

**Povrchová aktivace skla plazmatem a nanášení tenkých  
vrstev metodou ALD za účelem zlepšení homogenity  
růstu vrstvy**

AUTOR Vojtěch Válek

KRAJ Jihomoravský

Brno 2021

**Povrchová aktivace skla plazmatem a nanášení tenkých vrstev metodou ALD za účelem zlepšení homogenity růstu vrstvy**

**Plasma surface activation of glass and deposition of thin films by ALD method in order to improve the growth homogeneity of thin layer**

Autor práce: Vojtěch Válek

Škola: Gymnázium Brno, Křenová, p. o.

Kraj: Jihomoravský

Školitel: RNDr. Richard Krumpolec, PhD.

Obor: Strojírenství

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že svou práci na téma Povrchová aktivace skla plazmatem a nanášení tenkých vrstev metodou ALD za účelem zlepšení homogenity růstu vrstvy jsem vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Richarda Krumpolce, PhD., a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Dále prohlašuji, že tištěná i elektronická verze práce SOČ jsou shodné a nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

# Anotace

Práce se zabývá povrchovou aktivací skla plazmatem a depozicí tenkých vrstev metodou ALD. Teoretický rámec práce seznamuje s vymezením pojmů skla, elektrické plazma, depozice tenkých vrstev. Praktická část se zabývá úpravou skleněných vzorků pomocí plazmatu a následnou depozicí vrstvy oxidem hlinitým  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Klíčová slova

sklo, atmosférické plazma, DCSBD-výboj, depozice tenkých vrstev, ALD

Děkuji RNDr. Richardovi Krumpolcovi, PhD., za cenné rady, připomínky a odborné vedení mé práce v rámci středoškolské odborné činnosti.

Za podporu děkuji Mgr. Zdeňkovi Kadeřábekovi, Ph.D.

Rád bych poděkoval i Mgr. Janě Jurmanové, Ph.D., za pořízení SEM snímků.

# OBSAH

Úvod .....	6
I. Teoretická část .....	7
1 Sklo .....	8
1.1 Výroba skla .....	8
2 Elektrické plazma.....	12
2.1 Plazma při atmosférickém tlaku.....	13
3 Depozice tenkých vrstev.....	20
3.1 PVD (Physical Vapour Deposition).....	20
3.2 CVD (Chemical Vapour Deposition).....	21
4 ALD (Atomic Layer Deposition).....	22
II. Praktická část.....	24
5 Úprava vzorků.....	25
5.1 Čištění .....	25
5.2 Plazmová úprava povrchu skla .....	25
5.3 Popis aparatury na depozici vrstev metodou ALD .....	27
5.4 Povrchová úprava jednotlivých vzorků.....	29
6 Analýza tenkých vrstev vzorků .....	30
6.1 Průběh zpracování.....	30
6.2 Výsledky zpracování vzorků.....	34
7 Závěr .....	38
Seznam literatury .....	39
Seznam obrázků .....	41

# Úvod

Ploché neboli tabulové sklo patří mezi stavební a technické sklo, se kterým se denně setkáváme na každém kroku ať už v podobě výplně oken, dveří, příček, zrcadel nebo jako skleněná opláštění budov. Vývoj přináší i nároky na zlepšení jeho vlastností. Pomocí povrchových úprav se skla zušlechťují, získávají odolnost a bezpečnost např. vůči vlivům počasí nebo ohni. Díky novým technologickým postupům vznikla např. tvrzená, bezpečnostní, vrstvená nebo izolační skla.

Teoretická část práce objasňuje základní pojmy týkající se skla, plazmatu, depozice tenkých vrstev a samotnou depoziční metodu ALD. Vymezuje proces ionizace plazmatem za zlepšení adhezních vlastností vzorků pro možnost využití následné depozice tenkých vrstev (v našem případě jde o vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a metodu ALD).

Vytváření a porovnávání vzorků mělo probíhat v laboratořích Ústavu fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. Avšak vládní opatření spojená s epidemií Covid-19 mi znemožnila moji osobní účast v laboratoři. Proto vzorky v laboratoři vytvářel školitel (povrchová úprava plazmatem, nanešení tenkých  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstev metodou ALD). Mně byly zaslány snímky povrchů těchto vzorků vyfocených na elektronovém mikroskopu. Ty jsem zpracovával a výsledkem bylo určení nejlepší povrchové úpravy před depozicí a určení optimálních podmínek pro depozici vrstev.

# I. Teoretická část

# 1 Sklo

Sklo je nerovnovážný, nekystalický stav látky, který se krátkodobě chová jako pevná látka, ale z dlouhodobého hlediska ho můžeme pozorovat jako kapalinu. [1] Tento stav se nachází u látek, které jsou ve skupenství kapalném, přestože je jejich teplota nižší než teplota tání - tzv. podchlazené kapaliny. A to platí konkrétně v případě skla s vysokou viskozitou (velká přitažlivá síla mezi jednotlivými částicemi). [2] Z pohledu chemie je sklo tuhý roztok kovových oxidů v oxidu křemičitém. [3]

Sklo je přímo propustné (průhledné). Láme, odráží a pohlcuje světelné paprsky. [4] Povrch skel je hydrofilní, což má za následek snížení povrchového odporu. Je dobrým izolantem ať už tepelným nebo elektrickým. Využívá se ve stavebnictví k zasklívání oken a dveří, v optice při výrobě mikroskopů a brýlí, v potravinářství při výrobě lahví a různých obalů, v různých chemických laboratořích (laboratorní sklo) jako zkumavky, baňky, nebo v elektronice jako vrstvy na různých displejích, a mnoho dalších.

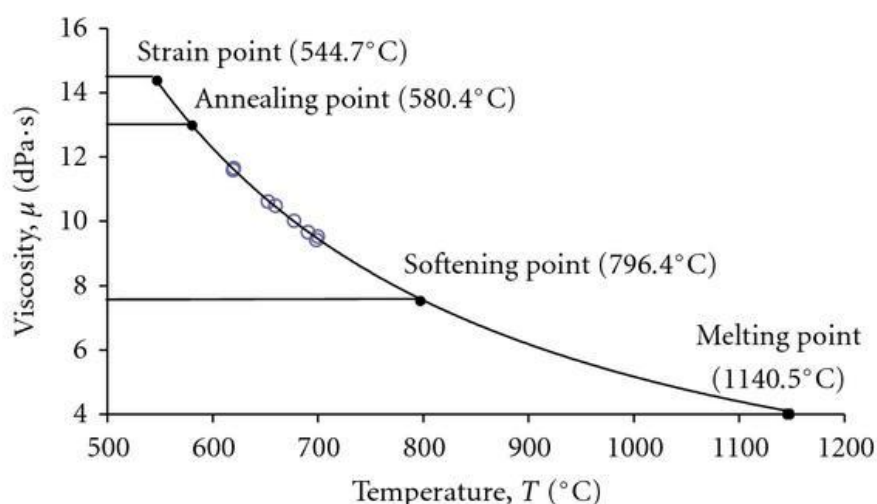
## 1.1 Výroba skla

Základní směs surovin pro výrobu skla nazýváme kmen. Kmen se skládá ze sklářských písků s vysokým obsahem oxidu křemičitého (60 až 80 %), dále z vápence (uhličitan vápenatý), ze sody (uhličitan sodný), z potaše (uhličitan draselný) a skleněných střepů pro urychlení tavicího procesu a hospodárnější výrobu. Kmen se taví v pecích při teplotě 500 až 2000°C. [5]

Při nejvyšší dosahované teplotě je sklo nestejnorodé, neprůhledné, obsahuje bublinky CO<sub>2</sub> a má nejnižší viskozitu (viz Obr. 1.1). V tomto okamžiku dochází k přidávání čeridel. Ta docílí vyšší průhlednosti směsi, menší koncentraci bublinek CO<sub>2</sub> a homogenizaci. [6]

Po dosažení požadovaných vlastností hmoty nastává sejítí skloviny, tedy snížení teploty (postupné zvyšování viskozity) na hodnoty mezi 1000 – 700°C (viz. Obr. 1.1), kdy je sklo dostatečně měkké a vhodné pro následné tvarování. [7]

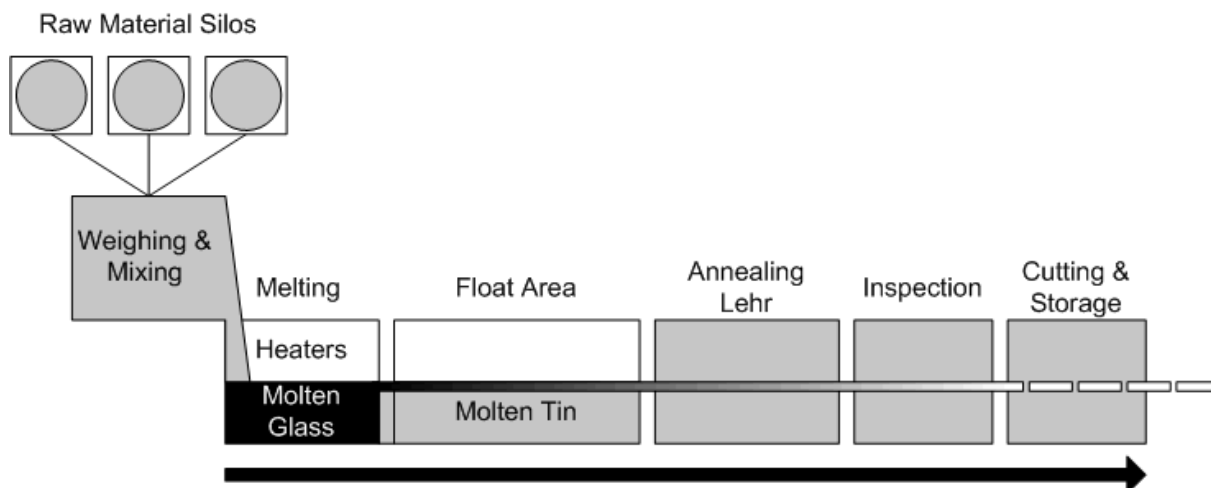




Obr. 1.1: Graf viskozity skla v závislosti na teplotě.

### 1.1.1 Ploché plavené sklo

Ploché plavené sklo je nejrozšířenější průmyslový způsob výroby skla. Roztavená sklovina stéká na zrcadlový povrch roztaveného cínu (1100 °C) formovacího prostoru. Spodní strana skla je téměř dokonale plochá díky roztavenému cínu. Plochou horní stranu zajišťuje nízké povrchové napětí skloviny spolu s nízkou viskozitou. Vše je atmosféricky kontrolované. Tloušťku udává rychlost, kterou je ovládací skleněný pás tažen. Tloušťka se pohybuje v rozmezí mezi 1 mm a 25 mm. Pro uvolnění zbytkového vnitřního pnutí způsobeného během výroby se používá proces žíhání. Sklo je uvedeno do pece na teplotu 400 až 550 °C a postupně organizovaně ochlazováno. Tak dosáhne vyšší pevnosti a při následném řezání je pravděpodobnost nedokonalého řezu daleko nižší. Poté sklo prochází přes automatizovanou kontrolu (případné odstraňování vad a chyb skla) k docílení co nejlepší kvality. Následuje pasivace povrchu – nanášení tenkého filmu, který zabrání korozi v důsledku vlhkosti. Sklo je pak příčně řezáno diamantovými hroty a připraveno k použití. [8] Grafické znázornění výroby plochého plaveného skla je na Obr. 1.2.



