraženého elektromagnetického záření) a podobně. [8]

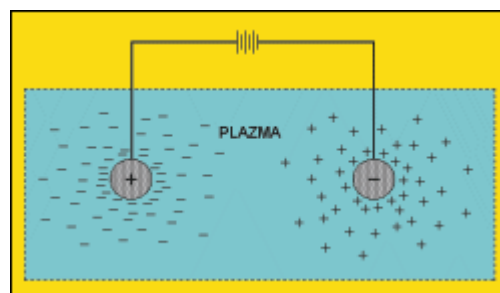
Aby mohla být naplněna již uvedená definice a bylo možné hovořit o plazmatu, musí být splněny ještě další podmínky. Rozměry plazmatu musí být mnohem větší (alespoň o řád) než Debyeova délka. Jen tak mohou být všechny vnější potenciály odstíněny na mnohem menších vzdálenostech, než jsou rozměry plazmatu, a může být zachována kvazineutralita. Kromě toho musí mít Debyeovo stínění statistický charakter, tedy počet nabitých částic musí být dostatečně velký. Jeden nebo několik párů elektron-iontů nelze považovat za plazma. [8]

Předpokládejme homogenní plazma. Do plazmatu vložíme nepohyblivý náboj  $q$ . Částice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované, s nesouhlasným přitahované. Plazma se proto polarizuje a elektrické pole vloženého náboje tím pádem odstíní. Odstíněním klesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na  $1/e$  ve vzdálenosti zvané *Debyeova stínící délka*. Tu můžeme vypočítat z teplot  $T_+$  a  $T_-$  kladných iontů a elektronů a koncentrace nabitých částic  $n_0 = n_+ = n_-$  jako

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k}{e^2 n_0} \frac{T_+ T_-}{T_+ + T_-}} \quad (2.1.)$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $k$  Boltzmannova konstanta.

Pro různé typy plazmatu může Debyeova délka nabývat řádově odlišných hodnot. Například pro mezihvězdné plazma dosahuje několika metrů, v sluneční koruně jsou to řádově milimetry a ve velmi hustém plazmatu nanometry až desítky nanometrů. [7]



**Obr.2.1.:** Stínící vrstva kolem nábojů vložených do plazmatu [8]

## 2.1.1 Vodíkové plazma

Nejjednodušší atom je atom vodíku, protože se skládá pouze z jednoho elektronu a jednoho protonu. Molekula  $H_2$  je komplikovanější, ale stále jednoduchá v porovnání s ostatními molekulami. Mohlo by se zdát, že na vodíku není co zkoumat, ale jakmile se zaměříme na vodíkové plazma, otevírá se nám ohromující svět nových chemických možností.

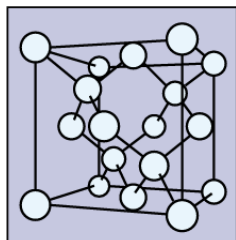
Plazma obsahuje elektricky nabitě částice a neutrální atomy a molekuly. Vodíkové plazma je složeno ze tří typů kladně nabitých iontů ( $H_3^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ ), jednoho typu negativního iontu ( $H^-$ ), elektronů, a atomů a molekul v celém měřítku excitovaných stavů.

Vodíkové plazma se užívá v mnoha experimentech. Vysoce reaktivní částice v plazmatu mohou citlivě odstraňovat například korozi z cenných archeologických předmětů. Přidáním methanu ( $CH_4$ ) můžeme vyrábět tenké diamantové vrstvy. Přidáním silanu ( $SiH_4$ ) můžeme vyrábět silikonové vrstvy. Množství aplikačních možností je nekonečné, ale v každém experimentu je nezbytné rozumět procesu a vlastnostem daného plazmatu.

## 2.3. CVD růst diamantu

### 2.3.1. Diamant

Na uhlík je příroda bohatá, je základem organického života. Má dvě vlastnosti, které jsou odpovědné za jeho jedinečnost: atom uhlíku se může s jinými uhlíkovými atomy vázat v několika konfiguracích (různé hybridizace C–C vazby) a navíc se může vázat s mnoha jinými prvky – mimo jiné s vodíkem, dusíkem nebo kyslíkem. [10]



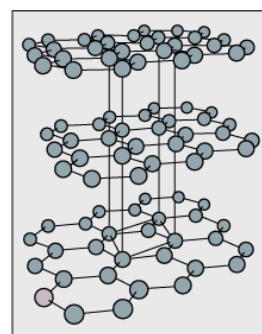
**Obr. 2.2.:**  
Diamant  $sp^3$

V přírodě je možné krystalický uhlík najít v zásadě ve dvou formách – grafitu či diamantu. Odpovídají dvěma různým cestám formování vazby mezi uhlíkovými atomy, tedy  $sp^2$  (typická pro grafit, s třemi nejbližšími sousedy umístěnými ve stejné rovině, hexagonální krystalová struktura) a  $sp^3$  vazbě (typická pro diamant, se čtyřmi nejbližšími sousedy umístěnými ve vrcholech pravidelného čtyřstěnu).

Ačkoli jsou oba poskládány jen z čistého uhlíku, jejich chemické a fyzikální vlastnosti jsou velmi odlišné a v některých ohledech zcela opačné. U

grafitu planární roviny  $sp^2$  vázaných uhlíkových atomů kloužou velmi snadno ve směru souběžném s rovinami, takže je velmi měkkým materiálem. Naproti tomu diamant patří k nejtvrdším. Grafit je elektricky vodivý, diamant je polovodič s velkou šířkou zakázaného pásu. Grafit je oproti diamantu neprůhledný. [11] Diamant je nejtvrdší přírodní minerál a patří k nejtvrdším látkám vůbec. Přírodní zdroje

jsou ovšem omezené, vytěžené diamanty jsou drahé a využívají se ve šperkařství. Pro průmyslové aplikace se proto hledají způsoby výroby umělých diamantů, většinou ve formě tenké vrstvy. Ty se dají použít všude tam, kde hledáme látku s extrémními požadavky na tvrdost a stlačitelnost. Metody, jak za vysoké teploty a tlaku vytvořit diamantový písek, jsou známe, avšak neumožňují přímou depozici na substrát. Existují ale metody, kterými můžeme na vzorku vytvořit tenkou diamantivou vrstvu. Jednou z nich je právě plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD). My jsme používali plazmochemickou depozici z plynné fáze iniciovanou mikrovlnnými pulsy (PELMWCVD). [10]

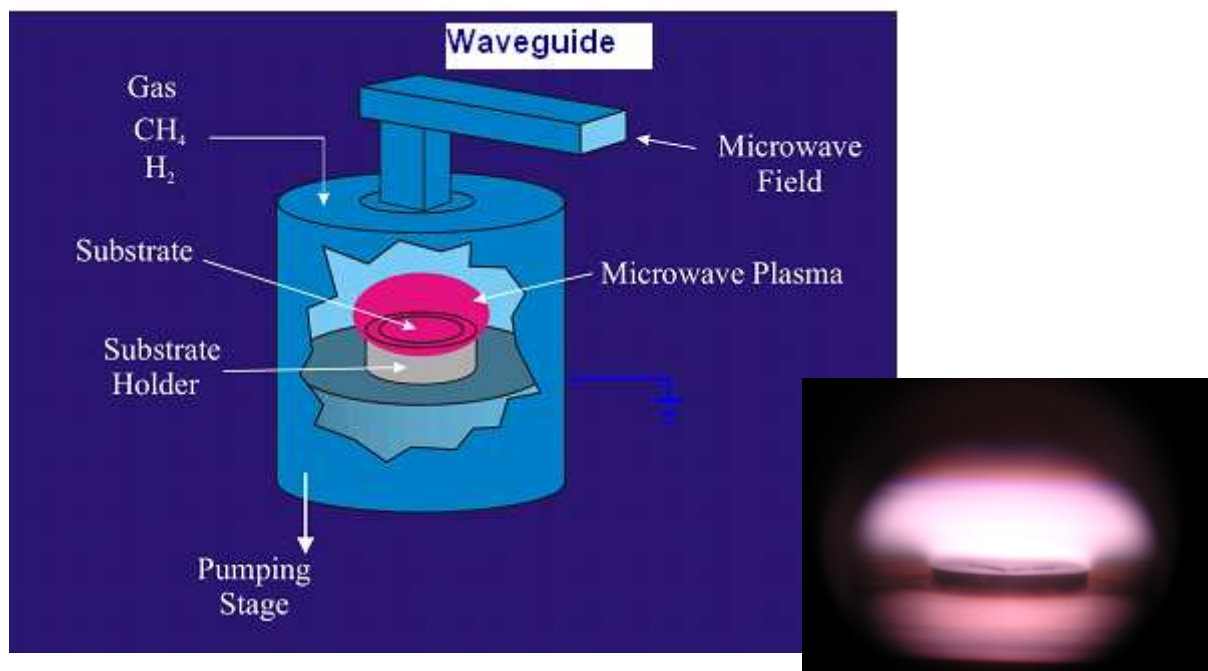


**Obr. 2.3.:** Grafit  $sp^2$

Čistý diamant tvoří uhlík krystalizující v kubické krystalografické soustavě. Krystalovou mřížku tvoří dvě kubické plošně centrované (fcc) mřížky, vzájemně posunuté o čtvrtinu tělesové uhlopříčky. [12] Atomy jsou spojeny vazbami  $sp^3$ , elementární buňka obsahuje osm atomů a vzdálenost mezi nejbližšími z nich je 0,154 nm. Hustota atomů je největší ze všech přírodních materiálů a má hodnotu  $1,77 \cdot 10^{23}$  atomů na  $cm^3$ . Hustota diamantu je  $3,315 \text{ gcm}^{-3}$ . Youngův modul pružnosti v tahu má hodnotu asi 1050 GPa, což je asi pětkrát více než pro ocel [13].

## 2.2.2. Systém MW plazmatu

Mikrovlnné plazma je udržováno díky mikrovlnné energii dodávané do plazmatického plynu přes aplikátory různých tvarů. Mikrovlnny jsou snadno pohlceny nebo odraženy mnoha materiály a nemohou být vedeny kabely bez značných ztrát. Na vedení slabých mikrovln (<200 W) mohou být použity speciální koaxiální kabely. Ten se sestává z dvou koncentrických vodičů oddělených dielektrikem. Pro silnější mikrovlnny musí být použito speciálně tvarovaných vlnovodů. Vlnovod je prázdná obdelníková trubice s vysokou elektrickou vodivostí. Místo spojení vodičů koaxiálního kabelu nebo vlnovodu je určeno vlnovou délkou mikrovln. [9]



Obr.2.4.: MW CVD reaktor (obecně)

*Naše zařízení:*

### **Plasma Enhanced Linear Antennas Microwave Chemical Vapour Deposition apparatus**

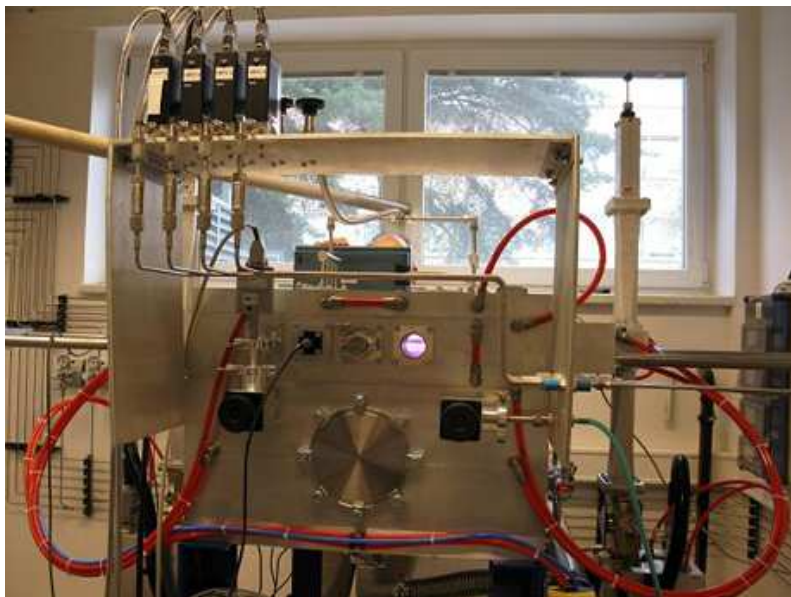
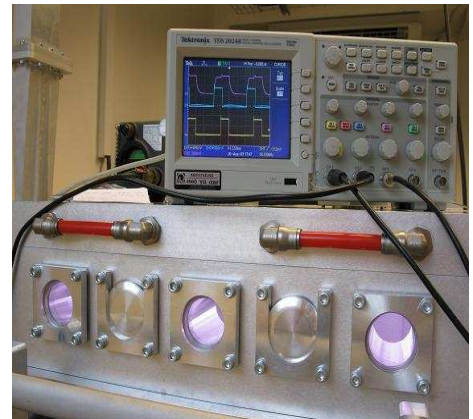
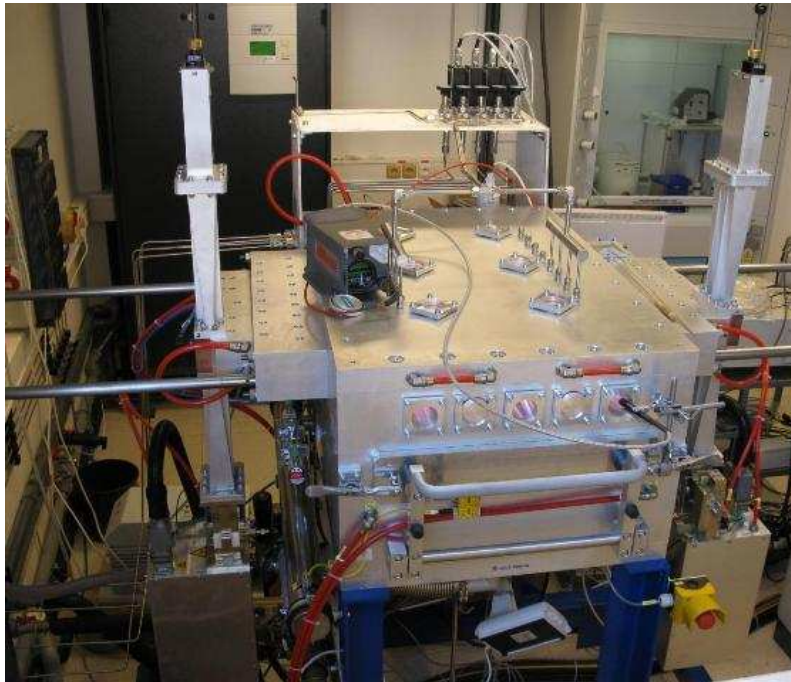
= *Zařízení pro chemickou depozici z plynné fáze iniciovanou lineárním mikrovlnným plazmatem (PELMWCVD)*

Tento unikátní reaktorový systém (obr. 2.5.) umožňuje deponovat nanodiamantové vrstvy vysoké kvality na velké plochy při nízké teplotě. Schopnost vytvářet vrstvy při nízkých teplotách rozšiřuje škálu možných substrátů, například na substráty na bázi organických látek, což by u standardního PECVD systému nebylo možné. Tato nová škála nízoteplotních substrátů má důležité aplikace v medicíně.



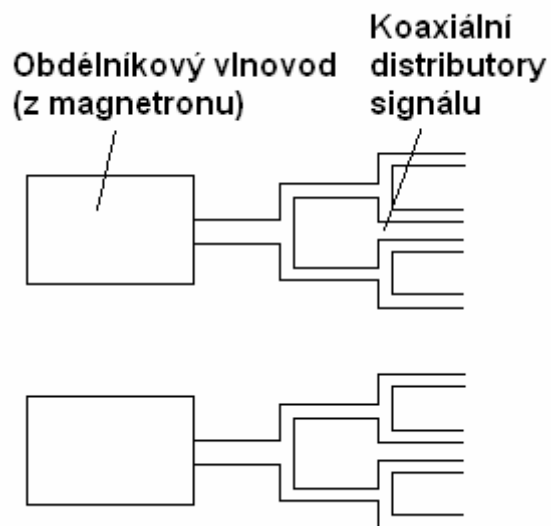
PELMWCVD byl použit pro chemickou depozici nanokrystalických diamantových vrstev (ne ultranankrystalických) (obr. 2.5.). PELMWCVD přístroj je složen z vakuového systému, komory pro růst vrstev, zařízení pro kontrolu tlaku, systému pro kontrolu plynu, v kterém probíhá depozice, zařízení pro kontrolu výkonu mikrovln a vodního a vzduchového chladicího zařízení. Teplota substrátu byla měřena pomocí Williamson Pro 92-38 IR teploměru.

