

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Diagnostika magnetronového výboje pomocí  
cavity ring-down spektroskopie**

Bakalářská práce

Vedoucí práce:  
Mgr. Andrea Dagmar Pajdarová, Ph.D.

Vypracovala:  
Veronika Němcová

Plzeň, 2021

# ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Veronika NĚMCOVÁ**  
Osobní číslo: **A19B0626P**  
Studijní program: **B3918 Aplikované vědy a informatika**  
Studijní obor: **Aplikovaná a inženýrská fyzika**  
Téma práce: **Diagnostika magnetronového výboje pomocí cavity ring-down spektroskopie**  
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

### Zásady pro vypracování

1. Studium literatury o magnetronovém naprašování, laserech a jejich využití v cavity ring-down spektroskopii.
2. Seznámit se se systémem cavity ring-down spektroskopie a zvládnout jeho obsluhu z uživatelského hlediska.
3. Provést měření hustoty základních stavů vybraných částic systémem cavity ring-down spektroskopie pro režimy magnetronového výboje pro naprašování vrstev.
4. Provést diskusi výsledků získaných z měření systémem cavity ring-down spektroskopie v magnetronovém výboji pro naprašování vrstev.

Rozsah bakalářské práce: **30-50 stran**  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího bakalářské práce.

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

Datum zadání bakalářské práce: **1. října 2020**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2021**



*Radová*

---

**Doc. Dr. Ing. Vlasta Radová**  
děkanka

*Jaroslav Vlček*

---

**Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.**  
vedoucí katedry

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „ Diagnostika magnetronového výboje pomocí cavity ring-down spektroskopie“ vypracovala samostatně pod vedením Mgr. Andrey Dagmar Pajdarové, Ph.D. a s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny na konci této práce.

V Plzni, dne 16. 7. 2021

.....

Veronika Němcová

## **Poděkování**

Chtěla bych poděkovat Mgr. Andree Dagmar Pajdarové, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce, trpělivost, ochotu a cenné rady, které mi v průběhu zpracování věnovala.

## **Abstrakt**

Bakalářská práce se zabývá stanovením koncentrace stavů částic, kterými jsou atomy a ionty titanu a následným určením závislosti vývoje těchto koncentrací na výkonu výboje pomocí aplikace metody cavity ring-down spektroskopie (CRDS). V teoretické části práce je nejprve pojednáno o aktuálním stavu problematiky v oblasti magnetronového naprašování, průmyslových laserů a jejich využití v rámci CRDS. Krátce jsou zmíněny příklady dalších metod pro měření koncentrace stavů atomů a molekul. V rámci praktické části práce bylo provedeno měření hustoty koncentrace stavů titanových atomů a iontů příslušných multipletům obsahujících základní stav systémem CRDS v magnetronovém výboji pro naprašování vrstev. Jako zdroj záření byl v systému použit laditelný barvivový laser. Data získaná z realizovaných měření byla zpracována, vyhodnocena a byl proveden výpočet koncentrace stavů částic s následným grafickým stanovením závislosti této koncentrace na výkonu výboje. Výsledky této práce budou využívány v dalším výzkumu v oblasti magnetronového naprašování.

## **Klíčová slova**

Cavity ring-down spektroskopie, koncentrace, laser, magnetronové naprašování, absorpční spektroskopie

## **Abstract**

The bachelor's thesis deals with the determination of the particle state concentrations of titanium atoms and ions. The development of these concentrations on the power of the discharge is determined using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) method. The theoretical part of the thesis discusses the current state of the art in the field of the magnetron sputtering, industrial lasers and their application in CRDS. Examples of other methods for measuring the atom and molecule concentrations are briefly mentioned. In the practical part of the work, the densities of the titanium atom and ion states, which belongs to the multiples containing the ground state, were measured by a CRDS system in the magnetron discharge for sputtering of thin films. A tunable dye laser was used as a radiation source in the system. The data obtained from the measurements were processed, evaluated and the concentrations of the particle states were calculated. The dependences of these concentration on the discharge power were plotted. The results of this work will be used in further research in the field of the magnetron sputtering.

## **Key words**

Cavity ring-down spectroscopy, concentration, magnetron sputtering, absorption spectroscopy

## Obsah

1. Úvod.....	7
2. Současný stav problematiky a přehled literatury .....	8
2.1 Magnetronové naprašování .....	8
2.1.1 Princip magnetronového naprašování.....	8
2.1.2 Konfigurace magnetického pole magnetronu .....	9
2.1.3 Pulzní magnetronové naprašování .....	10
2.1.4 Magnetrony s proměnným polem .....	11
2.2 Lasery a jejich charakteristiky .....	12
2.2.1 Princip činnosti laseru.....	13
2.2.2 Charakteristiky laseru .....	13
2.2.2.1 Koherence .....	13
2.2.2.2 Vlnová délka laseru.....	14
2.2.2.3 Vlastnosti laserového paprsku.....	14
2.2.2.4 Výkon laseru .....	15
2.2.2.5 Účinnost laseru.....	15
2.2.2.6 Pulzní charakteristika .....	16
2.2.2.7 Polarizace .....	17
2.2.3 Pevnolátkové lasery .....	18
2.2.4 Barvivové lasery .....	19
2.3 Měření koncentrace stavů atomů a molekul.....	19
2.3.1 Optická emisní spektroskopie .....	19
2.3.2 Laserová absorpční spektroskopie .....	20
2.3.3 Laserem indukovaná fluorescence.....	21
2.4 Cavity ring-down spektroskopie .....	21
3. Cíle bakalářské práce .....	23
4. Metody zpracování.....	24
4.1 Depoziční systém a systém cavity ring-down spektroskopie.....	24
4.2 Zpracování dat získaných cavity ring-down spektroskopii.....	25
5. Výsledky a diskuse .....	31
5.1 Výsledky měření .....	31
5.2 Výpočet koncentrace stavů.....	32
5.3 Vývoj koncentrací v závislosti na výkonu výboje.....	34
6. Závěr .....	40
7. Použitá literatura .....	41



# 1. Úvod

Systémy vysoce citlivé analýzy molekul plynné fáze dnes nacházejí široké využití v různých oborech lidské činnosti. Příkladem může být monitorování životního prostředí prostřednictvím detekce molekul, radikálů a aerosolů v atmosféře nebo detekce izotopů různých molekul, které následně pomáhají při tvorbě klimatických modelů. V oblasti medicíny se tyto metody používají například za účelem detekce stopových plynů ve vydechovaném lidském dechu. Jedná se o novou neinvazivní techniku v biomedicínské diagnostice, kdy přítomnost určitých molekul detekovaných ve vydechovaném dechu může indikovat onemocnění nebo změnu v metabolických aktivitách lidského těla. V oblasti průmyslu nalézají systémy vysoce citlivé analýzy molekul plynné fáze uplatnění například v oblasti naprašování tenkých vrstev, které slouží k výraznému zlepšení mechanických vlastností povrchů. Obecně lze říci, že analýza plynné fáze umožnila v rámci studia a realizace chemických reakcí podrobně prozkoumat různé aspekty a mechanismy molekulární chemie.

Jednou z metod, která se během posledních dvou desetiletí osvědčila jako velice robustní a efektivní technika v oblasti vysoce citlivé molekulární detekce, je cavity ring-down spectroscopie (dále jen CRDS). Rozsah aplikací CRDS je široký a lze je použít jak pro analýzu plynu, tak pro analýzu kondenzované fáze. V oblasti aplikací metody CRDS neustále dochází k pokroku s cílem dosáhnout efektivity z hlediska nákladů, a s tím souvisejícího širokého uplatnění v průmyslu. Metoda CRDS se stala velmi užitečnou technikou pro stanovení absolutní koncentrace sloučenin a nabízí možnost přesného měření souboru klíčových sloučenin účastnících se chemických reakcí.

Cílem této práce je seznámit se s aktuálním stavem problematiky v oblasti magnetronového naprašování, s fungováním laserů a jejich rozdělením do skupin podle principu činnosti. Po seznámení se s obsluhou přístrojového vybavení následně realizovat měření koncentrace základních stavů vybraných částic, jimiž jsou atomy a ionty titanu, metodou cavity ring-down spektroskopie v magnetronovém výboji pro naprašování vrstev. Měření bude realizováno pomocí systému sestávajícího mimo jiné z vakuové komory, barvivového a čerpacího laseru jako zdroje záření, fotonásobiče a osciloskopu propojeného s počítačem. Na základě získaných dat bude proveden výpočet koncentrace stavů a následně provedena studie závislosti vývoje koncentrací na výkonu výboje. Závěry experimentu budou shrnuty v diskuzi.

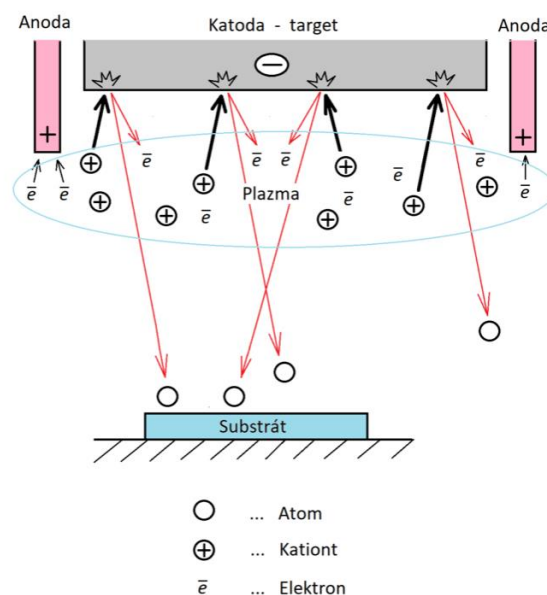
## **2. Současný stav problematiky a přehled literatury**

### **2.1 Magnetronové naprašování**

Technika magnetronového naprašování se během posledního desetiletí rychle rozvíjela až do bodu, kdy se etablovala jako základní technologie pro nanášení širokého spektra průmyslových povlaků. Rostoucí poptávka po vysoce kvalitních funkčních povlacích v mnoha různých průmyslových odvětvích tento vývoj značně urychlila. Magnetronově naprašované povlaky v mnoha případech překonávají povlaky nanášené pomocí jiných fyzikálních procesů, například metodou chemické depozice z plynné fáze, označované jako CVD (z anglického Chemical Vapour Deposition), a nabízejí stejnou funkčnost jako mnohem silnější povlaky vyrobené jinými technikami povrchových úprav. Následkem toho dnes magnetronové naprašování významným způsobem ovlivňuje nejrůznější aplikační oblasti a představuje preferovanou volbu při nanášení širokého spektra průmyslových povlaků. 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. Základní proces naprašování je známý a používán již celou řadu let, avšak vývoj nevyváženého magnetronu a jeho integrace do vícezdrojových systémů „uzavřených polí“ vedl k vzestupu významu této techniky [5]. Technika nevyváženého magnetronového naprašování v uzavřeném poli (CFUBMS, z anglického Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering) tak představuje výjimečně univerzální způsob nanášení vysoce kvalitních a dobře přilnavých povlaků [5].

#### **2.1.1 Princip magnetronového naprašování**

Při základním naprašovacím procesu je terč (nebo katodová deska) bombardován energetickými ionty generovanými výbojovou plazmou, která se nachází před terčem, viz obr. 1. Proces bombardování způsobí uvolnění terčových atomů, které následně kondenzují na povrchu substrátu ve formě tenkého povlaku. V důsledku iontového bombardování jsou z povrchu plochy terče emitovány také sekundární elektrony, které hrají důležitou roli při udržování plazmy. Základní proces naprašování je známý a velké množství materiálů již bylo úspěšně povrchově upraveno touto technikou. Tento proces je však limitován nízkou rychlostí depozice, nízkou ionizační účinností v plazmě a vysokým účinkem ohřevu substrátu. Zmíněná omezení však byla překonána v průběhu dalšího rozvoje této technologie, zejména rozvojem metody nevyváženého magnetronového naprašování [5].



Obr.1: Základní princip naprašování: Argonové ionty bombardují terč a vyrážejí z něho atomy, které pak dopadají na substrát. Převzato z [7].

### 2.1.2 Konfigurace magnetického pole magnetronu

Magnetrony využívají vlastnosti magnetického pole konfigurovaného paralelně s povrchem terče. Takové magnetické pole omezuje 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. Zachycení elektronů tímto způsobem podstatně zvyšuje pravděpodobnost srážky elektronu s atomem vedoucí k tvorbě iontu. Zvýšená ionizační účinnost magnetronu vede ke vzniku hustého plazmatu v oblasti u terče. 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 [5].

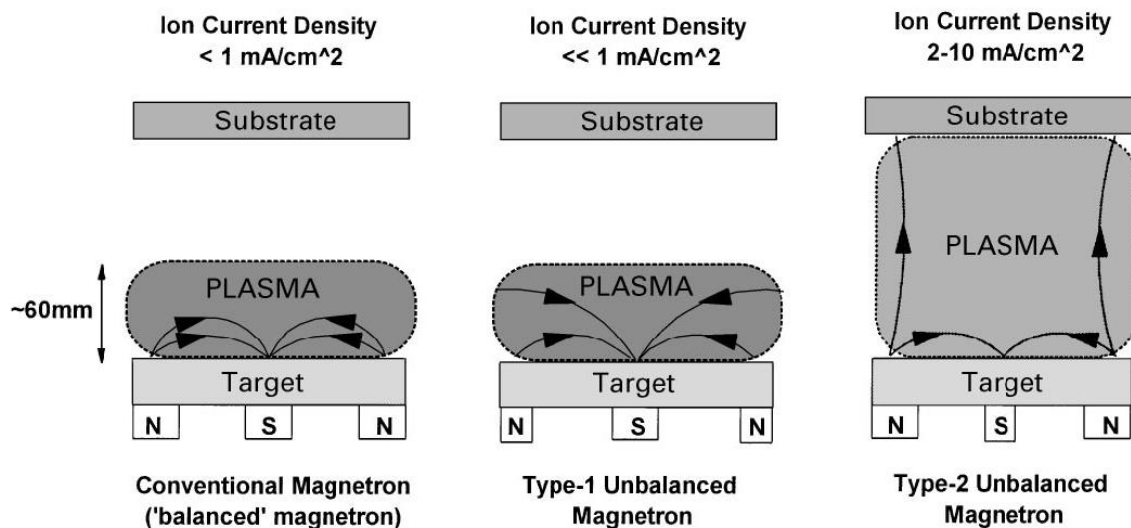
Rozdíly v konstrukci konvenčního magnetronu a nevyváženého magnetronu jsou jen malé. Avšak rozdíl ve výkonu těchto dvou typů magnetronu je velmi významný. V konvenčním magnetronu je plazma silně omezeno na oblast terče. Oblast hustého plazmatu typicky zasahuje do vzdálenosti asi 60 mm od povrchu terče. Povlaky vytvořené na substrátech umístěných v této oblasti budou vystaveny souběžnému iontovému bombardování, které jak již bylo zmíněno dříve, může silně ovlivnit strukturu a vlastnosti narůstajícího povlaku. Substráty umístěné mimo tuto oblast však budou ležet v oblasti s nízkou hustotou plazmatu. V důsledku toho je iontový proud působící na substrát

(obvykle  $1 \text{ mA/cm}^2$ ) obecně nedostatečný k tomu, aby došlo ke změně struktury povlaku. Navýšení energie bombardujících iontů lze docílit zvýšením negativního napětí aplikovaného na substrát. To však může vést ke vzniku defektů uvnitř povlaku nebo ke zvýšenému napětí v povlaku, což by mělo negativní dopad na celkové vlastnosti povlaku. Je tedy obtížné nanášet velmi husté povlaky na velké nebo složité součásti pomocí konvenčních magnetronů [5].