Obr. 1.2: Schéma výroby plochého plaveného skla.

Postupem času se výroba plochého plaveného skla obohatila o různé procesy tak, že vznikají skla se zaměřením na určité parametry. Tím si ploché plavené sklo získává vysokou míru využití napříč obory.

**Selektivní skla** dokáží snížit vstup tepelné energie ze slunečního záření a současně propustit maximum světla. Tato skla jsou dělena pomocí selektivity (poměrem světelné propustnosti a celkové energetické propustnosti). [10]

**Tepelně tvrzená skla**, též označována jako kalená skla, se nahřívají na teplotu 600 °C a následně ochlazují, čímž se vyvolá trvalé povrchové tlakové napětí a zvýší se odolnost skla proti mechanickému a tepelnému namáhání. Pevnost v tahu za ohybu se zvýší z běžných 40 MPa až na 120 MPa a teplotní odolnost se zvýší na více než 200 °C. [11]

**Flexibilní sklo** posouvá hranice fyzikálních vlastností běžného skla. Jedná se o ultra tenké sklo (až 25  $\mu\text{m}$ ), které můžeme ohýbat podobně jako list papíru. V poslední době můžeme registrovat implementaci v elektronice, jako ohebné displeje mobilních zařízení. Do budoucích let se predikuje, že by flexibilní sklo mohlo nahradit různé typy plastů a pomoci tak snížit hodnoty vyprodukovaného odpadu, které v posledních letech strmě stoupají. [12] [13]

**Gorilla Glass** je lehké, pevné a odolné proti poškrábání. Pevnost skla je důsledkem procesu iontové výměny, kterou sklo prochází během výroby. Sklo se ponoří do solné lázně o teplotě 400 °C. Menší ionty sodíku jsou nahrazovány většími ionty draslíku ze solné lázně. Ionty draslíku jsou stlačeny k sobě a po vychladnutí skla vytvoří vrstvu tlakového napětí. Tato vrstva je odolnější vůči poškození. Tento typ skla se používá k ochraně obrazovek mobilních telefonů, tabletů a dalších mobilních zařízení. [14] [15]

### 1.1.2 Zlepšování povrchových a mechanických vlastností

Skla můžeme zušlechtit různými druhy mechanického opracování, termodynamickými postupy a speciálními povrchovými úpravami. Povrchová úprava je změna povrchových vlastností materiálu (chemické složení, smáčivost, přilnavost, drsnost, ...), při kterých nedojde ke změnám objemu, ani ke změnám vnitřní struktury skla.

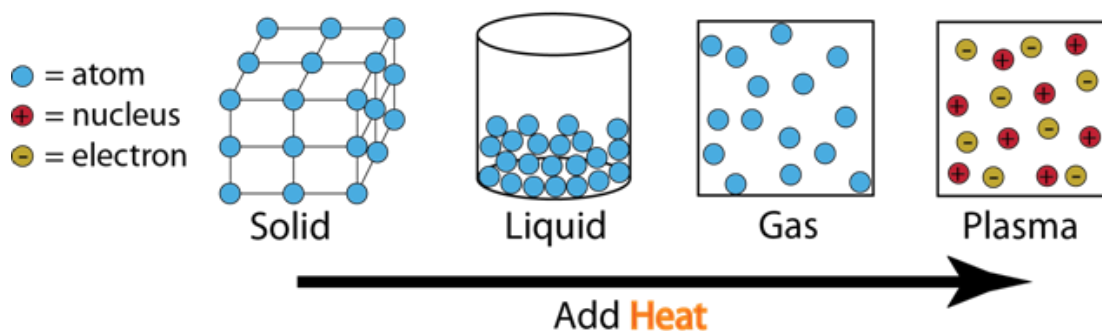
Zvyšování přilnavosti povrchu se dosahuje buďto mechanicky (změnou drsnosti) – broušením, leštěním, frézováním a pískováním, nebo chemicky (zvýšením koncentrace aktivních skupin na povrchu) – založeno na rozdělení vazby Si-O na povrchu a následné nahrazení volného místa aktivní skupinou. [9]

Fyzikální a mechanické vlastnosti skla:

- hustota ( $2500 \text{ kg/m}^3$ )
- pevnost v tlaku ( $750 \text{ MPa} - 100 \text{ MPa}$ )
- pevnost v tahu za ohybu ( $40 \text{ MPa}$ )
- modul pružnosti ( $70 \text{ GPa}$ )
- koeficient tepelné roztažnosti ( $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

## 2 Elektrické plazma

Elektrické plazma je přehřátá hmota tak, že se elektrony odtrhují od atomů a tvoří ionizovaný plyn. Tato látka bývá označována jako čtvrté skupenství hmoty. Plazma je tvořeno nabitými molekulami a atomy. To znamená, že počet záporně nabitých elektronů se rovná počtu kladně nabitých protonů. To můžeme pozorovat na Obrázku 2.1.



Obr. 2.1: Skupenství hmoty.

Plazma má silné Coulombovy interakce. Atomy nebo molekuly mohou získat pozitivní nebo negativní elektrický náboj, když získají nebo ztratí elektrony. Tento proces se nazývá ionizace. [16] [17]

Mezihvězdný a meziplanetární prostor, stejně jako hvězdy, jsou tvořeny ionizovaným plynem, což ve výsledku znamená, že více než 99 % pozorovaného materiálu ve vesmíru tvoří plazma. Ze Země je pozorovatelné v podobě hvězd, mlhovin, polárních září a nejčastěji v podobě vodivého kanálu blesku. Už ve výšce 80 km nad povrchem Země můžeme pozorovat prostředí z ionizovaných částic (ionosféra). Čím více se vzdalujeme od ionosféry, tím více je plyn v mezihvězdném prostředí ionizován a začíná se postupně projevovat dominance plazmatu. [17] [18]

Plazma můžeme rozdělit podle následných parametrů:

- tlak
  - nízkotlaké
  - atmosférické
  - vysokotlaké

- koncentrace nabitých částic
  - silně ionizované – vznikají nabité částice, které se srážejí mezi sebou, protože koncentrace neutrálních molekul je zanedbatelná (vše probíhá při pokojové teplotě)
  - slabě ionizované – koncentrace nabitých částic je zanedbatelná v porovnání s koncentrací neutrálních molekul (vše probíhá za vysoké teploty)
- střední kinetická energie částic
  - nízkoteplotní – nízká teplota iontů, blízká teplotě neutrálních částic
  - vysokoteplotní – střední energie částic je větší než 100 eV.
- poměr teplot jednotlivých druhů částic
  - izotermické
  - neizotermické

V neizotermickém plazmatu je teplota elektronů podstatně vyšší než teplota iontů, neutronů a jiných těžších částic. Pokud má plazma teplotu těžších částic nižší, než je teplota tavení skla, stává se vhodnou pro jeho nedestruktivní úpravu. Pro udržení teploty nerovnovážného plazmatu je nutné zabránit termalizaci (vyrovnávání teploty). Jednou z možností je snížení tlaku. Tím snížíme koncentraci částic. Ovšem tento způsob zpomalení termalizace plazmy je poměrně neefektivní a technicky náročný. [9]

## 2.1 Plazma při atmosférickém tlaku

Při běžném atmosférickém tlaku není nutno přizpůsobovat prostředí pro elektrické výboje např. v podobě speciálních reakčních nádob – proto je používáno přímo ve výrobních linkách. Plazma za atmosférického tlaku dělíme na dvě hlavní kategorie:

- Lokální termodynamické (nebo tepelné) rovnovážné plazma
- Termodynamicky nerovnovážné plazma

Termalizaci plazmatu při atmosférickém tlaku je možné eliminovat těmito způsoby:

- Lokalizací plazmatu (silně nehomogenní pole) – tento způsob se využívá například v korónovém výboji nebo elektrickém oblouku
- Zkrácením trvání výboje na kratší dobu než 1 mikrosekunda (čas, po kterém nastává termalizace) – tento způsob se využívá například pro impulzní výboje nebo dielektrické bariérové výboje

- Stabilizaci plazmatu pomocí proudícího plynu – ten v objemu plazmatu neustále nahrazuje částice s vysokou energií částicemi s nižší energií (využívá se u plazmové trysky a klouzajícího oblouku)

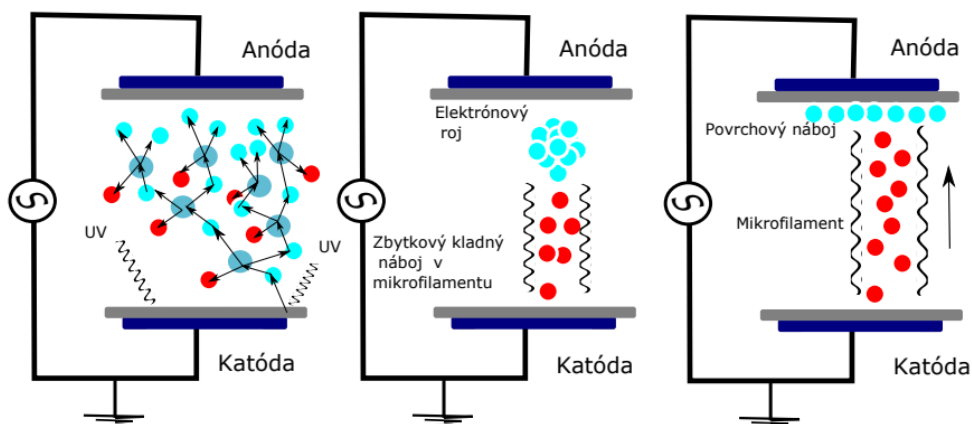
Termalizaci plazmatu lze eliminovat i kombinací těchto způsobů. Výsledným zařízením, které toho využívá je například multi-hollow povrchový dielektrický výboj. [9] [19]

### 2.1.1 Dielektrický bariérový výboj (DBD)

Dielektrický bariérový výboj vzniká dodáváním vysokého střídavého napětí nebo impulzního jednosměrného napětí na elektrody, mezi kterými je vložena dielektrická bariéra. Ta je většinou tvořena keramikou nebo sklem. Na jednotlivých dielektrických vrstvách se vytvářejí mikrofilamenty. [9]