PELMWCVD je schopen pracovat s jak stálým vlněním (na maximálně 3kW), tak s nastavitelnými pulsními mikrovlnami (na maximálně 10kW). Růstová komora teoreticky dovoluje depozici na substrátu **až o velikosti 500mm x 500mm**.



**Obr.2.5.:** Nekomerční zařízení pro chemickou depozici z plynné fáze iniciovanou lineárním mikrovlnným plazmatem (PELMWCVD, laboratoř 026 FZU AV ČR)

Energie mikrovln můžeme využít pomocí pulsního generátoru, magnetronu, nastavitelných obdélníkových vlnovodů a koaxiálních distributorů signálu. Mikrovlny jsou dopraveny do růstové komory v lineární formě pomocí čtyř párů antén uzavřených v quartzových (křemenných) obalech (Obr. 2.6.). Zdroje lineárně mikrovlnného plazmatu (lineární antény) jsou umístěny rovnoběžně nad substrátem.



**Obr. 2.6.:** Zdroje mikrovlnného plazmatu – lineární antény (MW aplikátory)

Nespornou výhodou tohoto přístroje je také plně laditelný vstupní výkon, délka pulsu a tvar pulsu. Délka pulsu se může pohybovat od 20  $\mu\text{s}$  do 100  $\mu\text{s}$ , 10 kHz. Tlak komory je v rozmezí od 0.5 mBar do 2.0 mBar.

#### *Parametry našeho plazmatu:*

Složení plazmatu bylo malé množství  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  v  $\text{H}_2$  (poměr byl postupně měněn). Kyslík (z  $\text{CO}_2$ ) zvýšil koncentraci atomického vodíku, protože ho v průběhu reakcí uvolňoval z metanu. Teplota substrátu se pohybovala mezi 600 – 1000°C.

#### *Průběh:*

Mikrovlnným výbojem je vybuzeo plazma, ve kterém jsou generovány horké elektrony. Jejich energie dostačuje na disociaci molekul plynu a iniciaci reakce. Tato metoda je kombinací fyzikálních a chemických procesů. Depozice probíhá za nižších teplot, než u jiných CVD metod. Změnou parametrů depozice (koncentrace plynů, tlak, výkon, předpětí atd.) je možné dosáhnout různých vlastností vrstev. Mezi nevýhody patří komplexnost procesu.

### 2.2.3. Princip růstu diamantových vrstev

Jako substrát, na který jsme diamant deponovali, jsme používali nejčastěji křemík, sklo a křemen. Křemíkové destičky, které jsme zakoupili, byly připravovány Bridgmanovou metodou (HTHP), díky které jsme získali křemíkový válec, který byl následně nařezán na 0,4 cm široké wafery, které jsme ještě většinou rozřezali na menší čtverečky, jelikož je zbytečné spotřebovat na každý experiment celý wafer. Ty pak slouží jako substrát, na který je diamant deponován.

Ovšem ještě před samotnou depozicí je nutno substrát speciálně upravit tak, aby něm diamant „chtěl“ růst. Nejprve tedy na něj kápneme disperzi, v které už jsou velmi malé krystalky diamantu obsaženy. Občas tyto krystalky ale vytvářejí v disperzi větší shluky, které je nutno rozbít ultrazvukem.

Poté co kápneme disperzi na substrát, je nutno tyto krystalky rozmístit po celé ploše, pokud možno rovnoměrně. To se dělá v zařízení zvaném „spin coater“, které substrátovou destičku roztočí tak, že odstředivá síla rozmístí krystalky po celém povrchu substrátu. Takto připravený substrát můžeme již dát do reaktoru a spustit depozici, protože tyto drobné krystalky jsou ideálním základem pro růst větších krystalů. Celý tento proces (připravování zárodků diamantů) se nazývá „seeding“.

Diamantová vrstva vzniká ve dvou fázích. Nejprve probíhá nukleace, pak samotný růst vrstvy. Nukleační procesy popisujeme pomocí dvou charakteristik: nukleační hustoty a nukleační rychlosti. Nukleační hustota je počet nukleačních center na jednotku plochy.

Nukleační rychlost označuje počet nukleačních center vzniklých na jednotce plochy za jednotku času. Nukleace se zastaví, jakmile jsou všechna aktivační místa obsazena nebo když jednotlivé krystality srostou a zcela zakryjí povrch. Nukleační hustota určuje průměrnou velikost krystalů, homogenitu vrstvy, adhezi vzniklé vrstvy k substrátu a drsnost vrstvy [13]. Rozlišujeme homogenní a heterogenní nukleaci. Při homogenní nukleaci vznikají primární diamantové krystaly v plynu a následně se usazují na substrátu. Počet takto vzniklých krystalů je velmi malý ve srovnání s obvyklými nukleačními hustotami pozorovanými na povrchu substrátu [14]. Při heterogenní nukleaci vznikají primární krystaly na povrchu substrátu. Ve většině CVD procesů, kdy roste diamant na jiném než diamantovém substrátu, je počáteční nukleační fáze dlouhá, nukleační hustota malá a nukleační rychlost se pak pohybuje v rozmezí  $103 - 108 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$  [13]. Nukleační rychlost klesá s pokrytím substrátu a rostoucí velikostí krystalů. Než začne probíhat na substrátu samotná nukleace, systém prochází inkubační dobou, která trvá od několika minut až po několik hodin v závislosti na vlastnostech substrátu a depozicičních podmínkách. Během nukleační fáze se vytvářejí primární osamělé nanokrystaly, které mají obvykle sférický tvar. Nukleační hustota roste na hodnotu,



Obr. 2.7.: Ultrazvuk



Obr. 2.8.: Spin coater

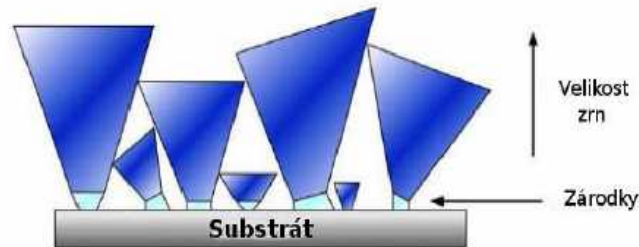




**Obr.2.9.:** Si substrát na podložce během depozice

vrstvy. Tato mezivrstva se formuje během inkubační doby a obsahuje nukleační centra pro následný růst diamantu. Její tloušťka se pohybuje v závislosti na složení substrátu od desetin nanometru (0,6 nm grafitu na platině) po nanometry (1 – 10 nm SiC na křemíku). [14], [10]

Po celém průběhu depozice vyrostou na předpřipravených zárodcích větší krystaly (Obr. 2.10.), které jednoduše pokryjí celý povrch substrátu – vznikne NCD vrstva, která má tloušťku v řádech desítek až stovek nanometrů.



**Obr. 2.10.:** Vyrostlé krystaly diamantu na menších předpřipravených krystalcích (zárodky)

kteřá je charakteristická pro daný druh substrátu. Na vzniklých primárních nanokrystalech rostou další krystaly a tím vzniká krystalit. Vytvářejí se plošky (fazety), ke kterým je difuze uhlíku z okolí větší než k jiné části povrchu. Nakonec se jednotlivé skupiny krystalů vzniklé na původních nukleačních centrech spojí v celistvou diamantovou vrstvu, která dále roste jako souvislá [13].

Tento zjednodušený model nukleace platí pro substrát bez defektů (poškrábání, dislokace) a nečistot, které se v praxi využívají, protože se na nich nejčastěji vytvářejí nukleační centra. Nukleace na nediamantovém substrátu obvykle probíhá na mezivrstvě z karbidu kovu, grafitu nebo diamantu podobné

## 2.4. Vyjádření teploty plazmatu

Jedním z fyzikálních parametrů definujících stav neutrálního plynu v termodynamické rovnováze je jeho teplota, která, dalo by se říct, reprezentuje energii systému. Plazma obsahuje směs částic s různými elektrickými náboji a hmotnostmi. První způsob, jak může být pohlíženo na plazma (teplotně), je, že se skládá ze dvou systémů: zaprvé, obsahuje pouze elektrony, a zadruhé, obsahuje těžké částice, to jsou, neutrální atomy nebo molekuly, ionty a neutrální molekulové radikály. [15]

Elektrony získávají energii z elektrického pole, které nabudí plazma, a ztrácejí částice přechodem do druhého systému přes pružné nebo nepružné srážky. Systém těžkých částic ztrácí energii do okolí, buď radiací nebo ohřevem stěn komory, v které se plazma nachází. Elektrony a těžké částice v plazmatu mohou být zvažovány jako dva podsystemy, každý se svojí vlastní kvazineutralitou. [15]

Ionty a elektrony v plazmatu mohou tedy být charakterizovány svými specifickými různými průměrnými teplotami: *iontová teplota*,  $T_i$ , a *elektronová teplota*,  $T_e$ . Ve skutečnosti ale v některých případech mohou být částice popsány ještě dalšími teplotami (například v přítomnosti magnetického pole). [15]

Situace je ovšem ještě více komplikovanější, protože těžké částice v plazmatu mohou být charakterizované ještě dalšími teplotami (i v nepřítomnosti magnetického pole): *teplota plynu*  $T_g$ , která charakterizuje translační energii plynu; *excitační teplota*  $T_{ex}$ , která charakterizuje energii excitovaných částic v plazmatu (vázaných elektronů); *ionizační teplota*  $T_{ion}$ ; *disociační teplota*  $T_d$ , které charakterizují energii ionizaci a disociaci; a *zářivá teplota*,  $T_r$  která charakterizuje zářivou energii. Termodynamická rovnováha bude, jestliže všechny tyto teploty splňují:

$$T_g = T_{ex} = T_{ion} = T_d = T_r = T_e \quad (2.2.)$$

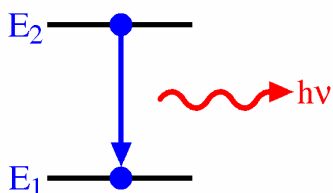
Dokonalá termodynamická rovnováha nemůže být dosažena v celém plazmatu, protože zářivá teplota  $T_r$ , v obalu plazmatu se nerovná teplotě ve středu plazmatu. Nicméně, za jistých podmínek, může být dosaženo místní termodynamické rovnováhy – jedná se o tzv. LTE plazma (local thermodynamic equilibrium). V nízkotlakých plazmatech to ovšem obvykle není dosaženo – tzv. non-LTE plazma. V těchto případech je obvykle nejdůležitějším parametrem elektronová teplota. [15]

Elektronová teplota je důležitý údaj. V našich výpočtech jsme chtěli obejít složité výpočty z *Maxwellova rozdělení* jednodušším získáním teploty z *Boltzmann plot*. Pro ten ovšem musíme znát intenzitu emisí ze spektra. K tomu byla použita optická emisní spektroskopie. Teplotu excitační pak můžeme v našem případě položit rovnu teplotě elektronové.

### 3. Emisní spektra

#### 3.1. Co je to emisní spektrum?

Emisní spektrum chemického prvku nebo chemické sloučeniny je relativní intenzita pro každou frekvenci elektromagnetického záření emitovaného atomem nebo sloučeninou daného prvku/ů při zpětném sestupu na základní hladinu. Zjednodušeně, závislost intenzity emitovaného záření na vlnové délce, frekvenci, nebo vlnočtu. Emisní spektrum každého prvku je jiné. Díky tomu, můžeme využít spektroskopie na rozpoznání prvků v látce neznámého složení. Dále se pomocí této intenzity dá vypočítat například teplota plazmatu, které zkoumáme. [1]

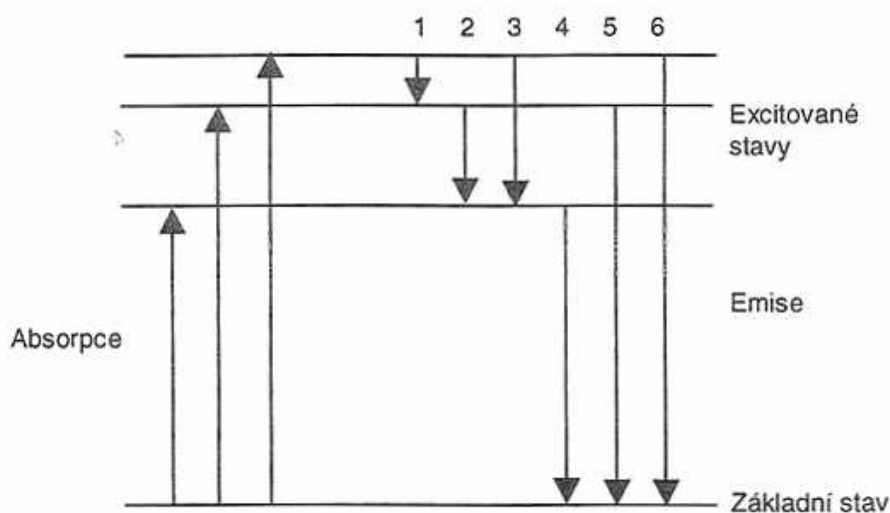


Obr. 3.1.: Diagram spontánní emise [1]

Emise znamená ve fyzice proces, při kterém je uvolněna energie ve formě fotonu například z atomu, ve kterém dojde k přechodu elektronů z jedné energetické hladiny do druhé (nižší). Před tímto dějem se atom musí nacházet v tzv. excitovaném stavu, který můžeme vybudit například UV zářením, zahřátím nebo mikrovlnným výbojem. Energie fotonu je dána vztahem:  $f$

$$\varepsilon = h f = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.1.)$$

(  $f$  – frekvence záření;  $h$  – Planckova konstanta;  $c$  – rychlost světla;  $\lambda$  – vlnová délka záření)



Obr. 3.2.: Diagram energetických hladin [2]

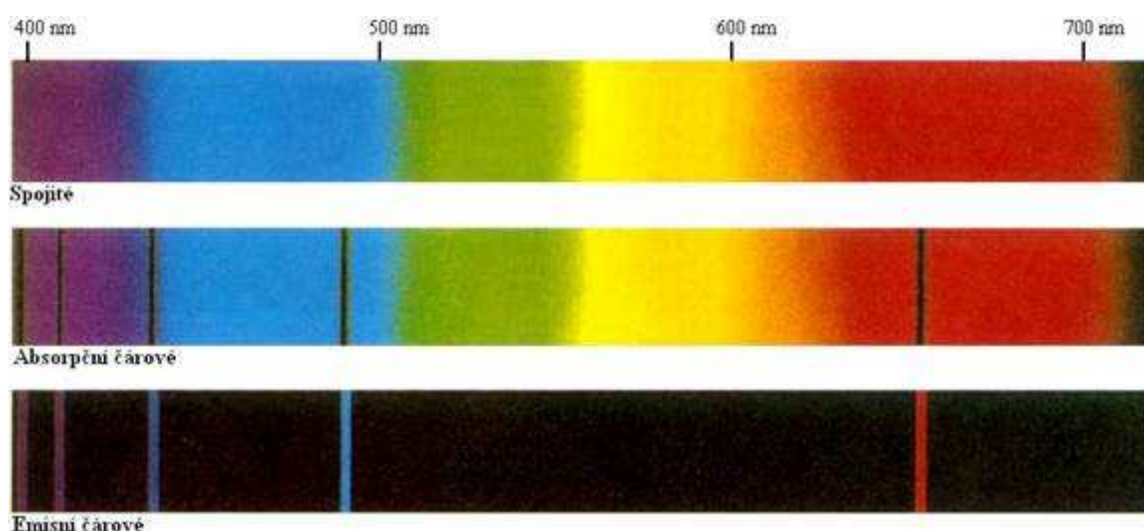
## 3.2. Spektra

### 3.2.1. Atomová spektra

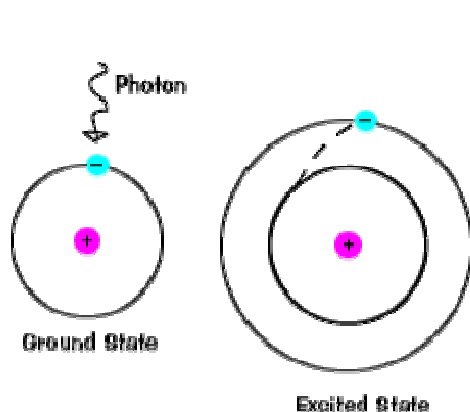
Atomová spektra jsou čárová. Atomy konkrétního prvku mohou při emisi vyzařovat pouze fotony určitých energií, tj. záření jen určitých vlnových délek (ty jsou charakteristické pro daný prvek). Důvodem je, že elektrony v atomovém orbitalu mohou nabývat jen určitých výrazně rozdílných energií s přesně danými energiemi pro daný atom  $E_2$ ,  $E_1$ . Elektrony jsou běžně jen na nejnižších hladinách. Při přechodu na vyšší hladinu absorpcí fotonu mohou přijmout jen foton jehož energie odpovídá rozdílu těchto dvou hladin:

$$\varepsilon = E_2 - E_1 = h f = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.2.)$$