### **2.1.3 Pulzní magnetronové naprašování**

Proces pulzního magnetronového naprašování (PMS, z anglického Pulse Magnetron Sputtering) představuje v oblasti naprašování další velmi důležitý vývojový stupeň, který významným způsobem změnil proces výroby vysoce izolačních filmů, zejména oxidů (např. oxidu hlinitého). Oxidové povlaky lze vyrobit např. reaktivním magnetronovým naprašováním kovového terče v kontrolované kyslíkové atmosféře. Mohou být také vyráběny pomocí přímého RF naprašování oxidového terče (RF znamená rádiová frekvence; obvykle 13,56 MHz). Oba tyto procesy jsou však problematické. Přímé RF naprašování sice může vyprodukovat vysoce kvalitní povlaky, ale rychlosti depozice jsou velmi nízké (obvykle v rozsahu povlak/h). Vysokofrekvenční naprašovací systémy jsou velmi složité, a proto obtížně využitelné pro komerční aplikace [5].

Nedávno vyvinutý proces pulzního magnetronového naprašování překonává mnoho problémů, které se vyskytují při provozu v režimu reaktivního naprašování. Bylo zjištěno, že pulzování výboje magnetronu v rámci frekvenčního rozsahu 10 - 200 kHz může významně snížit tvorbu oblouků a následně snížit počet defektů ve výsledném povlaku. Rychlost depozice během pulzního reaktivního naprašování se navíc blíží rychlostem depozice povlaků z čistého kovu, tj. řádově v desítkách mikrometrů za hodinu. Proces pulzního magnetronového naprašování proto nyní umožňuje vysokorychlostní nanášení keramických povlaků bez defektů. Tento vývoj vzbudil značný komerční zájem a vedl k vývoji nové generace magnetronových napájecích zdrojů a pulzních jednotek. Schématické znázornění procesu zadržování plazmy u konvenčních a nevyvážených magnetronů je uvedeno na obr. 2 níže [5].

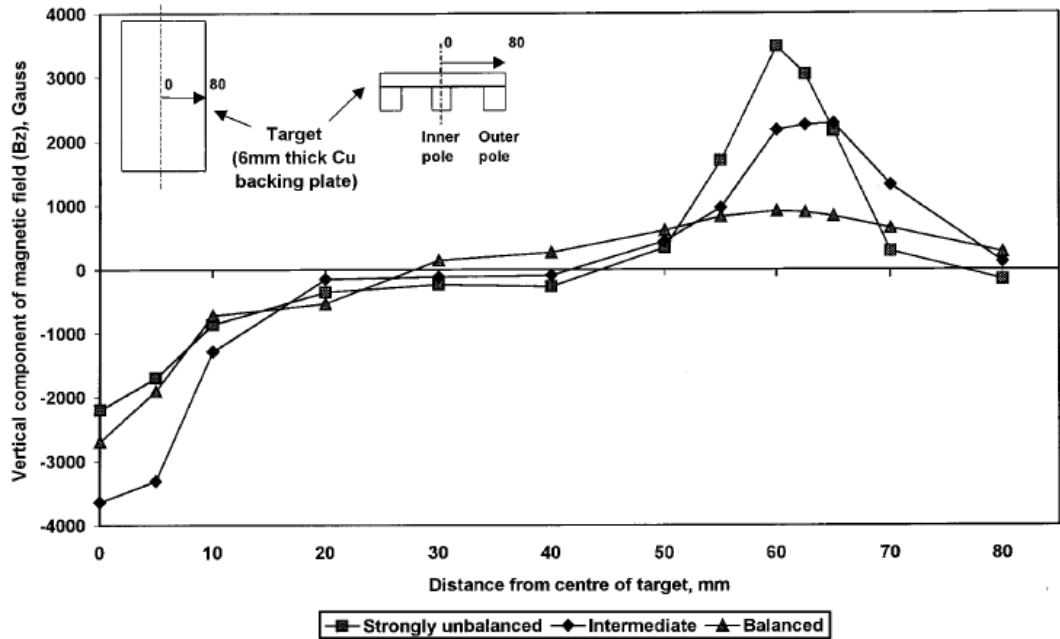


Obr. 2: Schematické znázornění procesu zadržování plazmatu pozorovaného u konvenčních a nevyvážených magnetronů. Převzato z [5].

### 2.1.4 Magnetrony s proměnným polem

Další důležitý vývojový směr představují magnetrony s proměnnou intenzitou pole. Pro jakoukoli sadu parametrů depozice je výkon magnetronu určen tvarem magnetického pole a silou magnetů v tomto poli. Výkonem zde rozumíme proudy iontů a atomů, které mohou být deponovány na substrát. Jedním ze základních parametrů určujících vlastnosti povlaku je poměr iontů k atomům dopadajících na substrát. Iontový proud i rychlost depozice jsou přímo úměrné výslednému proudu. Při použití magnetronu s fixní magnetickou konfigurací lze tedy poměr iontů k atomům měnit pouze ve velmi omezeném rozsahu. Za účelem překonání tohoto omezení byly nové magnetrony navrženy tak, aby stupeň nevyváženosti magnetického pole magnetronu mohl být měněn v závislosti na dané situaci, aniž by bylo nutné použít nákladné a těžkopádné elektromagnety. Toho lze docílit tak, že vnitřní a vnější sady magnetů v magnetronu mohou být nezávisle vůči sobě posouvány. Tento systém umožňuje, aby magnetron pracoval ve všech režimech od relativně vyváženého až po silně nevyvážený. Stupeň nevyváženosti, a tedy poměr iontů k atomům tekoucí na substrát lze měnit v kterékoli fázi depozičního procesu nebo dokonce průběžně během celé doby depozičního procesu [5].

Účinek změny konfigurace magnetů na magnetické pole je znázorněn na obr. 3 níže. Tento graf znázorňuje sílu magnetického pole v oblasti terče pro proměnný magnetron Gencoa VT130450 VTech pracující ve vyvážené, střední (tj. slabě nevyvážené) a silně nevyvážené konfiguraci. Měření byla provedena s použitím 6 mm silné měděné podkladové desky nainstalované na magnetronu jako terč [5].



Obr. 3: Variace síly magnetického pole od centrálního pólu k vnějšímu pólu pro proměnný magnetron pracující ve vyváženém, slabě nevyváženém a silně nevyváženém režimu. Konvence znamének: hodnoty + jsou severní póly a hodnoty – jsou jižní póly. Převzato z [5].

Variabilní magnetrony dodávají procesu naprašování další rozměr. Umožňují obsluhu ladit toky atomů a iontů dopadajících na substrát během depozičního procesu. Vysoká úroveň iontového bombardování během počátečních stádií depozice může podporovat přilnavost povlaku, avšak nadměrné bombardování může být škodlivé, protože může vést ke vzniku vysokého vnitřního pnutí a vad povlaku [5].

## 2.2 Lasery a jejich charakteristiky

Technologie laseru vznikla v roce 1960, dlouho předtím, než se začalo používat slovo „fotonika“. Lasery dnes mají široké využití v různých oborech lidské činnosti, a to především díky neustálému technologickému pokroku. Lasery se mohou velmi lišit. Některé představují neuvěřitelně sofistikované a úžasně přesné vědecké přístroje v hodnotách desítek nebo stovek tisíc dolarů. Jiné lze nalézt v podobě drobných polovodičových čipů ukrytých v přehrávačích optických disků nebo v laserových ukazovátkách. Drobné lasery uvnitř CD nebo DVD přehrávačů mají velikost zrněk písku a lze je pořídit za minimální částky. Proto se laserová ukazovátka často rozdávají jako reklamní předměty [4].

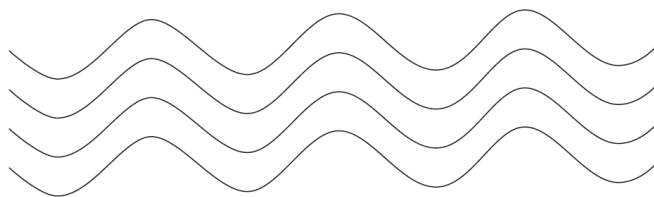
## 2.2.1 Princip činnosti laseru

Princip činnosti laseru spočívá v zesílení světla stimulovanou emisí záření. Zářením se zde rozumí elektromagnetické vlnění, které se šíří rychlostí světla. Záření může mít různou formu např. viditelné světlo, infračervené záření, ultrafialové záření, rádiové vlny, mikrovlny nebo rentgenové paprsky. Světlo a jiné formy elektromagnetického vlnění se chovají jako vlny i částice. Částice světla se nazývají fotony. Lasery produkují světlo zvláštním způsobem. Slunce, plameny a žárovky emitují světlo spontánně samy, aby uvolnily nadbytečnou vnitřní energii. Oproti tomu lasery obsahují atomy nebo molekuly, které uvolňují jejich nadbytečnou energii, když jsou stimulovány jiným světlem. Zesílení znamená zvýšení množství světla. Ve stimulované emisi stimuluje vstupní světelná vlna atom nebo molekulu, aby uvolnila svou energii jako druhou vlnu, která dokonale odpovídá vstupní vlně. Stimulovaná vlna může dále stimulovat další atomy nebo molekuly k vysílání duplicitních vln, což vede k většímu zesílení světelného signálu. Stimulovanou emisí si lze představit jako jeden světelný foton, který stimuluje atom nebo molekulu, která následně uvolní foton s identickými vlastnostmi, který dále stimuluje emisi jiného fotonu se stejnými vlastnostmi a vytváří tak kaskádu fotonů zesilující světlo. Výsledkem produkovaného elektromagnetického záření je světlo. V praxi to znamená nejen světlo viditelné lidským okem, ale také přílehlé části elektromagnetického spektra. Tyto části spektra naše oči nevidí, protože mají buď delší (infračervené záření) nebo kratší (ultrafialové záření) vlnovou délku. Jako první navrhl možnost stimulované emise Albert Einstein v článku publikovaném v roce 1917 [4].

## 2.2.2 Charakteristiky laseru

### 2.2.2.1 Koherence

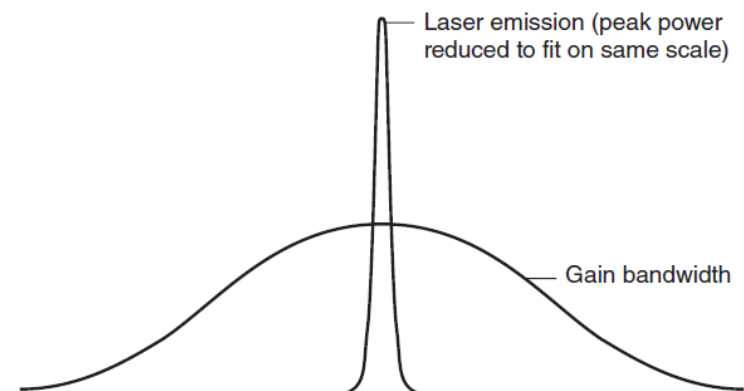
Koherence je možná nejznámější vlastností laserového světla. Světelné vlny jsou koherentní, pokud jsou ve fázi spolu navzájem. To znamená, že horní a spodní vrcholy jejich vln jsou vyrovnané tak, jak je znázorněno na obr. 4 níže. Laserové světlo má koherentní počátek, protože stimulovaná emise má stejnou fázi, vlnovou délku i směr jako světlo, které ho stimuluje. Stimulovaný foton může následně stimulovat emisi dalších fotonů, které jsou koherentní jak s ním, tak i s původní vlnou. Aby byla koherence zachována, musí vlny, které začínají ve fázi, zůstat ve stejném stavu, i když se pohybují. To vyžaduje, aby všechny vlny měly stejnou vlnovou délku [4].



Obr. 4: Koherentní světelné vlny. Převzato z [4].

### 2.2.2.2 Vlnová délka laseru

Laserové světlo je monochromatické, to znamená jednobarevné, ale stimulovaná emise generuje řadu vlnových délek, která závisí jak na povaze přechodu, tak na optice laserové dutiny. Šířku pásma laserového přechodu lze měřit dvěma různými způsoby. Jeden způsob představuje měření změn výkonu laseru v závislosti na vlnové délce. Druhý způsob představuje měření rozsahu vlnových délek v laserovém paprsku. Rozdíl se může zdát malý, ale ve skutečnosti tomu tak není. Široká, nízká křivka na obr. 5 zobrazuje šířku pásma zisku, rozsah vlnových délek, nad nimiž produkuje stimulovaná emise výkon v laserovém médiu. Křivka ukazuje pravděpodobnost stimulované emise při konkrétní vlnové délce, která je nejvyšší ve středu pásma zesílení a nižší na okrajích. Hovoříme zde o výkonu malého signálu [4].