Vysoké napětí na výbojové elektrodě způsobuje lavinovou ionizaci, kterou doprovází mikrovýboj. V čele laviny je větší koncentrace elektronů než iontů díky jejich rozdílným rychlostem. Směrem k anodě se lavina elektronů začne roztahovat a v nejširší části průměr dosahuje délky stovek mikrometrů. Tento děj je znázorněn na Obrázku 2.3. Elektrony dopadají na dielektrickou bariéru a zabraňují tak vzniku obloukového výboje. Tyto elektrony se na povrchu dielektrické vrstvy akumulují. Lokálně shromážděné elektrony oslabují elektrické pole elektrody natolik, že dojde ke zhasnutí mikrovýboje. Výboje jsou tak krátké, že k termalizaci nedochází. Zapálení mikrovýbojů probíhá vždy po změně polarit napájecího zdroje střídavého napětí (mikrovýboje budou orientované opačným směrem) nebo po krátké pauze mezi jednotlivými impulzy impulzního jednosměrného napětí (zde jsou mikrovýboje orientovány celou dobu jedním směrem). [9] [19]

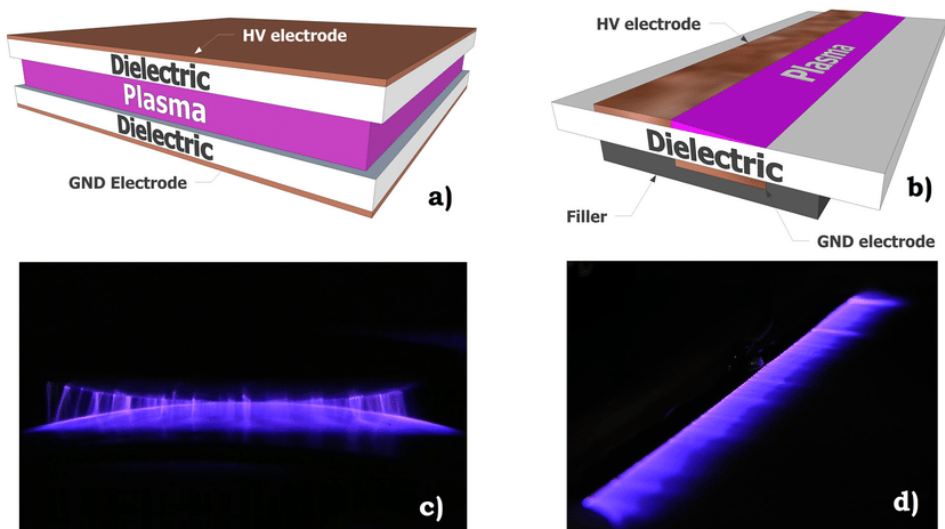
Mechanismus vzniku elektrického výboje je ale ve skutečnosti velmi složitější a reálně se uplatňuje tzv. streamerovský mechanismus.



Obr. 2.3: Vývoj laviny elektronů v DBD za atmosférického tlaku.

Dielektrický bariérový výboj dělíme podle uspořádání elektrod a dielektrické vrstvy na:

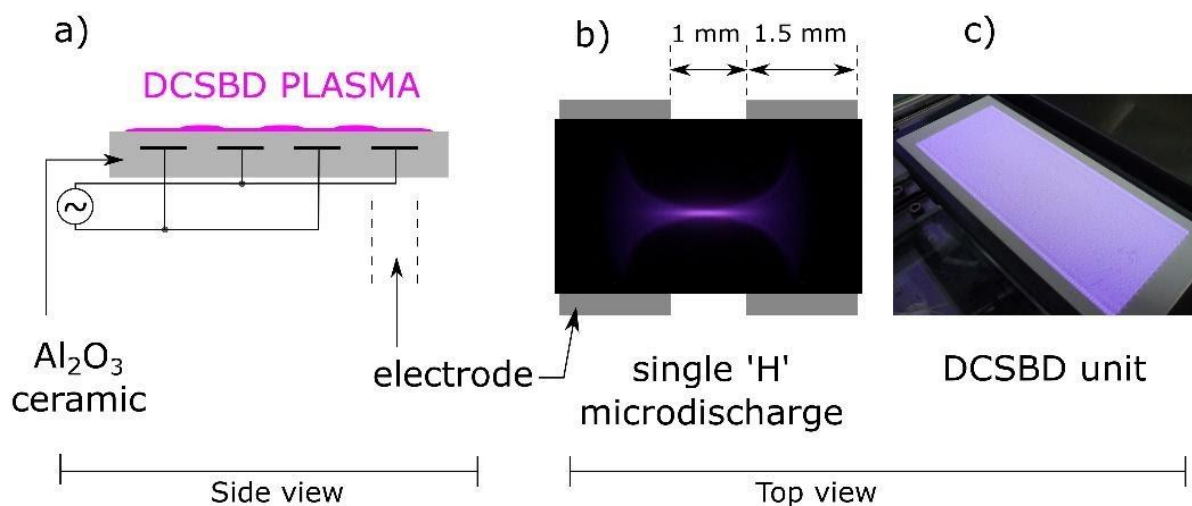
- Objemový výboj – výboj v plynu mezi elektrodami. Ty bývají nejčastěji rovinné paralelní nebo cylindrické. Schéma objemového výboje je vidět na části a) Obrázku 2.4 spolu s fotografií na části c).
- Povrchový výboj – vysokonapěťové elektrody, které jsou umístěny na povrchu dielektrické vrstvy s protilehlou rovinnou elektrodou na opačné straně povrchu dielektrické vrstvy. Jednodušší pochopení rozložení elektrod a dielektrické vrstvy je znázorněno na schématu části b) Obrázku 2.4 spolu s fotografií na části d).
- Koplanární výboj – kovové elektrody jsou celé obalené v dielektrické vrstvě, velké využití pro aktivaci povrchů [9] [19]



Obr. 2.4: Schémata a fotografie objemového a povrchového výboje.

### 2.1.1.1 Difuzní koplanární povrchový bariérový výboj (DCSBD)

DCSBD se skládá ze dvou soustav paralelně zapojených elektrod zabudovaných do dielektrické plochy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) v rovině, jak je vidět na části a) Obrázku 2.5. Mikrovýboje jsou orientovány rovnoběžně s povrchem, ne jako u objemového DBD kolmo na povrch. Šířka elektrod je řádově v milimetrech. Uspořádání elektrod má nejčastěji tvar dvou do sebe vsunutých hřebenů. Prostory mezi jednotlivými elektrodami mají šířku 1 mm. Výboje vznikající v těchto prostorech mají právě délku 1 mm a do šířky dosahují hodnoty 100  $\mu\text{m}$ .



Obr. 2.5: Schéma elektrodového systému DCSBD.



Princip vzniku plazmatu je totožný jako u všech DBD. Nabité elektrony se shromažďují na dielektrické vrstvě a oslabují tak systém elektrod, až se přeruší probíhající mikrovýboje. Následuje změna polarity na elektrodách. Mikrovýboje připomínají písmeno H. Difuzní části se nacházejí nad elektrodami a jsou spojeny filamentem (úzký lokalizovaný kanálek výboje) - znázorněno v části b) Obrázku 2.5. Zvýšením napětí na elektrodách (až  $\sim 15\,000\text{ V}$ ) roste počet mikrovýbojů mezi elektrodami. Tím se plocha více zahušťuje plazmou a jeví se jako makroskopicky homogenní (část c) Obrázku 2.5). Zaručuje tak větší homogenitu při úpravě povrchů různých materiálů (netkané textilie, polymery, papír, dřevo a sklo).

Celé zařízení je chlazeno olejem, který současně chrání zařízení před výboji mezi vodiči přivedenými k elektrodám. Proto může hustota energie tenké vrstvy DCSBD dosahovat řádově  $100\text{ W/cm}^3$ . [9] [19] [22] [23]

### **2.1.2 Elektrický oblouk**

Elektrický oblouk se rozumí elektrický výboj válcového tvaru soustředěný do tenkého sloupce, jehož jádro tvoří ionizovaný plyn. Elektrický výboj vzniká mezi dvěma elektrodami oddělenými plynem. Při dostatečně velkém napětí (dodaném externím zdrojem) se začnou tvořit elektronové laviny. To způsobuje čím dál větší vodivost plynu. Elektronová lavina směřující k anodě je doprovázena lavinou kladných iontů směřujících ke katodě. Kladné ionty mohou způsobit vznik sekundárních elektronů, které by mohly nahradit externí zdroj napětí a elektrický výboj by se tak stal samostatným. Teplota elektrického oblouku se pohybuje mezi  $6\,000 - 16\,000\text{ K}$ . Světlo produkované obloukem závisí jak na materiálu, ze kterého jsou elektrody vyrobeny, tak na plynu, který je odděluje.

Příkladem elektrického oblouku v přírodě je blesk. Elektrody mohou tvořit dva mraky nebo mrak a zemský povrch tak, jak je vidět na Obrázku 2.2. Proud protéká ionizujícími molekulami kyslíku, dusíku a dalších plynů atmosféry. Tok elektrického proudu ohřívá plyn na vysoké teploty. Světlo (záblesk) spjaté s bleskem je důkazem této změny teploty. Zvuk (hrom) je důkazem, že ohřátý vzduch kolem blesku se rychle rozpíná a vytváří zvukovou vlnu. [9] [20] [21]



*Obr. 2.2: Zachycení blesků působících mezi mrakem a zemským povrchem.*

Elektrický oblouk se zbarvuje podle materiálu, z něhož jsou elektrody vyrobeny. Vápníkové oblouky září červenou barvou, barytové září zelenou barvou a rtuťové produkují ultrafialové záření.

Elektrický oblouk se využívá ke svařování v podobě obloukových svářeček, jako lampy (světlo vytvářejí rozžhavené elektrody a někdy i ohřáté plyny) nebo jako zdroj iontů v jaderných reaktorech a termonukleárních zařízeních. [21]

### **2.1.3 Výboje vyfukované plynem**

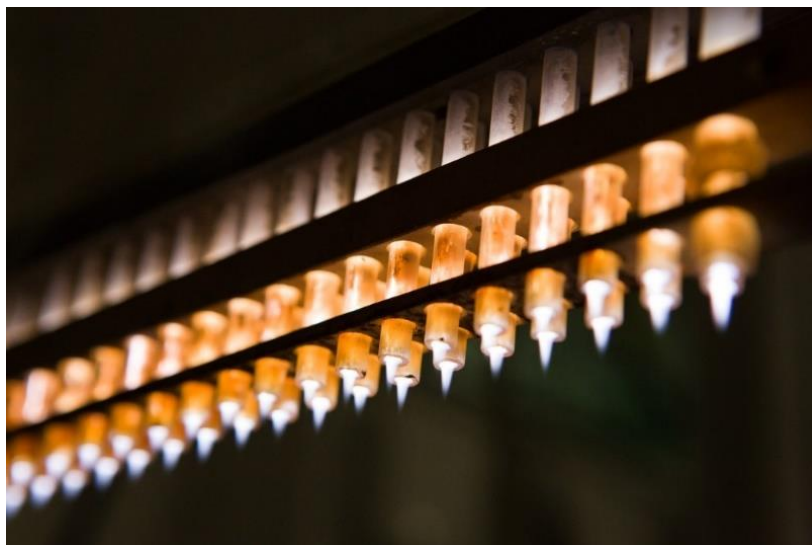
Proudění plynu zajišťuje přívod chladnějších částic a zabraňuje tak termalizaci. Při atmosferickém tlaku se jako plyny používají vzduch, dusík, vodík, helium a argon. Nevýhodou výbojů vyfukovaných plynem je poměrně velká nehomogenita (tzn. že neupraví povrch zcela rovnoměrně).