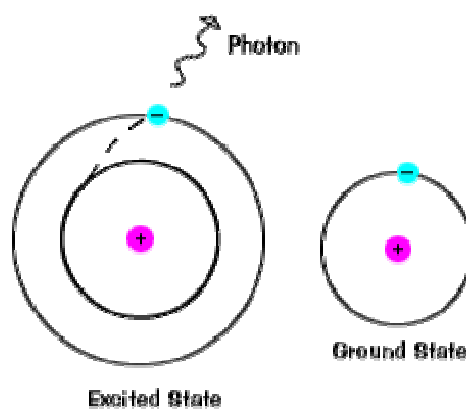
Naopak, pokud jsou elektrony na vyšší hladině (v excitovaném stavu) mohou se zbavit energie vyzářením fotonu a přejít na hladinu nižší. Energie vzniklého fotonu opět odpovídá rozdílu energií obou hladin. Vlnová délka záření – poloha čáry je ve spektru tedy kvalitativní charakteristikou spektra. Poznáme tedy atom kterého prvku vyzařoval (nebo absorboval). Atomy daného prvku jsou schopny vyzařovat při všech vlnových délkách, při kterých jsou schopny i absorbovat. Emisní spektra však obsahují čáry navíc. [2]



Obr. 3.3.: Dělení spekter podle vzniku [3]



Obr. 3.4.: Absorpce [2]



Obr. 3.5.: Emise [2]

### 3.2.2. Molekulová spektra

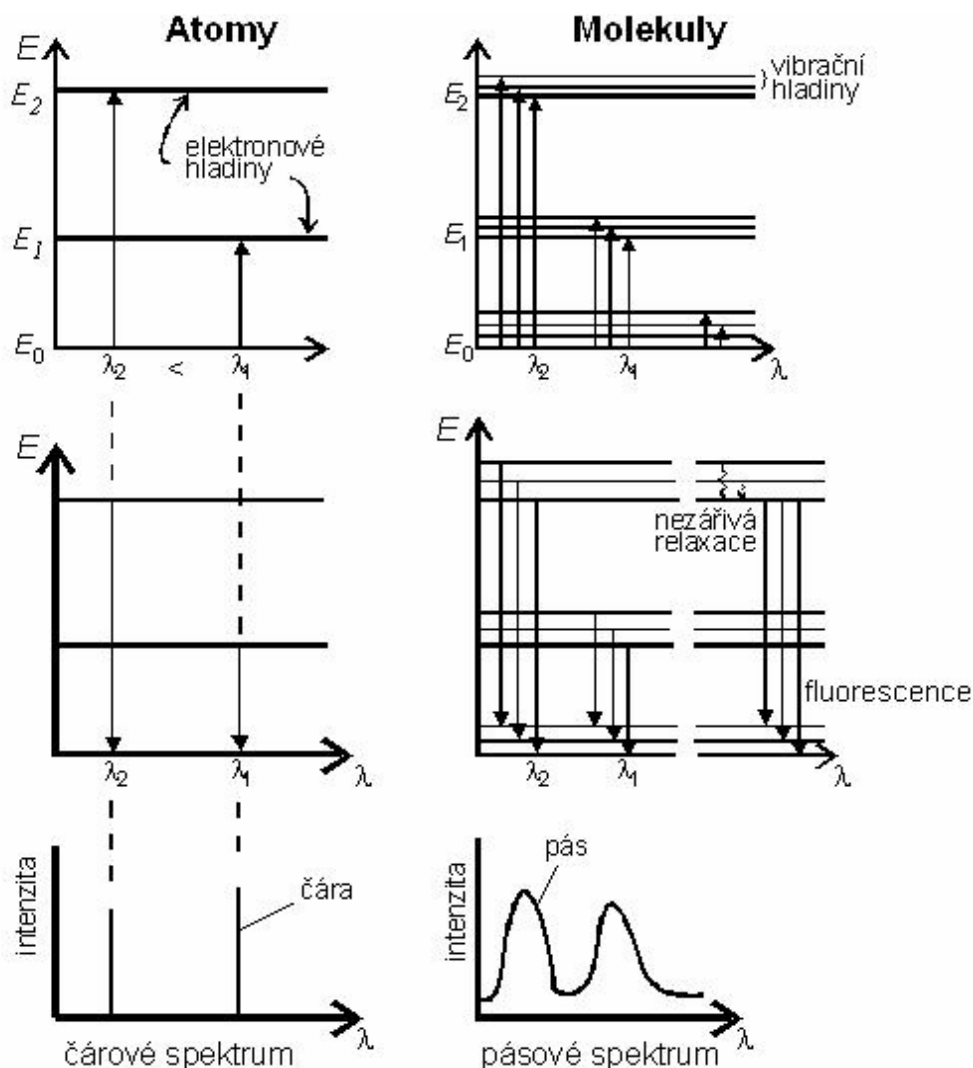
Jsou pásová. Záření molekul je obecně složitější (vedle elektronových přechodů ještě vibrace a rotace). Je zde velký počet možných energetických hladin a proto také velký počet možných energetických přechodů. Spektra molekul mohou rušit spektra mnoha prvků, protože zpravidla představují poměrně široké pásy s ostrým okrajem. (hrana pásu). Směrem k druhému okraji intenzita pásu postupně klesá. Jemnou čárovou strukturu takových pásů lze často rozlišit jen na přístrojích s velkou rozlišovací přesností. [4]

Základem teorie spekter molekul je odvození vztahů vyjadřujících jednotlivé energetické stavy molekul. Teorie vychází ze zjednodušujícího předpokladu, že energii molekuly lze vyjádřit součtem tří nezávislých energetických členů- energie elektronů  $E_e$ , energie vibrační  $E_v$  a energie rotační  $E_r$ . Celkovou změnu energie můžeme vyjádřit jako součet příspěvků elektronového, vibračního a rotačního.

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (3.3.)$$

$$(E_r < E_v < E_e)$$

Přechod elektronů (doprovázeno dalšími změnami) je spojen s absorpcí fotonů energeticky bohatých - UV a viditelná oblast. Přechod mezi pouze vibračními nebo mezi rotačními stavy je spojen s absorpcí fotonů s menší energií – v oblasti IR. [2]



### 1.2.3. Spektrum vodíku

Jako jedno z prvních bylo zkoumáno spektrum nejjednoduššího z prvků – vodíku. Švýcarský matematik a fyzik Johann Balmer (1825 - 1898) si v roce 1885 všiml, že pro frekvence spektrálních čar vodíku platí jednoduchá zákonitost:

$$f = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.4.)$$

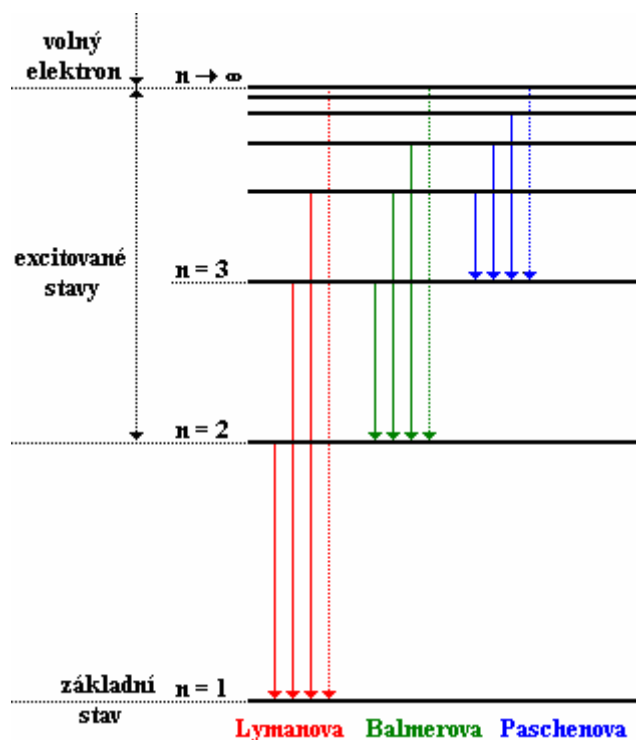
kde  $n = 2, 3, 4, \dots$  (číslo energetické hladiny) a  $R \cong 3,290 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$  je Rydbergova frekvence. [3]

Začátkem 20. století byly zjištěny další čáry vodíkového spektra a to v ultrafialové a infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření. Také tyto čáry se řadily do sérií a jejich frekvence bylo možné vyjádřit obecnějším vztahem

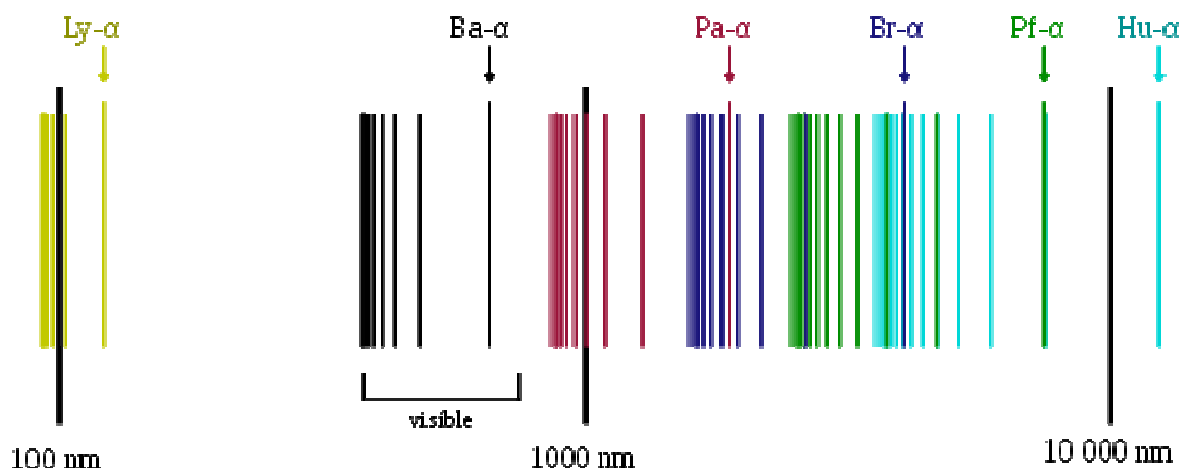
$$f = R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.5.)$$

, kde  $m < n$ ;  $n, m = 1, 2, 3, \dots$  ( $n$  je číslo hladiny, z které elektron padá,  $m$  hladiny, na kterou přechází). Jednotlivé série byly nazvány podle svých objevitelů. Skupině čar s největšími frekvencemi se říká Lymanova, následující Balmerova a třetí skupině Paschenova. Čáry s nejmenšími frekvencemi patří do dalších sérií, ale intenzita čar v této oblasti je již příliš malá na to, abychom je naměřili. [3]

1.  $m = 1$  - série Lymanova  
(ultrafialová část spektra)
2.  $m = 2$  - série Balmerova  
(viditelná část spektra)
3.  $m = 3$  - série Paschenova  
(infračervená část spektra)
4.  $m = 4$  - série Brackettova  
(infračervená část spektra)
5.  $m = 5$  - série Pfundova  
(infračervená část spektra)



Obr. 3.6.: Elektronové přechody a spektrální série [3]



Obr.3.7.: Spektrální série v závislosti na vlnové délce [5]

Uvedené zákonitosti je možné vysvětlit, pokud budeme předpokládat, že atom vodíku se může nacházet na určitých energetických hladinách  $E_n$  a při přechodech (skocích) z vyšší energetické hladiny na nižší vyzařuje elektromagnetické záření podle již výše zmíněného vztahu (3.2.):  $h f_{nm} = E_n - E_m$ , tj. po dosazení  $h f_{nm} = hR \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = E_n - E_m$ .

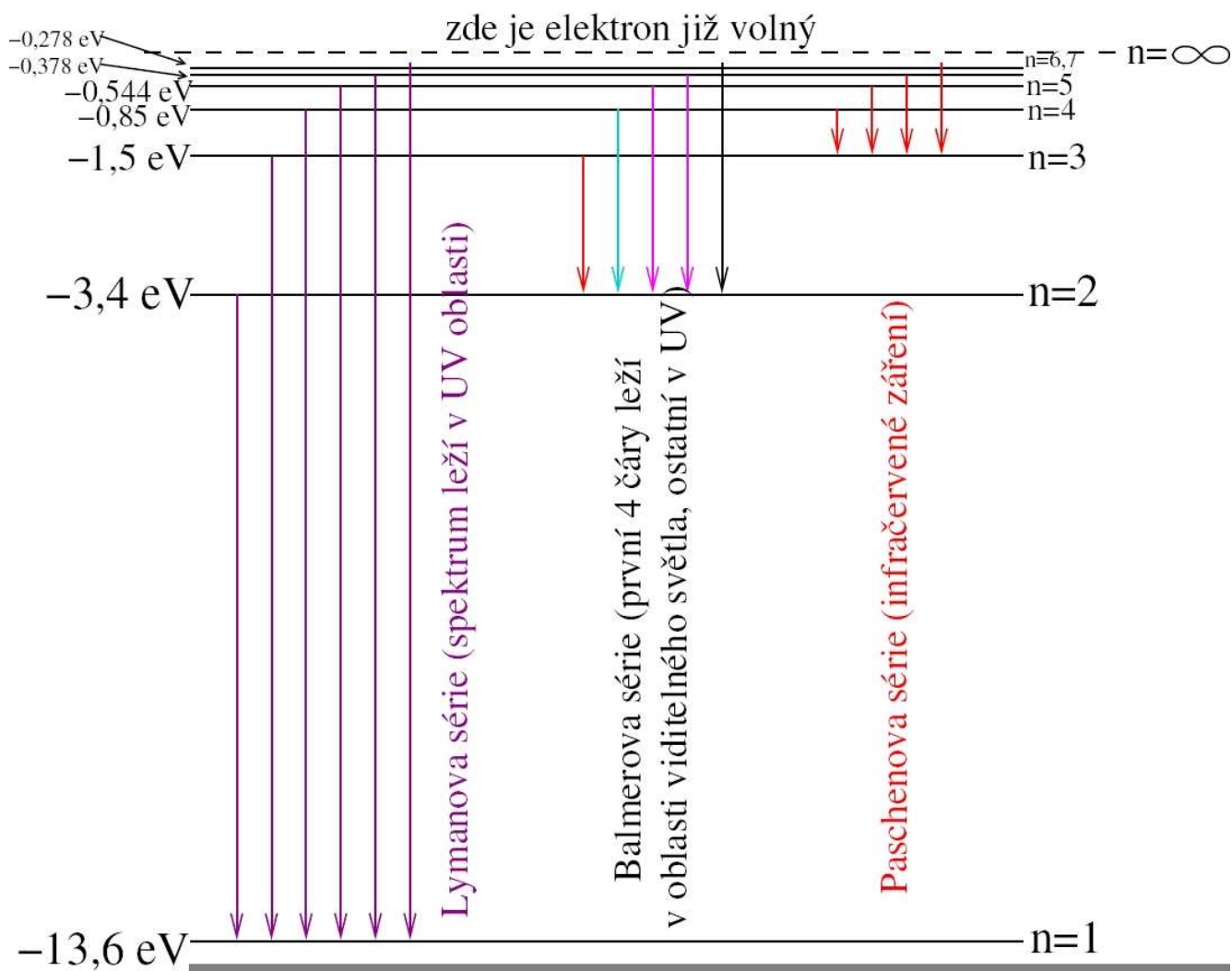
Pro energetické hladiny vodíku odtud dostáváme:

$$E_n = -\frac{hR}{n^2} \quad (3.6.)$$

Tyto hladiny jsou záporné, takže vyššímu  $n$  odpovídá vyšší hodnota energie a pro  $n \rightarrow \infty$  je  $E_n \rightarrow 0$  (viz obr. 3.8.). V takovém případě je již vazba elektronu v atomu natolik slabá, že dochází k ionizaci, tj. vytržení elektronu z atomu vodíku. Elektron se stává volným a jeho energie přestává být kvantována. Elektron tak může získat už libovolnou kladnou kinetickou energii  $\frac{1}{2}mv^2$ .