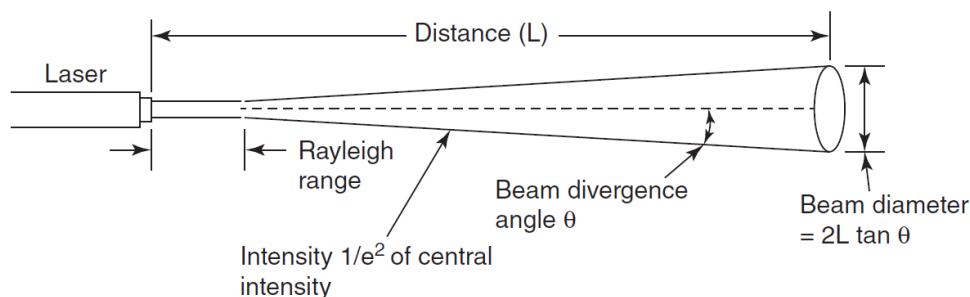


Obr. 5: Výkon šířky pásma a laserové emise na laserovém přechodu, zobrazené tak, aby se vešly do stejného měřítka. Vrchol laserové křivky je ve skutečnosti mnohem vyšší. Převzato z [4].

### 2.2.2.3 Vlastnosti laserového paprsku

Máme za to, že laserové paprsky jsou pevně zaostřené a rovné, ale jejich chování je složitější. Paprsky se obecně rozcházejí nebo se rozprostírají se zvyšující se vzdáleností, ale jejich přesné chování závisí na vzdálenosti od laseru a na velikosti výstupního portu. Toto chování laserových paprsků je zobrazeno na obr. 6 níže [4].

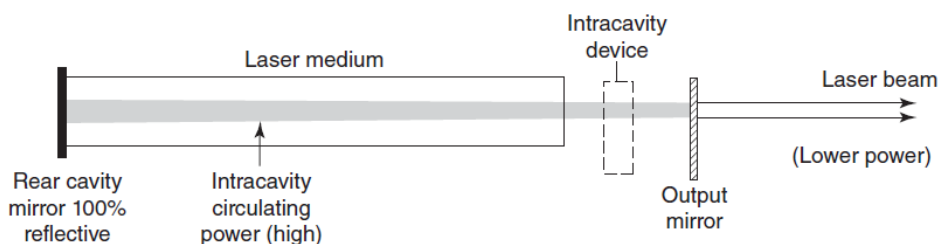




Obr. 6: Rozbíhavost laserového paprsku, zvětšená tak, aby byla viditelná. S rostoucí vzdáleností intenzita paprsku po stranách klesá. Okraj paprsku se tedy obvykle definuje tak, že intenzita klesá na  $1/e^2$  maximální hodnoty. Převzato z [4].

#### 2.2.2.4 Výkon laseru

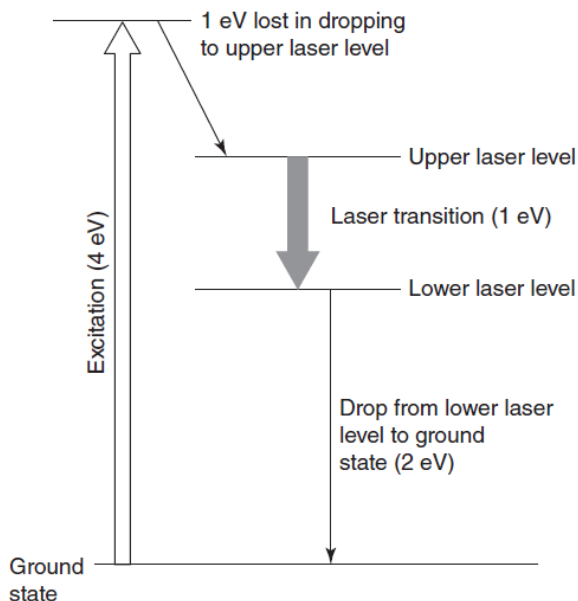
Výkon představuje důležitou charakteristiku laseru, ale její kvantifikace může být složitá, protože ji lze měřit různými způsoby. Na výkon laseru lze nahlížet různými způsoby. Obvykle je výkon laseru závislý na výstupním výkonu v laserovém paprsku, avšak vnitřní cirkulační výkon dutiny může být také důležitý. Uspořádání laserového systému s vloženým prvkem pro redukci výkonu je znázorněno na obr. 7 níže [4].



Obr. 7: Cirkulační výkon uvnitř laserové dutiny je vyšší než výkon paprsku, takže mezi zrcadla a laserové médium mohou být umístěna zařízení, která vyžadují vysoký výkon. Převzato z [4].

#### 2.2.2.5 Účinnost laseru

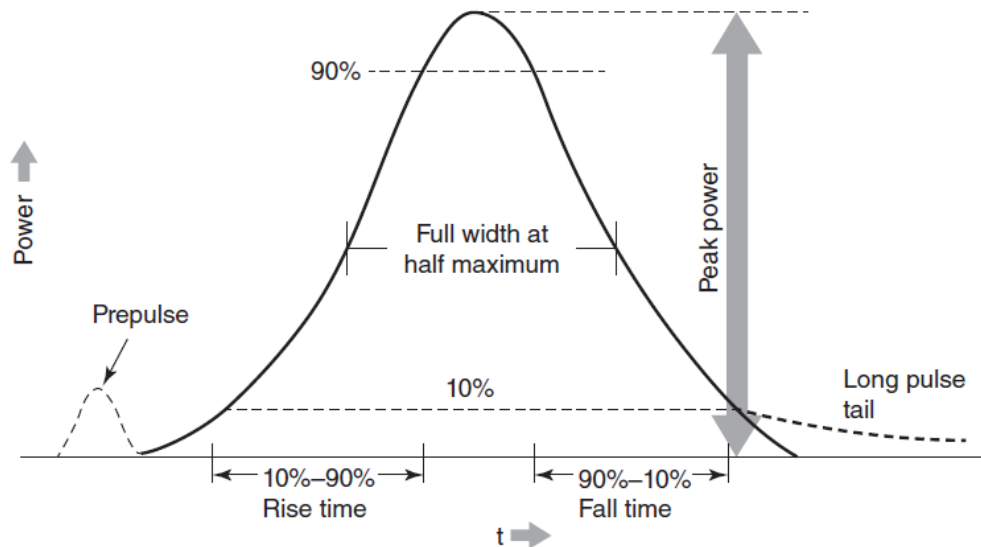
Lasery žádnou energii neprodukují, pouze převádějí jiné formy energie, včetně světla, na laserový paprsek. Účinnost přeměny energie ovlivňuje množství odpadního tepla, které musí být z laseru odvedeno, a nízká účinnost chlazení tak může omezit maximální výstupní výkon laseru. Účinnost laseru lze měřit několika způsoby. Obecně nejpoužívanějším způsobem měření je celková účinnost nebo „účinnost zásuvky“. Jedná se o poměr výkonu laserového svazku vůči příkonu dodávaného do laseru z elektrické zásuvky. Celková účinnost pak závisí na řadě dalších podmínek. Schéma uvedené na obr. 8 níže znázorňuje část energie, která se po excitaci následně dostane do laserového paprsku [4].



Obr. 8: Do laserového paprsku se dostane pouze část energie, která excituje čtyřúrovňový laser. V tomto příkladu excitace 4 eV vyprodukuje pouze 1 eV laserové energie. Převzato z [4].

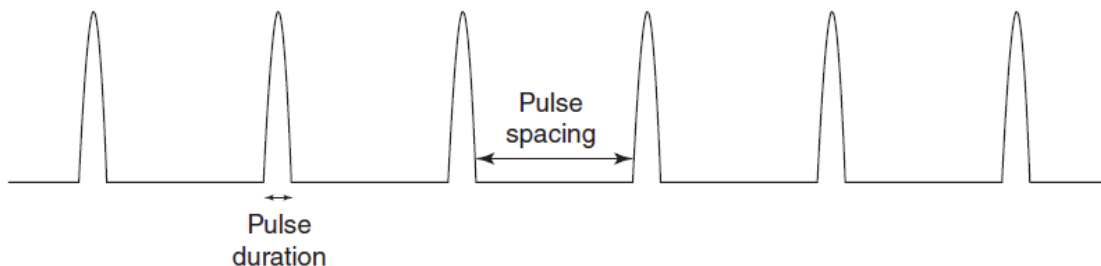
### 2.2.2.6 Pulzní charakteristika

Stejně jako vlnová délka a úroveň výkonu je pro laserové aplikace rozhodující doba trvání laserové emise. Podle typu vlny lze lasery rozdělit do dvou kategorií: s pulzní nebo kontinuální vlnou. Trvání pulzů se pohybuje v rozsahu od milisekund do femtosekund ( $10^{-15}$  sekund) a pulzy lze pravidelně opakovat nebo vysílat jednou za čas. Fungování konkrétního laseru závisí na jeho povaze, konstrukci, řídicích a napájecích systémech a na příslušenství použitém společně s laserem. Některé typy laserů jsou ze své podstaty omezeny výhradně na pulzní provoz, protože jejich vnitřní fyzika nedokáže udržet stabilní populační inverzi. V případě tříúrovňového rubínového laseru představuje dolní úroveň laseru základní stav, který se rychle naplňuje, jakmile stimulovaná emise začne uvádět atomy do základního stavu. Některé čtyřúrovňové lasery nemohou populační inverzi udržet kvůli pomalé deexcitaci atomů z dolní úrovně laseru, což způsobuje zaplnění tohoto stavu a zastavení provozu laseru. Oba typy však lze pulzovat opakovaně. Lasery mohou být omezeny na pulzní provoz také tím, že pro dosažení prahové hodnoty potřebují silné elektrické výboje, nebo možnostmi jejich optiky či média potřebného pro chlazení mezi jednotlivými pulzy. Ve většině případů je pulzování řízeno modulátorem nebo elektronickým vstupním signálem, optickými součástmi uvnitř laseru nebo napájecím systémem. Obr. 9 níže zobrazuje průběh změny výkonu v závislosti na čase [4].



Obr. 9: Změna výkonu jako funkce času (přerušované čáry znázorňují předpuls a dlouhý pokles po pulzu). Převzato z [4].

Obr. 10 znázorňuje velikost intervalů mezi opakovanými pulzy ve srovnání s délkou trvání samotných pulzů. Ze znázornění je zřejmé že intervaly mezi jednotlivými pulzy jsou výrazně delší než doba trvání jednotlivých pulzů. Mezi jednotlivými pulzy měříme na výstupu nulu [4].



Obr. 10: Interval mezi opakovanými laserovými pulzy. Převzato z [4].

### 2.2.2.7 Polarizace

Polarizace je důležitou vlastností elektromagnetických vln, které se skládají z oscilujících navzájem kolmých elektrických a magnetických polí. Světlo je polarizované tehdy, pokud všechny vlny mají svá elektrická a magnetická pole vzájemně uspořádaná. Nejjednodušším typem je lineární polarizace. Směr polarizace je obvykle definován elektrickým polem, takže lineárně polarizované vlny mají svá elektrická pole uspořádaná v jedné rovině. Většina laserů vyzařuje nepolarizované světlo, jako slunce nebo žárovky. Laser však může generovat i lineárně polarizované světlo, přidáme-li optický prvek oddělující dvě kolmé polarizace. Za tímto účelem se často používá tzv. Brewsterovo okno, což je plocha, jejíž povrch je vyroben pod kritickým

úhlem  $\theta_B$ , definovaným v prostředí vzduchu jako arkustangens indexu lomu  $n$  materiálu okna [4].

$$\theta_B = \arctan n. \quad (2.1)$$

Lasery lze vyrábět z mnoha různých materiálů. Potřebujeme k tomu laserovou dutinu a populační inverzi. V roce 1970 se budoucím nositelům Nobelovy ceny Arthurovi Schawlowi a Theodorovi Hanschovi podařilo vyrobit tzv. „Jell-O“ laser tak, že do želatiny přidali fluorescenční barvivo a směs následně nasvítili. Vlastnosti laserových materiálů se velmi liší. Mezi klíčové faktory patří skutečnost, jak dobře použitý materiál absorbuje energii, jak dlouho trvá populační inverze, jaká je vlnová délka generovaného světla a jak dobře může z materiálu unikat odpadní teplo. Pouze malá část laserů původně prezentovaných v laboratoři se nakonec stala komerčně životaschopným produktem. Nejúspěšnější byly ty, které byly zaměřené na zcela konkrétní potřeby, jako je například řezání kovů nebo generování červeného nebo zeleného světla. Celá řada laserových aplikací je též často používána v oblasti výzkumu, v průmyslu nebo medicíně [4].

### 2.2.3 Pevnolátkové lasery

V elektronice termín pevná látka často znamená, že je vyrobena z polovodičů. V laserovém světě pevnolátkový laser obvykle znamená laser polovodičový. Jedná se o změnu terminologie, která existuje z velmi dobrého důvodu. Polovodičové lasery generují světlo způsobem zásadně odlišným od ostatních pevnolátkových laserů. Termín pevnolátkový laser zahrnuje lasery vyrobené ze skla, krystalů, keramiky nebo jiných pevných látek. Tyto pevné látky jsou nevodivé, takže je nelze elektricky napájet. Přenášejí však světlo, takže v látkách obsažené atomy emitující světlo, mohou být excitovány světlem o vlnové délce, kterou je materiál schopen absorbovat. Naproti tomu polovodiče vedou elektrický proud, i když ne tak dobře jako vodiče (např. měď). To umožňuje elektronům protékajícím polovodičem dodávat energii atomům emitujícím světlo v polovodiči, takže většina laserů vyrobených z polovodičů je napájena elektricky. Takové polovodičové lasery jsou v podstatě dvou-terminálová elektrická zařízení nazývaná *diodové lasery* nebo *laserové diody*. Některé polovodičové lasery jsou však čerpány světlem, což má v určitých případech výhody. V takovém případě se jedná o opticky čerpané polovodičové lasery (OPSL, z anglického Optically Pumped Semiconductor Lasers) [4].

## 2.2.4 Barvivové lasery

Laser může působit v kapalinách, plynech i v pevných látkách. V laboratorních podmínkách byla prezentována celá řada kapalných laserů, ale pouze jeden typ našel významné praktické použití, a to laditelný barvivový laser. Stejně jako pevnolátkový laser se i barvivový laser skládá z částic emitujících světlo rozpuštěných v hostitelském materiálu. V tomto případě je světelným emitorem organické barvivo a hostitelem je obvykle kapalné rozpouštědlo, ve kterém je barvivo rozpuštěno. Jako hostitelé barviva mohou být použity i pevné plasty, ale nejedná se o standardní produkty. Barviva jsou fluorescenční materiály, které absorbují světlo a rychle naakumulují energii. Poté klesají na nižší energetickou hladinu a emitují světlo o delší vlnové délce. Barviva jsou složité molekuly, které vibrují a procházejí elektronickými přechody, takže jejich světlo vyzařující přechody se šíří přes celou řadu vlnových délek. To umožňuje vyladit jejich vlnovou délku úpravou laserové dutiny tak, aby rezonovala při různých vlnových délkách. Barvivové lasery jsou hodnotné zejména pro aplikace, které vyžadují specifické vlnové délky, které nejsou k dispozici u jiných laserů, nebo které vyžadují ladění napříč různými vlnovými délkami [4].