Dvěmi nejpoužívanějšími zdroji jsou:

**Klouzavý oblouk** – Jde o atmosferický výboj s typickým uspořádáním elektrod (většinou jde o elektrody rozbíhavého tvaru). Klouzavý oblouk dostal svůj název po klouzavém pohybu výboje po elektrodách. Tento pohyb nastává v místě s největší intenzitou elektrického pole (nejušší místo mezi elektrodami). Vlivem vyfukovaného plynu se plazmový filament prodlužuje. Důsledkem jsou narůstající tepelné ztráty. V momentě, kdy tyto ztráty přesáhnou dodávanou energii, výboj zhasíná. Následuje opětovné zapálení výboje v místě s největší intenzitou elektrického pole. Tento proces probíhá neustále dokola. [9] [24]

**Plazmová tryska (APPJ)** – Jedná se o stabilizovaný plamen vyfukovaného plazmatu v dostatečné vzdálenosti od elektrod a konstrukce trysky, čehož se dosahuje prouděním vzduchu. Plazmová tryska se využívá k aktivaci povrchů, jako iontové zdroje, k syntéze a zpracování plynů. Pro aktivaci povrchů

se využívá soustava plazmových trysek (Obrázek 2.6), protože plazmová tryska sama o sobě má velice malou kontaktní plochu výboje s povrchem. [9]



*Obr. 2.6: Fotografie soustavy plazmových trysek APPJ.*

## 3 Depozice tenkých vrstev

Depozice vrstev – proces tvorby tenké vrstvy na povrchu substrátu z materiálu s určitými vlastnostmi. Tenkými vrstvami se označují takové vrstvy, jejichž tloušťka se pohybuje od desetin nanometrů až po několik mikrometrů. Z důvodu zabezpečení dobrých adhezních vlastností je nutné povrch substrátu správně upravit a očistit od organických i anorganických nečistot. [25] [26]

Depozice tenkých vrstev se dělí na fyzikální metody (PVD) a chemické (CVD).

### 3.1 PVD (Physical Vapour Deposition)

Založeno na fyzikálních metodách: napařování, napařování a iontové plátování.

Proces depozice je rozdělen na tři části: převedení látky do plynného skupenství, přenos částic látky na substrát a vytváření vrstvy na povrchu substrátu. Nejprve je požadovaná látka (většinou titan, chrom nebo hliník) tepelně odpařována. Spolu s dusíkem následně reaguje a tvoří chemické sloučeniny, které se ukládají na povrchu substrátu a tvoří vysoce přilnavé vrstvy. Ty jsou vysoce odolné a mají nízký koeficient tření. Celý proces probíhá v prostředí vakua při teplotách 150 – 500 °C. [25]

#### 3.1.1 Reaktivní napařování

Napařování probíhá ve vakuu. Odpařovaný materiál se nachází na spodní části zařízení, protože je v roztaveném stavu. Odpařování materiálu se provádí elektronovým svazkem, obloukovým výbojem nebo pomocí laseru. [25]

#### 3.1.2 Reaktivní napařování

Rozprašování probíhá ve vakuu stejně jako napařování. Odprašovaný materiál je přiveden na vysoký záporný potenciál. Tím jsou ionty pracovního plynu (většinou argonu) urychlovány a dopadají na povrch odprašovaného materiálu. Díky tomu jsou z povrchu odprašovaného materiálu vytrhávány jednotlivé atomy, které se průchodem ionizovaného pracovního plynu ionizují a dopadají na povrch substrátu.

Hlavními výhodami napařování oproti napařování je vyšší přesnost nanášení materiálu na substrát a vyšší homogenost samotných vrstev. [25] [27]

### **3.1.3 Magnetronové naprašování**

Jde o zdokonalenou technologii reaktivního naprašování. Před odpařovanou částí materiálu je vytvořeno magnetické pole tzv. magnetronem (elektromagnet nebo permanentní magnet). Elektrony unikající z prostoru před naprašovaným materiálem se díky vzniklému magnetickému poli musí pohybovat po šroubovici podél siločar. Díky tomu se prodlužuje dráha jejich pohybu, spolu s ní i doba setrvání v oblasti výboje a tím se ionizuje větší počet atomů pracovního plynu. To umožňuje udržet výboj při nižším tlaku i při nižším napětí. To se projevuje v podobě vyšší čistoty nanášených vrstev. [25] [27]

## **3.2 CVD (Chemical Vapour Deposition)**

Depozice vrstev probíhá díky směsi chemicky reaktivních plynů. Vrstva následně vzniká na povrchu substrátu heterogenní reakcí. Nevýhodou této metody bývá vysoká teplota depozičního procesu (950 – 1050 °C). V mnoha případech se tato metoda nedá využít právě kvůli vysoké teplotě, která by mohla poškodit substrát, ale i díky vysoké energetické náročnosti. Vzniklé vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin (krystalické i amorfni) jsou vysoce čisté a přesné. Nevýhodou v praxi může být dlouhý cyklus nanášení vrstev 8 – 10 hodin. [25]

## 4 ALD (Atomic Layer Deposition)

Atomic Layer Deposition je jednou z CVD metod nanášení tenkých vrstev. Metoda je založena na používání dvou reaktantů v plynné fázi (tzv. prekurzory). Proces vytváření vrstev je založen na sekvenčním dávkování prekurzorů do reakční komory v tzv. cyklech. Ty začínají zavedením prvního prekurzoru do komory na povrch substrátu. Následuje propláchnutí komory inertním nosným plynem (Dusíkem nebo Argonem), aby se odstranil nezreagovaný zbytek prvního reaktantu nebo případné vedlejší produkty. Poté je do komory a na povrch substrátu zaveden druhý prekurzor, který reakcí s prvním prekurzorem vytváří monovrstvu materiálu. Každý cyklus je zakončen opětovným propláchnutím komory inertním nosným plynem. Jeden z cyklů je znázorněn na Obrázku 4.1. Jednotlivé cykly trvají v řádech jednotek až desítek sekund. Cykly se opakují, dokud tloušťka vrstvy nedosahuje požadované hodnoty. [26] [28] [29]

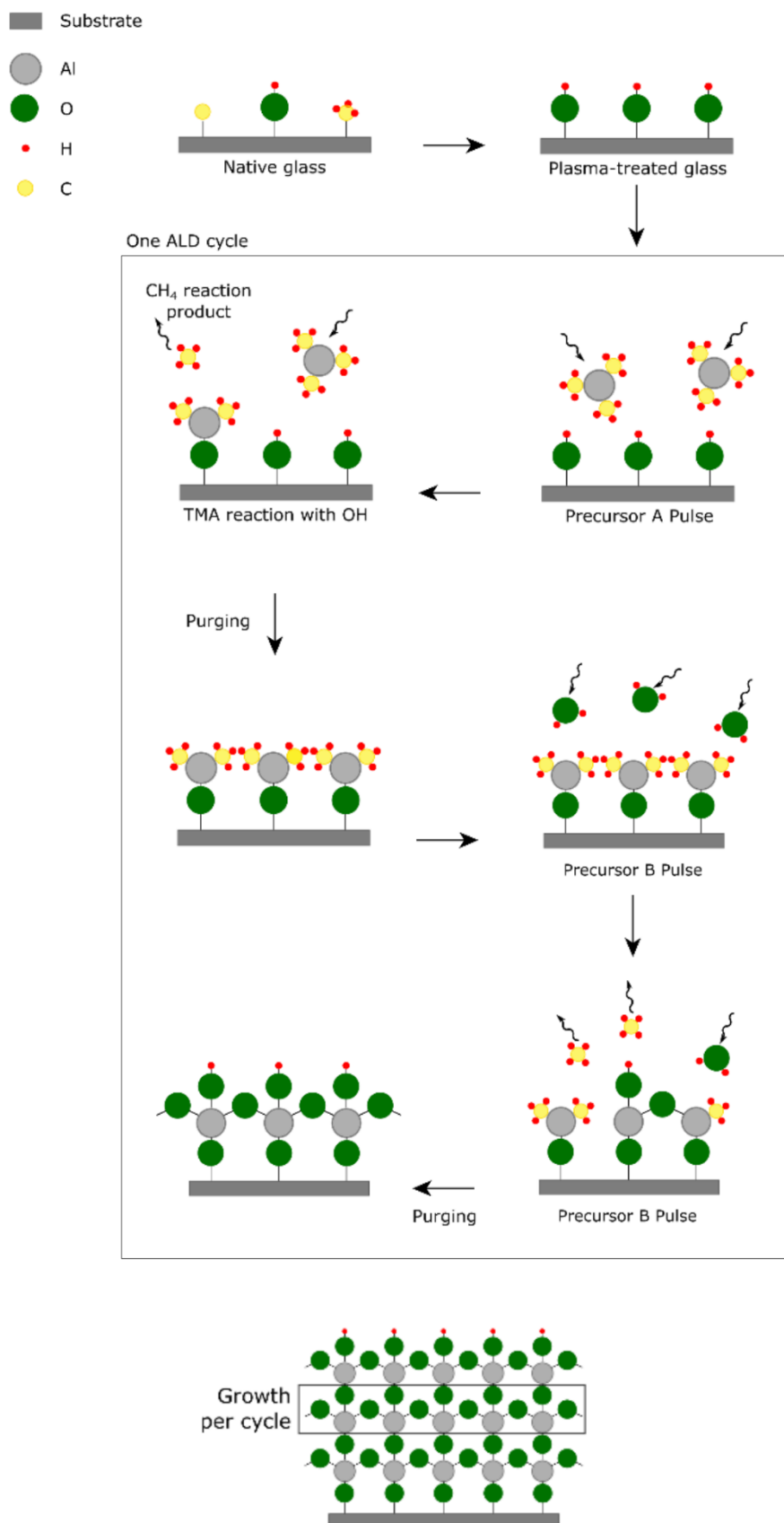
### Termální ALD

Provádí se ve vyhřívaném reaktoru a vyžaduje vyhřátí komory reaktoru na požadovanou teplotu reakce (150 – 350 °C). Probíhá výhradně prostřednictvím povrchových reakcí. To umožňuje dobrou kontrolu nad celým procesem. [26] Termální metoda ALD je také znázorněna na Obrázku 4.1.

### PEALD

PEALD (plazmatem asistované ALD) používá stejné chemické prekurzory jako termální ALD. Umožňuje však lepší vlastnosti filmu při nižších teplotách, kterých dosahuje díky využití plazmatu. To se využívá pro depozici tenkých vrstev na tepelně citlivé materiály. Kvůli reaktivitě částic v plazmatu je možné použít širší výběr prekurzorů a umožňuje vznik materiálů nezpůsobitelných k růstu pomocí termálního ALD. Díky plazmatu se také vytváří nezbytné chemické reakce vysoce kontrolovaným způsobem. [26] [30]

Špatná nukleace může vést k nehomogenní depozici vrstev na substrát. Může být způsobena nedostatkem funkčních skupin na povrchu substrátu. Proto se substráty před depozicí různě modifikují a upravují. Plazmová úprava substrátu (používána v praktické části této práce) generuje hydroxydové, karbonylové a karboxylové aminoskupiny. Právě ty doplní nedostatek funkčních skupin na povrchu substrátu a umožňují tak vytvářet homogenní vrstvy. [26]



Obr. 4.1: Schéma procesu ALD s příkladem depozice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z TMA a  $\text{H}_2\text{O}$  na sklo.