S rostoucím  $n$  se zmenšuje zlomek  $\frac{hR}{n^2}$ , ale zlomek  $-\frac{hR}{n^2}$  se zvětšuje. Je to záporné číslo, které zmenšuje svojí absolutní hodnotu - blíží se nule. Nejnižší energetickou hladinu  $E_1$  označujeme jako základní stav atomu. Základní stav atomu vodíku pro  $n = 1$  odpovídá energii  $E_1 = -hR = -13,6 \text{ eV}$ , což je záporně vzatá ionizační energie vodíku. Abychom „rozbili“ (ionizovali) atom vodíku, musíme mu skutečně dodat energii  $E_i = 13,6 \text{ eV}$ . [3]

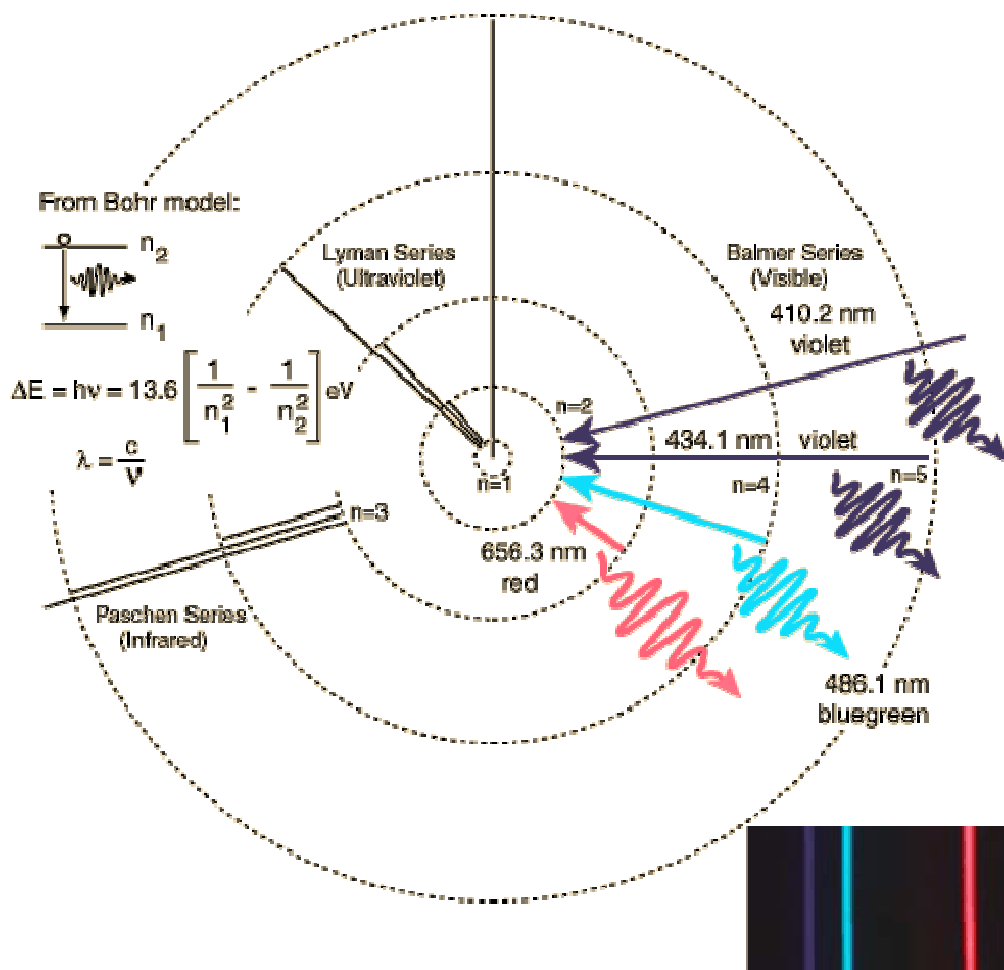
Při studiu spektrálních čar atomárního vodíku (1885) bylo zjištěno, že vlnové délky čtyř čar ležících ve viditelné části spektra a označených symboly  $H\alpha, H\beta, H\gamma, H\delta$  (Obr. 3.9. a 3.10.) mohou být vyjádřeny empirickým vztahem  $\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$ ;  $n = 3, 4, 5, 6$ ;  $B = 365,56 \text{ nm}$ . [6]



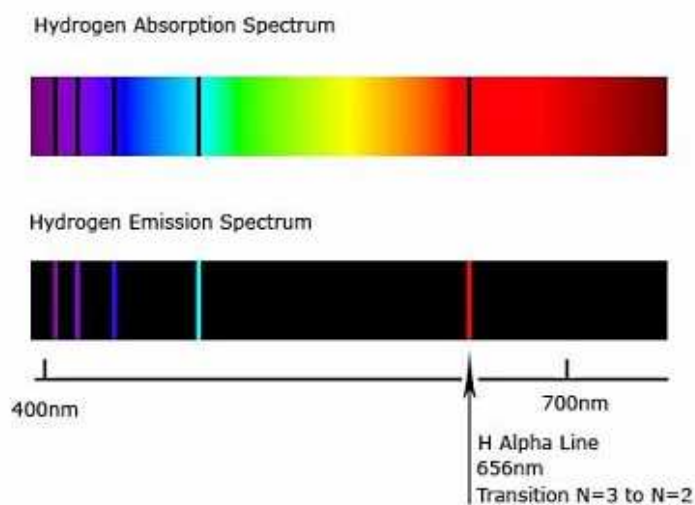
**Obr.3.8.:** Elektronové přechody, energie hladin, měřitelné série [6]



Princip přijímání energie ve formě fotonů a přestupu elektronu z energetických hladin odpovídajících Bohrovu modelu vodíkového atomu:



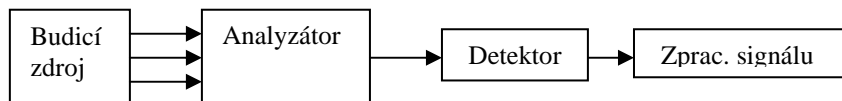
**Obr. 3.9.:** Atom vodíku – energetické hladiny [6]



**Obr. 3.10.:** Absorpční a emisní spektrum vodíku [revisionworld.com]

### 3.3. Měření spekter

Energetické hladiny vodíku měříme spektrometrem. Spektrometr je zařízení, které nám rozkládá záření vycházející z atomu na spektrální čáry. Každá z těchto čar odpovídá přechodu mezi příslušnými energetickými hladinami. Metoda se nazývá optická emisní spektroskopie (OES), nebo také atomová emisní spektroskopie. Jedná se o zkoumání oblasti viditelného a ultrafialového světla emitovaného atomy látek v plynném stavu. My se soustředíme na fotony viditelného světla, to jsou první **čtyři čáry Balmerovy série**. Schéma:



Budicí zdroj dodává energii potřebnou k vybuzení atomů a poté vyvolání emise záření (v našem případě plazma během depozice).

- a) převádí vzorek z pevné nebo kapalné fáze na plynnou
- b) **vytváří plazma v níž dochází k excitaci**, příp. ionizaci jednotlivých atomů vzorku

Vzhledem k tomu, že pro optimální vybuzení daného prvku je potřebná určitá teplota, byly vyvinuty různé typy zdrojů. Jako základní je možno označit ty způsoby buzení, kdy se energie potřebná k odpaření a excitaci vzorku dodává ve formě elektrické energie nebo jako produkt exotermní reakce při hoření a jmenovitě se jedná o tyto zdroje:

- a) Plameny hořících plyných směsí
- b) Stejnoseměrný oblouk
- c) Střídavý oblouk
- d) Vysokonapěťová jiskra
- e) Nízkonapěťová jiskra
- f) **Plazmové zdroje** (indukčně vázané plazma (ICP), kapacitně vázané plazma (DCP), doutnavý výboj (GD), **mikrovlnná plazmata (MCP)** (naš případ) a laserem buzené plazma (LIP).)

Analyzátor (spektrometr) rozkládá záření na spektrum a umožňuje sledovat přítomnost jednotlivých čar či sledovat intenzitu záření na čáře. Paprsek záření s různými vlnovými délkami (polychromatický) je rozložen na paprsky s jednotlivými vlnovými délkami (paprsky monochromatické) – spektrální čáry. To může být provedeno buď lomem na hranolu nebo difrakcí při odrazu na mřížce (dnes kombinace obou).

Úkolem spektrometru je soustředit maximální množství spektrální energie, která je nositelem analytické informace, oddělit dostatečně záření s touto informací od nežádoucích složek a detekovat toto záření. Hlavní charakteristiky spektrálních přístrojů:

Rozlišovací schopnost:  $R = \frac{\lambda}{d\lambda}$  charakterizuje schopnost přístroje rozlišit záření dvou blízkých vlnových délek.

Úhlová disperze  $D = \frac{d\delta}{d\lambda}$ , kde  $\delta$  je úhel, který svírají dva paprsky blízkých vlnových délek vystupující ze spektrometru.

Převrácená hodnota lineární disperze  $d\lambda/dl$  (v nm/mm) vyjadřuje rozdíl vlnových délek dvou monochromatických paprsků vzdálených o hodnotu  $l$  v zobrazovací rovině.

Světelnost určuje efektivnost využití světelné energie zdroje. Je dána geometrickou konstrukcí, absorpcí a odrazem světla na optických částech přístroje.

Spektrometr s rovinnou mřížkou tvoří tyto součásti (u spektrometru s konkávní mřížkou místo rovinné zastává mřížka současně funkci kolimátorového a kamerového zrcadla):

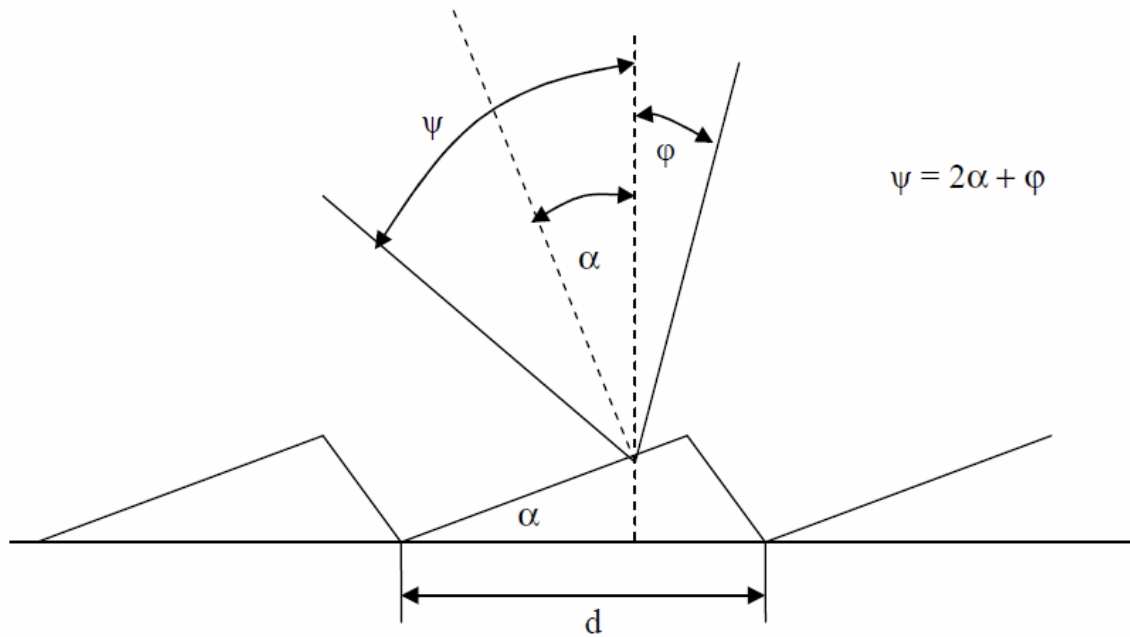
- a) osvětlovací soustava (čočky)
- b) vstupní (primární) štěrbinu
- c) Disperzní prvky (mřížka, hranol)
- d) Indikace záření (fotonásobič, CCD čip)

(Obr. 3.12.)

a) *Osvětlovací soustava* soustředí záření zdroje na vstupní štěrbinu monochromátoru tak, aby osvětlení štěrbin bylo homogenní. Někdy je vyžadována možnost zeslabení části spektra filtry, popřípadě osvětlení štěrbin jen určitou částí zdroje. Materiál optických prvků (čoček) musí být vybírán vzhledem k propustnosti v daném rozsahu vlnových délek. [4]

b) *Vstupní štěrbinu* odděluje z homogenního obrazu zdroje paprsek tvaru této štěrbinu, který se po průchodu spektrálním přístrojem zobrazí jako spektrální čára. Šířka spektrální čáry je pak tedy úměrná šířce vstupní štěrbinu. [4]

c) *Disperzní prvky* – Funkce disperzních prvků spočívá v rozdělení dopadajícího paprsku na monochromatické složky. Nejčastěji se rozklad světla dosahuje mřížkami nebo hranoly. Rozklad záření hranolem je založen na závislosti indexu lomu propustných prostředí na vlnové délce. V moderních přístrojích se jako disperzních prvků používá výhradně mřížek (hranoly se nicméně stále používají v kombinaci s mřížkami u některých monochromátorů s tzv. „zkříženou optikou“). K rozkladu záření mřížkou dochází difrakcí na soustavě vrypů mřížky. [4]

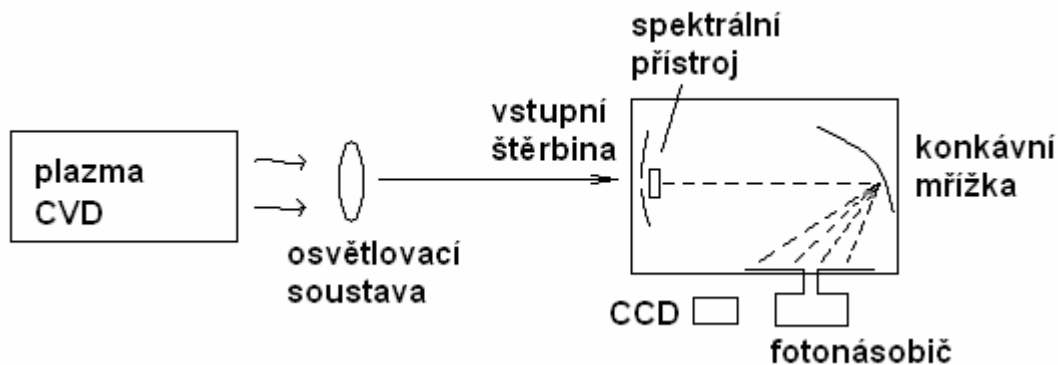


Obr. 3.11.: Disperze mřížky [4]

Rozlišovací schopnost závisí na řádu spektra a charakteristice mřížky (její velikosti a počtu vrypů na milimetr). Nevýhodou rozkladu světla mřížkami je překrývání řádů, které může rušit, zvláště u vzorků se složitými spektry. V některých případech je možné nežádoucí řády spektra potlačit pomocí filtrů. [4]

d) *Indikace záření* – vizuální indikace se dnes uplatňuje výjimečně, dříve se používalo tzv. stiloskopů s optickým systémem o velké disperzi pro třídění kovových materiálů. Fotografická indikace (na fotografické skleněné desky) se dnes již také prakticky nepoužívá, umožňovala identifikaci čar v širokém rozsahu vlnových délek. Měřením intenzity zčernání bylo možno vyhodnotit spektrální informaci kvantitativně, zatímco porovnávání spekter s knihovny čar umožňovalo kvalitativní popř. semikvantitativní vyhodnocení. Desky představovaly časově neomezený záznam s vysokou informační hustotou. Detekce pomocí fotonásobičů se stále používá u řady komerčních spektrometrů. Uplatňují se jak v případě polychromátorů, kde je využíváno větší množství těchto detektorů pro simultánní měření na předem vybraných emisních čarách zájmových prvků, tak i u některých typů monochromátorů či zařízení pro časově rozlišené měření. Velká většina všech přístrojů vyráběných v současné době využívá polovodičových CCD nebo CID detektorů (případně intenzifikovaných CCD detektorů). [4]

Naše zařízení:



Obr. 3.12: Schéma našeho zařízení k OES

(u spektrometru s konkávní mřížkou místo rovinné zastává mřížka současně funkci kolimátorového a kamerového zrcadla)

Z budícího zdroje (v našem případě MW pulsní plazma) vychází záření. Z něj se vymezení vstupní štěrbinou úzký paprsek. Ten obsahuje záření různých vlnových délek – podle toho jaké atomy a ionty byly excitovány ve zdroji. Paprsek se rozloží mřížkou (analyzátor – monochromátor) na monochromatické paprsky (s jedinou vlnovou délkou). Výstupní štěrbinou se vymezení paprsek určité vlnové délky, který přísluší vybranému prvku (jeho atomu nebo jeho iontu) a jeho intenzita záření se měří fotonásobičem CCD kamerou.

Optická emisní spektroskopie nám umožňuje zkoumat intenzity spektrálních čar částic v plazmatu (atomizovaných prvků, molekul, jejich radikálů,..), které vypovídají o zastoupení daných částic a jejich energií a tedy o rozložení energie v tomto plazmatu. Získáváme z ní informace o chování plazmatu, v kterém probíhají depozice diamantu a umožňuje nám porovnávat podmínky, za kterých vrstvy vyrostly.