## 2.3 Měření koncentrace stavů atomů a molekul

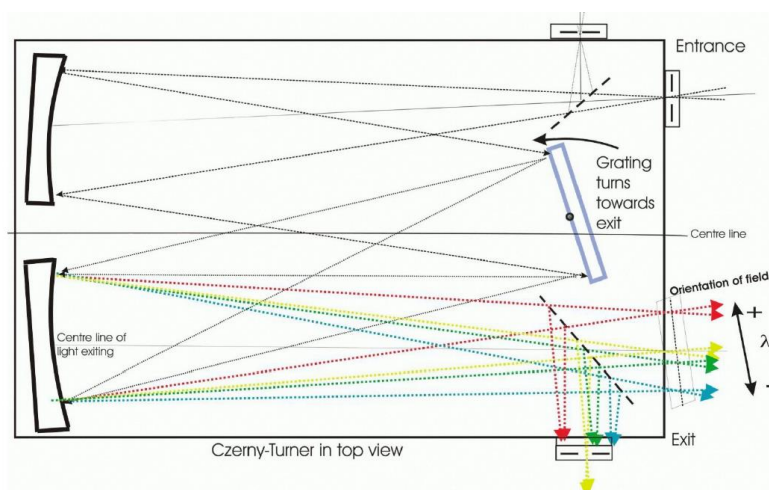
### 2.3.1 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie (OES z anglického Optical Emission Spectroscopy) se mezi diagnostickými metodami plazmatu 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) [9].

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 [9], např. neanalyzovat rezonanční přechody (dolní stav není základní), přechody překrývající se s jinou emisní čarou atd.

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 [9].

V rámci optické emisní spektroskopie se zkoumá kvantitativní složení optického spektra, tj. závislost intenzity světla na vlnové délce. Přístroj, který se v rámci optické emisní spektroskopie používá, se nazývá optický spektrometr. Ten sestává z monochromátoru a detektoru intenzity záření. Pokud je v ohniskové výstupní rovině místo štěrbiny s detektorem umístěn multikanálový detektor, hovoří se o spektrografu. Většinu moderních přístrojů lze díky univerzálnímu výstupu používat jako monochromátor i spektrograf [9].



Obr.11: Příklad typického uspořádání velkého spektrografu. Jedná se o tzv. uspořádání Czerny-Turner. Převzato z [9].

### 2.3.2 Laserová absorpční spektroskopie

Laserová absorpční spektroskopie se velmi často používá k detekci určitého druhu molekul v plynech. Vysokou intenzitu záření s úzkou spektrální šířkou poskytuje laser, což následně umožňuje přesněji měřit absorpční spektra slabě absorbujících látek nebo látek v malých koncentracích. Kombinací laseru s kvalitním rezonátorem se dosáhne zvýraznění absorpčního spektra, což následně umožní detekci velmi nízkých koncentrací těžkých iontů v chladném plazmatu. Tato metoda využívá princip Lambert-Beerova zákona, tj. že intenzita světla ubývá exponenciálně se vzdáleností, kterou světlo v absorbujícím prostředí urazí [11]. Tento zákon je dán vztahem

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (2.2)$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího světla,  $\alpha$  je absorpční koeficient vzorku a  $d$  je délka vzorku [2].

Při průchodu záření zkoumaným prostředím dochází k jeho útlumu, což je způsobeno absorpcí fotonů na atomech a molekulách. Frekvencím, na kterých k útlumu dochází, odpovídají příslušné absorpční čáry v rámci spektra. Jejich energie odpovídá rozdílu dvou diskrétních energetických kvantových stavů, ve kterých se molekula nebo atom mohou

nacházet. Tyto absorpční čáry se mohou nacházet i v oblasti mikrovlnného záření nebo v oblasti infračervené. Z těchto čar lze následně určit koncentrace částic v příslušných energetických stavech a kinetickou teplotu částic [11].

### 2.3.3 Laserem indukovaná fluorescence

Dalším příkladem diagnostické metody využívající laser je laserem indukovaná fluorescence (LIF, z anglického Laser Induced Fluorescence). Jedná se o proces založený na rezonanční absorpci záření atomy nebo molekulami (v případě atomů je tato metoda známá též jako atomová fluorescenční spektroskopie – AFS, z anglického Atomic Fluorescence Spectrometry), po které dochází ke vzniku fluorescenčního světla, které je detekováno. Intenzita i vlnová délka indukované fluorescence závisí na mnoha faktorech, jako je např. zhasínání a opětovná absorpce fluorescenčního světla a intenzita dopadajícího záření. Tradičně se v rámci typického nastavení systému laserem indukované fluorescence používá jako zdroj světla laditelný barvivový laser. Laserové polovodičové diody se však během posledních desetiletí neustále zlepšovaly z hlediska spolehlivosti, pokrytí a stability vlnových délek, přičemž v posledních desetiletích současně docházelo k neustálému snižování souvisejících nákladů. V dnešní době se diodové lasery vyznačují úzkou šířkou čáry (např. ve srovnání s barvivovými lasery), laditelností a spektrální čistotou, a to vše v kombinaci s několika desítkami wattů emisního výkonu. Tyto a další vlastnosti z nich činí zajímavé kandidáty na využití v rámci spektroskopického výzkumu [3].

### 2.4 Cavity ring-down spektroskopie

Velkou výhodou cavity ring-down spektroskopie (CRDS) oproti klasické absorpční spektroskopii je skutečnost, že poskytuje absolutní výsledky a není tedy potřeba provádět žádná referenční měření [2]. Tak jako většina nových metod v oblasti vědy, i metoda CRDS vznikla z technologického pokroku. V tomto případě díky dramatickému zlepšení odrazivosti nejlepších dielektrických zrcadel, které bylo umožněno vývojem metody naprašování za účelem vytváření tenkých vrstev. Vzhledem k tomu, že odrazivost zrcadel,  $R$ , se stále více zlepšovala (tj. odráží téměř veškeré světlo), stalo se výzvou tuto odrazivost změřit. V praxi však nelze jednoduše změřit velmi malý rozdíl intenzity světla před a po odrazu od zrcadla. Bylo by možné snadno změřit propustnost zrcadla,  $T$ , avšak trochu světla se ztratí v rámci absorpce a rozptylu dielektrických zrcadel, která jsou vyrobena z velkého počtu tenkých vrstev materiálu s rozdílným indexem lomu. Bylo zjištěno, že z dvojice takových zrcadel lze vytvořit stabilní optický rezonátor

a že čas uchování světla nasměrovaného do takové dutiny je nepřímo úměrný celkové ztrátě jednoho odrazu, tj.  $1 - R$ . Pro vývoj metody CRDS byla obzvláště důležitá zejména práce Anderson, Frischa a Massera [1]. Nejprve ozařovali optickou dutinu laserem a poté laser rychle vypnuli a pozorovali zpoždění intenzity světla v dutině způsobené průchodem světla jedním ze zrcadel. Tato intenzita se časem exponenciálně snižovala s rychlostí [2]:

$$k = (1 - R)c/L, \quad (2.3)$$

kde  $c$  je rychlost světla a  $L$  udává vzdálenost mezi zrcadly. Inverzní hodnota  $k$  se rovná času doznívání  $\tau$  (tzv. ring-down time), který udává střední čas, po který jakýkoli foton existuje uvnitř dutiny. Vztah

$$L_{eff} = \tau c = L/(1 - R) \quad (2.4)$$

pak udává střední vzdálenost, kterou světlo urazí v dutině [2].

Čas doznívání začal být používán jako spektroskopický nástroj poté, co O'Keefe a Deacon v roce 1988 publikovali článek, ve kterém dokázali, že nástroj, který byl sestaven k měření zrcadlové odrazivosti lze použít k měření slabě viditelné absorpce vzduchu. O dva roky později O'Keefe a skupina Richarda Saykallyho začala vydávat sérii prací, ve kterých popisovali použití CRDS k detekci elektronických přechodů v malých kovových klastrech a CRDS začala být obecně přijímána jako spektroskopická měřicí metoda [2].



### **3. Cíle bakalářské práce**

1. Studium literatury o magnetronovém naprašování, laserech a jejich využití v cavity ring-down spektroskopii.
2. Seznámit se se systémem cavity ring-down spektroskopie a zvládnout jeho obsluhu z uživatelského hlediska.
3. Provést měření hustoty základních stavů vybraných částic systémem cavity ring-down spektroskopie pro různé režimy magnetronového výboje pro naprašování vrstev.
4. Provést diskusi výsledků získaných z měření systémem cavity ring-down spektroskopie v magnetronovém výboji pro naprašování vrstev.

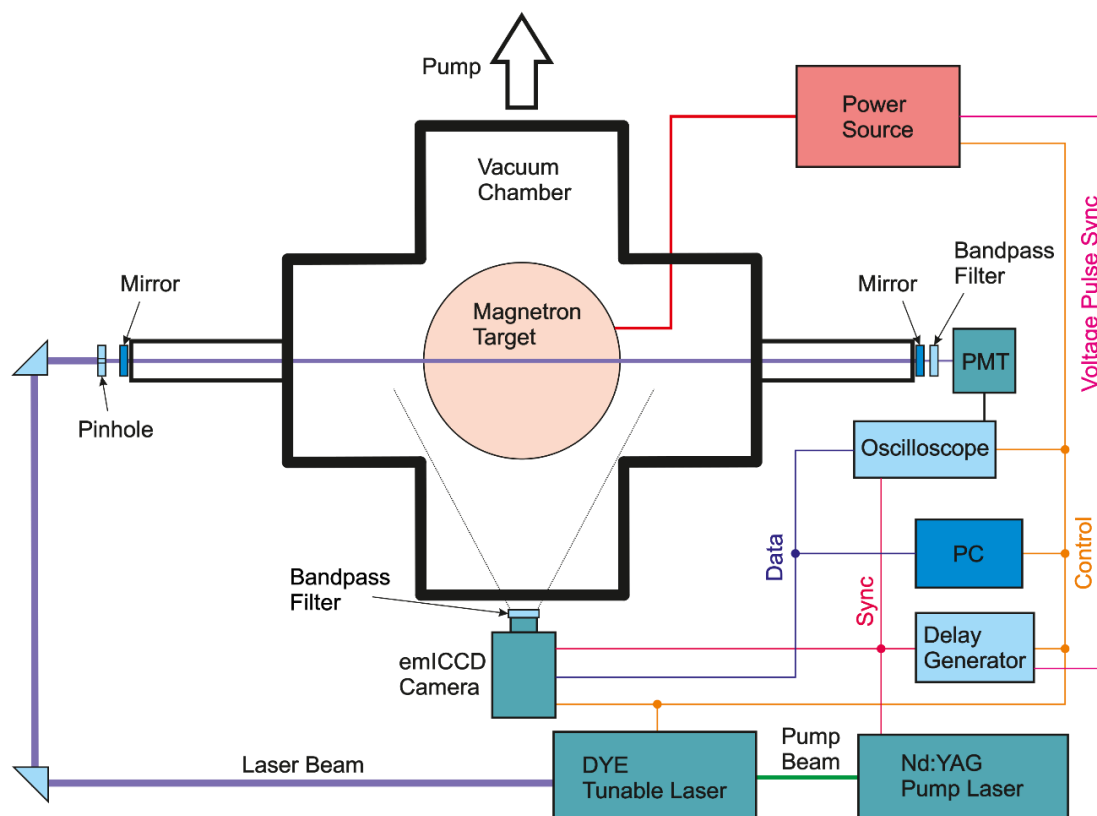
## 4. Metody zpracování

### 4.1 Depoziční systém a systém cavity ring-down spektroskopie

Při experimentálním měření byl použit depoziční systém, který je schématicky zobrazen na obr. 11. Všechna měření byla prováděna ve vakuové komoře vyrobené z šesticestného vakuového kříže (Pfeiffer Vacuum, DN 200 ISO K), kde bylo pomocí vakuových pump (HiPace 700, Pfeiffer Vacuum, ACP 40, Pfeiffer Vacuum) dosaženo mezního tlaku  $5 \times 10^{-5}$  Pa. Rovinný kruhový magnetron (VT100, Genco) s proměnným magnetickým polem byl opatřen titanovým terčem o tloušťce 6 mm a průměru 100 mm. Terč byl napájen DC zdrojem (TRUMPH Hütinger, TruPlasma Bipolar 4010). Pracovním plynem byl argon (Ar), jehož tlak byl regulován škrtkou před turbomolekulární pumpou.

Dále byly použity dva typy laserů, čerpací a laditelný. První z nich, Nd: YAG čerpací laser (InnoLas SpitLight 400), který vytváří čerpací paprsek, má pro frekvenci pulsů 10 Hz na vlnové délce 532 nm energii v pulsech větší než 240 mJ. Laserový paprsek má šířku pulsu 6 – 8 nm a jeho průměr je 6 mm. Divergence paprsku je menší než 0,5 mrad. Následně laditelný barvivový laser (RadiantDyes Narrow Scan) s jednoduchou mřížkou vytváří paprsek určité vlnové délky. Rytá mřížka má 2400 vrypů na mm, ladícím prvkem je zrcadlo a ladící rozsah tohoto laseru je 370 – 740 nm. Šířka pásma na vlnové délce 580 nm je menší než  $0,06 \text{ cm}^{-1}$ . Opakovatelnost naladění vlnové délky 580 nm je menší než 0,0025 nm, ale obvykle bývá menší než 0,0009 nm. Na této vlnové délce je absolutní přesnost vlnové délky menší 0,02 nm, obvykle ale bývá menší než 0,01 nm. Divergence paprsku je stejně jako u čerpacího laseru 0,5 mrad.

Tento paprsek dále procházel do vakuové depoziční komory a byl veden souběžně s povrchem terče podél jeho poloměru ve výšce 10 mm nad tímto terčem. Osciloskop (PicoScope 5444D), ke kterému byl připojen fotonásobič (Hamamatsu R3896) snímající laserové záření prošlé optickou rezonanční dutinou, zaznamenával průběh poklesu intenzity tohoto záření v čase. Tyto průběhy byly následně zpracovány pomocí počítače. Dále zde byly použity dva generátory, generátor zpoždění (Stanford Research Systems DG535) sloužící k tvorbě zpožděných signálů nutných pro správnou činnost čerpacího laseru a funkční generátor (Rigol DG4102), který vytvářel obdélníkové napětí s periodickým průběhem o frekvenci 10 Hz. Kamera zobrazená na obrázku v experimentu použita nebyla.