## II. Praktická část

V praktické části se budu zabývat povrchovou analýzou snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu. Jedná se o snímky tenkých ALD vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanesených na sklo. Cílem je provedení povrchové analýzy tenkých vrstev nanesených na povrchu skla. Výsledkem bude charakterizace homogenity vrstev – stanovení průměrné velikosti útvarů na povrchu, analýza několika míst za účelem uniformity po celém povrchu vzorku. Následuje porovnání několika povrchových úprav skla a porovnání různých depozičních parametrů k docílení optimálního depozičního procesu.



## 5 Úprava vzorků

### 5.1 Čištění

Před samotnou depozicí ALD vrstev musí být povrch vzorku čistý, abychom zabránili vzniku defektů a jiných nedokonalostí během růstu vrstev. Které by mohly ovlivnit proces nanášení vrstev a ve výsledku ovlivnit i závěrečné vyhodnocování vzorků.

Proces čištění všech vzorků začíná čištěním acetonem v ultrazvukovém čističi po dobu 5 minut. Následně je vzorek vysušen proudem dusíku. Poté je vzorek opět vložen do ultrazvukového čističe kde je dalších 5 minut čištěn isopropylalkoholem. Následuje opětovné vysušení vzorku proudem dusíku. Vzorek je naposledy umístěn do ultrazvukového čističe, kde je čištěn pomocí demineralizované vody opět po dobu 5 minut. Na závěr je vzorek naposledy vysušen proudem dusíku a připraven na povrchovou úpravu plazmatem.

### 5.2 Plazmová úprava povrchu skla

Povrch skel je upravován plazmatem generovaným ve vzduchu za atmosferického tlaku. Plazma je generované dvěma typy povrchových koplánárních dielektrických bariérových výbojů.

Tato plazmová zařízení generují atmosférické plazma na povrchu dielektrické bariéry jako tenkou vrstvu plazmatu, jehož „efektivní tloušťka“ je několik desetin mm. Z toho důvodu jsou vzorky skla v průběhu plazmové úpravy v malé vzdálenosti (0,3 mm) od povrchu dielektrické bariéry, aby se docílilo efektivní plazmové úpravy. V průběhu úpravy skla plazmatem se vzorky pomalu pohybuje, aby byl efekt úpravy co nejvíce homogenní (rovnoměrný po celé ploše vzorků). V obou případech je čas úpravy plazmatem (expoziční čas) 5 s.

### 5.2.1 Zdroj plazmatu č. 1

Prvním zdrojem plazmatu je difuzní koplanární povrchový bariérový výboj (DCSBD). Ten je blíže popsán v části 2.1.2.1.

Používaný zdroj DCSBD plazmatu je vyfocen na Obrázku 5.1. Šířka elektrod je 1,5 mm a prostorů mezi nimi je 1 mm. Plazma je generováno na ploše 160 cm<sup>2</sup>. Použitý příkon je 400 W (plošná hustota 2,5 W/cm<sup>2</sup>).

Na Obrázku 5.1 v části a) je ilustrační obrázek DCSBD výboje bez plazmatu. V části b) je znázorněn výboj při použití nízkého příkonu s viditelnými mikrovýboji a v části c) je DCSBD plazma při max. příkonu 400 W na vzduchu (je zde pozorovatelné makroskopicky homogenní plazma).

Tloušťka keramiky Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nad elektrodami je 0,6 mm. Spodní dielektrická bariéra je tvořena izolačním olejem, který kromě této funkce plní funkci média chladicího systému.



Obr. 5.1: Zdroj plazmatu č. 1.

### 5.2.2 Zdroj plazmatu č. 2

Jako druhý zdroj plazmatu je také použit koplanární DBD výboj (ale jiné konstrukce). Ten je vyfocen na Obrázku 5.2. Šířka elektrod je 1,5 mm a prostorů mezi nimi je 1 mm. Stejně jako u prvního zdroje plazmatu. Plazma je zde generováno na 12 cm<sup>2</sup>. Příkon má hodnotu 30 W (plošná hustota 2,5/cm<sup>2</sup>).

Tloušťka keramiky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nad elektrodami je  $150\ \mu\text{m}$ . Spodní dielektrickou bariéru také tvoří keramika  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a celý plazmový modul je pasivně chlazen hliníkovým chladičem.



Obr. 5.2: Zdroj plazmatu č. 2.

### 5.3 Popis aparatury na depozici vrstev metodou ALD

Depozice vrstev probíhala v zařízení UNIHOPPE ALD SYSTEM (které bylo vytvořeno na ústavu fyzikální elektroniky Masarykovy univerzity) v depoziční komoře ve tvaru válce s průměrem 50 mm a délkou 450 mm. Vzorky jsou ukládány na držák o velikosti  $30 \times 80\ \text{mm}$  umístěný ve středu komory. Komora je odčerpána rotační olejovou vývěvou na pracovní tlak  $\sim 1\ \text{mbar}$  (100 Pa). Ke komoře jsou připojeny tzv. větve, které slouží pro připojení prekurzorů přes systém rychlých ventilů. Ty umožňují přesné sekvenční dávkování prekurzorů do pracovní komory.

Vrstvy oxidu hlinitého byly deponovány z prekurzoru TMA (CAS: 75-24-1) a  $\text{H}_2\text{O}$  (ultra čistá voda, Type1;  $18,2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

Na Obrázku 5.3 je znázorněn PrintScreen programu pro ovládání zařízení UNIHOPPE ALD SYSTEM. Zde se nastavuje teplota jednotlivých prekurzorů, čas jejich zavedení do komory. A zobrazují se zde aktuální grafy těchto hodnot a aktuální změna tlaku v komoře.



Obr. 5.3: PrintScreen programu pro ovládání zařízení UNIHOPÉ ALD SYSTEM.

## 5.4 Povrchová úprava jednotlivých vzorků

Celkově jsme upravovali 8 vzorků. Čistící proces (viz. 5.1) probíhal u všech vzorků stejně. Následná úprava plazmatem a samotné nanášení ALD vrstev probíhalo u každého vzorku jinak. Specifikace jednotlivých procesů každého vzorku je zanesena do Tabulky 5.4.

Tab. 5.4: Tabulka shrnující jednotlivé úpravy všech vzorků.

Vzorek	1. krok - Úprava plazmatem			2. krok - Nanášení ALD vrstev			
	DCSBD	koplanární DBD	Bez úpravy plazmatem	Teplota depozice [°C]	Doba nanášení prekurzoru [s]	Doba pročištění dusíkem [s]	Počet cyklů nanášení
309C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	300	0,2	15	600
314C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	100	0,2	15	200
314K	Neproběhla	Proběhla	Neproběhla				
314P	Proběhla	Neproběhla	Neproběhla				
315C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	100	0,2	15	600
315K	Neproběhla	Proběhla	Neproběhla				
315P	Proběhla	Neproběhla	Neproběhla				
333C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	100	0,3	15	600

C – povrch skla pouze chemicky vyčištěný

P – povrch skla chemicky vyčištěný a upravený plazmatem (DCSBD výboj)

K - povrch skla chemicky vyčištěný a upravený plazmatem (koplanární DBD výboj)

Číselné označení vzorků představuje kolikátý depoziční proces je provozován na zařízení UVIHOPE ALD SYSTEM . Z Tabulky 5.4 je čitelné, že některé vzorky podstupovaly depozici současně.

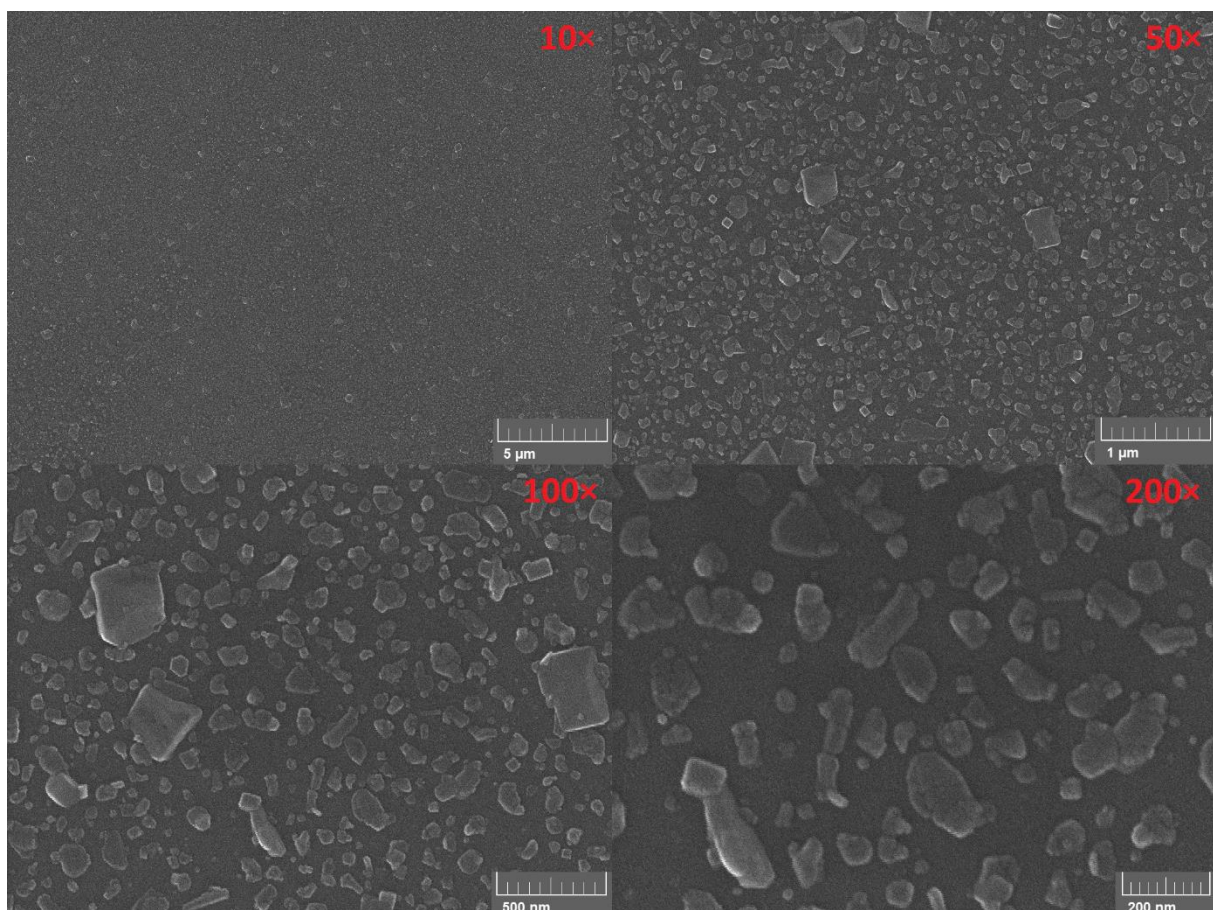
## 6 Analýza tenkých vrstev vzorků

Vzorky byly po nanešení vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vyfoceny na elektronovém mikroskopu. Zvětšení snímků záviselo na jednotlivých vzorcích. Pomocí softwaru ImageJ byly fotografie následně zpracovány, tak abychom mohli analyzovat povrch vrstev (morfologii), jejich průměrnou velikost, průměrnou odchylku velikostí a jejich pokrytí na vzorcích a z toho určit výslednou homogenitu.