OES byla zkoumána pomocí spektrometru HORIBA JobinYvon (rozhraní vlnové délky od 190nm – 2400nm) s CCD detektorem, který byl spojen s depoziční komorou pomocí optický vláken. Optická vlákna byla zaměřena na střed plazmatu nad substrátem.

## 4. Použité metody zkoumání deponovaných vrstev

### 4.1. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM z anglického atomic force microscopy) je mikroskopická technika, která se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Prvně ji realizovali v roce 1986 Binnig, Quate a Gerber. Obraz povrchu se zde sestavuje postupně, bod po bodu. Metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení – může zobrazovat i atomy. Techniku AFM lze použít nejen k zobrazování, ale také k tvorbě struktur či zpracování povrchů v nanometrové oblasti.

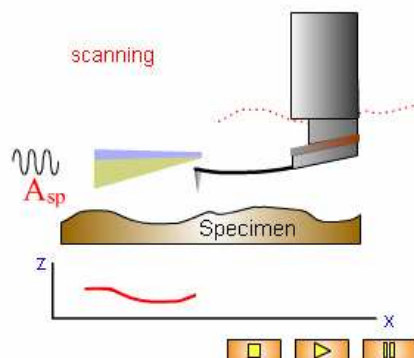
V principu je AFM podobná metoda jako tunelová mikroskopie. K detekci však neslouží elektrický proud, ale vzájemná meziatomová přitažlivost. Detekuje se pohyb zkoumacího hrotu při průchodu nad vzorkem. Umí zobrazovat i nevodivé vzorky. Nazývá se někdy také SFM (scanning force microscopy).

Základem AFM je velmi ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku (angl. cantilever, tento termín se používá i v češtině). Hrot je mírně vtlačován do vzorku a následkem působících sil je nosník ohnutý, v souladu s Hookovým zákonem. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru (skenuje) tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Je-li povrch vzorku nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí a sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku můžeme sestavit zvětšený obraz vzorku. [wikipedia] My jsme použili mikroskop NTEGRA Prima NT MDT:



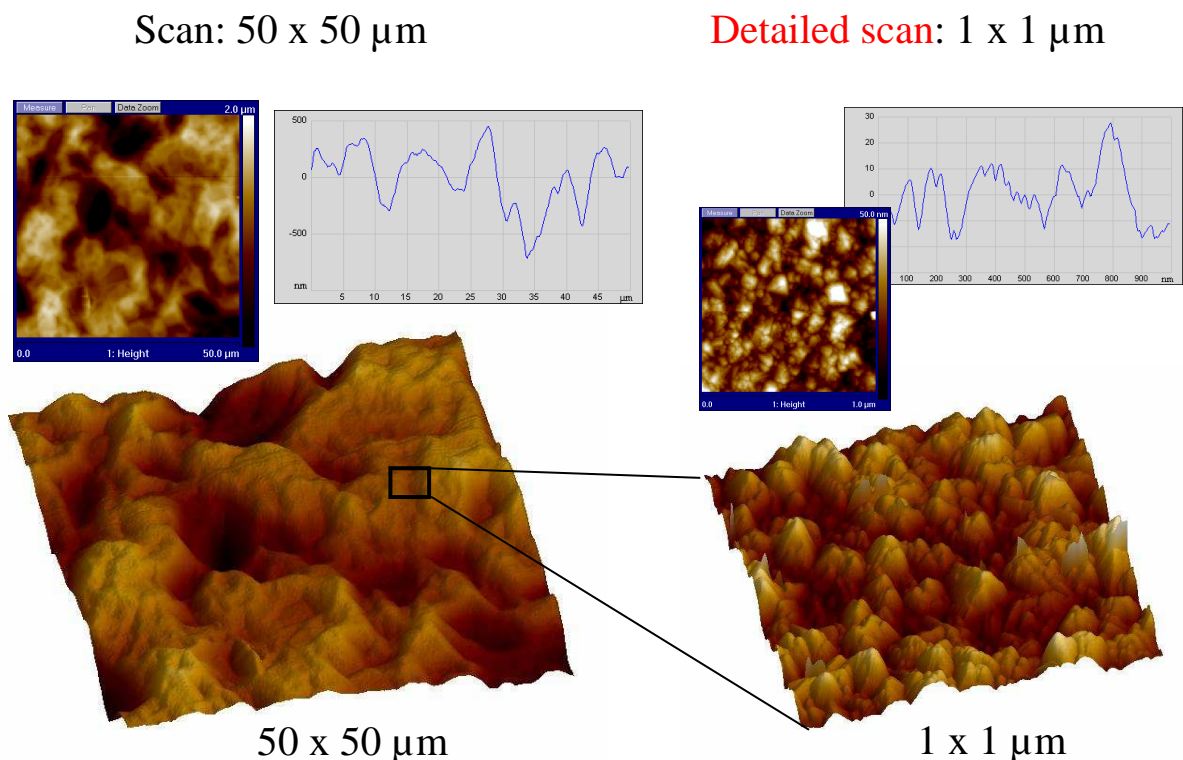
#### Hlavní části NTEGRA Prima

- 1 – Základní jednotka;
- 2 – Měřicí hlava;
- 3 – Systém izolace dynamických vibrací;
- 4 – Optický zobrazovací systém



Obr.4.1.: AFM mikroskop

Na obrázku 4.2. vidíme příklad AFM scanu NCD vrstvy připravované na jiném pracovišti za obdobných podmínek. Přestože bylo pokrytí kontinuální, hrubost vrstvy byla příliš velká. Rozdíl výšky RMS se pohyboval okolo 300 nm.



Obr. 4.2.: AFM – Micro- a Nanostrukturální diamant

## 4.2. Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací, nebo též řádkovací elektronový mikroskop (angl. scanning electron microscope, SEM) je elektronový mikroskop, který využívá k zobrazování pohyblivého svazku elektronů.

Na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů (prochází jej po řádcích – odtud řádkovací). Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz. Získaný obraz je standardně monochromatický. [wikipedia]

Elektronové obrazy vrstev byly získány pomocí FEI Quanta 3D FEG, skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop s velkým rozlišením.

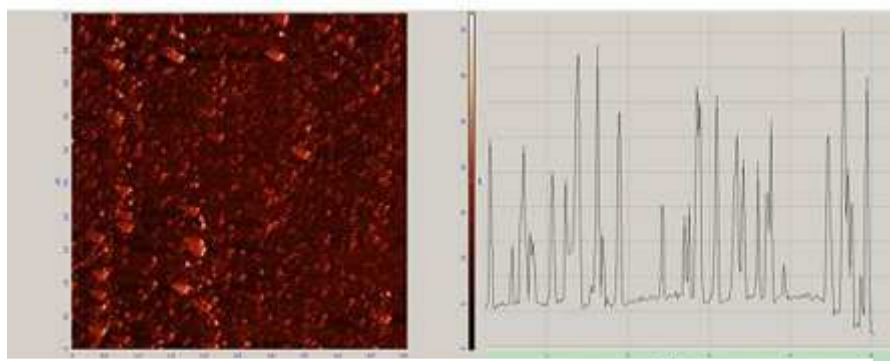
## 5. Výsledky

### 5.1. AFM

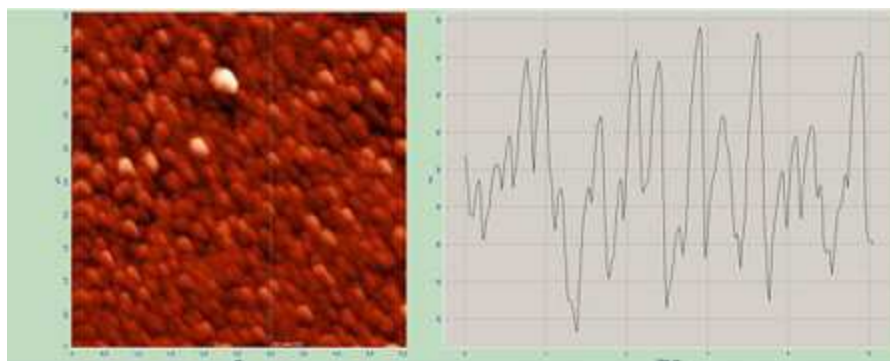
Téměř přesně měsíc poté, co byl v laboratoři 026 ve Fyzikálním ústavu poprvé zažehnut mikrovlnný výboj v nové aparatuře, se týmu ze skupiny materiálu pro nanosystémy a biorozhraní Fyzikálního ústavu AV CR podařilo doladit plazmo-chemické reakce a technologické parametry depozičních procesů tak, že dne 24. 9. 2009 vyrostla na substrátu první nanokrystalická diamantová vrstva.

Postupně byly nastavovány vhodné nízkotlaké plazmochemické procesy v směsi  $H_2 + CH_4 + CO_2$  pro podpoření růstové rychlosti (přibližně 20 nm/h) pro nízké hustoty výkonu plazmatu  $3W/cm^2$  (ve srovnání s  $100 W/cm^2$  pro klasické MW plazma).

Jednou z metod zkoumání deponované vrstvy byla mikroskopie atomárních sil (AFM), ta umožňuje trojrozměrné zobrazení povrchu s velmi vysokým rozlišením – může zobrazovat i atomy. Rozdíl předpřipravené vrstvy před depozicí znázorňuje obrázek 5.1., po depozici obrázek 5.2. Na druhém obrázku si můžeme povšimnout jedolitého pokrytí substrátu diamantem.



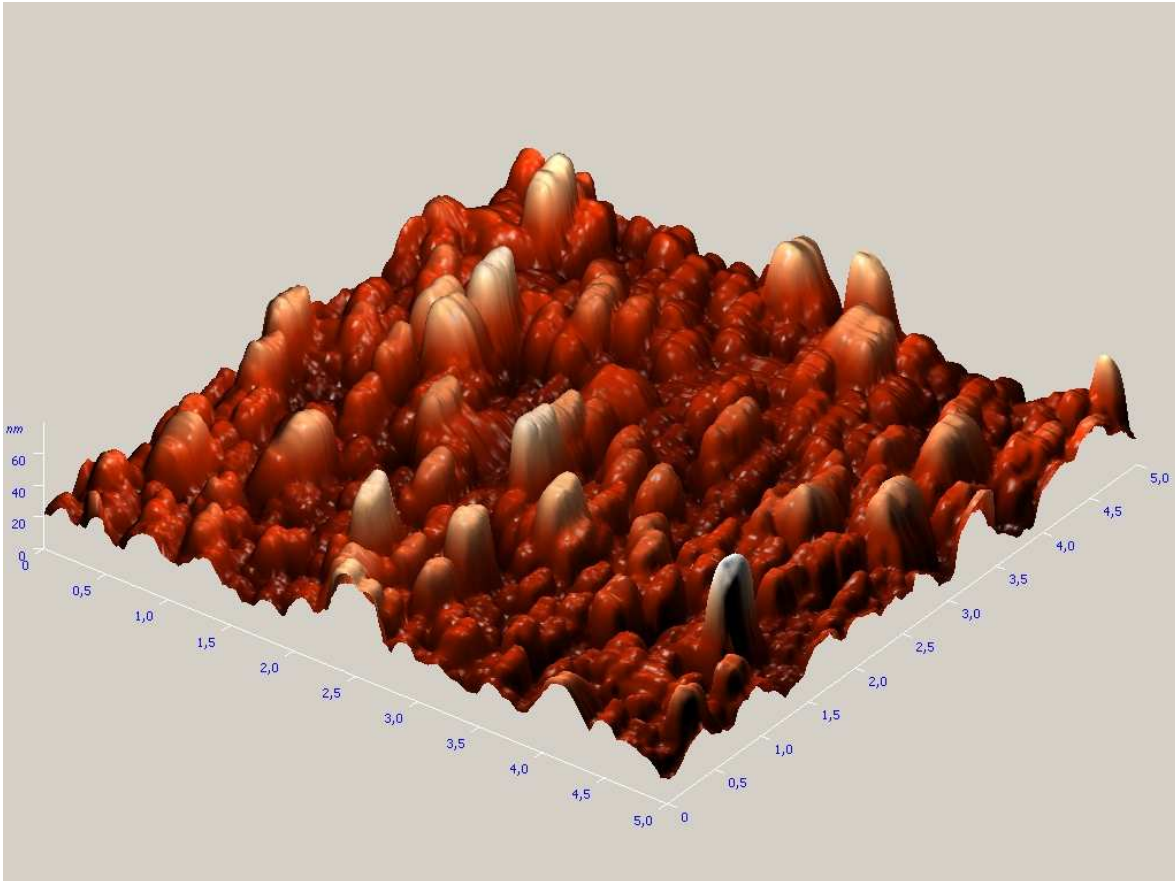
**Obr. 5.1.:** AFM – před růstem – nízká hustota zrn



**Obr. 5.2.:** AFM – po růstu – jedolité pokrytí NCD



Zkoumáním vyrostlých NCD vrstev pomocí AFM jsme zjistili, že pro všechny vznikla jednodílná vrstva na již „osetých“ - předpřipravených površích. Byly tedy připraveny substráty s prázdným povrchem, abychom mohli zjistit tloušťku NCD vrstvy. Výsledek 3D AFM je na obrázku 5.3.



**Obr. 5.3.:** AFM – diamantová vrstva 5 x 5 ( $\mu\text{m}$ )

Výsledné NCD vrstvy měly šířku přibližně 100 nm, přičemž jejich hrubost (RMS) se pohybovala okolo 2 až 5 nm.

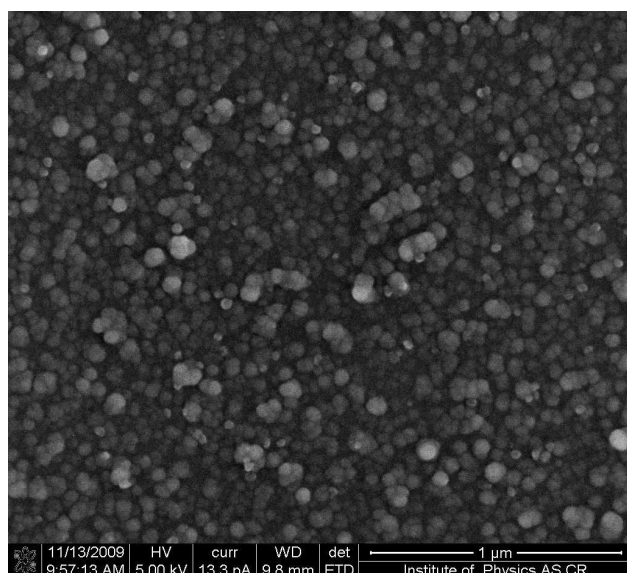
Výsledky vypočítané rychlosti růstu z dat získaných z AFM vzhledem k různým podmínkám (poměru směsi plynů, různým módům a tlakům) jsou znázorněné v následující tabulce. Tři nejvyšší rychlosti jsou zvýrazněny.