Obr. 11: Schématický diagram depozičního systému. Je zde znázorněno vedení laserových paprsků, umístění optické rezonanční dutiny tvořené dvěma sférickými zrcadly a vedení datových, řídicích a synchronizačních signálů.

## 4.2 Zpracování dat získaných cavity ring-down spektroskopií

Pro ukázkou zpracování signálů získaných pomocí metody CRDS byla vybrána data pro prázdnou kavitu i při maximální absorpci. Jednalo se o čáru Ti iontu v základním stavu s vlnovou délkou 338,38 nm.

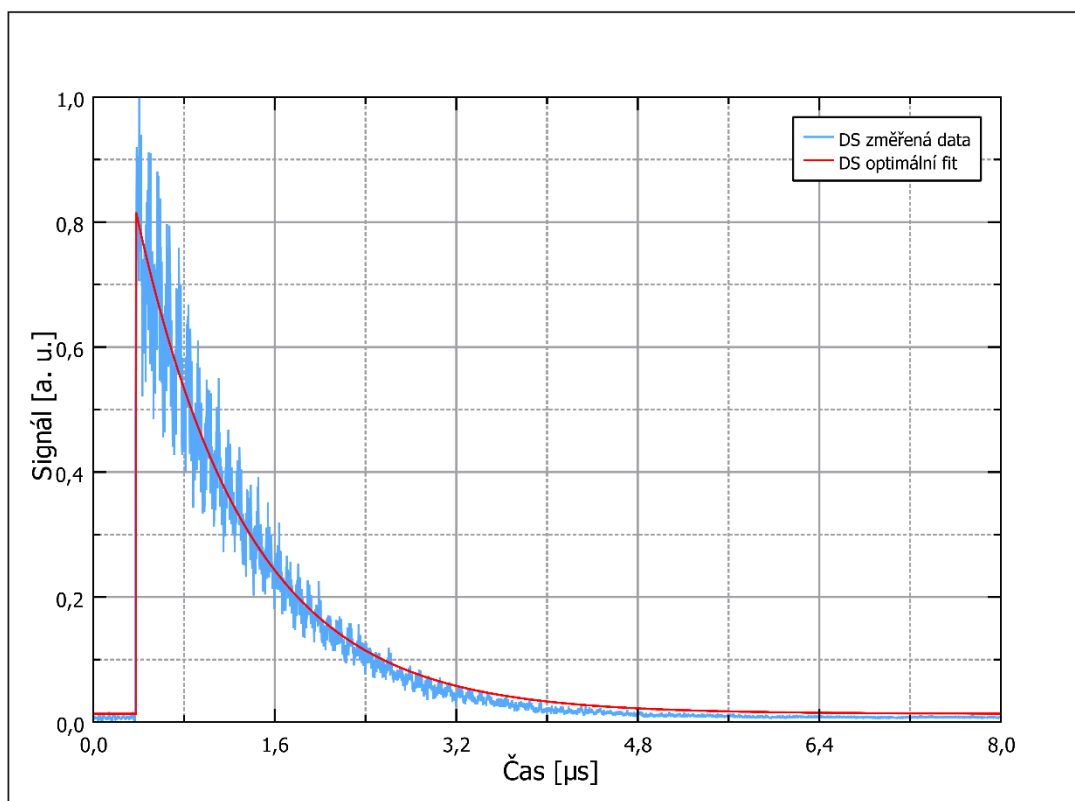
Při výpočtu času doznívání bylo potřeba vzít v úvahu všechno světlo rozptylující a světlo pohlcující prvky, které tvoří absorpční koeficient  $\alpha$ . Odrazivost zrcadel však závisí také na frekvenci, a proto vztah (převzat z [2]) pro čas doznívání lze v obecnější formě zapsat takto:

$$\tau(\nu) = \frac{L}{c[1-R(\nu) + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^d N_i(x) dx]}, \quad (4.1)$$

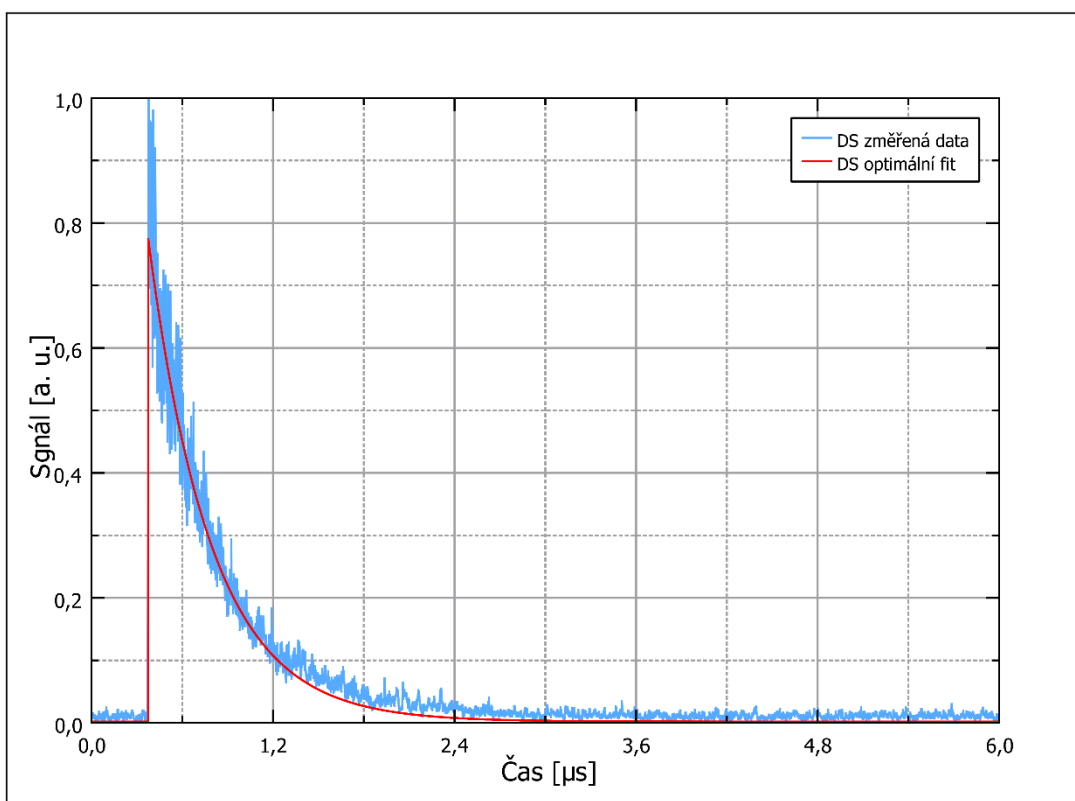
kde  $\tau$  je čas doznívání,  $\nu$  je frekvence laseru,  $c$  je rychlost světla,  $L$  je délka optické rezonanční dutiny,  $R$  je odrazivost zrcadel,  $\sigma_i$  je rozptylový účinný průřez,  $N_i$  je molekulární hustota vzorku a  $d$  je délka vzorku. Index  $i$  probíhá přes všechny možné absorpční procesy.

Na obr. 12 – 13 níže jsou zobrazeny grafy doznívajícího signálu (DS) pro prázdnou kavitu a při maximální absorpci. Z grafů je zřejmé, že s časem signál exponenciálně klesá.

Při fitování DS byl kladen důraz na střední část, kde by mělo být zkreslení saturací fotonásobiče a samotného šumu v signálu minimální. Čas DS pro prázdnou kavitu byl  $\tau_0 = 9.76347336 \times 10^{-7}$  s a při maximální absorpci byl  $\tau = 4.14258594 \times 10^{-7}$  s.

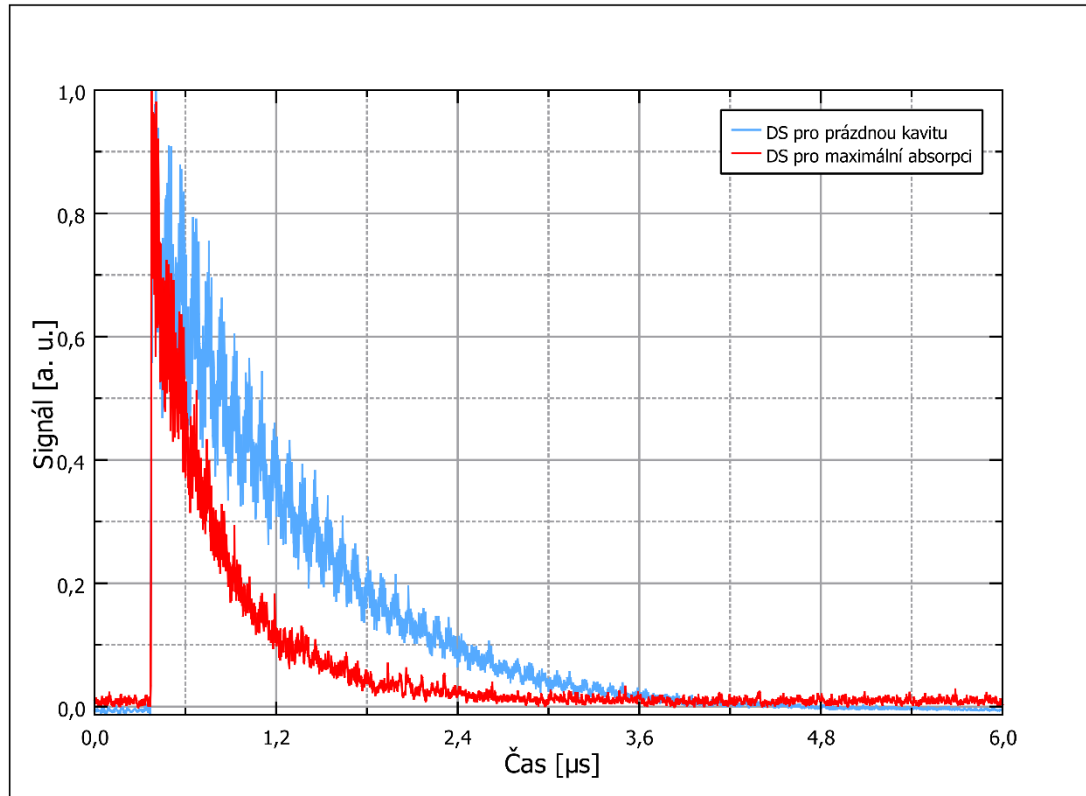


Obr. 12: Graf doznívajícího signálu a jeho proložení teoretickou funkcí pro prázdnou kavitu.



Obr. 13: Graf doznívajícího signálu a jeho proložení teoretickou funkcí pro maximální absorpci.

Porovnáním obou časů DS lze zjistit, že při maximální absorpci signál doznívá rychleji než u prázdné kavity, jak je zobrazeno na obr. 14 níže.

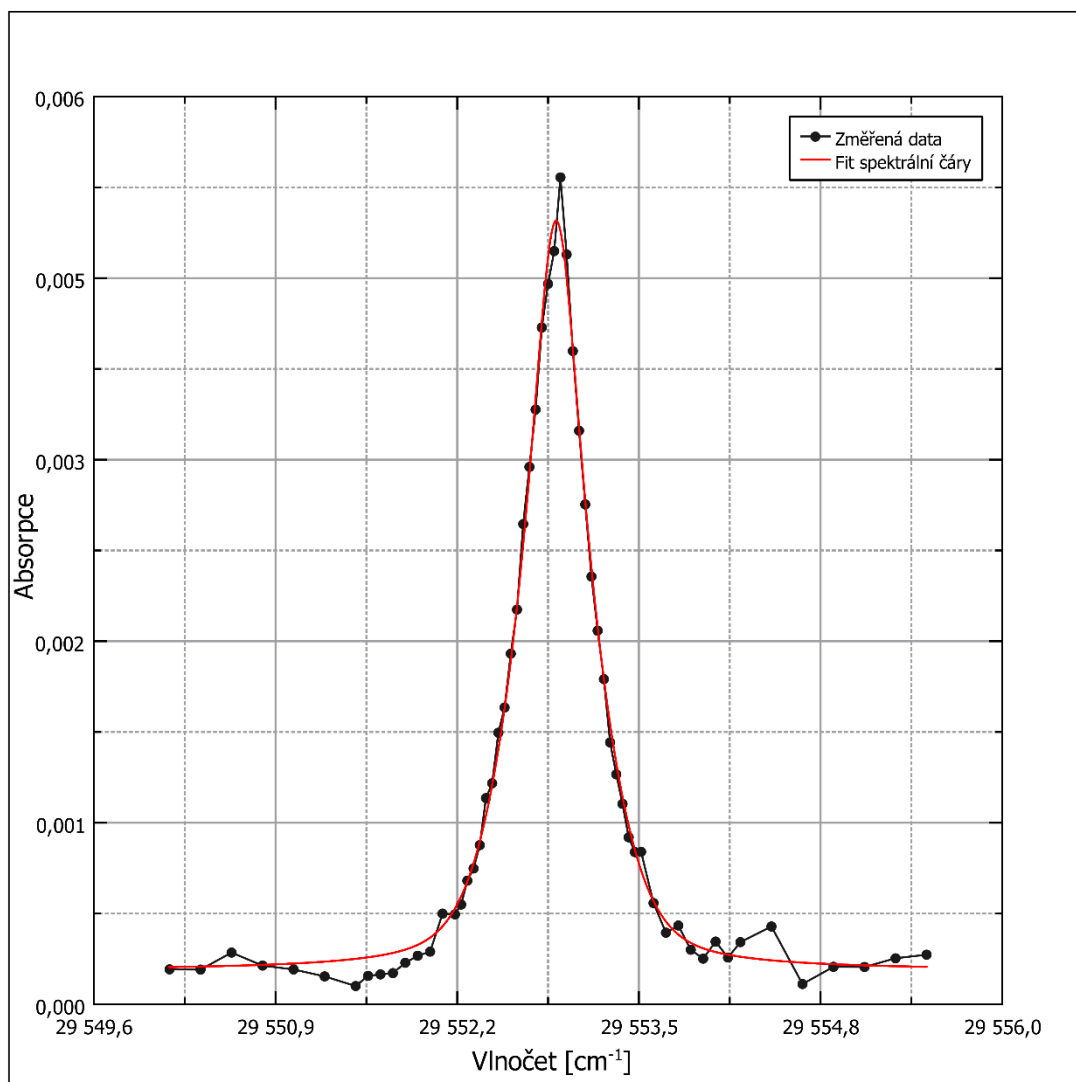


Obr. 14: Porovnání doznívajícího signálu pro prázdnou dutinu a maximální absorpci.