### 6.1 Průběh zpracování

Jako příklad pro zpracování vzorků jsem zvolil vzorek 309C.

Každý vzorek je rozdělen na určitý počet oblastí (6 – 13), které jsem statisticky zpracovávali. Pro představu na Obrázku 6.1 je znázorněna pátá oblast vzorku 309C ve čtyřech zvětšeních. Pro pohodlné upravování jsem u všech oblastí vzorku 309 zvolil zvětšení 50×.



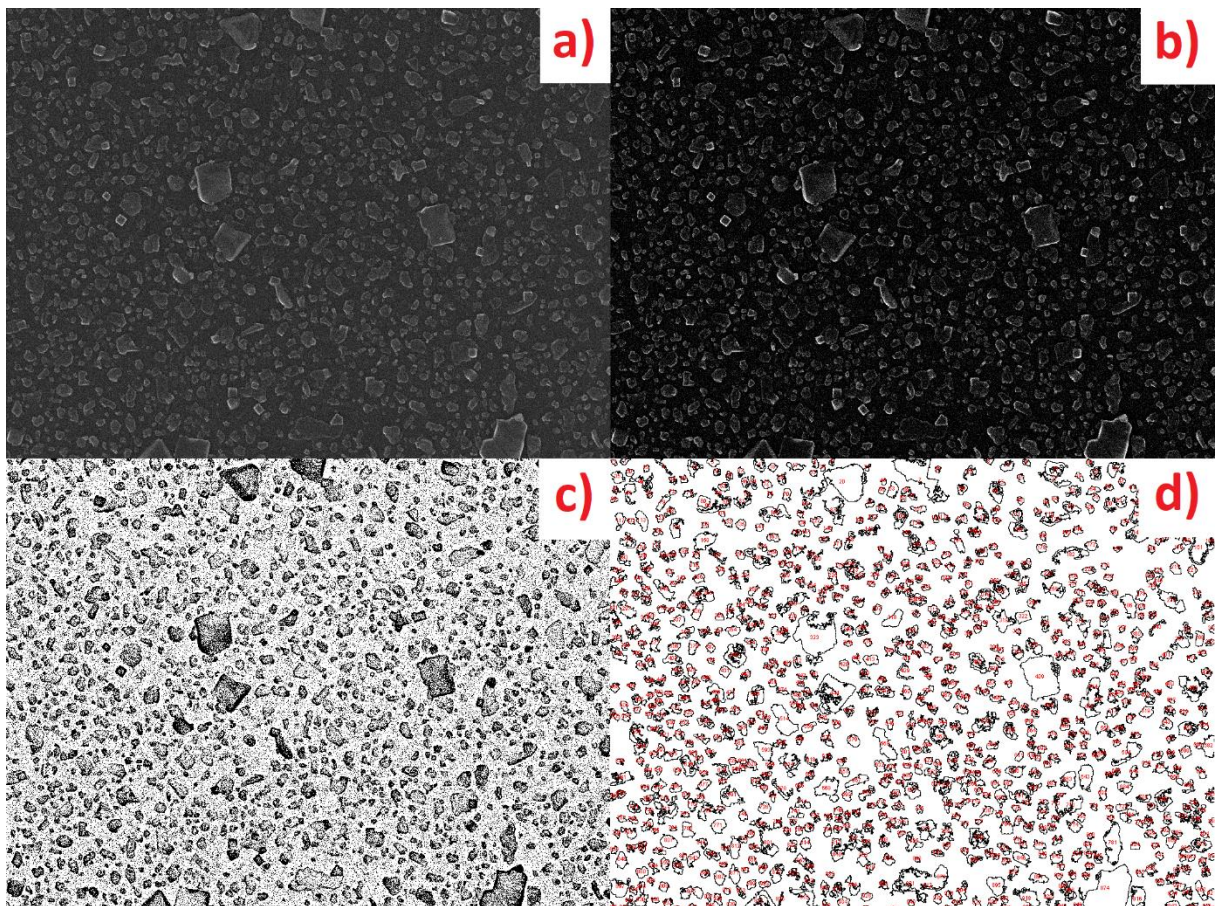
Obr. 6.1: Pátá oblast vzorku 309C zobrazena ve čtyřech zvětšeních.



Každý snímek byl v softwaru ImageJ optimálně upravován pomocí vyrovnání barev a jasu, aby mezi vzniklými „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ostrůvky“ a okolním prostředím vznikl co největší kontrast, viz. Obrázek 6.2 část b). Tím se docílilo optimálních podmínek pro použití funkce Threshold, která vytvoří kontrastu pouze mezi černou a bílou barvou – Obrázek 6.2 část c).

Následuje kalibrace snímků – změřil jsem jak dlouhé je kalibrační měřítko (viditelné na snímcích na Obrázku 6.1) v pixelech a udal mu hodnotu právě z kalibračního měřítka. Výsledné hodnoty budou v jednotkách míry nikoliv v pixelech.

Na závěr se pomocí funkce Analyze Particles změří počet a velikosti „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ostrůvků“ a část povrchu, kterou zabírají.



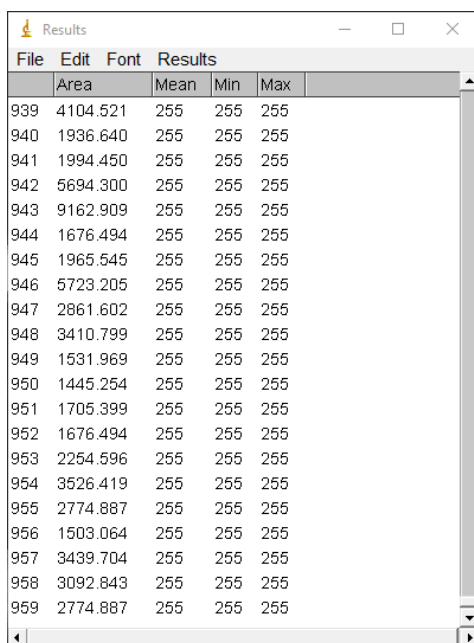
*Obr. 6.2: Úprava snímku páté oblasti vzorku 309C pomocí softwaru ImageJ.*

Pro kontrolu měření jsem si vždy nechal zobrazit obrysy všech obrazců, které software naměřil (Obrázek 6.2 část d)) a porovnával jsem je s originálním snímkem (Obrázek 6.2 část a)). Pokud by počty a velikosti „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ostrůvků“ neodpovídaly počtům a přibližným velikostem. Pak by celá úprava snímku musela proběhnout znovu, dokud by tyto parametry nesouhlasily.

Závěrem každého úspěšného procesu jsou 2 tabulky.

První – Results, z které můžeme vyčíst počet všech „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ostrůvků“ a velikost každého z nich. Jsou očíslovány tak, že si je jednotlivě můžeme pod stejným číslem najít v části d) Obrázku 6.2. Poslední hodnoty jsou znázorněny v Tabulce 6.3.

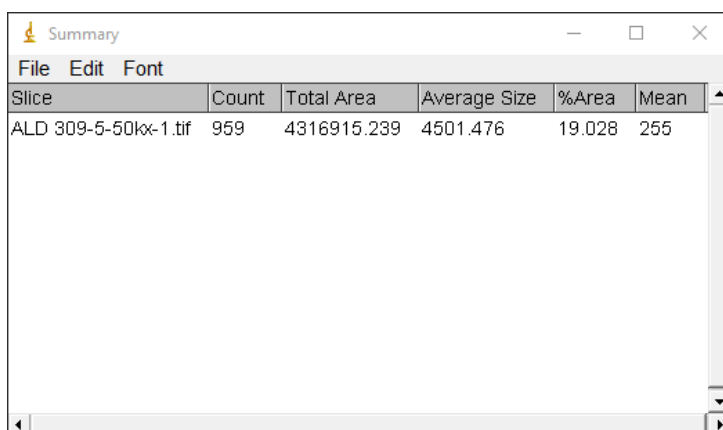
Tab. 6.3: Tabulka Results páté části vzorku 309C.



	Area	Mean	Min	Max
939	4104.521	255	255	255
940	1936.640	255	255	255
941	1994.450	255	255	255
942	5694.300	255	255	255
943	9162.909	255	255	255
944	1676.494	255	255	255
945	1965.545	255	255	255
946	5723.205	255	255	255
947	2861.602	255	255	255
948	3410.799	255	255	255
949	1531.969	255	255	255
950	1445.254	255	255	255
951	1705.399	255	255	255
952	1676.494	255	255	255
953	2254.596	255	255	255
954	3526.419	255	255	255
955	2774.887	255	255	255
956	1503.064	255	255	255
957	3439.704	255	255	255
958	3092.843	255	255	255
959	2774.887	255	255	255

Druhá – Summary, ze které můžeme vyčíst počet všech částic „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ostrůvků“, jejich průměrnou velikost a plochu, kterou na snímku zabírají. Tabulka přísluší označení 6.4.

Tab. 6.4: Tabulka Summary páté části vzorku 309C.



Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area	Mean
ALD 309-5-50kx-1.tif	959	4316915.239	4501.476	19.028	255



Výsledky každého úspěšného měření jsem si zapisoval do tabulky. Kde jsem porovnával všechny oblasti daného vzorku a následně hodnoty celkových vzorků. Závěrečná tabulka vzorku 309C je znázorněna pod označením 6.5. V tabulce je několik nevyplněných hodnot. Důvodem je, že i po již zmíněných opakovaných úpravách jsem nedocílil úspěšného vyhodnocení.

Ve spodních oddělených částech tabulky jsou zaneseny hodnoty průměrné velikosti částic, jejich počet a pokrytí vypočtené průměrem hodnot všech úspěšně vyhodnocených částí vzorku. Nejdůležitější roli celého měření hraje relativní odchylka průměrné velikosti částic a reativní odchylka pokrytí povrchu vzorku (v Tabulce zvýrazněny červenou barvou), díky kterým můžeme následně poměřovat celkovou homogenitu všech vzorků.

Tab. 6.5: Závěrečná tabulka vyhodnocování vzorku 309C.