Podmínky růstu					Vypočítaná rychlost růstu (nm/h)
Mód	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Tlak (mBar)	AFM
DC	20	1	0	1	2.5
AC	20	1	0	1	3.1
<b>DC</b>	<b>18</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>22.2</b>
AC	18	1	1	1	12.5
AC	20	1	0	1.5	6.3
<b>AC</b>	<b>18.8</b>	<b>1</b>	<b>0.2</b>	<b>1.5</b>	<b>15.6</b>
<b>AC</b>	<b>18.4</b>	<b>1</b>	<b>0.6</b>	<b>1.5</b>	<b>17.5</b>
AC	18	1	1	1.5	10.0
AC	10.25	1	1.25	1.5	4.4
AC	20	1	0	1.5	6.3
AC	20	1	0	1	3.1
AC	18	1	1	1.5	10.0
AC	18	1	1	1	12.5

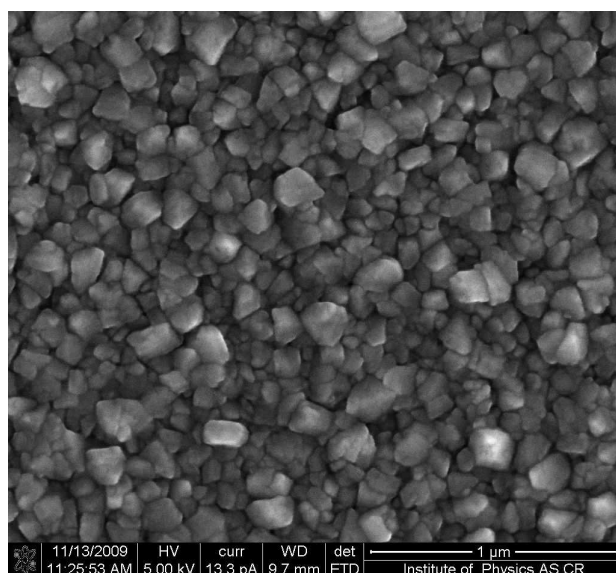
Tab. 1

## 5.2. SEM

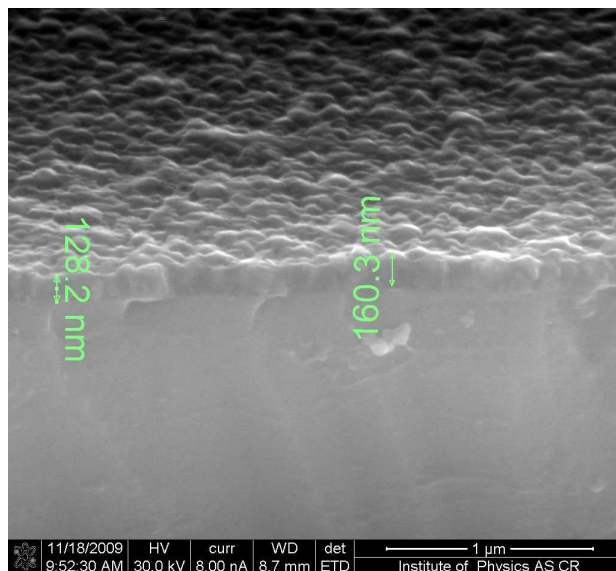
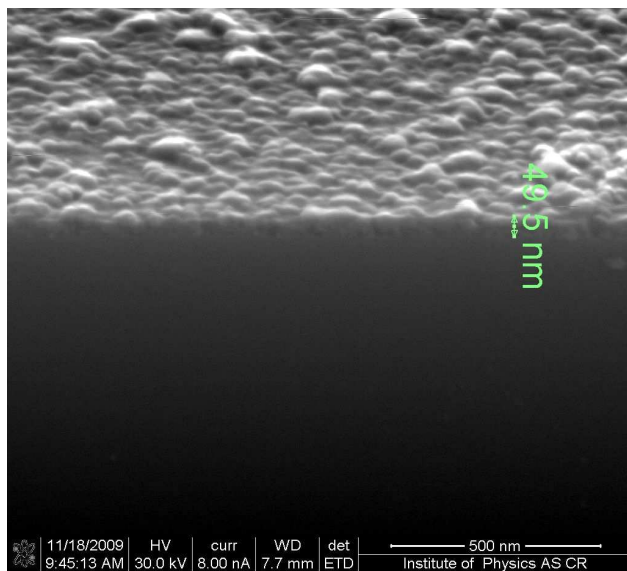
Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) byl využit k vyhodnocení stupně pokrytí NCD vrstvou, velikosti diamantových krystalů a jejich tvaru. Pokrytí bylo vždy dobré, bez mezer. Přidáním CO<sub>2</sub> vzrostla velikost krystalů (obr. 5.5.) a byla zlepšena krystalová struktura (obr. 5.6.).



Obr. 5.4.: Bez CO<sub>2</sub>



Obr. 5.5.: S přidáním CO<sub>2</sub>



Obr 5.6.: Obraz SEM průřezu vrstvy pod úhlem 30°

### 5.3. Výpočet elektronové teploty pomocí OES

Data získaná z OES byla využita k výpočtu excitační teploty plazmatu, v kterém probíhala depozice. Intenzity atomárních čar byly zjištěny pomocí programu Spectrum Analyser [16]. Výpočet elektronové teploty vychází ze vztahu:

$$I_{n \rightarrow m} = \frac{1}{4\pi} A_{nm} n_n h\nu_{nm} l \quad (5.1.)$$

kde elektron přechází z hladiny  $n$  na hladinu  $m$ .

Za předpokladu obsazení hladin v souladu s Boltzmannovým rozdělením:

$$n_n = n_0 \frac{g_n}{g_0} \exp\left(-\frac{E_n}{kT_{ex}}\right) \quad (5.2.)$$

Boltzmannovo rozdělení se týká teploty excitační, ale tu zde můžeme položit rovnu teplotě elektronové. A poněvadž platí

$$A_{nm} g_n = \frac{2\pi e^2 \nu_{nm}^2}{\epsilon_0 M c^3} f_{nm} g_m \quad (5.3.)$$

pro intenzitu záření dostaneme:

$$I_{n \rightarrow m} = \frac{h e^2}{2\epsilon_0 g_0 M \lambda^3} l f_{nm} g_n \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right) \quad (5.4.)$$

Logaritmováním vztahu dostaneme rovnici přímky, z jejíž směrnice lze určit elektronovou teplotu [16]:

$$\ln(I_{nm}) - [\ln(10) \log_{10}(f_{nm} g_m) - 3 \ln(\lambda)] = -\frac{1}{kT} E_n + C \quad (5.5.)$$

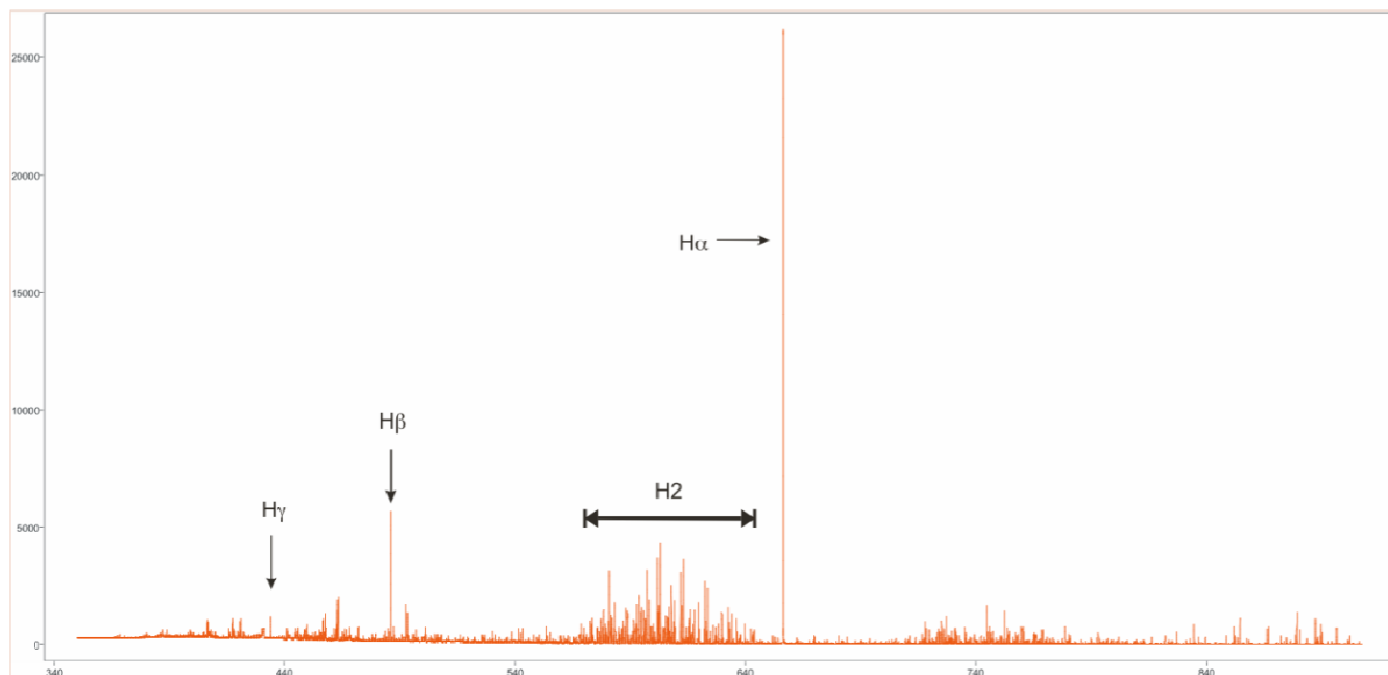
kde  $-\frac{1}{kT}$  je směrnice přímky a  $C$  je konstanta, která značí posunutí. Směrnici této přímky zjistíme např. funkcí SLOPE v programu Microsoft Excel.

Tato cesta má hned dvě výhody. Zaprvé, obecně, výpočet excitační teploty je snazší než přímý výpočet elektronové teploty. A zadruhé, konkrétně tento postup má tu výhodu, že  $\log_{10}(f_{nm} g_m)$  je dán v tabulkách a tedy nemusíme řešit  $g$ , které je v mnoha zdrojích uváděno jinak.

### Postup:

Nejprve jsme získali data z OES, která můžeme zobrazit např. v programu Spectrum Analyser [16]. Poté z grafu určíme intenzity atomárních čar pro  $H\alpha$ ,  $H\beta$ ,  $H\gamma$ ,  $H\delta$ . Ty pak dosadíme do (5.5.) a společně s údaji získanými z tabulek určíme pomocí funkce SLOPE směrnicí přímky pro (5.5.). Ze směrnic pak můžeme určit excitační, resp. elektronovou teplotu plazmatu, v kterém probíhala konkrétní depozice NCD vrstvy.

### Příklad:



**Graf spektrální intenzity v závislosti na vlnové délce (nm)**

Jelikož víme, že  $H\alpha$  odpovídá vlnová délka 656,28 nm (ten nejvyšší pík);  $H\beta$  486,13 nm;  $H\gamma$  434,04 nm;  $H\delta$  410,17 nm, můžeme z grafu vyčíst intenzitu čar:

$$I_{\alpha} = 23300; I_{\beta} = 2736; I_{\gamma} = 575; I_{\delta} = 272$$

Pozn.: Intenzita atomárních vodíků je tak silná, protože přibližně 90% plazmatu tvořil právě vodík. Mezi 560nm-640nm je možno si povšimnout výše zmiňovaného spektrálního pásu pro molekuly  $H_2$ .

Dále z tabulek zjistíme ostatní hodnoty:

$$\text{Pro } H\alpha: \log_{10}(f_{nm} g_m) = 0,399 \quad E_n = -12,088 \text{ eV}$$

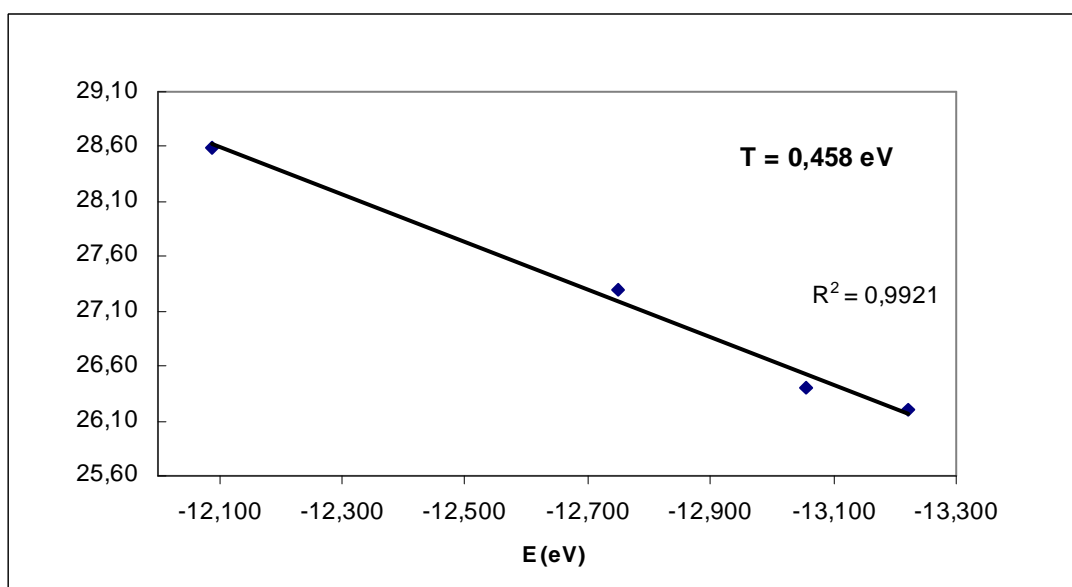
$$\text{Pro } H\beta: \log_{10}(f_{nm} g_m) = -0,358 \quad E_n = -12,749 \text{ eV}$$

$$\text{Pro } H\gamma: \log_{10}(f_{nm} g_m) = -0,769 \quad E_n = -13,055 \text{ eV}$$

$$\text{Pro } H\delta: \log_{10}(f_{nm} g_m) = -1,108 \quad E_n = -13,221 \text{ eV}$$

Observed Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (%)	$A_{kj}$ ( $s^{-1}$ )	$f_{jk}$	$S_{jk}$ (a.u.)	$\log(gf_{jk})$	Acc.	$E_j$ (eV)	$E_k$ (eV)	Configurations	Terms	$J_j - J_k$	$g_j - g_k$	Type	TP Ref.	Line Ref.
383.5384	5														214
388.9049	6														214
397.0072	8														214
410.174	15*	5.145e+06	1.948e-02	1.052e+00	-1.108	AA'	10.1988511	-13.2207031	2p - 6d	$2p^3 - ^2D$	$3/2 - 5/2$	4 - 6	1	214	
410.174	15*	8.575e+05	2.164e-03	1.169e-01	-2.063	AA'	10.1988511	-13.2207025	2p - 6d	$2p^3 - ^2D$	$3/2 - 3/2$	4 - 4	1	214	
434.047	30*	9.425e+06	3.995e-02	2.284e+00	-0.796	AA'	10.1988511	-13.0545015	2p - 5d	$2p^3 - ^2D$	$3/2 - 5/2$	4 - 6	1	214	
434.047	30*	1.571e+06	4.440e-03	2.538e-01	-1.751	AA'	10.1988511	-13.0545005	2p - 5d	$2p^3 - ^2D$	$3/2 - 3/2$	4 - 4	1	214	
486.133	80*	2.062e+07	1.096e-01	7.021e+00	-0.358	AA'	10.1988511	-12.7485394	2p - 4d	$2p^3 - ^2D$	$3/2 - 5/2$	4 - 6	1	214	
486.133	80*	3.437e+06	1.218e-02	7.802e-01	-1.312	AA'	10.1988511	-12.7485375	2p - 4d	$2p^3 - ^2D$	$3/2 - 3/2$	4 - 4	1	214	
656.272	120	2.245e+07	2.901e-01	1.254e+01	-0.236	AA'	10.19886101	-12.0875066	2s - 3p	$2S - ^2P^o$	$1/2 - 3/2$	2 - 4	1	214	
656.2852	180	6.465e+07	6.265e-01	5.416e+01	0.399	AA'	10.1988511	-12.0875110	2p - 3d	$2P^o - ^2D$	$3/2 - 5/2$	4 - 6	1	214	

Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and NIST ASD Team (2008). *NIST Atomic Spectra Database* (version 3.1.5), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3> [2010, February 1]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD



### Elektronová teplota z atomického vodíku – Balmerova série

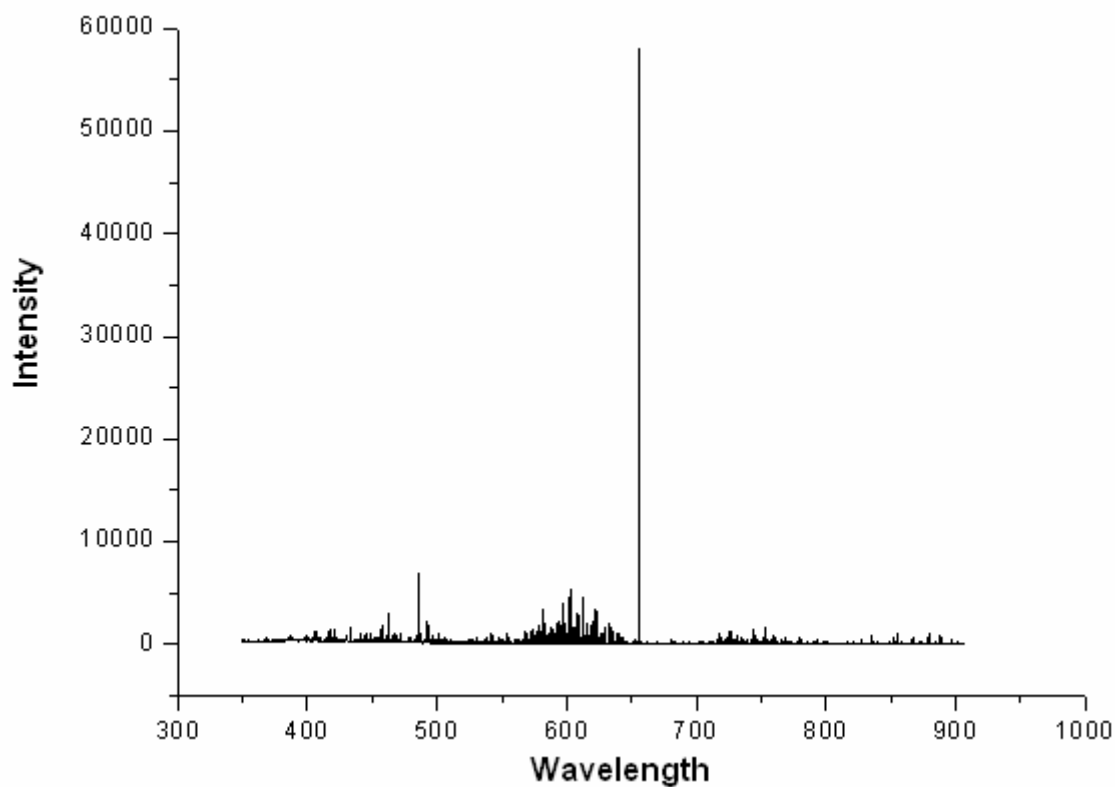
Z funkce SLOPE vychází elektronová teplota  $T = 0,458 \text{ eV}$ . Koeficient determinace je přitom roven 0,9921 což odpovídá velmi malé odchylce.