Po zjištění časů DS pro prázdnou kavitu (bez pohlcujícího média)  $\tau_0$  a pro kavitu s médiem (na rezonanci)  $\tau$ , lze poté určit absorpci atomů, která je dána vztahem [2]:

$$A = \frac{d}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4.2)$$

Ze získaných dat byl vytvořen graf na obr. 15, který znázorňuje absorpci v závislosti na vlnóčtu.



Obr. 15: Graf změřené absorpce v závislosti na vlnočtu laserového záření.

Červená křivka na grafu výše znázorňuje fit spektrální čáry. Reálný tvar čar je dán Dopplerovým jevem, jelikož částice se mohou pohybovat vysokou rychlostí, dále také principem neurčitosti, kolizí mezi atomy a jejich vzájemným silovým působením. K dosažení lepšího souladu je k naměřenému průběhu absorpce pro průchod fitována lineární kombinace Lorenzovské a Gaussovské funkce, které zahrnují ideální tvar spektrální čáry, ve tvaru:

$$y(x) = y_0 + A_L \times \frac{2}{\pi} \times \frac{w_L}{4(x-x_c)^2 + w_L^2} + A_G \times \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi}w_G} \times \exp\left[-\frac{4\ln 2}{w_G^2} \times (x - x_c)^2\right], \quad (4.3)$$

kde  $y_0$  je posuv v ose  $y$ ,  $A_L$ ,  $A_G$  jsou plochy Lorenzovské a Gaussovské části,  $x_c$  je poloha centra lineární kombinace,  $w_L$ ,  $w_G$  jsou pološířky (FWHM, z anglického Full Width at Half Maximum) Lorenzovské a Gaussovské části absorpční čáry. K fitování byl využit algoritmus diferenciální evoluce z knihovny *SciPy* [10], který umožňuje dosáhnout

přesnějších výsledků pro hledané parametry. Algoritmus pro tyto parametry vyhodnotil data:

$$A_L = 1.920436 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_G = 1.374808 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$x_c = 2.955290 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$w_L = 4.177493 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$w_G = 7.432815 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$y_0 = 2.817381 \times 10^{-4}$$

Pro stanovení koncentrace pomocí CRDS lze použít dvě různé metody. První je založena na měření integrální absorpce vybuzeného přechodu, zatímco druhá vychází z maximální hodnoty absorpce atomů. Obě tyto metody používají systém jednotek CGS (centimetr, gram, sekunda). Proto jsou zde zmiňované výrazy a numerické aplikace zpracovány v jednotkách CGS s cílem poskytnout rovnice odpovídající literatuře [2].

Při použití rovnic v základních jednotkách SI se symbol  $e$  (základní náboj elektronu) kdykoliv může nahradit výrazem  $e/(4\pi\epsilon_0)^{1/2}$  a následně použít zvolený systém jednotek ( $e = 4,803 \times 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}$  pro CGS nebo  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  pro SI). Je důležité zmínit, že zde vysvětlované metody uvažují ideální případ, tj. že pole s homogenní koncentrací není ovlivněné spektrálními interferencemi, silnou absorpcí nebo tepelným zářením [2].

Metoda, která byla použita v této práci, je založena na měření integrální absorpce  $A_I$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] z vybuzené čáry, tj. spektrální integrál absorpce atomů přímo odvozený z měření DS jako funkce frekvence laseru ve vlnočtu [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Integrální absorpce  $A_I$  je určena numerickou integrací fitovací funkce (4.3) pro zjištěné parametry. Celková plocha pod absorpční křivkou je pro výše popsany případ  $3.199529 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  [2].

Díky stanovení  $A_I$  lze určit celkovou koncentraci atomů  $N_T$  pomocí vztahu:

$$N_T = \frac{A_I m_e c^2}{d \pi e^2} \frac{1}{f_{if}}, \quad (4.4)$$

kde  $m_e$  je hmotnost elektronu,  $d$  je délka vzorku a  $f_{if}$  je síla oscilátoru pro absorpci záření mezi energetickými stavy  $i$  a  $f$ . Síla oscilátoru může být odvozena ze znalosti hodnot Einsteinových koeficientů pro spontánní emisi záření  $A_{fi}$ . V rámci jednotkového systému CGS je  $f_{if}$  definováno následovně:

$$f_{if} = \frac{m_e c}{8\pi^2 e^2} \frac{g_f}{g_i} \frac{1}{\omega_{if}^2} A_{fi}, \quad (4.5)$$

kde  $\omega_{if}$  je přechodová frekvence vyjádřená ve vlnótu a  $g_i$  a  $g_f$  jsou statistické váhy (degenerace) dolního a horního stavu. Hlavní výhodou této metody byla shledána nezávislost na výsledném tvaru laserové čáry [2].

Po dosazení rovnice (4.5) do rovnice (4.4) získáme vztah:

$$N_T = A_I \frac{8\pi c}{d} \frac{g_i}{g_f} \frac{\omega_{if}^2}{A_{fi}}. \quad (4.6)$$

Díky tomuto vztahu můžeme v této práci ze znalosti integrální absorpce určit celkovou koncentraci atomů a iontů Ti.



## 5. Výsledky a diskuse

### 5.1 Výsledky měření

V této bakalářské práci bylo zkoumáno obsazení stavů atomů a iontů Ti příslušných multiplétů (triplet pro atom a kvadruplet pro iont) obsahujících základní stav (stav s energií 0 eV) v závislosti na výkonu DC magnetronového výboje. Tab. 1 níže shrnuje parametry výbojových režimů, při kterých byly proměřeny a stanoveny integrální absorpce níže uvedených absorpčních čar. Veličina  $U_d$  je výbojové napětí,  $I_d$  je výbojový proud,  $P_d$  je výkon výboje a  $p_{Ar}$  je tlak argonu.

Tab. 1: Charakteristiky výbojových režimů.

$U_d$ [V]	$I_d$ [A]	$P_d$ [W]	$p_{Ar}$ [Pa]
281	1.1	300	1
290	1.4	400	1
296	1.7	500	1
298	2.1	600	1
297	2.4	700	1

V tab. 2 níže jsou uvedeny vybrané absorpční čáry jednotlivých stavů pro titan Ti I (atom) a Ti II (iont), kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $E_l$  je energie dolního stavu,  $E_u$  je energie horního stavu,  $g_l$  a  $g_u$  jsou statistické váhy dolního a horního stavu,  $A_{ul}$  je Einsteinův koeficient spontánní emise. Dále jsou zde uvedeny konfigurace dolního a horního stavu. Tato data byla převzata z databáze NIST [6].

Tab. 2: Vybrané absorpční čáry použité při experimentu.

Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	$E_u$ [eV]	$g_l$	$g_u$	$A_{ul}$ [s <sup>-1</sup> ]	Konfigurace dolního stavu	Konfigurace horního stavu
Ti I	335.293	0.0211	3.7178	7	7	$9.70 \times 10^5$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 (4F) 4p$
Ti I	335.827	0.0000	3.6908	5	5	$7.60 \times 10^6$	$3d^2 4s^2$	$3d^2 (3F) 4s 4p ({}^1P^\circ)$
Ti II	336.121	0.0280	3.7156	8	10	$1.58 \times 10^8$	$3d^2 ({}^3F) 4s$	$3d^2 ({}^3F) 4p$
Ti I	337.043	0.0000	3.6775	5	3	$7.60 \times 10^7$	$3d^2 4s^2$	$3d^2 ({}^3F) 4s 4p ({}^1P^\circ)$
Ti I	337.145	0.0480	3.7244	9	11	$7.20 \times 10^7$	$3d^2 4s^2$	$3d^2 ({}^1G) 4s 4p ({}^3P^\circ)$
Ti II	337.279	0.0117	3.6866	6	8	$1.41 \times 10^8$	$3d^2 ({}^3F) 4s$	$3d^2 ({}^3F) 4p$
Ti I	337.758	0.0211	3.6908	7	5	$6.90 \times 10^7$	$3d^2 4s^2$	$3d^2 ({}^3F) 4s^4 p ({}^1P^\circ)$
Ti I	337.921	0.0480	3.7159	9	9	$6.20 \times 10^6$	$3d^2 4s^2$	$3d^2 ({}^1G) 4s 4p ({}^3P^\circ)$
Ti II	338.028	0.0488	3.7156	10	10	$1.37 \times 10^7$	$3d^2 ({}^3F) 4s$	$3d^2 ({}^3F) 4p$
Ti II	338.376	0.0000	3.6630	4	6	$1.39 \times 10^8$	$3d^2 ({}^3F) 4s$	$3d^2 ({}^3F) 4p$

Dané čáry byly vybrány z důvodu, že jako barvivo pro laditelný laser byl použit Pyridin 1, který laseruje v oblasti 665 – 725 nm, přičemž při experimentu byl použit krystal KDP (anglicky Potassium dideuterium phosphate) pro generování polovičních vlnových délek. Dále byl také využit filtr pásmové propusti s centrem 334 nm s FWHM 10 nm. Tento filtr omezuje dopadající světlo na fotonásobič na vlnové délky cca. 329 – 339 nm a z důvodu záření plazmatu se umísťuje před fotonásobič, čímž dojde k odstranění především těch vlnových délek, pro které jsou zrcadla propustná.

## 5.2 Výpočet koncentrace stavů

V tab. 3 – 7 jsou uvedeny charakteristiky absorpčních čar, které byly určeny fitováním výše uvedené fitovací funkce, viz vztah (4.3). Opět je zde uvedena vlnová délka  $\lambda$ , dále také energie dolního stavu  $E_l$ , hodnota integrální absorpce  $A_I$  určená numerickou integrací. Veličiny  $A_L$  a  $A_G$  jsou plochy pro Lorentzovský a Gaussovský tvar čáry,  $x_c$  je centrální pozice ve vlnočtu neboli osa symetrie čáry,  $w_L$  a  $w_G$  jsou poloviční šířky čáry pro Lorentzovský a Gaussovský tvar a  $y_0$  označuje posuv vůči nule.

Tab. 3: Určené hodnoty pro vybrané absorpční čáry pro výkon výboje  $P_d = 300$  W.

Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	$A_I$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$x_c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$y_0$ $\times 10^{-3}$
Ti I	335.293	0.021	0.675	0.293	0.412	29 824.76	0.456	0.329	1.954
Ti I	335.827	0.000	1.946	0.322	1.633	29 777.34	0.135	0.460	1.967
Ti II	336.121	0.028	2.067	2.303	0.107	29 751.23	0.628	0.152	1.156
Ti I	337.043	0.000	9.485	6.515	3.323	29 669.76	0.457	0.608	0.784
Ti I	337.145	0.048	29.355	18.570	12.478	29 660.81	0.773	0.488	-0.169
Ti II	337.279	0.012	1.203	0.485	0.738	29 649.07	0.344	0.696	0.718
Ti I	337.758	0.021	15.657	11.684	4.784	29 607.10	0.586	0.469	0.171
Ti I	337.921	0.048	2.934	2.996	0.111	29 592.73	0.484	0.116	0.397
Ti II	338.028	0.049	0.192	0.141	0.063	29 583.52	0.722	0.480	0.568
Ti II	338.376	0.000	1.359	1.404	0.045	29 552.93	0.541	0.068	0.296

Tab. 4: Určené hodnoty pro vybrané absorpční čáry pro výkon výboje  $P_d = 400$  W.

Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	$A_l$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$x_c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$y_0 \times 10^{-3}$
Ti I	335.293	0.021	1.001	0.875	0.226	29 824.77	0.466	0.275	1.526
Ti I	335.827	0.000	3.920	4.042	0.286	29 777.34	0.500	0.155	1.006
Ti II	336.121	0.028	3.690	1.898	1.868	29 750.78	0.215	0.629	1.092
Ti I	337.043	0.000	17.365	14.722	3.736	29 669.76	0.629	0.424	-0.085
Ti I	337.145	0.048	44.577	32.909	14.651	29 660.80	0.769	0.430	-1.648
Ti II	337.279	0.012	2.007	2.091	0.062	29 649.01	0.588	0.105	0.714
Ti I	337.758	0.021	16.192	11.780	4.988	29 607.07	0.411	0.495	0.176
Ti I	337.921	0.048	3.555	3.562	0.199	29 592.68	0.486	0.143	0.457
Ti II	338.028	0.049	0.418	0.454	0.007	29 583.30	0.796	0.087	0.539
Ti II	338.376	0.000	1.808	1.832	0.103	29 552.86	0.581	0.137	0.441

Tab. 5: Určené hodnoty pro vybrané absorpční čáry pro výkon výboje  $P_d = 500$  W.

Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	$A_l$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$x_c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$y_0 \times 10^{-3}$
Ti I	335.293	0.021	1.076	1.015	0.240	29 824.82	0.480	0.243	2.121
Ti I	335.827	0.000	3.480	1.410	2.142	29 777.31	0.209	0.541	1.951
Ti II	336.121	0.028	4.357	4.496	0.245	29 750.76	0.431	0.102	1.184
Ti I	337.043	0.000	17.722	14.385	4.139	29 669.82	0.471	0.536	0.508
Ti I	337.145	0.048	62.002	34.237	30.805	29 660.87	0.753	0.465	-1.016
Ti II	337.279	0.012	2.149	0.861	1.337	29 649.08	0.263	0.696	0.933
Ti I	337.758	0.021	23.959	21.370	3.767	29 607.07	0.464	0.503	-0.525
Ti I	337.921	0.048	2.757	1.135	1.656	29 592.69	0.255	0.666	0.607
Ti II	338.028	0.049	0.264	0.265	0.021	29 583.34	0.384	0.595	0.413
Ti II	338.376	0.000	2.582	2.835	0.169	29 552.86	0.704	0.172	0.018

Tab. 6: Určené hodnoty pro vybrané absorpční čáry pro výkon výboje  $P_d = 600$  W.

Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	$A_l$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$x_c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$y_0 \times 10^{-3}$
Ti I	335.293	0.021	1.038	1.130	0.032	29 824.81	0.455	0.052	1.038
Ti I	335.827	0.000	3.197	1.339	1.897	29 777.28	0.251	0.643	0.992
Ti II	336.121	0.028	5.207	5.915	0.150	29 751.16	0.657	0.144	0.079
Ti I	337.043	0.000	18.234	16.757	2.405	29 669.76	0.468	0.591	-0.241
Ti I	337.145	0.048	40.903	19.038	23.252	29 660.81	0.617	0.593	-0.010
Ti II	337.279	0.012	2.533	0.717	1.837	29 649.01	0.234	0.770	0.512
Ti I	337.758	0.021	18.773	11.944	7.408	29 607.04	0.408	0.700	0.073
Ti I	337.921	0.048	3.050	1.720	1.399	29 592.61	0.337	0.701	0.275
Ti II	338.028	0.049	0.544	0.036	0.508	29 583.29	0.218	0.852	0.186
Ti II	338.376	0.000	2.817	3.014	0.072	29 552.85	0.566	0.087	0.090

Tab. 7: Určené hodnoty pro vybrané absorpční čáry pro výkon výboje  $P_d = 700$  W.

Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	$A_l$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$A_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$x_c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_L$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$w_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$y_0 \times 10^{-3}$
Ti I	335.293	0.021	-	-	-	-	-	-	-
Ti I	335.827	0.000	3.145	3.010	0.341	29 777.27	0.276	0.154	6.148
Ti II	336.121	0.028	8.607	9.543	1.073	29 750.74	0.898	0.205	1.391
Ti I	337.043	0.000	18.252	3.892	14.469	29 669.71	0.207	0.595	2.702
Ti I	337.145	0.048	59.175	9.392	50.676	29 660.81	0.808	0.582	2.512
Ti II	337.279	0.012	3.378	0.587	2.804	29 649.04	0.182	0.719	1.119
Ti I	337.758	0.021	19.674	3.819	15.927	29 607.05	0.158	0.577	1.363
Ti I	337.921	0.048	3.192	1.078	2.138	29 592.69	0.182	0.579	0.841
Ti II	338.028	0.049	0.513	0.056	0.458	29 583.38	0.108	0.755	0.502
Ti II	338.376	0.000	3.286	2.156	1.243	29 552.90	0.437	0.756	0.252

### 5.3 Vývoj koncentrací v závislosti na výkonu výboje

Tab. 8: Určené hodnoty koncentrací stavů pro vybrané absorpční čáry a různé výkony výboje.

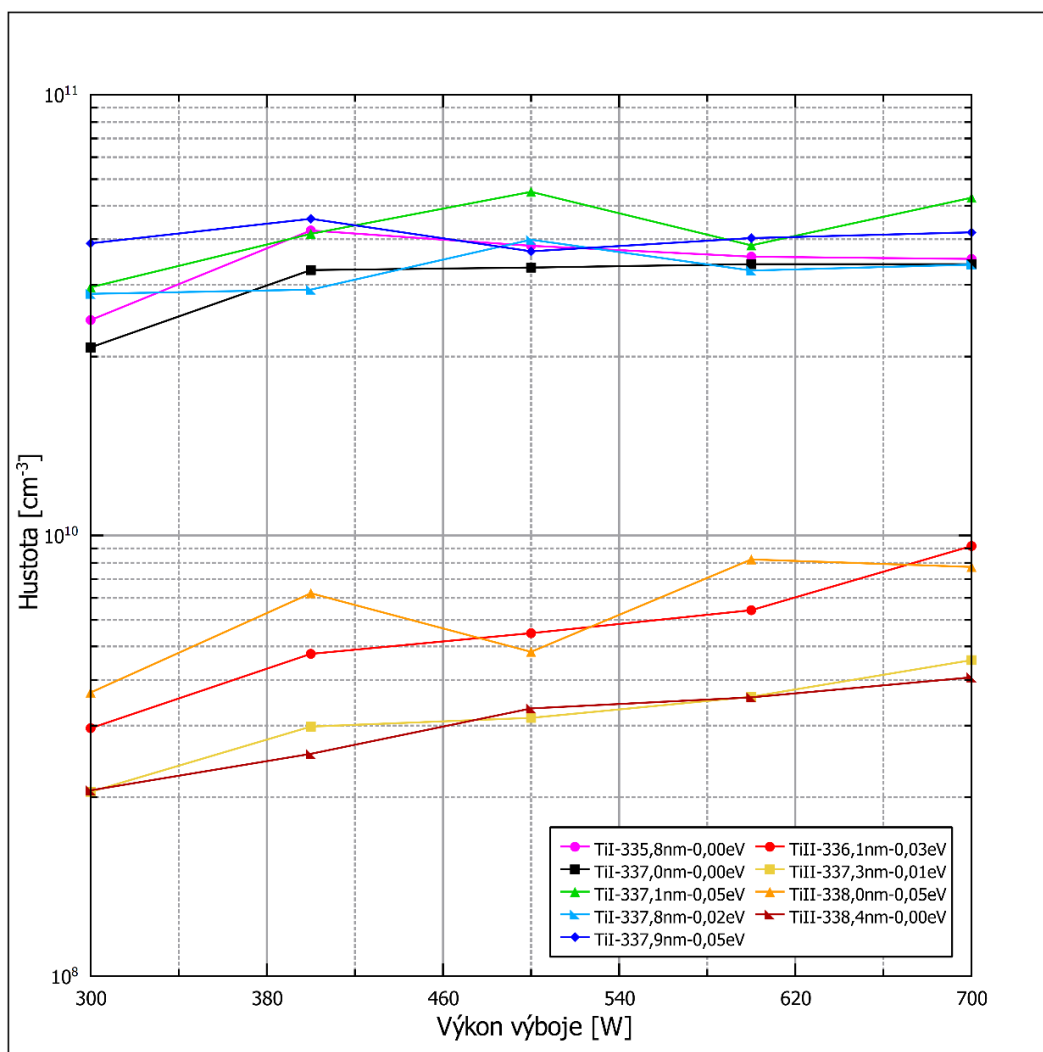
Druh čáry	$\lambda$ [nm]	$E_l$ [eV]	Koncentrace $N_T$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]				
			300 W	400 W	500 W	600 W	700 W
Ti I	335.293	0.021	$4.66 \times 10^{10}$	$6.92 \times 10^{10}$	$7.43 \times 10^{10}$	$7.17 \times 10^{10}$	-
Ti I	335.827	0.000	$1.71 \times 10^{10}$	$3.45 \times 10^{10}$	$3.06 \times 10^{10}$	$2.81 \times 10^{10}$	$2.76 \times 10^{10}$
Ti II	336.121	0.028	$6.98 \times 10^8$	$1.25 \times 10^9$	$1.47 \times 10^9$	$1.76 \times 10^9$	$2.91 \times 10^9$
Ti I	337.043	0.000	$1.38 \times 10^{10}$	$2.53 \times 10^{10}$	$2.58 \times 10^{10}$	$2.65 \times 10^{10}$	$2.65 \times 10^{10}$
Ti I	337.145	0.048	$2.21 \times 10^{10}$	$3.36 \times 10^{10}$	$4.67 \times 10^{10}$	$3.08 \times 10^{10}$	$4.46 \times 10^{10}$
Ti II	337.279	0.012	$4.24 \times 10^8$	$7.07 \times 10^8$	$7.57 \times 10^8$	$8.93 \times 10^8$	$1.19 \times 10^9$
Ti I	337.758	0.021	$2.10 \times 10^{10}$	$2.17 \times 10^{10}$	$3.21 \times 10^{10}$	$2.52 \times 10^{10}$	$2.64 \times 10^{10}$
Ti I	337.921	0.048	$3.12 \times 10^{10}$	$3.78 \times 10^{10}$	$2.93 \times 10^{10}$	$3.25 \times 10^{10}$	$3.4 \times 10^{10}$
Ti II	338.028	0.049	$9.23 \times 10^8$	$2.01 \times 10^9$	$1.27 \times 10^9$	$2.62 \times 10^9$	$2.47 \times 10^9$
Ti II	338.376	0.000	$4.29 \times 10^8$	$5.71 \times 10^8$	$8.15 \times 10^8$	$8.89 \times 10^8$	$1.04 \times 10^9$

V tab. 8 výše jsou uvedeny hodnoty koncentrací  $N_T$  jednotlivých stavů TiI a TiII, které byly vypočteny pomocí vztahu (4.6). Následně tyto hodnoty byly znázorněny v grafu závislosti koncentrace stavů na výkonu magnetronového výboje  $P_d$ , viz obr. 16. Do grafu nebyla vynesena čára TiI 335,30 nm, jelikož pro výkon 700 W ji z důvodu malého odstupů mezi signálem a šumem nebylo možné detekovat. Tato čára nebyla použita ani k dalším analýzám. Z grafu však lze poměrně dobře vyzorovat závislost koncentrace základního stavu TiI, kterému přísluší dvě vlnové délky – 335,8 nm a 337,0 nm. Obě čáry vykazují nárůst mezi 300 a 400 W, poté čára pro 337,0 nm dále mírně roste, ale čára pro 335,8 nm monotónně klesá. Tento rozdíl může být dán nepřesností ve stanovení integrální absorpce  $A_l$ . Čára pro 335,8 nm totiž vykazuje jen slabou absorpci, tedy má menší odstup mezi signálem a šumem, což může vést

k nadhodnocení  $A_I$ . Ve skutečnosti s rostoucím výkonem roste rychlost rozprašování terče, tudíž by koncentrace TiI měla růst. Na druhé straně s rostoucím výkonem roste i koncentrace elektronů ve výboji, které mohou ionizovat atomy titanu, což bude snižovat jejich koncentraci.

Pro stav s energií 0,05 eV se čáry pro vlnové délky 337,1 nm a 337,9 nm chovají odlišně. Tato odlišnost může být způsobena saturací integrální absorpce  $A_I$  u čáry 337,1 nm, jelikož je to čára s maximální absorpcí ze všech zkoumaných. Na druhou stranu, tato čára vykazuje podobné chování jako čára 337,8 nm, která je ze stavu s energií 0,02 eV. Nelze tedy rozhodnout, která křivka popisuje chování stavu s energií 0,05 eV lépe. Bylo by potřeba změřit ještě jinou čáru z tohoto stavu.

V grafu jsou také uvedeny čáry pro stavy TiII. Koncentrace stavů pro 338,0 nm a 336,1 nm jsou patrně nadhodnoceny, jelikož u čáry pro 338,0 nm je opět malý odstup mezi signálem a šumem a čára 336,1 nm se nachází v blízkosti jiné čáry, která může uměle nadhodnocovat integrální absorpci  $A_I$ .



Obr. 16: Graf závislosti koncentrace jednotlivých stavů titanu na výkonu výboje  $P_d$ .

Při určení koncentrace  $N_T$  bylo také nutné odhadnout její chybu. Dle databáze NIST [6] jsou zde uvedeny dvě hodnoty relativní chyby Einsteinových koeficientů  $A_{ul}$ . Pro atomy je relativní chyba  $\zeta(A_{ul}) = 0,25$ , tj. 25 %, a pro ionty  $\zeta(A_{ul}) = 0,07$ , tj. 7 %. Dále lze odvodit, že pro relativní chybu koncentrace  $N_T$  platí:

$$\xi(N_T) = \frac{\delta N_T}{N_T} = \sqrt{\xi(A_{ul})^2 + \xi(A_I)^2} \quad (5.1)$$

kde  $\delta N_T$  je absolutní chyba koncentrace  $N_T$ ,  $\zeta(A_{ul})$  a  $\zeta(A_I)$  jsou relativní chyby Einsteinových koeficientů a integrální absorpce. Chyba vlnočtu  $\omega$  byla zanedbána z důvodu, že vlnočty je určen velmi přesně. Chyba délky absorbujícího prostředí  $d$  byla také zanedbána, jelikož je obtížné ji stanovit. Zde jsme uvažovali, že  $d = 100 \text{ mm}$ , což je průměr terče magnetronu. Důvodem je, že měření probíhá těsně nad vystupující anodou (cca 3 – 5 mm), která omezuje let rozprášených částic do stran. Předpokládáme tak, že chyba určení  $d$  ovlivňuje všechny měřené stavy zhruba stejně. Simulace ukazují, že vzdálenost 10 mm, kde přibližně prochází laser, je dostatečná k dosažení homogenity hustoty rozprášených atomů. Proto můžeme předpokládat, že rozložení atomů a iontů je konstantní na vzdálenosti  $d$ .