309C (50x)	průměrná velikost (nm <sup>2</sup> )	počet	pokrytí
1	11571,216	793	0,40590
2	6452,164	1342	0,38316
3	5417,316	1375	0,32972
4	6169,169	903	0,24723
5	4113,919	1178	0,21585
6	4501,476	959	0,19028
7			
8			
9	8793,24	877	0,34113
10	6948,178	902	0,27706
11	4433,217	1246	0,24435
12	8131,16	926	0,33416
13	11470,757	818	0,41507

Průměr 309C	7091,0738	1029	0,307628
Absolutní odchylka	2644,7328	214	0,077460
Relativní chyba	37%	21%	25%

## 6.2 Výsledky zpracování vzorků

Nejprve vyhodnotím jaký vliv měly podmínky depozice na růst vrstev. Poté vyhodnotím vliv povrchové úpravy plazmatem na výslednou homogenitu.

### Vyhodnocení depozice vrstev

Tab. 5.4: Tabulka shrnující jednotlivé úpravy všech vzorků.

Vzorek	1. krok - Úprava plazmatem			2. krok - Nanášení ALD vrstev			
	DCSBD	koplanární DBD	Bez úpravy plazmatem	Teplota depozice [°C]	Doba nanášení prekurzoru [s]	Doba pročištění dusíkem [s]	Počet cyklů nanášení
309C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	300	0,2	15	600
314C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	100	0,2	15	200
314K	Neproběhla	Proběhla	Neproběhla				
314P	Proběhla	Neproběhla	Neproběhla				
315C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	100	0,2	15	600
315K	Neproběhla	Proběhla	Neproběhla				
315P	Proběhla	Neproběhla	Neproběhla				
333C	Neproběhla	Neproběhla	Proběhla	100	0,3	15	600

Teplota depozice má podstatný vliv na výsledný růst vrstvy. Z Tabulky 6.6 můžeme vyčíst, že všechny vzorky byly deponovány při teplotě 100°C až na vzorek s označením 309C, který byl deponován při 300°C. Na obrázku 6.7 můžeme pozorovat, že právě na vzorku 309C se vytvářely řádově větší útvary  $Al_2O_3$  než u všech ostatních vzorků. Také celková homogenita dosahovala poměrně vyšších hodnot než u všech ostatních vzorků.

Na vzorek 333C byl prekurzor nanášen vždy 0,3 s. Na všechny ostatní 0,2 s. Vzorek bych tedy mohl porovnat vůči ostatním stejně, jako jsem to udělal se vzorkem 309C v předchozím odstavci. Ale doba nanášení prekurzoru na vzorek nemá tak velký vliv jako teplota depozice a porovnávání by mohla ovlivnit i povrchová úprava plazmatem u některých vzorků.

Proto jsem zvolil porovnání vzorku 333C pouze se vzorkem 315C, protože ani jeden nebyl před depozicí upravován plazmatem a při depozici se u nich liší pouze doba nanášení prekurzoru na vzorek. S rostoucí dobou nanášení prekurzoru na vzorek rostla velikost útvarů (v tomto případě

několikanásobně), počet útvarů naopak klesl (také několikanásobně), ale né až tak výrazně a proto homogenita lehce vzorstla.

Počet cyklů nanášení u vzorků s označením 314C, 314K, 314P byl 200. U všech ostatních vzorků měl hodnotu 600 cyklů. Pro co nejméně zkreslené vyhodnocování jsem zvolil porovnání vzorků 314 se vzorky 315 a to vždy dvojice, které před depozicí podstoupily stejnou případně žádnou povrchovou úpravu.

Vzorky 314C a 314K překvapivě dosahovaly větších hodnot velikosti vzniklých útvarů než vzorky 315C a 315K. Všechny vzorky 314 dosahovaly nižšího počtu útvarů než vzorky 315. Výsledná homogenita byla vždy vyšší u vzorků 315. Zde můžeme potvrdit, že s rostoucím počtem provedených cyklů nanášení roste počet vzniklých útvarů a celková homogenita.

#### **Vyhodnocení vlivu povrchové úpravy plazmatem na depozici vrstev**

Porovnával jsem dvě sady vzorků. Vzorky 314C, 314K a 314P jsem porovnával mezi sebou. Stejně tak i vzorky 315C, 315K a 315P. Zvolil jsem tak, protože každá sada má následně stejné depoziční podmínky pro jednotlivé vzorky (nemohlo tak dojít ke zkreslení při vyhodnocování). A protože každá sada obsahuje vzorky upravené plazmatem obou zdrojů (používaných v naší práci), ale i vzorky jen vyčištěné (bez speciální povrchové úpravy před depozicí).

Z první sady vzorků podle absolutní odchylky i relativní chyby průměrné velikosti útvarů dopadl nejlépe vzorek 314C. Nejvyšší homogenity dosahoval vzorek 314C. To ale není nejdůležitější hodnotou pro optimální růst vrstvy.

Hlavní roli pro nás hrají hodnoty relativních chyb a absolutních odchylek průměrného pokrytí oblastí vzorků, které jsou zaneseny do Tabulky 6.6. Tyto hodnoty nám řeknou, jak moc různorodě je povrch vzorků pokryt vrstvou (tedy čím nižší hodnoty tím lepší optimalizace růstu vrstvy). Nejlepších hodnot dosáhl vzorek 314C. Podle absolutní odchylky průměrného pokrytí oblastí dopadl dobře i vzorek 314K.

Z druhé sady vzorků podle relativní chyby průměrného pokrytí oblastí vzorků dopadl nejlépe vzorek 315P. Ten dosáhl i nejnižší hodnoty absolutní odchylky průměrného pokrytí oblastí vzorků. Dobré hodnoty dosáhl i vzorek 315K.

Tab. 6.6: Výsledná tabulka optimalizace homogenního růstu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrstvy.

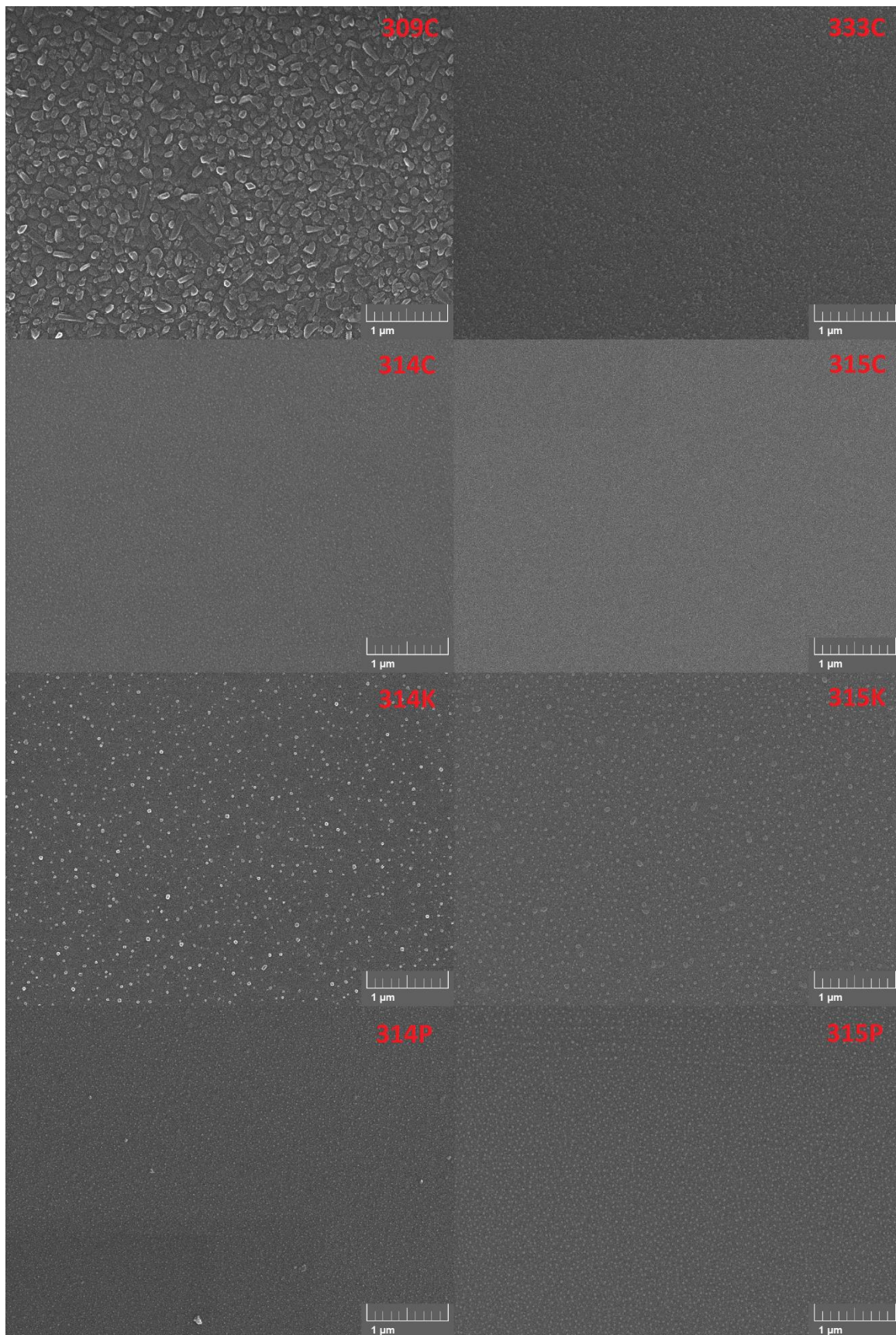
Vzorek	Absolutní odchylka průměrného pokrytí [%]	Relativní chyba průměrného pokrytí [%]
309C	0,077	25
314C	0,008	12
314K	0,013	32
314P	0,023	41
315C	0,025	29
315K	0,016	27
315P	0,009	12
333C	0,043	32

### 6.2.1 Závěrečné vyhodnocení

Původní otázkou práce bylo: Zda povrchovou úpravou plazmatem dokážeme zoptimalizovat růst Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrstvy deponovanou metodou ALD na povrch skla?

Z Tabulky 6.6 je patrné, že optimálního růstu dosáhly vzorky 314C, 314K, 315K a 315P. Tz. Že mezi čtyřmi vzorky s nejlepší optimalizací růstu vrstvy se nachází tři, které byly před depozicí povrchově upravovány plazmatem. Tímto můžeme dokázat, že plazmová úprava má na depozici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrstvy pozitivní vliv v podobě vytvoření funkčních skupin a jejich rovnoměrnému rozprostření po celém upravovaném povrchu.

Důležitou roli hrají i podmínky při depozici. Domnívám se, že by bylo zajímavé pokračovat v práci v pozorování vyrostlé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrstvy na povrchu skla metodou ALD povrchově upraveného plazmatem při různých depozičních podmínkách (zvýšení teploty depozice, zvýšení doby nanášení prekurzorů, případně úpravou počtu provedených cyklů).



Obr. 6.7: Snímky jedné části všech vyhodnocovaných vzorků se zvětšením 50x.

## 7 Závěr

V praktické části jsme prováděli depozici tenkých vrstev nanesených na sklo, které bylo předtím různě povrchově upravováno. Depozice vrstev také probíhala při různých podmínkách. Cílem práce bylo optimalizovat růst  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy na skleněném substrátu o velkém povrchu s co nejlepší homogenitou. Proto jsme zpracovávali více SEM snímků ze vzorků o velikosti  $76 \times 26$  mm. V ideálním případě by ALD vrstvy rostly jako úplně hladké vrstvy. V reálném světě se ale do procesu depozice zapojuje nežádaná nukleace, tj. vrstvy rostou v tzv. ostrůvcích.

Původní úkolem této práce bylo zjistit, zda plazma dokáže generovat funkční skupiny (potřebné pro vytvoření  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy) na povrchu skla a vylepšit tak růst  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy. V praktické části práce v kapitole **6.2 Výsledky zpracování vzorků** je z analýzy výsledné tabulky zřejmé, že povrchová úprava skleněného substrátu plazmatem má pozitivní vliv na tvorbu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstev – generuje funkční skupiny a zajišťuje tak vyšší homogenitu výsledné vrstvy na povrchu vzorku.

Pro pokračování v mé práci se tedy nabízí poměřit mechanické vlastnosti upravených vzorků tabulového skla. Byly by použity vzorky, na kterých byla naměřena nejvíce homogenní vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



# Seznam literatury

- [1] Je sklo kapalné nebo pevné? Zdeněk Moravec. [Online] [Citace: 6. 11. 2020] <http://z-moravec.net/je-sklo-kapalne-nebo-pevne/>
- [2] Teorie podchlazené kapaliny. Katedra didaktiky fyziky, Matematicko-fyzikální fakulta UK. [Online] [Citace: 6. 11. 2020] [https://kdf.mff.cuni.cz/tabor\\_old/2011/odborny/prechlazene-kapaliny.pdf](https://kdf.mff.cuni.cz/tabor_old/2011/odborny/prechlazene-kapaliny.pdf)
- [3] Co je sklo? Asociace sklářského a keramického průmyslu ČR. [Online] [Citace: 6. 11. 2020] <https://askpcr.cz/o-skle/co-je-sklo>
- [4] Sklo. VŠB – Technická univerzita Ostrava. [Online] [Citace: 6.11. 2020] [http://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska\\_sklo.pdf](http://homel.vsb.cz/~khe0007/Predmety/Stavebni%20hmoty/Prednaska_sklo.pdf)
- [5] Výroba skla. Asociace sklářského a keramického průmyslu ČR. [Online] [Citace: 7. 11. 2020] <https://askpcr.cz/o-skle/vyroba-skla>
- [6] Technologie výroby skla. Masarykova univerzita. [Online] [Citace: 9. 11. 2020] [https://is.muni.cz/el/sci/podzim2016/C3800/um/5\\_SKLO.pdf?lang=cs](https://is.muni.cz/el/sci/podzim2016/C3800/um/5_SKLO.pdf?lang=cs)
- [7] Výroba a tvarování skla. SKLENĚNÝ SHOP CZ. [Online] [Citace: 9. 11. 2020] <https://www.sklenenyshop.cz/vyroba-a-tvarovani-skla/>
- [8] The Step-by-step Manufacturing of Float Glass. Pilkington. [Online] [Citace: 11. 11. 2020] <https://www.pilkington.com/en/global/about/education/the-float-process/the-float-process-step-by-step>
- [9] Diplomová práce. Aktivace a čištění skla neizotermickým plazmatem za atmosférického tlaku. Slavomír Sihelník. [Online] [Citace: 12. 11. 2020] [https://is.muni.cz/th/nnrh4/diplomova\\_praca\\_Sihelnik\\_final.pdf](https://is.muni.cz/th/nnrh4/diplomova_praca_Sihelnik_final.pdf)
- [10] Stavební sklo – materiály, výrobky a konstrukce. Tzbinfo. [Online] [Citace: 28. 11. 2020] <https://stavba.tzb-info.cz/zaskleni/19463-stavebni-sklo-materialy-vyrobky-a-konstrukce>
- [11] Podívejte se, co všechno vydrží kalená skla v našich rozvaděčích. INTELEK. [Online] [Citace: 28. 11. 2020] [https://www.intelek.cz/art\\_doc-1A36F3FF816CC297C1257C59004D6CA3.html](https://www.intelek.cz/art_doc-1A36F3FF816CC297C1257C59004D6CA3.html)
- [12] This glass can bend tens of thousands of times without breaking. Cnet. [Online] [Citace: 12. 12. 2020] <https://www.cnet.com/news/schott-flexible-ultra-thin-glass-bends/>
- [13] How 'Flexible Glass' Could Change Everything About Technology. TIME. [Online] [Citace: 12. 12. 2020] <https://time.com/4282322/flexible-glass/>

- [14] Gorilla Glass. What is techtarget. [Online] [Citace: 12. 12. 2020]  
<https://whatis.techtarget.com/definition/Gorilla-Glass>
- [15] A look Behind Corning Gorilla Glass. Corning. [Online] [Citace: 12. 12. 2020]  
<https://www.corning.com/gorillaglass/worldwide/en/a-look-behind-corning-gorilla-glass.html>
- [16] States of Matter: Plasma. Livescience. [Online] [Citace: 15. 12. 2020]  
<https://www.livescience.com/54652-plasma.html>
- [17] Plazma. Matematicko-fyzikální fakulta Univerzita Karlova. [Online] [Citace: 15. 12. 2020]  
<https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/>
- [18] What is Plasma? Plasma Science and Fusion Center Massachusetts Institute of Technology. [Online] [Citace: 16. 12. 2020] [https://www.psfc.mit.edu/vision/what\\_is\\_plasma](https://www.psfc.mit.edu/vision/what_is_plasma)
- [19] Diplomová práce. Ošetření dřeva pomocí plazmatu. Zuzana Košelová. [Online] [Citace: 16. 12. 2020] [https://is.muni.cz/th/ae506/Diplomova\\_prace.pdf](https://is.muni.cz/th/ae506/Diplomova_prace.pdf)
- [20] Vznik elektrického oblouku, vliv prostředí ... . MYLMS. [Online] [Citace: 19. 12. 2020]  
<https://www.mylms.cz/1-vznik-elektrickeho-oblouku-vliv-prostredi/>
- [21] Electric arc. Science Clarified. [Online] [Citace: 19. 12. 2020] <http://www.scienceclarified.com/Di-EI/Electric-Arc.html>
- [22] Low-cost plasma equipment. CEPLANT. [Online] [Citace: 20. 12. 2020]  
<https://ceplant.cz/equipment-and-services/low-cost-plasma>
- [23] Bakalářská práce. Měření parametrů DCSBD výboje. Jakub Kelar. [Online] [Citace: 20. 12. 2020]  
[https://is.muni.cz/th/utxx0/Jakub\\_Kelar\\_bp.pdf](https://is.muni.cz/th/utxx0/Jakub_Kelar_bp.pdf)
- [24] Diplomová práce. Studium procesů v klouzavém výboji. Jan Gregor. [Online] [Citace: 21. 12. 2020] [https://is.muni.cz/th/aahjt/Gregor\\_dp.pdf](https://is.muni.cz/th/aahjt/Gregor_dp.pdf)
- [25] Tenké vrstvy. [Online] [Citace: 15. 1. 2021] [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)
- [26] Diplomová práce. Studium růstu tenkých ALD vrstev na plazmatem modifikovaných substrátech. Bc. Dominik Bača. [Online] [Citace: 17. 1. 2021] [https://is.muni.cz/th/jzwd2/baca\\_dp.pdf](https://is.muni.cz/th/jzwd2/baca_dp.pdf)
- [27] Naprašování tenkých vrstev. Elektro časopis pro elektrotechniku. [Online] [Citace: 10. 2. 2021]  
<http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/naprasovani-tenkych-vrstev--14441>
- [28] Thin Film Coatings by Atomic Layer Deposition for Improvement of the Flexural Strength of Glass. Sakari Lapinsuo. [Online] [Citace: 11. 2. 2021] <https://core.ac.uk/download/pdf/80709707.pdf>



[29] Initial thin film growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD film on glass treated by DCSBD ambient air plasma. Richard Krumpolec. [Citace: 12. 2. 2021]

[30] Plasma-enhanced atomic layer deposition. [Online] [Citace: 12. 2. 2021]

<https://www.asm.com/technology/key-technologies/plasma-enhanced-atomic-layer-deposition>

## Seznam obrázků

[1.1] Viscosity of the selected glass in function to the temperature. [Online] [Citace: 9. 11. 2020]

[https://www.researchgate.net/figure/Viscosity-of-the-selected-glass-in-function-to-the-temperature\\_fig5\\_261367525](https://www.researchgate.net/figure/Viscosity-of-the-selected-glass-in-function-to-the-temperature_fig5_261367525)

[1.2] Float Glass Production. Tangram. [Online] [Citace: 11.11. 2020] <http://www.tangram.co.uk/TI-Glazing-Float%20Glass.html>

[2.1] State of Matter. SlidePlayer. [Online] [Citace: 16. 12. 2020]

<https://slideplayer.com/slide/6881437/>

[2.2] Lightning is a form of an electric arc. What is an Electric Arc? [Online] [Citace: 19. 12. 2020]

<https://www.wisegeek.com/what-is-an-electric-arc.htm>

[2.3] Diplomová práce. Ošetření dřeva pomocí plazmatu. Zuzana Košelová. Aparatura DBD. [Online]

[Citace: 20. 12. 2020] [https://is.muni.cz/th/ae506/Diplomova\\_prace.pdf](https://is.muni.cz/th/ae506/Diplomova_prace.pdf)

[2.4] Typical (a) volumetric and (b) surface reactor sketches and corresponding images of a volumetric discharge with (c) hemispherical electrodes and (d) a surface dissymmetric discharge.

ResearchGate. [Online] [Citace: 16. 12. 2020] [https://www.researchgate.net/figure/Typical-a-volumetric-and-b-surface-reactor-sketches-and-corresponding-images-of-a\\_fig1\\_336387930](https://www.researchgate.net/figure/Typical-a-volumetric-and-b-surface-reactor-sketches-and-corresponding-images-of-a_fig1_336387930)

[2.5] a) DCSBD electrode system, b) one H-shaped micro-discharge in ambient air, c) surface plasma in ambient air at 300 W. ResearchGate. [Online] [Citace: 20. 12. 2020]

[https://www.researchgate.net/figure/a-DCSBD-electrode-system-b-one-H-shaped-micro-discharge-in-ambient-air-c-surface\\_fig4\\_315837324](https://www.researchgate.net/figure/a-DCSBD-electrode-system-b-one-H-shaped-micro-discharge-in-ambient-air-c-surface_fig4_315837324)

[2.6] Plasma multijet systém. CEPLANT. [Online] [Citace: 21. 12. 2020] <https://ceplant.cz/equipment-and-services/commercial-plasma>

[4.1] A scheme of typical ALD process with an example Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition from TMA and H<sub>2</sub>O on glass.

Richard Krumpolec. [Citace: 12. 2. 2021]