Přičemž  $1 \text{ eV} \sim 11600 \text{ K}$ , dostáváme  $T_e = 5307 \text{ K}$

Pozn.: Konstantu C můžeme zjistit z funkce INTERCEPT. V tomto případě  $C = -25,19$ . Tento postup (zjišťování směrnice z funkce SLOPE) je vlastně využití matematické metody lineární regrese, obecně metoda nejmenších čtverců. Jedná se o proložení několika bodů v grafu takovou přímkou, aby součet druhých mocnin odchylek jednotlivých bodů od přímky byl minimální.

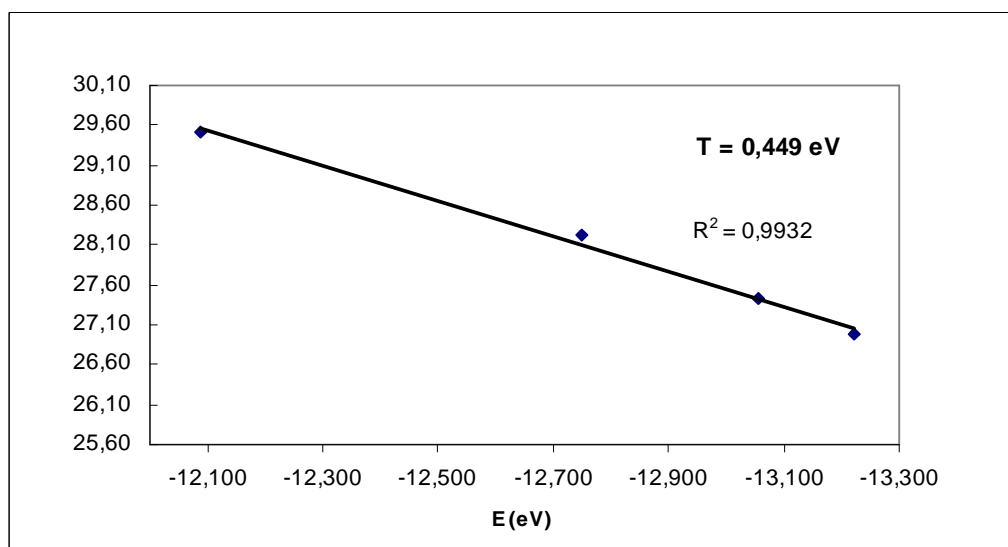
Další příklady:

„AC 1A“

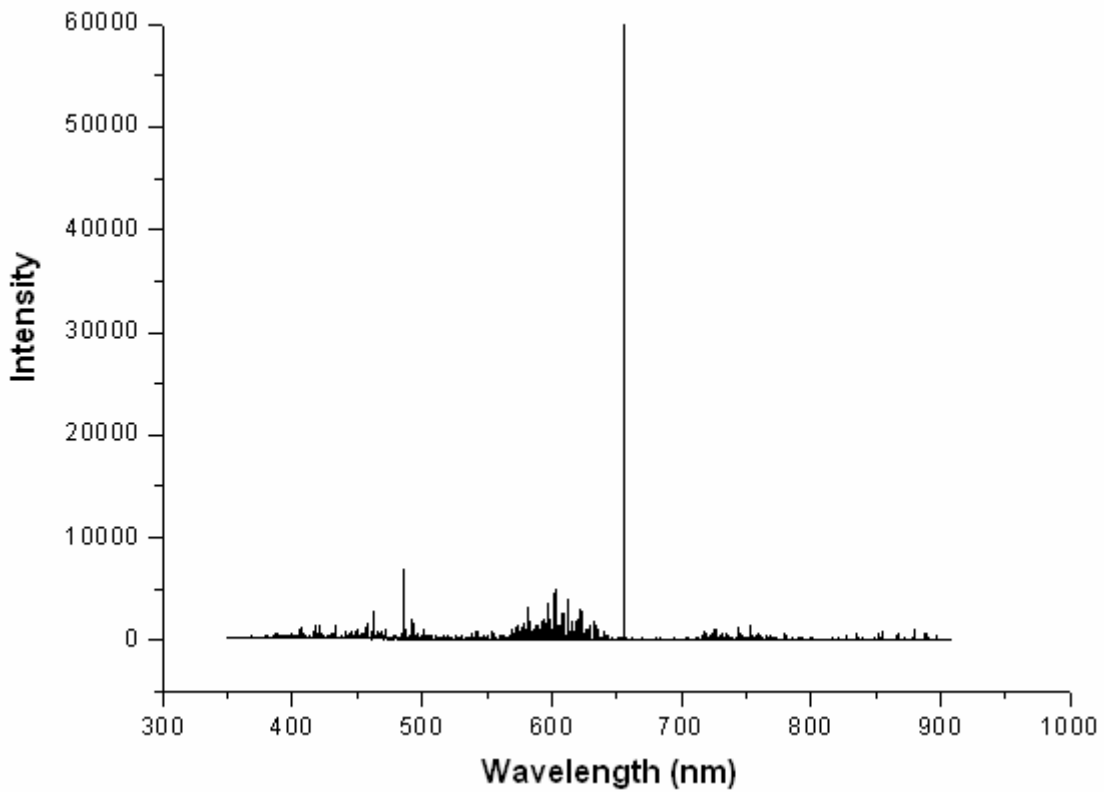


OES – exp. AC 1A

lambda	E	E	log(fg)	I	ln Int	Texc	Texc
nm	cm-1	eV		intenzita		K	eV
656,28	97492,36	-12,088	0,399	58161	29,51072	<b>5206,073</b>	<b>0,449</b>
486,13	102823,9	-12,749	-0,358	6970	28,23232		
434,04	105291,7	-13,055	-0,796	1583	27,41907		
410,17	106632,2	-13,221	-1,108	593	26,98493		

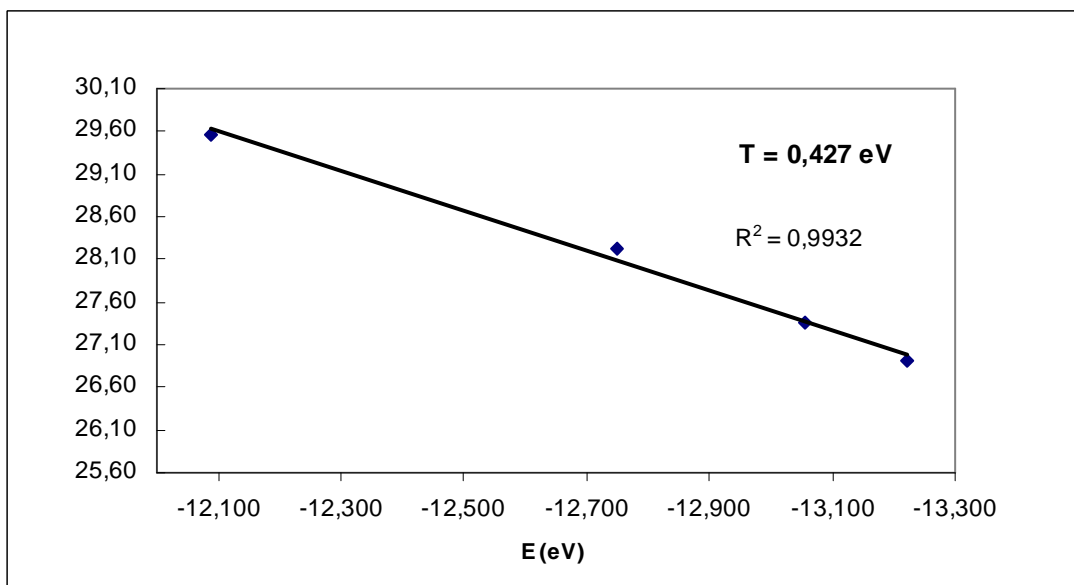


„AC 1E“



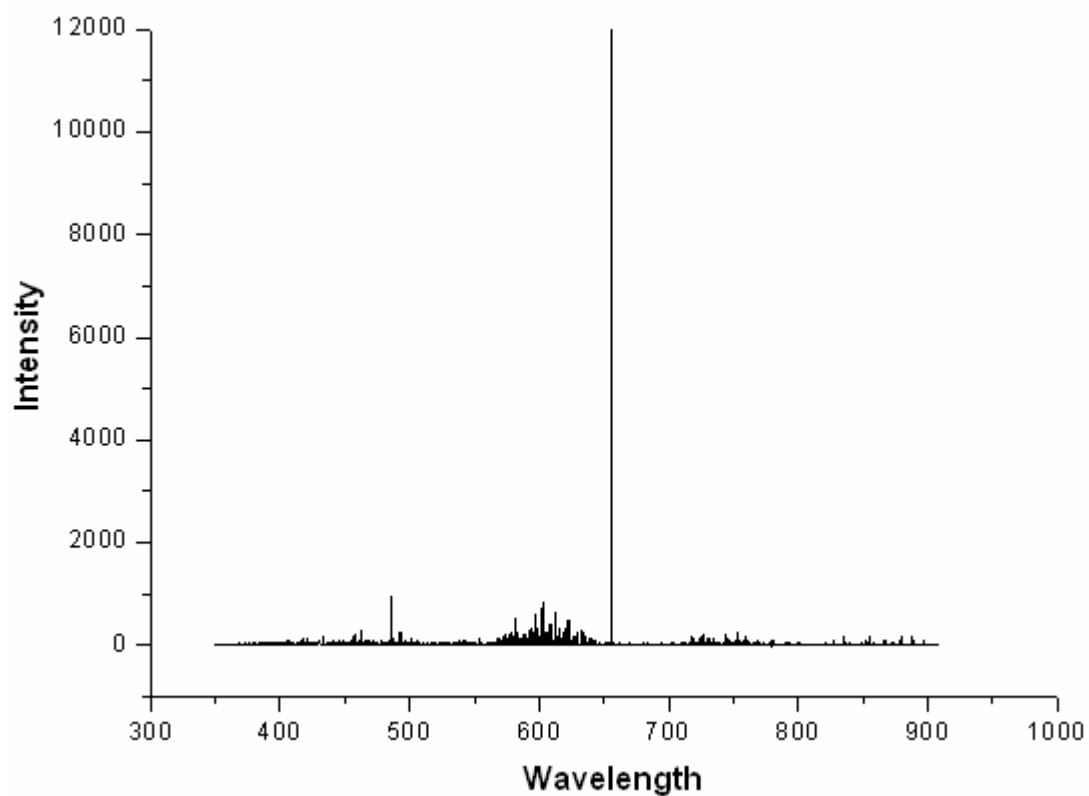
OES – exp. AC 1E

lambda nm	E cm-1	E eV	log(fg)	I intenzita	ln Int	Texc K	Texc eV
656,28	97492,36	-12,088	0,399	61696	29,56973	<b>4953,208</b>	<b>0,427</b>
486,13	102823,9	-12,749	-0,358	6868	28,21758		
434,04	105291,7	-13,055	-0,796	1479	27,35111		
410,17	106632,2	-13,221	-1,108	558	26,92409		



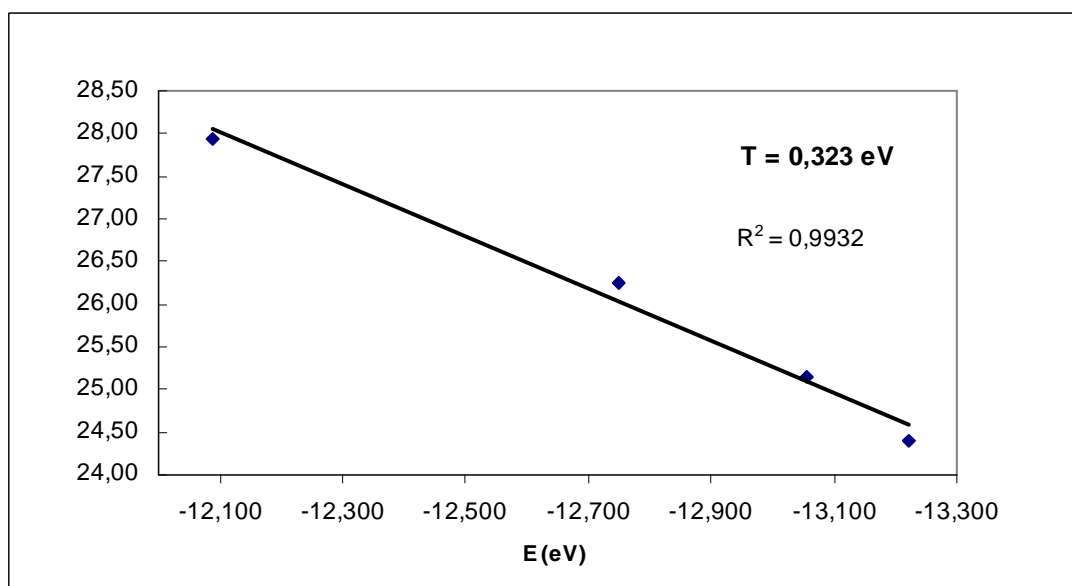


„DC 1“



OES – exp. DC 1

lambda	E	E	log(fg)	I	ln Int	Texc	Texc
nm	cm-1	eV		intenzita		K	eV
656,28	97492,36	-12,088	0,399	12189	27,94804	<b>3743,350</b>	<b>0,323</b>
486,13	102823,9	-12,749	-0,358	949	26,23836		
434,04	105291,7	-13,055	-0,796	162	25,13959		
410,17	106632,2	-13,221	-1,108	45	24,4064		



Diskuze k výpočtu elektronové teploty:

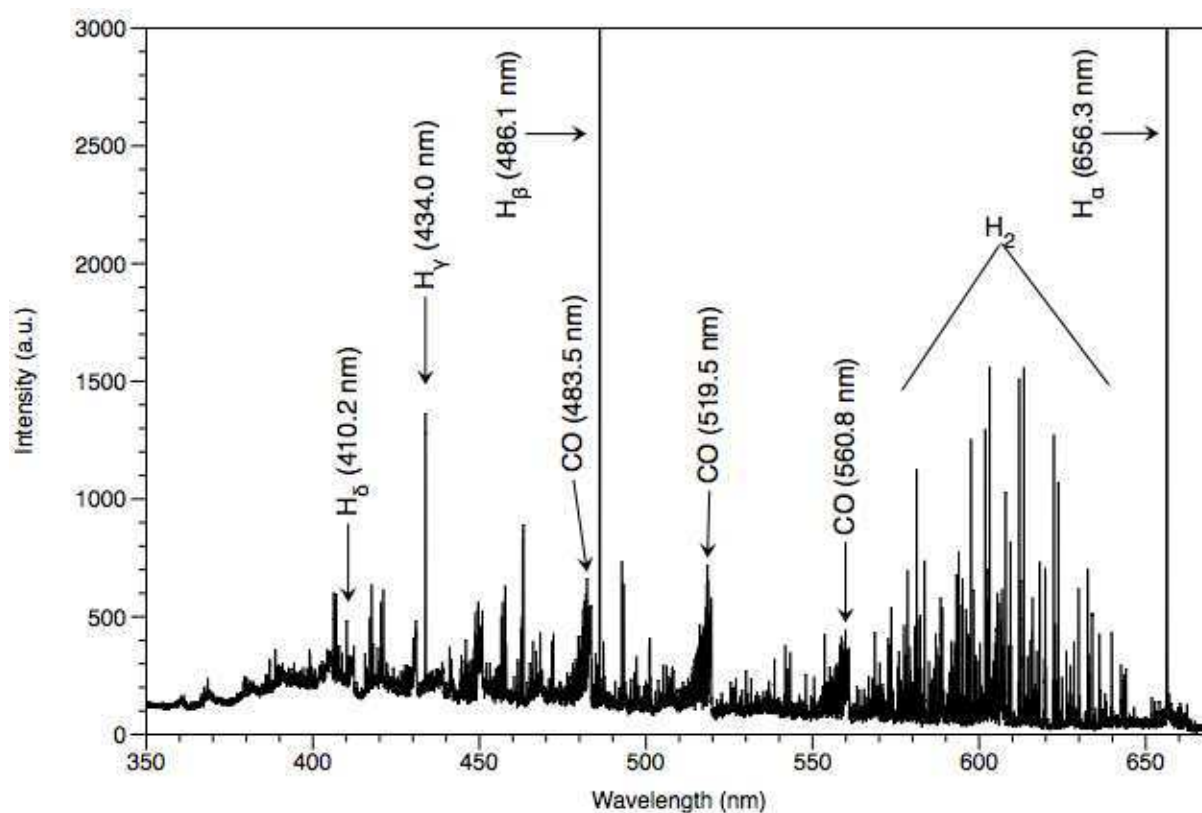
V literatuře můžeme ale najít i **jiný tvar výsledného vzorce** (tzv. Boltzmann plotu) pro výpočet excitační teploty z Balmerovy série:

$$\ln\left(\frac{I_n \lambda}{g_n A_{nm}}\right) = -\frac{E_n}{kT} + C \quad (5.6.)$$

Pro ten ovšem musíme znát  $g$  (statistická hmotnost). Za to můžeme pravděpodobně dosadit 6 (hypotéza od mého lektora). Různé zdroj se ale ve výpočtu  $g$  liší a tak jsem si nebyl jistý, a proto jsem volil výše uvedený postup (5.5.), kde hodnota  $\log_{10}(f_{nm}g_m)$  je přímo tabulovaná.

**Na konci výpočtů z postupu 5.5. jsem přesto provedl porovnání s postupem 5.6., kdy jsem za  $g$  dosadil “6”. Výsledky se shodovaly s přesností větší než 99% !** Dostal jsem tedy určitou odpověď, jaká hodnota se má v tomto případě za  $g$  dosadit. Toto srovnání posloužilo zároveň jako kontrola výpočtů, protože se shodovaly s vysokou přesností dvě odlišné cesty.

Příloha:



Výsledné spektrum z OES pro směs CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> plazmatu z PELMCVD reaktoru

## 6. Diskuze

Dosažená šířka vrstvy, přibližně 100 nm, a rychlost růstu  $20 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$  jsou velmi dobré výsledky vzhledem k tomu, za jakých teplot byly vrstvy připravovány. Taktéž hrubost vrstvy  $\text{rms} = 2 - 5 \text{ nm}$  je vynikající výsledek pokud chceme, aby výsledná vrstva byla hladká. Pokud ale bereme v úvahu jenom využití v biomedicíně, je vhodnější připravovat vrstvy hrubější s větším RMS, protože na takové tkáň lépe přilne a jsou tedy lepšími povrchy pro implantáty a protézy.

Zjištění, že výsledné vrstvy jsou rovnoměrné po celé velké ploše substrátu, je znakem úspěšného sestavení a nastavení PELMWCVD. Je pochopitelné, že na předpřipravených površích rostly vrstvy výrazně rychleji, protože mají tendenci deponovat se v místech různých nečistot popřípadě dalších nepravidelností povrchu.

Velikost a tvar zrn vrstev byli zjištěny pomocí SEM, odpovídají předpokladu a jsou po celém povrchu přibližně stejně velké bez výrazných odlišností.

Jelikož teplota substrátu nepřesahovala při pulsních módech  $500^\circ\text{C}$  (naměřena infračerveným teploměrem Williamson Pro 92-38) nedošlo k žádnému znehodnocení křemíkového substrátu.

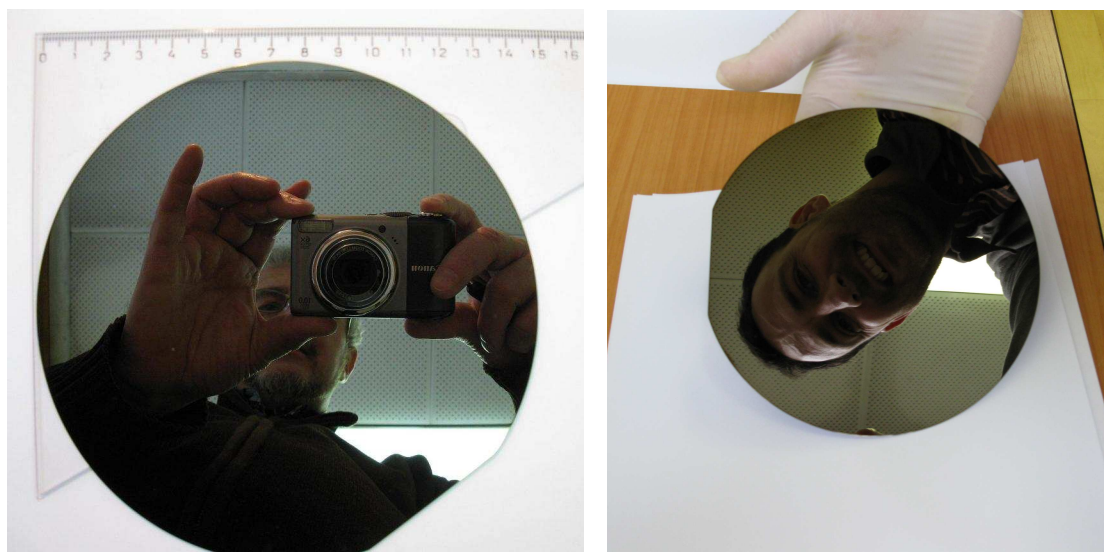
Poměr  $\text{sp}^2$  ku  $\text{sp}^3$  deponovaného diamantu byl přibližně 4%, když byl do směsi plynů přidán oxid uhličitý. To je opět více než dobrý výsledek. Pokud směs plynů byla složena pouze z vodíku a metanu, pohyboval se tento poměr okolo 10 – 30%. To bylo pravděpodobně způsobeno zvýšenou koncentrací atomického vodíku, který byl z vodíkových molekul uvolňován díky oxidu uhličitému.

Elektronová teplota plazmatu CVD byla vypočítána přibližně 4000 – 5000 K, v závislosti na dané směsi a podmínkách (nám ovšem stačí přibližná hodnota). Na první pohled vidíme, že tato teplota příliš neodpovídá teplotě substrátu, která se pohybovala okolo 800 K. Ovšem, jak je vysvětleno v kapitole 2.4., nemůžeme tyto dvě teploty srovnávat. Elektronová teplota je spíše charakteristický znak plazmatu a více než o teplotě, jak ji známe z běžného života, vypovídá o rozložení energie v plazmatu. Z tohoto hlediska nám vyšla hodnota odpovídající předpokladu.

## 7. Závěr

Ode dne 26. srpna 2009 probíhají v novém PELMWCVD reaktoru ve fyzikálním ústavě v Praze experimenty, při nichž jsou zkoumány vlastnosti plazmatu, v kterém probíhají depozice NCD vrstev. Důležitou částí těchto experimentů je také porovnávání výsledných vrstev s podmínkami, za kterých rostly.

Byly deponovány vrstvy o šířce přibližně 100 nm při nízkých teplotách (méně než 500°C) a na velké plochy (až 50 x 50 cm).



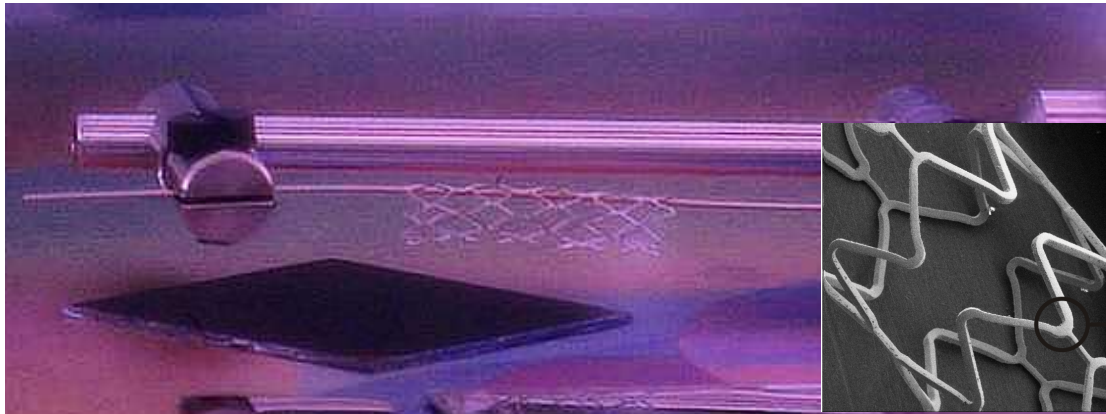
**Obr. 7.1.:** Výsledná diamantová vrstva na křemíkovém substrátu ( $d=15$  cm)

Růstová rychlost byla výrazně podpořena přidáním oxidu uhličitého. Stejně tak byl zlepšen poměr  $sp^2$  ku  $sp^3$  diamantu. Nicméně, pokud bylo množství  $CO_2$  větší než  $CH_4$ , růst poklesl. Růstová rychlost se také zvýšila při zvýšení růstového tlaku. Hodnoty rychlosti růstu vzhledem k podmínkám, za kterých byla vrstva deponována, jsou znázorněny v tabulce 1, str 32. Nejvyšší rychlosti ( $17,5 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ ) bylo dosaženo při poměru  $H_2$  ku  $CH_4$  ku  $CO_2$ ; 18,4 : 1 : 0,6 za tlaku 1,5 mBaru.

Pomocí výsledků z OES (intenzit spektrálních čar) byla vypočítána elektronová teplota, dosahující okolo 3000 – 5000 K, v závislosti na podmínkách. Díky ní můžeme lépe pochopit děje probíhající v daném plazmatu. Může z ní například být určena elektronová hustota, vypovídá o rozložení energie v plazmatu.

Teoretický popis chování plazmatu v kombinaci plynů  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  popřípadě ještě Ar je prakticky nemožný vzhledem k obrovskému množství různých částic, které se v něm vyskytují. Nezbyvá tedy, než řešit úlohu především experimentálně a postupnými kroky zdokonalovat výsledek – strukturu a kvalitu diamantových vrstev. Vlastnosti daného plazmatu můžeme ale částečně zkoumat pomocí OES, z které můžeme určit, jaké částice měly jaké zastoupení. To je důvod, proč je práce zaměřena především na OES.

V tuto chvíli probíhají také experimenty s pokrýváním v úvodu zmíněného *stentu* (obr. 7.2.). Jelikož má být umístěn v těle člověka, v cévách, kterými protékají tělní tekutiny, je výhodné, když bude pokryt diamantem. První pokusy byly úspěšné a stent se podařilo pokrýt celoplošně.



**Obr. 7.2.:** Stent v průběhu depozice, detailní záběr stentu (SEM)

Přestože jsme schopni pokrývat i velmi malé nepravidelné předměty (viz stent), nejsme schopni pokrývat předměty, které jsou nepravidelné a zároveň velké. Uvážíme-li, že diamantové vrstvy by v budoucnu měly pokrývat implantáty a zubní protézy (kvůli biokompatibilitě a dalším vlastnostem), museli bychom být schopni deponovat na tyto velké předměty. V reaktoru by například mohl být umístěn motůrek, který by daným předmětem otáčel a tak umožňoval depozici na oblé předměty jako jsou právě umělé klouby. Nevýhodou této myšlenky je ale opotřebitelnost takové motůrky kvůli teplotám, za kterých depozice probíhá. Takové zařízení zatím neexistuje.

## Poznámka autora

Většina výsledků je považována za týmovou práci skupiny „materiály pro nanosystémy a biorozhraní“, vedenou dr. Františkem Fendrychem, Ph.D. Ten byl také mým konzultantem. Do vlastního týmu započítán nejsem, protože nejsem pracovníkem AV ČR. Má vlastní práce spočívala především ve výpočtu elektronové teploty plazmatu, v kterém depozice probíhaly, sumarizace výsledků a souhrn teorie. Osobně ale považuji za přínos také popularizaci NCD vrstev, jejich využití a přípravu, nového nekomerčního MW reaktoru a seznámení veřejnosti s našimi výsledky.

Vážím si, že se mi naskytla příležitost zabývat se tímto moderním výzkumem přípravy NCD vrstev, která probíhá v jednom z nejmodernějších přístrojů současnosti a zároveň se zapojit do zkoumání zlepšení růstu těchto vrstev.

## Seznam zkratek a symbolů

AFM	Atomic Force Microscopy	$n$	vyšší hladina
CCD	Charge-Coupled Device	$m$	nižší hladina
CVD	Chemical Vapour Deposition	$E$	energie hladiny
IR	Infra Red	$g$	statistická hmotnost hladiny
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium	$I$	intenzita atomárních čar
MEMS	Micro-Electro- Mechanical-System	$f$	frekvence spektrálních čar
MIP	Microwave Induced Plasma	$T_e$	elektronová teplota
MW	MicroWave	$T_{exc}$	excitační teplota
NCD	NanoCrystalline Diamond	$A$	pravděpodobnost přechodu (Einsteinův koeficient)
OES	Optical Emission Spectroscopy	$f_{nm}$	absorpční intenzita
PE CVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition	$k$	Boltzmannova konstanta
PELMWCVD	Plasma Enhanced Linear (Antennas) MicroWave Chemical Vapour Deposition	$\nu_{nm}$	intenzita spektrálního přechodu
RMS	Roughness Measurement System	$R$	Rydbergova konstanta = Rydbergova frekvence
SEM	Scanning Electron Microscope		
UNCD	UltraNanoCrystalline Diamond		
UV	Ultra Violet		

## Literatura a internet

- [1] *Wikipedia : Emission spectrum* [online]. 2010-. [cit. 20.5.2010]. Dostupný z URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [2] *Optické metody* [online]. [cit. 25.2.2010]. Dostupný z URL: <http://fzp.ujep.cz/~synek/>
- [3] *Encyklopedie fyziky : Spektrum atomu vodíku* [online]. [cit. 20.5.2010]. Dostupný z URL: <http://fyzika.jreichl.com/>
- [4] *Emisní spektrální analýza* [online]. [cit. 25.2.2010]. Dostupný z URL: <http://cheminfo.chemi.muni.cz/>
- [5] *Wikipedia : Hydrogen* [online]. 2010-. [cit. 20.5.2010]. Dostupný z URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [6] *Balmerova série* [online]. [cit. 25.2.2010]. Dostupný z URL: <http://praktika.fjfi.cvut.cz/>
- [7] *Wikipedia : Plasma (physics)* [online]. 2010-. [cit. 20.5.2010]. Dostupný z URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [8] LIBRA, M., KLUIBER, Z.: *Plazma je všude kolem nás; SVĚTLO*, 2001, č. 1
- [9] KAY, E., J. COBURN, and A. DILKS, In *Topics in Current Chemistry, Plasma Chemistry III*, eds. S. Veprek, and M. Venugopalan, p. 1. Berlin: Springer-Verlag, 1980.
- [10] ŠPERKA, J.: *Depozice nanokrystalických diamantových vrstev v mikrovlnném výboji*, Brno, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2009.
- [11] BONARD J. M.: Carbon nanostructures by Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Growth, properties, applications. *Thin Solid Films*, 501(1-2F):8–14, 2006.
- [12] KITTEL, C., McEUEEN, P.: *Introduction to solid state physics*. Wiley New York, 1971.
- [13] AMUSSEN, J. and REINHARD, D. K.: *Diamond films handbook*. Marcel Dekker, 2002.
- [14] LIU, H., DANDY, D. S.: Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent development. *Young*, 480(2200):1600.
- [15] GRILL, A.: *Cold plasma in materials fabrication*, New York: IEEE PRESS, 1994, ISBN 0-7803-4714-5
- [16] NAVRÁTIL, Z., TRUNEC, D., ŠMÍD, R., LAZAR, L. (2006): *A software for optical emission spectroscopy - problem formulation and application to plasma diagnostics*. Czechoslovak Journal of Physics 56, Suppl. B, B944-951.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10582-006-0308-y>
- FRANTISEK FENDRYCH, ANDREW TAYLOR, LADISLAV PEKSA, IRENA KRATOCHVÍLOVA, JAN VLČEK, VLADIMIRA REZACOVA, VACLAV PETRAK, LADISLAV FEKETE, MILOŠ NESLÁDEK AND MICHAEL LIEHR: *Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using plasma enhanced linear antennas microwave CVDsystem* (vyjde v Journal of Physics D: Applied Physics, 2010)**
- JAN VLČEK, FRANTIŠEK FENDRYCH, ANDREW TAYLOR, IRENA KRATOCHVÍLOVÁ, LADISLAV FEKETE, MILOŠ NESLÁDEK AND MICHAEL LIEHR: *Novel concepts for Low-pressure, Low-temperature Nanodiamond Growth using MW Linear Antenna Plasma Sources* (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1203 © 2010 Materials Research Society)**