Analýza chyby rozdílu mezi integrální absorpcí  $A_I$  stanovenou numerickou integrací naměřených dat a získanou z fitování je přibližně 2 %, tj.  $\zeta(A_I) = 0,02$ . Po dosazení do vztahu (5.1) bylo zjištěno, že pro atomy je relativní chyba  $\xi(N_T) \doteq \sqrt{0,25^2 + 0,02^2} \doteq 0,251$ , tedy  $\xi(N_T) = 0,25$  a pro ionty je relativní chyba  $\xi(N_T) \doteq \sqrt{0,07^2 + 0,02^2} \doteq 0,073$ , tedy  $\xi(N_T) = 0,07$ . Absolutní chybu koncentrací  $\delta N_T$  je možné určit pomocí vztahu:

$$\delta N_T = N_T \times \xi(N_T). \quad (5.2)$$

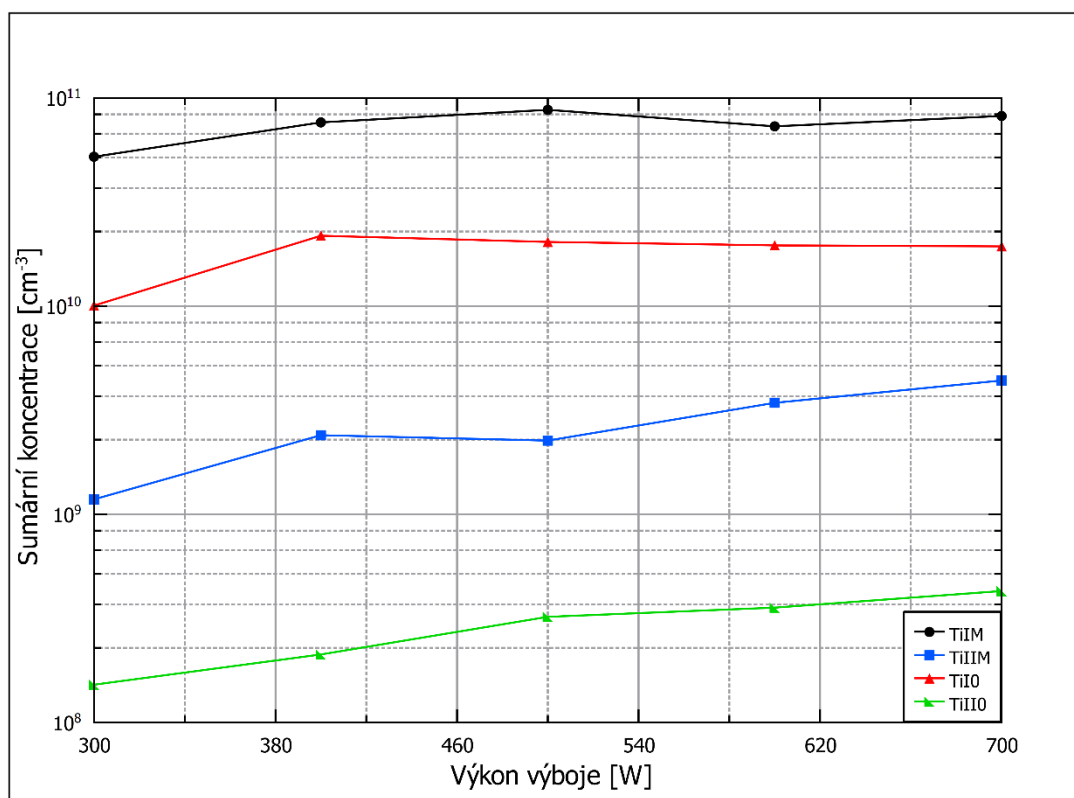
V tab. 9 níže jsou uvedeny hodnoty sumárních koncentrací pro jednotlivé stavy atomů a iontů Ti v závislosti na výkonu výboje  $P_d$ .  $TiI_M$  je součet celého tripletu základního stavu atomu Ti,  $TiII_M$  je součet celého kvadrupletu základního stavu iontu Ti,  $TiI_0$  je průměr hodnot koncentrací pro vlnovou délku 335,8 nm a 337,0 nm a  $TiII_0$  je přímo roven koncentraci určené pro vlnovou délku 338,4 nm. Pro výpočet  $TiI_M$  byly koncentrace stavů s energiemi 0 a 0,05 eV určeny z průměrů koncentrací vypočtených z jim příslušných absorpčních čar, tj.

$$N_T(TiI_M) = [N_T(TiI \ 335,8 \text{ nm}) + N_T(TiI \ 337,0 \text{ nm})]/2 + N_T(TiI \ 337,8 \text{ nm}) + [N_T(TiI \ 337,2 \text{ nm}) + N_T(TiI \ 337,9 \text{ nm})]/2.$$

Tab. 9: Sumární koncentrace.

$P_d$ [W]	Sumární koncentrace [ $\text{cm}^{-3}$ ]			
	Ti <sub>I</sub> M	Ti <sub>II</sub> M	Ti <sub>I</sub> 0	Ti <sub>II</sub> 0
300	$6.77 \times 10^{10}$	$2.47 \times 10^9$	$1.55 \times 10^{10}$	$4.29 \times 10^8$
400	$8.94 \times 10^{10}$	$4.54 \times 10^9$	$2.99 \times 10^{10}$	$5.71 \times 10^8$
500	$8.96 \times 10^{10}$	$4.31 \times 10^9$	$2.82 \times 10^{10}$	$8.15 \times 10^8$
600	$8.50 \times 10^{10}$	$6.16 \times 10^9$	$2.73 \times 10^{10}$	$8.89 \times 10^8$
700	$8.75 \times 10^{10}$	$7.61 \times 10^9$	$2.71 \times 10^{10}$	$1.04 \times 10^9$

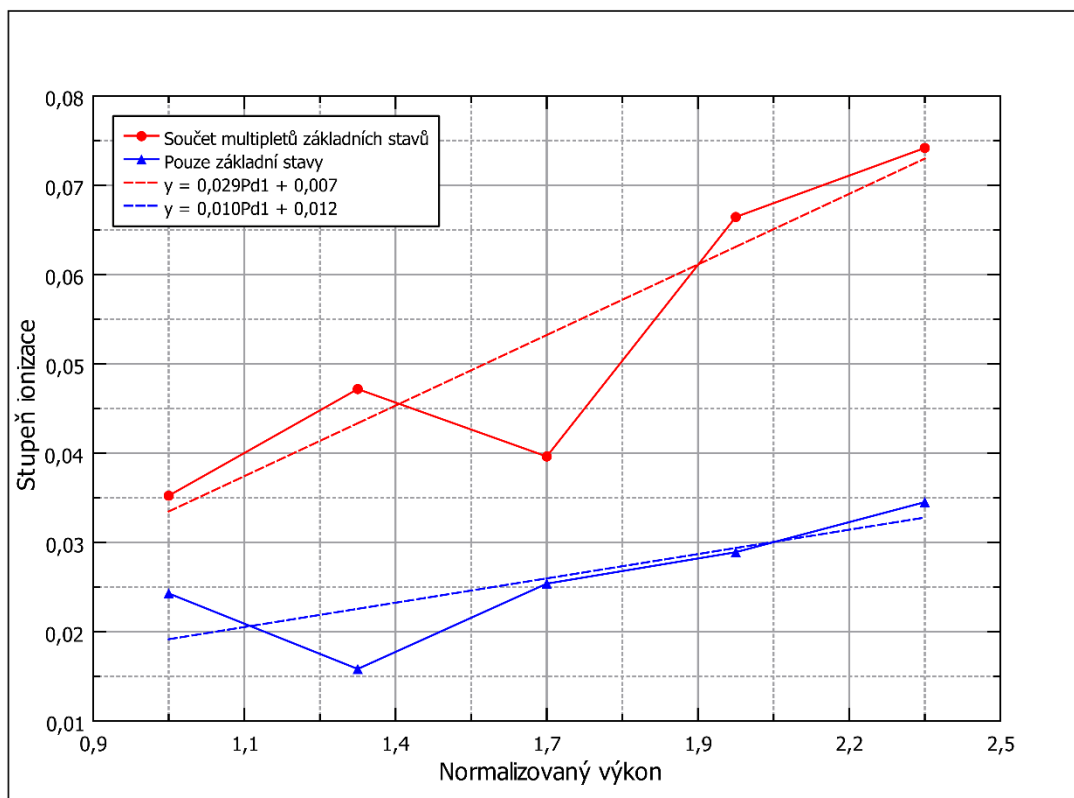
Na obr. 17 je znázorněn graf sumárních koncentrací jednotlivých stavů atomů a iontů Ti v závislosti na výkonu výboje  $P_d$ . Atom Ti vykazuje saturaci koncentrace s růstem výkonu výboje jak pro základní stav (Ti<sub>I</sub>0), tak i pro celý triplet základního stavu (Ti<sub>I</sub>M). Pro celý kvadruplet Ti<sub>II</sub>M i jen základní stav Ti<sub>II</sub>0 iontu Ti lze pozorovat téměř monotónní nárůst koncentrace s rostoucím výkonem výboje. Zvyšování výkonu výboje je spojeno jak s vyšším rozprašováním terče, tak i s růstem koncentrace elektronů. Zvyšuje se tak pravděpodobnost ionizační srážky mezi elektronem a atomem Ti. Vyšší četnost těchto ionizačních srážek tak vede k růstu koncentrace iontů Ti ve výboji, ale i k výše popsanému růstu samotné koncentrace elektronů.



Obr. 17: Graf sumárních koncentrací pro jednotlivé stavy atomů a iontů titanu.

Dále bylo možné vytvořit graf, který vyšetřuje chování stupně ionizace  $\eta_x$  v závislosti na výkonu výboje, viz obr. 18. Tento graf obsahuje výpočet stupně ionizace pomocí průměru koncentrací čistě základních stavů, tj. stavy s energií 0 eV, a také součtem průměru koncentrací všech stavů příslušných multiplletů, které obsahují základní stav, a je dán vztahem

$$\eta_x = \frac{N_T(TiII_x)}{N_T(TiII_x) + N_T(TiI_x)} \quad x = 0, M. \quad (5.3)$$



Obr. 18: Graf stupně ionizace pro základní stavy a multipllety základních stavů.

Výsledky pro stupeň ionizace  $\eta_x$  ukazují, že  $\eta_M$  vypočtená z multiplletů základních stavů je systematicky vyšší než  $\eta_0$  vypočtená z čistě základních stavů. Hodnota  $\eta_M$  se pohybuje v rozsahu od 3,8 % do 7,6 %, zatímco  $\eta_0$  se pohybuje v rozsahu od 2,7 % do 3,7 %. Kovy, mezi které patří i v experimentu použitý Ti, se vyznačují tím, že mají první excitované hladiny velmi blízko základní hladině, proto mohou být do multiplletů základních stavů excitovány i méně energetickými elektrony, které mají energii mnohem menší než 1 eV.



Pro hrubé zjištění trendů těchto stupňů ionizace v závislosti na výkonu výboje  $P_d$  byly výsledky proloženy přímkami pro normalizovaný výkon, který je dán vztahem

$$P_d^1 = \frac{P_d}{300W}. \quad (5.4)$$

Výsledná proložená přímka pro  $\eta_M$  má předpis  $y = 0,029P_d^1 + 0,007$  a pro  $\eta_o$  má předpis  $y = 0,010P_d^1 + 0,012$ . Směrnice  $\eta_M$ , která je v porovnání se směrnicí  $\eta_o$  téměř trojnásobná, ukazuje, že k přibližnému stanovení stupně ionizace v DC (stejnoseměrném) magnetronovém výboji nepostačuje pouze proměření koncentrace základních stavů atomů a iontů rozprašovaného titanového terče. Lze očekávat, že podobným způsobem se budou chovat i ostatní kovy, které také mají v multiplech základních stavů hladiny s energiemi blízkými 0 eV.

## 6. Závěr

Všechny cíle této bakalářské práce byly splněny. Jedním z cílů bylo studium literatury a současného stavu týkajícího se magnetronového naprašování, laserů a také jejich využití v aplikaci metody cavity ring-down spektroskopie, nebo-li CRDS, na kterou byla tato práce zaměřena. Nejprve zde byly popsány technologie, principy a vlastnosti magnetronového naprašování, laserů a CRDS. Také zde byla uvedena zmínka o dalších metodách pro měření stavů koncentrací atomů a molekul.

V následujících kapitolách byl popsán systém CRDS použitý při experimentu. Samotný experiment zahrnoval měření hustoty základních stavů vybraných částic, kterými byly titanové atomy a ionty. Pro ukázkou zpracování získaných signálů byla vybrána data pro prázdnou kavitu a při maximální absorpci. Jednalo se o čáru titanového iontu v základním stavu s vlnovou délkou 338,38 nm. Tímto měřením byl získán a následně v grafech znázorněn čas doznívání signálu. Z grafů bylo možné vypočítat, že při maximální absorpci čas doznívajícího signálu klesá rychleji než u prázdné kavity. Měřením byla také určena a znázorněna absorpce atomů a iontů v závislosti na vlnočetě. Tyto hodnoty byly následně proloženy křivkou, která znázorňovala fit spektrální čáry. Poté zde byly uvedeny jednotlivé vztahy pro určení koncentrace stavů titanu pro atomy a ionty.

Nakonec byla provedena diskuze výsledků, které byly z experimentu získány. Byla zde určena koncentrace stavů titanu, i s následnou relativní i absolutní chybou, pro různé energie a vlnové délky. Následně tyto hodnoty byly znázorněny v grafu závislosti koncentrace na výkonu DC magnetronového výboje. Díky stanovení koncentrace stavů bylo poté možné určit stupeň ionizace nejen pro základní stavy, ale i pro součet multiplletů těchto základních stavů. Získané hodnoty stupně ionizace byly vyneseny do grafu v závislosti na výkonu výboje. Následně byly proloženy přímkami pro normalizovaný výkon. Z tohoto grafu vyplývá, že s rostoucím výkonem roste stupeň ionizace.

Stěžejním výsledkem této práce je poznatek, že pro vysoké výkony magnetronových výbojů nelze ke stanovení přibližného stupně ionizace využívat pouze koncentrace atomů a iontů kovů (v tomto případě titanu) určené z absorpční spektroskopie příslušných základních stavů (tj. stavů s energiemi 0 eV).

## 7. Použitá literatura

- [1] ANDERSON, Dana Z., et al. *Mirror reflectometer based on optical cavity decay time*. Applied Optics [online]. 1984, 23(8), 1238-1245 [cit. 21.3.2021]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/AO.23.001238>
- [2] BERDEN, Giel; ENGELN, Richard. *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications*. Wiltshire, Great Britain: Blackwell Publishing Ltd., 2009, ISBN 978-1-405-17688-0.
- [3] 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. 8.7.2021]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/22/224001>
- [4] HECHT, Jeff., *Understanding Lasers: An Entry-Level Guide*, Hoboken. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2019, Fourth Edition.
- [5] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D.. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum [online]. 2000, 56(3), 159-179 [cit. 21.3.2021]. ISSN 0042-207X. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [6] KRAMIDA, A., RALCHENKO, Yu., READER, J. and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 5.8), [Online]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2020, [cit. 12.7.2021]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/asd>. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
- [7] LAMAČ, Vítězslav. *Naprašování*. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 14. 2. 2021 [cit. 21.3.2021]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Naprašování>
- [8] MAITHANI, Sanchi; PRADHAN, Manik. *Cavity ring-down spectroscopy and its applications to environmental, chemical and biomedical systems*. Journal of Chemical Sciences [online]. 2020, 29 August, 2020(132), 114 [cit. 21.3.2021]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12039-020-01817-x>
- [9] PAJDAROVÁ, Andrea Dagmar. *Optická emisní spektroskopie v magnetronových výbojích pro depozice vrstev* [online]. Katedra fyziky, Fakulta aplikovaných věd, Západočeská univerzita v Plzni, 2013 [cit. 12.7.2021].

- [10] VIRTANEN, Pauli., and SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. Nature Methods [online]. 2020, March, 17(3), 261-272 [cit. 12.7.2021]. Dostupné z: <https://rdcu.be/b08Wh> DOI:10.1038/s41592-019-0686-2
- [11] VYHLÍDKA, Štěpán. *Laserová absorpční spektroskopie*. Praha, 2011. Bakalářská práce. Katedra fyziky povrchů a plazmatu, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze.