

Jan Ziaja

**Cienkowarstwowe struktury
metaliczne i tlenkowe.
Właściwości, technologia,
zastosowanie w elektrotechnice**



Recenzenci

Bolesław MAZUREK

Hanna MOŚCICKA-GRZESIAK

Opracowanie redakcyjne i korekta

Katarzyna SOSNOWSKA

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>

e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl

zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISSN 0324-945x

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 1192/2012.

Spis treści

Wykaz oznaczeń	7
1. Wstęp	9
2. Technologie cienkowarstwowe	13
2.1. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej	13
2.2. Fizyczne osadzanie z fazy gazowej	15
2.3. Metody natryskiwania plazmowego	18
3. Procesy rozpylania magnetronowego	21
3.1. Procesy rozpylania targetu	21
3.2. Rodzaje rozpylania magnetronowego	23
3.3. Parametry procesu rozpylania	24
3.4. Zasilanie magnetronowych urządzeń rozpylających	27
3.5. Układy rozpylania magnetronowego	29
4. Diagnostyka plazmy magnetronowej	35
4.1. Właściwości i zastosowanie plazmy	35
4.2. Metody diagnostyki plazmy	37
4.3. Spektroskopia emisyjna plazmy zasilanej impulsowo	40
5. Procesy formowania warstw ZnO	51
5.1. Osadzanie struktur metalicznych	51
5.2. Rozpylanie reaktywne	56
6. Właściwości fizykochemiczne cienkich warstw Zn–Bi–O	61
6.1. Morfologia i skład chemiczny warstw	61
6.2. Wpływ temperatury wygrzewania na mikrostrukturę warstw	66
7. Właściwości warystorowe cienkowarstwowych struktur ZnO	71
7.1. Właściwości warystorowe ZnO	71
7.2. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na charakterystyki prądowo-napięciowe	78
7.3. Termoaktywowane prądy w cienkowarstwowych warystorach Zn–Bi–O	83
8. Ekrany ochronne przed polem elektromagnetycznym	89
8.1. Znaczenie ochrony przed polem elektromagnetycznym	89
8.2. Podstawy ekranowania pola elektromagnetycznego	92
8.3. Materiały stosowane w technice ekranowania PEM	97
8.4. Ekrany kompozytowe PP/Zn i PP/ZnO	103
9. Podsumowanie	111
Literatura	113
Streszczenie w języku angielskim	127

Contents

List of symbols	7
1. Introduction	9
2. Thin layer technologies	13
2.1. Chemical vapor deposition	13
2.2. Physical vapor deposition	15
2.3. Plasma spraying methods	18
3. Magnetron sputtering processes	21
3.1. Sputtering targets	21
3.2. Types of magnetron sputtering	23
3.3. Parameters of sputtering process	24
3.4. Power supply for magnetron sputtering devices	27
3.5. Magnetron sputtering systems	29
4. Diagnostics of magnetron plasma	35
4.1. Properties and applications of plasma	35
4.2. Methodology of plasma diagnostics	37
4.3. Impulse powered plasma emission spectroscopy	40
5. Processes of ZnO layer formation	51
5.1. Deposition of metallic structures	51
5.2. Reactive sputtering	56
6. Physicochemical properties of Zn–Bi–O layers	61
6.1. Morphology and chemical composition of layers	61
6.2. Influence of heating temperature on layer microstructure	66
7. Varistor-like behavior of thin layer ZnO structures	71
7.1. Varistor-like properties of ZnO	71
7.2. Influence of heating time and temperature on current-voltage characteristics	78
7.3. Thermoactivated currents in thin layer Zn–Bi–O-based varistors	83
8. Electromagnetic field protection shields	89
8.1. The importance of electromagnetic field protection	89
8.2. The basics of electromagnetic field shielding	92
8.3. Materials used in PEM shielding technique	97
8.4. PP/Zn and PP/ZnO composite shields	103
9. Summary	111
Bibliography	113
Summary in English	127

*rozpylanie magnetronowe, warystor, czujnik,
włóknina polipropylenowa, materiał ekranujący,
pole elektromagnetyczne, skuteczność ekranowania*

Jan ZIAJA*

CIENKOWARSTWOWE STRUKTURY METALICZNE I TLENKOWE. WŁAŚCIWOŚCI, TECHNOLOGIA, ZASTOSOWANIE W ELEKTROTECHNICE

Przedmiotem pracy są zagadnienia dotyczące technologii otrzymywania cienkowarstwowych struktur metalicznych (Zn, Zn–Bi, Ti, Ni–Fe) i tlenkowych cynku (ZnO, Zn–Bi–O, TiO₂) metodą rozpylania magnetronowego, właściwości tych warstw i ich zastosowanie w elektrotechnice.

W części pierwszej omówiono osadzanie cienkich warstw z fazy gazowej sposobem chemicznym CVD (*chemical vapour deposition*) i fizycznym PVD (*physical vapour deposition*) oraz szczegółowo opisano rozpylanie magnetronowe.

W części drugiej przedstawiono wyniki własnych badań autora nad możliwościami otrzymywania różnego rodzaju struktur ZnO metodą impulsowego rozpylania magnetronowego targetów metalicznych i tlenkowych. Przeanalizowano wpływ technologicznych parametrów (moc wydzielona na targacie, parcjalne ciśnienie gazów roboczych, odległość target–podłoże) na szybkość osadzania warstw oraz właściwości strukturalne i elektryczne warstw nakładanych na różnego typu podłoża. Zbadano wpływ tych parametrów na właściwości warystorowe i ekranujące pole elektromagnetyczne. Przedstawiono zależność składu chemicznego warstw w zależności od składu chemicznego impulsowej plazmy magnetronowej. Skład chemiczny impulsowej plazmy magnetronowej badano metodą spektrofotometrii optycznej.

W części trzeciej pracy wykazano, że metaliczne warstwy cynku, roztworu cynku z bizmitem, tytanu nakładane na włókny polipropylenowe (PP), charakteryzujące się skutecznością ekranowania około 50 dB, mogą być konkurencyjne w stosunku do klasycznych materiałów ekranujących. Właściwości ekranujące mają również materiały kompozytowe PP/Zn/ZnO/Zn i PP/Zn/Zn–Bi–O/Zn.

* Instytut Podstaw Elektroniki i Elektrotechnologii, Wydział Elektryczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Wykaz oznaczeń

α	–	współczynnik przestrzennej jonizacji gazu, współczynnik nieliniowości,
δ	–	głębokość wnikania pola elektromagnetycznego, m,
ε	–	przenikalność elektryczna, F/m
λ	–	długość fali, nm,
η	–	współczynnik powielania jonów,
ρ_s	–	rezystywność powierzchniowa, Ω ,
ρ_v	–	rezystywność skrośna, Ωm ,
σ	–	konduktywność, S/m,
μ	–	przenikalność magnetyczna, H/m,
v	–	szybkość osadzania warstw, $\mu\text{m}/\text{min}$,
A	–	współczynnik absorpcji pola elektromagnetycznego, dB,
B	–	współczynnik korygujący, dB
d	–	odległość target podłoże, m,
e	–	ładunek elektronu, C,
E	–	energia, J,
E	–	natężenie pola elektrycznego, V/m,
E_e	–	energia elektronów, eV,
E_F	–	energia poziomu Fermiego, eV,
E_j	–	energia jonów, eV,
E_n	–	energia cząstek neutralnych, eV,
f	–	częstotliwość, Hz,
f_g	–	częstotliwość graniczna, Hz,
$f_e(W)$	–	rozkład energetyczny elektronów,
$f_j(W)$	–	rozkład energetyczny jonów,
$f_n(W)$	–	rozkład energetyczny cząstek neutralnych,
H	–	natężenie pola magnetycznego, A/m,
j	–	gęstość prądu, A/cm ² ,
I	–	natężenie prądu, A,
I	–	intensywność linii optycznych,
k	–	stała Boltzmanna, J/K,
k_w	–	wydajność procesu rozpylania,
m_e	–	masa elektronu, kg,
m_j	–	masa jonu, kg,
P	–	moc wydzielona na targecie, W,
P_c	–	moc krążąca, W,
p	–	ciśnienie gazów roboczych, Pa,
R	–	współczynnik odbicia fali elektromagnetycznej, dB,

- R_s – rezystancja powierzchniowa, Ω ,
- R_v – rezystancja skośna, Ω ,
- T – temperatura, K,
- T_e – temperatura elektronów, K,
- SE – współczynnik efektywności ekranowania, dB,
- T_j – temperatura jonów, K,
- T_n – temperatura cząstek neutralnych, K,
- U – napięcie, V,
- W – praca, J,
- v_o – szybkość osadzania warstw, $\mu\text{m}/\text{min}$,
- v_r – szybkość rozpylania targetu, $\mu\text{m}/\text{min}$,
- Y – admitancja, $1/\Omega$,
- Z – impedancja, Ω ,

1. Wstęp

Obecny kierunek rozwoju techniki wymusza miniaturyzację wykorzystywanych urządzeń i przyrządów przy jednoczesnym zapewnieniu ich energooszczędności. Z tego też względu istnieje zapotrzebowanie na nowoczesne materiały o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych. Cel ten można osiągnąć, poszukując nowych materiałów, tj. związków chemicznych, stopów czy roztworów stałych, lub wykorzystując nowoczesne metody otrzymywania, które znanym i już stosowanym materiałom nadają pożądane właściwości mechaniczne i elektryczne.

Takim materiałem, który ma coraz większy zakres zastosowań, jest znany od dawna tlenek cynku (ZnO). Najwcześniej był wykorzystywany jako pigment do farb i lakierów, a w przemyśle ceramicznym jako wypełniacz. Do niedawna był również powszechnie używany w stomatologii jako tymczasowy wypełniacz ubytków. W postaci drobno zmielonego proszku jest wykorzystywany również w kryminalistyce oraz przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym jako składnik nadający preparatom właściwości antyseptyczne i ściągające. W przemyśle chemicznym ZnO jest niezbędny do produkcji amoniaku (NH_3), metanolu (CH_3OH) oraz jako katalizator uwodorniania alkoholi.

Wraz z rozwojem technologii wytwarzania ZnO , poszerzał się również obszar jego wykorzystania. Na początku lat 50. XX wieku odkryto właściwości warystorowe [92, 93, 96, 97]. Warystory są elementami o silnie nieliniowej charakterystyce prądowo-napięciowej, czyli rezystancji zależnej od przyłożonego napięcia. Nieliniowość charakterystyki reguluje się, stosując różnego rodzaju domieszki, np. tlenku bizmutu, tlenku indy, tlenków pierwiastków ziem rzadkich [121, 122]. Podstawowym elementem budowy warystora tlenkowego są ziarna tlenku cynku rozdzielone warstwą tlenku bizmutu, która zapewnia tworzenie się bariery potencjałowej. Cecha ta spowodowała budowę nowoczesnych elementów zabezpieczających urządzenia elektryczne i energetyczne. Po raz pierwszy ZnO zastosowano w układach przepięciowych do zabezpieczeń stacji telefonicznych. W krótkim czasie wyparty one warystory wykonane z węgliku krzemu, ponieważ ich technologia okazała się łatwiejsza, a produkcja bardziej opłacalna.

W ostatnich latach dynamicznie rozwija się technologia warystorów cienkowarstwowych, wykorzystywana w przemyśle elektronicznym do zabezpieczeń czułych

elementów i układów elektronicznych, takich jak: układy scalone, tranzystory, oscyloskopy czy mierniki o dużych dokładnościach. Obecnie warystory oparte na bazie ZnO znajdują zastosowanie w układach ochrony przepięciowej. Produkowane są w pełnym zakresie napięć, począwszy od pojedynczych woltów [V] aż po setki kilowoltów [kV].

Dzięki udoskonaleniu procesów technologicznych oraz chemicznych metod ujednoludnienia proszków opracowano wiele wyrafinowanych metod otrzymywania warystorów. Szczególnie pożądane są warystory bardzo szybkie, dla których czas przejścia ze stanu rezystywnego do stanu o dużym przewodnictwie wynosi kilka nanosekund. Do zalet warystorów bazujących na ZnO można zaliczyć zdolność do pochłaniania bardzo dużych prądów udarowych w stosunku do ich wymiarów geometrycznych. Pomimo znacznego postępu technologicznego w produkcji elementów warystorowych, nadal na świecie kontynuowane są prace nad ich optymalizacją, a w szczególności nad zwiększeniem wartości współczynnika nieliniowości.

Rozwój technologii cienkowarstwowych wykorzystujących zjawiska chemiczne CVD (*chemical vapour deposition*) oraz fizyczne PVD (*physical vapour deposition*) [78, 98, 135, 138, 142, 191] spowodował dalsze rozszerzenie zastosowań ZnO. Otrzymywane warstwy charakteryzują się unikalnymi właściwościami elektrycznymi, niemożliwymi do uzyskania metodami klasycznymi. Zmieniając parametry technologiczne oraz stosując odpowiednie domieszki, można regulować przewodnictwo elektryczne warstw od typowo elektronowego do dziuowego. Otrzymywane warstwy mogą być przewodzące, półprzewodzące lub dielektryczne. Przemysł elektroniczny wykazuje bardzo duże zainteresowania warstwami dielektrycznymi, które stosowane są jako warstwy izolacyjne w tranzystorach TFT [38, 63, 103, 104, 107, 218]. W technice światłowodowej oraz urządzeniach optoelektronicznych wykorzystuje się warstwy transparentne [76, 108, 159]. Obecnie technologia umożliwia kontrolowanie przerwy energetycznej, co znajduje odzwierciedlenie w projektowaniu i budowaniu diod laserujących lub laserów ultrafioletowych oraz ogniw słonecznych. Do innych praktycznych zastosowań warstw ZnO należy zaliczyć czujniki gazów utleniających i redukcyjnych. Bardzo interesujące jest również zjawisko magnetyzmu występujące w próbkach domieszkowanych chromem, kobaltem, żelazem i palladem [36, 52, 72, 145]. Efektem tak szerokiego zakresu zastosowań struktur ZnO jest lawinowo rosnąca liczba publikacji naukowych na ten temat oraz dalsze badania.

Nową dziedziną, rozwijaną przez autora, w której wykorzystywane są właściwości warstw Zn i ZnO, jest konieczność ochrony przed szkodliwym działaniem pola elektromagnetycznego (PEM). Potrzeba ta wypłynęła z ogromnego rozwoju źródeł promieniowania, szczególnie dużych mocy i częstotliwości. Istnieje zatem niezmiernie ważny aspekt ochrony człowieka i urządzeń przed szkodliwym działaniem pola elektromagnetycznego. Ekranowanie powinno zapewniać bezkonfliktową współpracę urządzeń i systemów ze środowiskiem elektromagnetycznym. Nowoczesne materiały kompozytowe są już szeroko stosowane w przemyśle kosmicznym i lotniczym jako zamienniki metali [60, 62, 86, 180, 211]. Przewaga tych materiałów w stosunku do

metali wynika z ich lepszych właściwości mechanicznych i chemicznych, mniejszej masy właściwej, większej sztywności i wytrzymałości, odporności na korozję oraz niższych kosztów wytwarzania. Autor, we współpracy z Instytutem Włókiennictwa w Łodzi, rozwija unikalną w kraju i Europie technologię wytwarzania kompozytowych materiałów ekranujących na bazie metalizowanych włókien polipropylenowych. Metalizację wykonano metodą rozpylania magnetronowego [70, 87, 88, 233, 236, 241, 242, 243, 244]. Metoda proponowana przez autora może być alternatywna do klasycznych technologii. Również ekranujące kompozyty mogą stanowić poważną konkurencję dla obecnie stosowanych ekranów. Proponowane rozwiązania technologiczne umożliwiają wytwarzanie ekranów charakteryzujących się dobrą odpornością na warunki atmosferyczne, lekkością oraz elastycznością.

W badaniach wykorzystywano wyrzutnię magnetronową (działo magnetronowe, wyrzutnia plazmowa) WMK 100 opracowaną w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej [148, 149, 150, 152, 154, 155, 156]. Wyrzutnie magnetronowe umożliwiają nakładanie warstw metalicznych z szybkością rzędu pojedynczych $\mu\text{m}/\text{min}$ oraz warstw tlenkowych z szybkością rzędu kilkudziesięciu nm/min . Jednocześnie zapewniają one dużą jednorodność grubości nakładanych warstw. Nowoczesne wyrzutnie są wykonywane tak, aby można było montować je na dowolnym stanowisku próżniowym. Ich dodatkową zaletą jest aktywowanie chemiczne powierzchni polimerów, co umożliwia nakładanie warstw o dużej adhezji, osiągalnej za pomocą innych metod.

Niniejsze opracowanie podzielono na trzy części. W części pierwszej, obejmującej rozdziały 1 i 2, ogólnie przedstawiono metody otrzymywania cienkich warstw. W rozdziałach 3–6 przedstawiono podstawowe metody otrzymywania cienkich warstw, ze szczególnym uwzględnieniem rozpylania magnetronowego i wpływu parametrów procesu na właściwości uzyskiwanych warstw ZnO oraz na skład chemiczny plazmy magnetronowej [230, 231, 237, 238, 248, 252, 253].

W części drugiej, w rozdziale 7, zaprezentowano wybrane osiągnięcia autora w zakresie opracowywania technologii wytwarzania warystorów cienkowarstwowych [50, 129, 230, 248]. Przedstawiono również wpływ wybranych parametrów technologicznych na wartość współczynnika nieliniowości warstw warystorowych.

Część trzecia, rozdział 8, zawiera omówienie znaczenia ekranowania ludzi i aparatury przed szkodliwym działaniem pola elektromagnetycznego. Przedstawiono wyniki badań własnych autora dotyczące wykorzystania metalizowanych włókien polipropylenowych w ochronie ludzi i aparatury elektronicznej oraz elektrotechnicznej przed szkodliwym działaniem pola elektromagnetycznego.

W monografii czcionką pogrubioną zaznaczono prace własne autora.

2. Technologie cienkowarstwowe

2.1. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej

Cienkowarstwowe struktury dla zastosowań elektrotechnicznych i elektronicznych uzyskuje się, wykorzystując metodę osadzania chemicznego z fazy gazowej CVD (*chemical vapour deposition*) lub osadzania fizycznego z fazy gazowej PVD (*physical vapour deposition*).

W przemyśle światowym metody CVD są dynamicznie rozwijane od końca lat 60. i znalazły zastosowanie w otrzymywaniu warstw antyściernych i antykorozyjnych o grubościach do 15 μm . Stanowią one kontynuację proszkowych i kąpielowych metod wytwarzania warstw powierzchniowych o zróżnicowanych składach fazowych. Metody CVD umożliwiają także wytwarzanie warstw powierzchniowych o specyficznych właściwościach fizykochemicznych i mechanicznych, niemożliwych do uzyskania metodami standardowymi. Do takich materiałów zaliczyć można: węgliki tytanu (TiC), azotki tytanu (TiN), tlenki glinu (Al_2O_3), azotki krzemu (Si_3N_4). Produkuje się również warstwy wieloskładnikowe typu Ti(C, N), Ti(O, C, N) lub kompozytowe typu TiC + TiN. Warstwy te są nakładane na materiały, których powierzchnie podlegają zużyciu w wyniku tarcia. W tradycyjnym rozwiązaniu są to metody CVD realizowane przy ciśnieniu atmosferycznym APCVD (*atmospheric pressure CVD*) oraz obniżonym ciśnieniu LPCVD (*low pressure CVD*) [221]. Decydującym kierunkiem w rozwoju tych metod jest dążenie do obniżenia temperatury procesu poprzez:

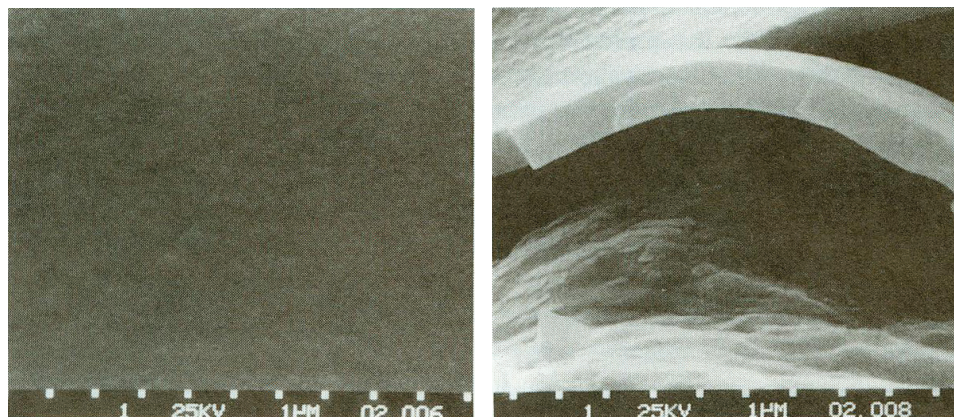
- dobór odpowiednich składów chemicznych gazów roboczych i stosowanie związków metaloorganicznych MOCVD (*metal-organic CVD*),
- aktywację elektryczną środowiska gazowego za pomocą wyładowania jarzeniowego prądami wysokiej częstotliwości PACVD (*plasma assisted CVD*) czy też wprowadzenie technik laserowych LCVD (*laser CVD*), które zapewniają znaczną koncentrację energii i dużą szybkość nagrzewania przy minimalnym wnikanii strumienia ciepła do wnętrza materiału.

Obniżenie temperatury procesu nakładania znacznie rozszerza zakres zastosowania metod CVD, m.in. na obróbkę narzędzi i części ze stali szybko tnących [7, 18]. W dal-

szym ciągu na świecie wykonuje się badania cienkich warstw różnych materiałów nanoszonych metodami CVD, z których znaczna część skupia się na badaniu tlenku cynku [5, 113, 159, 182, 196, 227]. Zainteresowanie tlenkiem cynku wynika z jego potencjalnych zastosowań w elektronice, optoelektronice i układach czujnikowych.

Techniki CVD, zwłaszcza wspomagane plazmowo PACVD, umożliwiają również otrzymywanie warstw polimerowych, co dało podstawę pojęciom polimer plazmowy lub warstwa plazmowa. Polimer plazmowy w zdecydowany sposób różni się od polimeru konwencjonalnego, nawet jeżeli w obu przypadkach był zastosowany ten sam monomer. Budowa takiego materiału przypomina bardziej budowę szkliwa kowalencyjnego niż polimeru klasycznego.

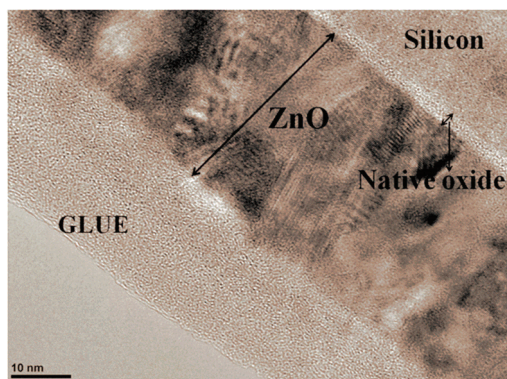
Warstwy plazmowe otrzymuje się przez wprowadzanie monomeru w obszar plazmy. Dobierając odpowiednio parametry procesu, tj. moc wyładowania, ciśnienie mieszaniny reakcyjnej, temperaturę podłoża, czas polimeryzacji, można otrzymać jednorodne, lite warstwy bez defektów makroskopowych o dobrej adhezji do podłoża. Tą metodą autor uzyskiwał cienkie warstwy PTFE [229, 234, 249, 250, 251] o grubościach od pojedynczych mikrometrów [μm] do kilku nanometrów [nm] (rys. 2.1). Warstwy o grubościach powyżej 5 μm , z powodu występujących w nich naprężeń mechanicznych, ulegają rozwarstwieniom. Badania w podczerwieni (IR) potwierdziły występowanie charakterystycznych dla PTFE wiązań $-\text{CF}_2-$ [229, 249].



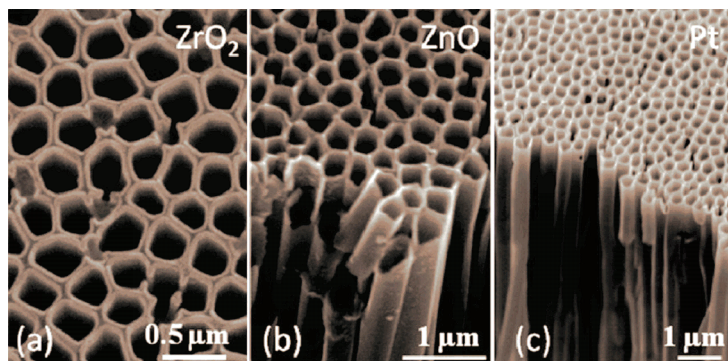
Rys. 2.1. Morfologia powierzchni i przekroju poprzecznego plazmowej warstwy PTFE [73]

W ostatnich latach bardzo intensywnie rozwijana jest metoda ALD (*atomic layer deposition*) otrzymywania warstw ZnO, polegająca na przemiennym osadzaniu pojedynczych warstw cynku i tlenu na odpowiednio dobrane podgrzane podłoża [47, 54, 105, 110, 191]. Tę metodę stosuje się do tworzenia izolacji elektrycznej w tranzystorach typu TFT, produkcji fotoogniw, selektywnych czujników gazów, emiterów promieniowania ultrafioletowego, przetworników piezoelektrycznych.

Właściwości elektryczne i strukturalne warstw zależą od rodzaju zastosowanych podłoży, temperatury podłoży oraz liczby cykli osadzania. Cechą charakterystyczną metody ALD jest to, że uzyskiwanych za jej pomocą unikalnych struktur nie otrzymuje się innymi metodami (rys. 2.2 i 2.3). Sterując parametrami procesu osadzania, można kontrolować wzrost warstw w danym kierunku krystalograficznym.



Rys. 2.2. Przekrój poprzeczny warstwy ZnO otrzymanej metodą ALD [191]



Rys. 2.3. Przekroje poprzeczne nanowłókien ZrO_2 , ZnO i Pt otrzymanych metodą ALD [47]

2.2. Fizyczne osadzanie z fazy gazowej

Metoda PVD zawiera różne warianty procesów cienkowarstwowych, do których zalicza się [57]:

- naporowywanie,
- rozpylanie,

- platerowanie jonowe,
- epitaksje z fazy gazowej,
- epitaksje z wiązek jonowych.

Naparowywanie polega na ogrzaniu odparowywanego materiału do temperatury, w której ciśnienie parcjale jego par jest wyższe niż ciśnienie panujące w urządzeniu. Ciśnienie gazów w pobliżu podłoża powinno być odpowiednio niskie, aby jego powierzchnia była wolna od zaadsorbowanych gazów. Doprowadzenie parowanego materiału do temperatury wrzenia realizowane jest przez nagrzewanie:

- termiczne,
- wiązką elektronową,
- wiązką jonową,
- wiązką laserową (ablacja laserowa).

Nagrzewanie termiczne może być realizowane jedno- i wieloźródłowo. Naparowywanie jednoźródłowe jest najstarszą i najbardziej rozpowszechnioną metodą otrzymywania warstw. Metoda ta jest dobrze opracowana teoretycznie i eksperymentalnie, głównie pod kątem otrzymywania warstw metalicznych (Au, Ag, Cu, Zn, Bi itp.) lub półprzewodzących (Si, Ge, GaAs). Proces naparowywania termicznego polega na ogrzewaniu rezystancyjnym źródeł w formie tygli wykonanych z materiałów trudno topliwych (W, Ta). Przy odpowiednim doborze parametrów technologicznych (ciśnienie par składników związku, temperatura parowania, temperatura kondensacji) możliwe jest wytworzenie stechiometrycznych warstw o właściwościach odpowiadających właściwościom kryształów. Podstawową wadą tej metody jest brak możliwości otrzymywania warstw z materiałów trudno topliwych (Ni, W, Ti) oraz wykonywanie procesów reaktywnych. Ograniczenia te wynikają z reakcji chemicznych materiału tygla z gazem reaktywnym. Istnieje niebezpieczeństwo zanieczyszczenia nakładanych warstw materiałem tygla.

Do zanieczyszczenia można nie dopuścić, stosując nagrzewanie materiału metodą nagrzewania laserowego. Wiązka laserowa padając na próbkę, powoduje jej miejscowe nagrzanie i w konsekwencji odparowanie. Technika ta, pomimo znacznych kosztów eksploatacji, jest obecnie bardzo dynamicznie rozwijana.

Nagrzewanie wiązką elektronową umożliwia otrzymywanie warstw z materiałów trudno topliwych. Jednak i w tym przypadku nie można wykonywać procesów reaktywnych z powodu możliwości zniszczenia katody oraz odparowywać materiałów dielektrycznych.

Pierwsze próby rozpylania metali wykonywano już w połowie XIX wieku [16, 21]. Niezależnie badania wykonywali Groove i Pückner. Zastosowana wówczas metoda nosiła nazwę rozpylania katodowego. Polegała ona na bombardowaniu powierzchni metalicznej elektrody wysokoenergetycznymi jonami gazów roboczych, wybijaniu atomów lub cząstek i przenoszeniu ich na podłoże. Jednak mała szybkość trawienia jonowego katody oraz nikły postęp w dziedzinie pomp próżniowych spowodowały, że metoda ta została zarzucona. Znaczny postęp w dziedzinie rozpylania jonowego nastąpił dopiero w połowie XX wieku, gdy zaczęto stosować równocześnie pole elek-

tryczne i magnetyczne. Urządzenia tego typu nazwano magnetronami. Po raz pierwszy nazwa magnetron była użyta już w 1921 roku [146]. Metoda rozpylania magnetronowego pozwala otrzymywać warstwy przewodzące, półprzewodnikowe, dielektryczne oraz wysokotopliwe.

Obecnie znanych jest kilkadziesiąt modyfikacji metody PVD. W każdej z modyfikacji wykorzystuje się odmienne zjawiska fizyczne występujące przy ciśnieniach w zakresie $10 \div 10^{-5}$ Pa. Zasadniczo w procesach nanoszenia warstw metodami PVD można wydzielić etap:

- uzyskania par metali czystych i ich stopów (poprzez erozję źródła par w wyniku odparowania lub rozpylenia), mogących stanowić substraty dla ewentualnej późniejszej reakcji chemicznej,
- jonizacji elektrycznej dostarczonych gazów i otrzymanych par metali (dąży się do jak największego stopnia jonizacji),
- krystalizacji z otrzymanej plazmy metalu lub związku będącego w stanie gazowym (centra krystalizacji mogą powstawać w istniejących klasterach różnych faz w stanie gazowym) albo na stosunkowo zimnym podłożu,
- kondensacji składników plazmy (cząstek, atomów, jonów) na stosunkowo zimnym podłożu,
- ewentualnego wspomaganie fizycznego (niekiedy i chemicznego) zachodzących procesów.

Duża różnorodność odmian metody PVD oraz brak jednolitego nazewnictwa powodują, iż często te same odmiany są przez autorów różnie nazywane. Do najważniejszych odmian PVD można zaliczyć [19, 41, 43]:

- aktywowane odparowanie reaktywne ARE (*activated reactive evaporation*),
- aktywowane odparowanie reaktywne z polaryzacją BARE (*bias activated reactive evaporation*),
- aktywowane odparowanie łukiem termojonowym TAE (*thermoionic arc evaporation*),
- aktywowane odparowanie gorącą katodą wnąkową HCD (*hot hollow cathode discharge*),
- osadzanie reaktywne ze zjonizowanych klasterów ICB lub ICBD (*ionized cluster beam deposition*),
- odparowanie łukiem elektrycznym AE (*arc evaporation* lub *cathode spot arc evaporation*),
- odparowanie impulsowo-plazmowe PPM (*pulse plasma method*),
- odparowanie wiązką laserową LBE (*laser beam evaporation*),
- reaktywne rozpylanie diodowe DS (*diode sputtering*),
- reaktywne rozpylanie triodowe TS (*triode sputtering*),
- reaktywne rozpylanie w objętości katody wnąkowej HCS (*hollow cathode sputtering*),

- reaktywne rozpylanie cyklotronowe ECRS (*electron cyclotron rezonanse sputtering*),
- reaktywne rozpylanie jonowe IS (*ion sputtering*), IBSD (*ion beam sputter deposition*) lub SD (*sputter deposition*),
- reaktywne rozpylanie magnetronowe MS (*magnetron sputtering*),
- reaktywne osadzanie z wiązki jonów IBD (*ion beam depositon*),
- mieszanie jonowe IM (*ion mixing*).

2.3. Metody natryskiwania plazmowego

Metoda natryskiwania plazmowego (*plasma spraying*) jest jedną z podstawowych technik cieplno-mechanicznego wytwarzania powłok ochronnych na częściach pracujących w warunkach występowania wysokiej temperatury, czynników agresywnych chemicznie, w tym korozyjnie, zużycia ściernego, erozyjnego itp. [19]. Mimo że natryskiwanie plazmowe powłok jest stosowane w przemyśle od przeszło 40 lat, dopiero w ostatnich latach uznano je za jedną z najlepszych metod ich nakładania. Ze względu na duże możliwości, często nieosiągalne za pomocą tradycyjnej technologii, natryskiwanie plazmowe umożliwia wytwarzanie specjalnego typu elementów konstrukcyjnych lub części maszyn. Oprócz szczególnych zastosowań w przemyśle lotniczym, technika ta jest także chętnie wykorzystywana w przemyśle okrętowym, samochodowym, elektrycznym, rafineryjnym czy elektronicznym, oraz do otrzymywania kompozytów włóknistych [74]. Natryskiwanie powłok przy użyciu plazmy polega na formowaniu na powierzchni elementu, np. części maszyn, ścian urządzeń, pieców, powłoki ze stopionych lub nadtopionych ziaren proszku, posiadających odpowiedni zapas energii cieplnej. Energia ta wytwarzana jest w strumieniu plazmy podczas przelotu ziaren przez jego przestrzeń. W przestrzeni strumienia plazmy ziarna natryskiwanych materiałów (proszków) ulegają stopieniu lub nadtopieniu w zależności od ich wielkości i parametrów plazmy oraz nabierają prędkości rzędu 200 m/s. Powłoka powstaje w następstwie krzepnięcia pojedynczych cząstek proszku, natryskiwanych na odpowiednio przygotowaną powierzchnię. Szybkość chłodzenia natryskiwanej powłoki jest stosunkowo duża, nawet do 10^7 K/s. Metoda natryskiwania plazmowego wykorzystywana jest do nanoszenia powłok stosunkowo grubych, nawet do kilku milimetrów. Wraz ze wzrostem grubości powłoki zauważa się obniżenie jej trwałości. Powstające naprężenia mechaniczne powodują zwiększoną skłonność grubych powłok do pęknięcia, a nawet łuszczenia i odpryskiwania [23].

Każdy materiał, w którym występuje różnica między temperaturą topnienia a temperaturą wrzenia lub dysocjacji, może być użyty do natryskiwania powłok. Forma materiału warstwy stosowanej do natryskiwania może być w postaci proszku o gra-

nulacji w zakresie $5\div 120\ \mu\text{m}$, chociaż bez pogarszania jakości powłoki można stosować także drut [41].

Do natryskiwania plazmowego są stosowane z powodzeniem bardzo różne materiały, od pojedynczych pierwiastków (W, Mo, C, B) [19] poprzez związki (SiC, stal, szkło) [75] po tlenki (TiO_2 , Al_2O_3) [19, 135] i mieszaniny tlenków ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 40\text{TiO}_2$) [74, 100, 195].

3. Procesy rozpylania magnetronowego

3.1. Procesy rozpylania targetu

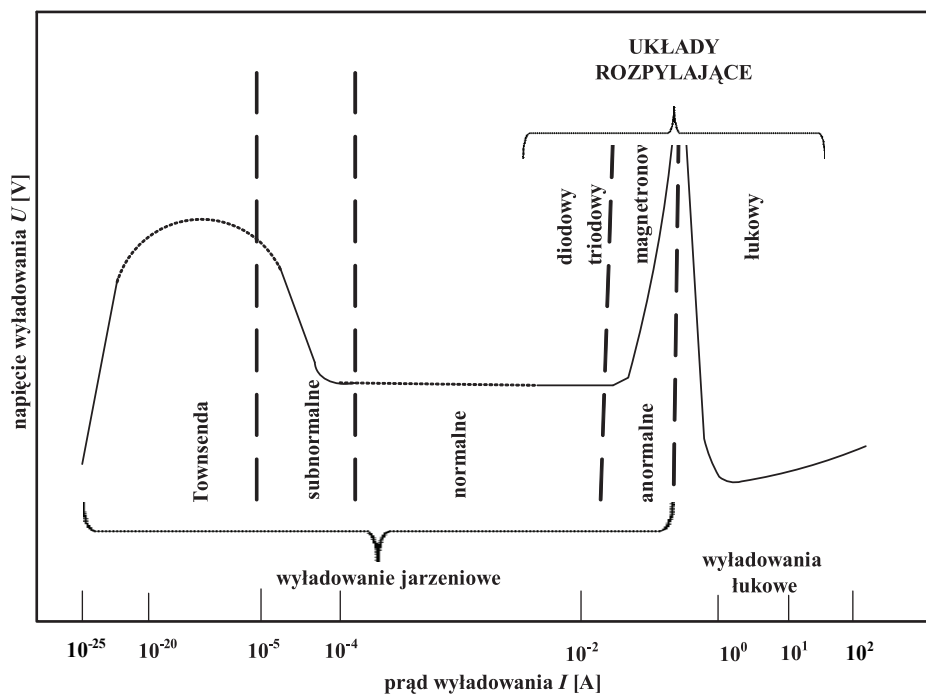
Magnetron jest szczególnym przypadkiem układu diodowego z zimną katodą. W wyniku oddziaływania pola elektrycznego powstaje zjonizowany gaz roboczy, którego jony bombardują ujemnie spolaryzowaną elektrodę (target). Podczas bombardowania jony przekazują swoją energię atomom lub cząsteczkom targetu, powodując ich wybijanie. Powstały w ten sposób strumień par metalu przenoszony jest w kierunku podłoża, na którym następuje proces kondensacji i budowy warstwy. Stosunkowo wcześniej, na podstawie badań spektrometrii masowej, wykazano, że około 1 proc. rozpylonego materiału ma ładunek elektryczny [64]. Atomy lub cząstki rozpylanego materiału można jonizować przez zastosowanie dodatkowego działła elektronowego.

Charakter wyładowania elektrycznego w rozrzedzonym gazie roboczym uwarunkowany jest wieloma parametrami, głównie: rodzajem materiału elektrod, mocą elektryczną wydzieloną na elektrodach, składem i ciśnieniem gazu roboczego, w związku z czym wytłumaczenie tego zjawiska jest nie do końca możliwe. Stan wiedzy nie zmienił się natomiast w ostatnich dziesięcioleciach [20, 31, 42, 57, 143, 150, 212].

Pierwsze wytłumaczenie zjawisk występujących podczas wyładowania elektrycznego przedstawił Townsend w 1899 roku. Założył on, że elektron emitowany z katody w polu elektrycznym o dostatecznym natężeniu E otrzymuje wystarczającą energię do jonizacji atomów gazu. W pierwszym etapie jonizacji powstaje jon i elektron, który jonizuje następne jony i atomy. Średnią liczbę aktów jonizacji dokonanych przez jeden elektron na jednostkowej drodze w kierunku pola elektrycznego Townsend nazwał współczynnikiem przestrzennej jonizacji gazu α . W teorii wyładowania często stosowany jest współczynnik $\eta = \alpha/E$, który określa średnią liczbę jonów wytworzonych przez jeden elektron przy różnicy potencjałów 1 V, oraz jego odwrotność, która określa średnią wartość energii traconej w pojedynczej jonizacji. Współczynnik α jest funkcją natężenia pola elektrycznego, rodzaju i ciśnienia gazu roboczego.

Po przyłożeniu do elektrod napięcia elektrycznego U , mniejszego od napięcia zapłonu U_z , powstaje wyładowanie ciemne (niesamoistne), a współczynnik α przyjmuje

wartość minimalną. Przekroczenie napięcia o wartości U_z powoduje formowanie lawin jonowo-elektronowych. W pobliżu anody tworzy się obszar zawierający wszystkie zjonizowane atomy gazu i elektrony, który nazywany jest plazmą. W obszarze plazmy koncentracja wytworzonych jonów jest znacznie mniejsza, ponieważ elektrony nie uzyskują dostatecznej energii. Dalsze zwiększanie napięcia powoduje zwiększenie energii elektronów między zderzeniami, a współczynnik α osiąga wartość większą od jedności. W momencie, gdy α ulega zmniejszeniu, współczynnik jonizacji zbliża się do jedności i wyładowanie elektryczne przechodzi w stan ustalony określany normalnym wyładowaniem jarzeniowym. W tym stanie gęstość prądu jest stała i nazywana jest normalną gęstością prądu. Maksymalną wartość prądu normalnego wyładowania jarzeniowego (bez konieczności wzrostu napięcia) uzyskuje się dla powierzchni katody całkowicie objętej wyładowaniem.



Rys. 3.1. Charakterystyka I - U wyładowania w argonie z uwzględnieniem zakresu stosowania różnych układów rozpylających [150]

Dalszy wzrost prądu może być zrealizowany tylko przez wzrost napięcia elektrycznego. Jednak podwyższenie napięcia skutkuje obniżeniem wartości α , co oznacza zmianę mechanizmów jonizacji. Tego typu wyładowania nazywane są anormalnymi. Prawdopodobieństwo jonizacji jonami jest wówczas większe niż elektronami, a w skrajnych przypadkach jest mechanizmem dominującym.

Na rysunku 3.1 przedstawiono charakterystykę napięciowo-prądową wyładowania elektrycznego w rozrzedzonym gazie. Zaznaczone są na nim trzy rodzaje wyładowania, od których pochodzą nazwy układów rozpylających.

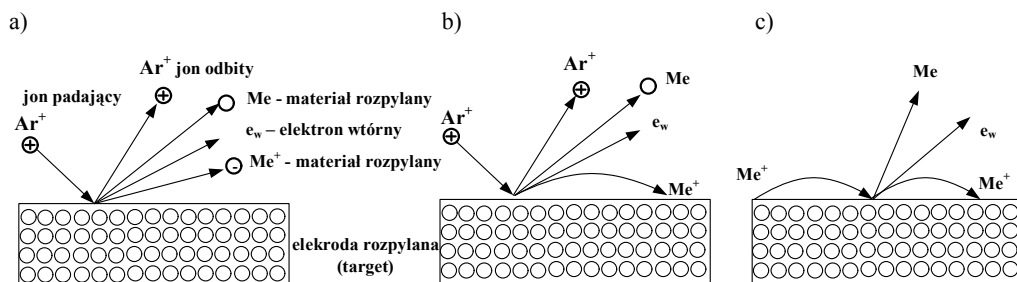
3.2. Rodzaje rozpylania magnetronowego

Wśród możliwych efektów uderzenia jonu gazu roboczego w target można zaobserwować następujące procesy:

- wybijanie atomów i cząstek z powierzchni targetu (rozpylanie),
- osadzanie atomów na powierzchni targetu,
- reakcje chemiczne jonów z materiałem targetu,
- rozpraszanie wsteczne jonów,
- implantacja jonów,
- emisja promieniowania elektromagnetycznego,
- wytwarzanie defektów w warstwie przypowierzchniowej,
- emisja elektronów.

Tylko pierwszy proces, tj. rozpylania, jest najważniejszy w technologii otrzymywania warstw stosowanych w elektronice i elektrotechnice. Ze względu na wartość mocy wydzielonej na targecie jest on dzielony na (rys. 3.2) [150]:

- standardowy (argonowy, rys. 3.2a),
- przejściowy (rys. 3.2b),
- autorozpylania (*self sputtering*, rys. 3.3c).



Rys. 3.2. Schemat procesu rozpylania dla różnych gęstości mocy wydzielonej na targecie [150],
 a) standardowy, b) przejściowy, c) autorozpylanie

W procesie standardowym wysokoenergetyczne jony argonu Ar^+ , jeżeli jest on gazem roboczym, wybijają atomy lub cząstki z powierzchni targetu. Ponieważ argon

jest w tym przypadku czynnikiem decydującym, proces ten często określany jest jako argonowy.

Zwiększając gęstość mocy wydzielonej na targecie, zwiększa się liczbę atomów rozpylonego materiału. Atomy te w obszarze plazmy ulegają jonizacji. Powoduje to zwiększenie liczby jonów bombardujących powierzchnię targetu. Wydajność rozpylania zwiększa się o udział związany z bombardowaniem targetu jego własnymi jonami. Ten rodzaj pracy nazwano przejściowym (rys. 3.2b) ponieważ w procesie rozpylania biorą udział jony gazu roboczego i jony materiału rozpylanego.

Dalsze zwiększenie gęstości mocy, powyżej pewnej wartości granicznej, pozwala na wyeliminowanie dopływu gazu roboczego. Proces rozpylania występuje tylko w obecności jonów materiału targetu (rys. 3.2c) i nazywa się autorozpylaniem (*self-sustained sputtering*) [65]. Ten proces jest bardzo interesujący, ponieważ umożliwia rozpylanie targetów z jego własnych jonów. Dzięki temu możliwe jest uzyskiwanie warstw o bardzo wysokiej czystości.

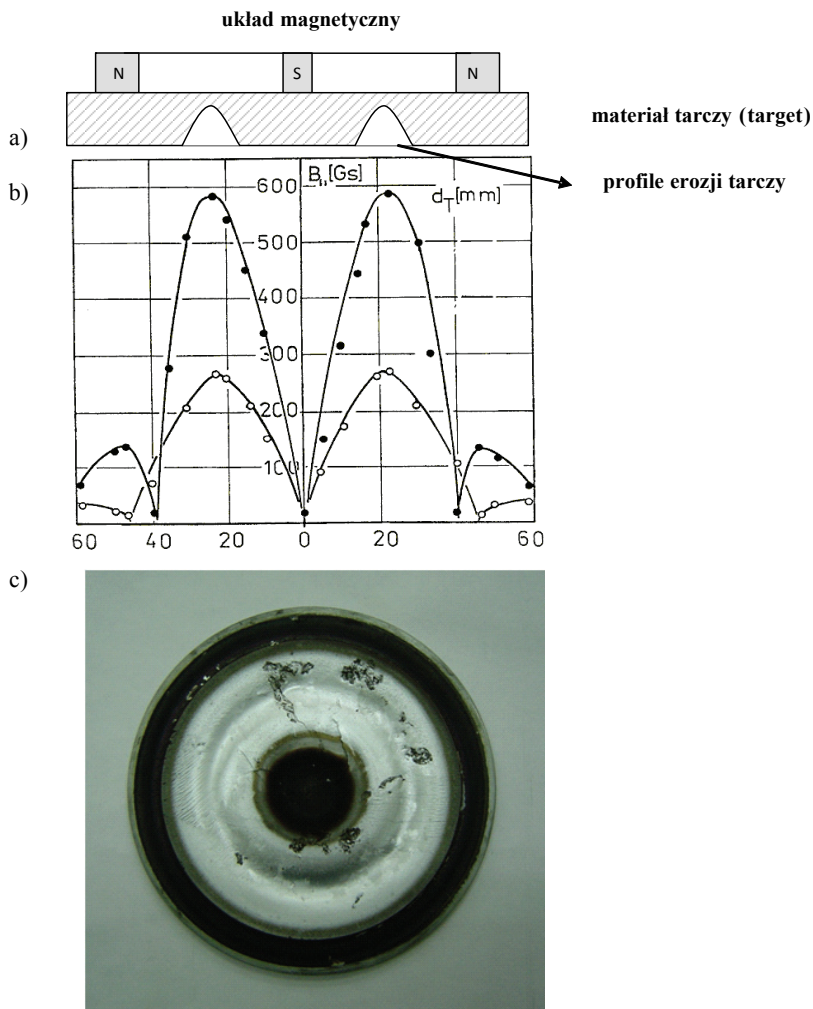
3.3. Parametry procesu rozpylania

Proces rozpylania charakteryzują takie parametry, jak:

- ciśnienie i skład chemiczny gazów roboczych, p ,
- moc wydzielona na targecie, P ,
- moc krążąca, P_c ,
- napięcie zasilania, U ,
- częstotliwość zasilania, f_z ,
- częstotliwość grupowa, f_g ,
- odległość target–podłoże, d ,
- współczynnik wykorzystania powierzchni targetu, w ,
- szybkość rozpylania materiału target, v_r ,
- szybkość osadzania warstw na podłożu, v_o ,
- temperatura podłoża, T .

Wymienione parametry są od siebie nawzajem uzależnione. Dokładna analiza wpływu pojedynczych parametrów na właściwości fizykochemiczne warstw jest więc bardzo utrudniona. Na szybkość osadzania warstw, będącą najważniejszym parametrem technologicznym, wpływa zarówno moc wydzielona na targecie oraz skład i ciśnienie gazów roboczych, jak i odległość target–podłoże. Podobnie skład chemiczny warstw jest uzależniony od mocy oraz ciśnienia i stosunku ciśnień parcyjnych gazu roboczego do gazu reaktywnego. W procesach reaktywnych, podczas rozpylania wieloskładnikowych targetów moc wydzielona na elektrodzie ma prawdopodobnie decydujące znaczenie. Badania wykonane przez autora sugerują, że przy małych mocach metaliczne Zn–Bi i tlenkowe

Zn–Bi–O targety są rozpylane niestechiometrycznie. Dopiero przekroczenie progowej wartości mocy stwarza warunki stechiometrycznego rozpylania [252].

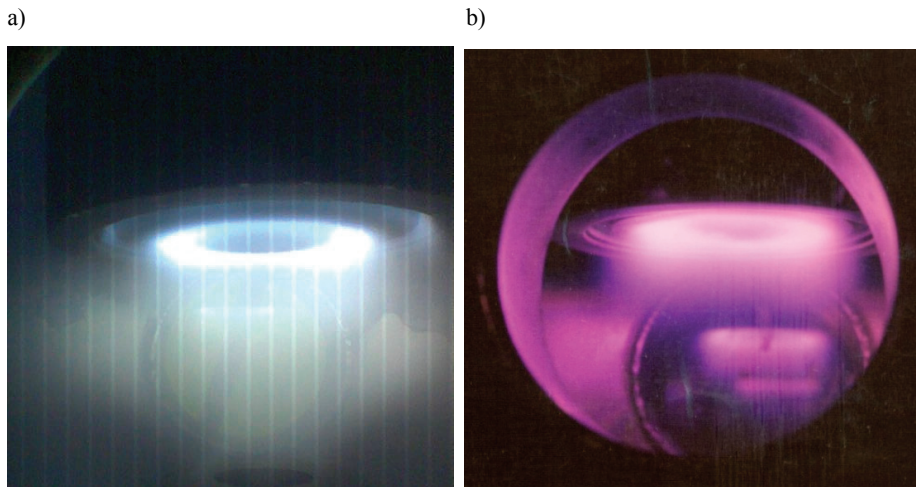


Rys. 3.3. Zależność profili rozpylania powierzchni od rozkładu pola magnetycznego:
 a) schemat profilu rozpylania, b) rozkład natężenia pola magnetycznego na powierzchni targetu [156],
 c) wytrawiona powierzchnia metalicznego targetu Zn–Bi z widocznymi miejscami odparowania materiału

Stosunek liczby atomów lub cząstek wybitych do liczby jonów padających nazywany jest współczynnikiem powielania jonów lub wydajnością rozpylania k_w . Wydajność rozpylania zależy od: masy atomowej padających jonów, masy atomowej materiału targetu, kąta padania jonów i energii jonów.

W wyrzutniach magnetronowych proces trawienia jest ściśle powiązany z rozkładem pola magnetycznego nad jego powierzchnią. Najintensywniej rozpylany jest obszar, nad którym istnieje największa gęstość plazmy. Determinuje go maksymalna wartość indukcji magnetycznej B . Pole magnetyczne przyjmuje największą wartość w części środkowej między biegunami magnesów, najmniejszą w pobliżu biegunów (rys. 3.3). Rozkład pola magnetycznego ma więc decydujący wpływ na współczynnik wykorzystania powierzchni targetu, który jest definiowany jako stosunek pola powierzchni trawionej do całkowitego pola targetu. Dla układu magnetycznego zainstalowanego w wyrzutni magnetronowej kołowej WMK 100 współczynnik ten nie przekracza 80 proc. Na rysunku 3.3a przedstawiono strefy rozpylania powierzchni targetu w zależności od rozkładu pola magnetycznego (rys. 3.3b). Rysunek 3.3c ilustruje obszary wzmoczonego trawienia (pola jasne) oraz obszary nietrawione (pola ciemne).

Cechą charakterystyczną układów magnetronowych jest skoncentrowanie mocy przy powierzchni rozpylanej. Bombardowanie jonami ujemnie spolaryzowanego targetu powoduje wydzielanie ciepła i nagrzewanie, zarówno jego powierzchni, jak i obszaru przypowierzchniowego. W procesach wysoko wydajnych zjawisko to może być tak intensywne, że – mimo chłodzenia układu – trawiony jonami materiał jest nadtapiany [19] (rys. 3.3c).



Rys. 3.4. Wpływ ciśnienia na szerokość strefy trawienia metalicznych targetów Zn-Bi dla różnych ciśnień gazu roboczego: a) $p = 0,9$ Pa, b) $p = 6,5$ Pa

Układy magnetyczne powinny być tak projektowane, aby zapewniały rozpylanie maksymalnej powierzchni materiału. Dodatkowym problemem komplikującym to zagadnienie jest zależność współczynnika wykorzystania od zastosowanej mocy i ciśnienia gazów roboczych (rys. 3.4).

3.4. Zasilanie magnetronowych urządzeń rozpylających

Zasilanie dział plazmowych może być realizowane jako:

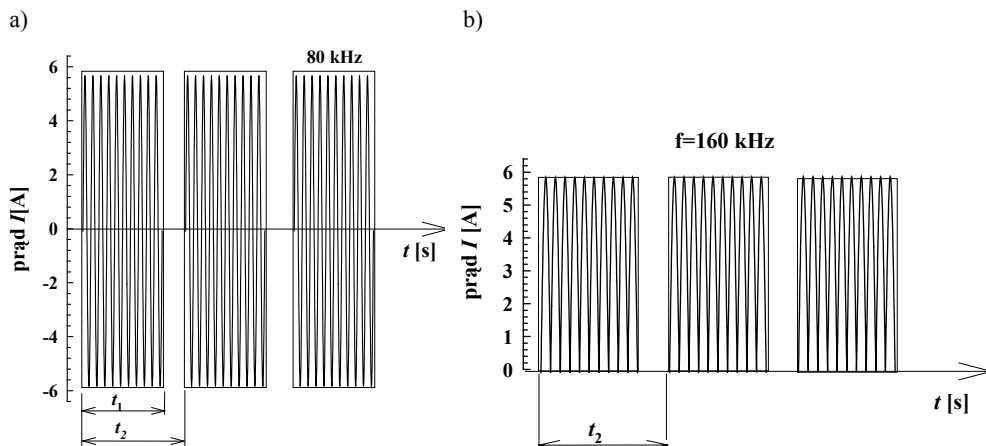
- stałoprądowe (DC),
- zmiennoprądowe niskiej częstotliwości AC,
- zmiennoprądowe o częstotliwości radiowej (RF),
- impulsowe (DC/M, AC/M).

Zasilanie wyrzutni DC umożliwia rozpylanie tylko materiałów przewodzących. Osiągane szybkości osadzania warstw wynoszą kilka $\mu\text{m}/\text{min}$. Za pomocą metod zmiennoprądowych rozpylane są targety półprzewodzące i dielektryczne. Istnieje zasada, że do materiałów charakteryzujących się dużymi wartościami rezystywności stosuje się wyższe częstotliwości. Jednak szybkość osadzania warstw w tym przypadku jest dużo niższa i wynosi kilka nm/min . Natomiast dzięki impulsowemu zasilaniu uzyskuje się szybkości rzędu dziesiątek nm/min .

Do procesu rozpylania autor stosował wyrzutnię magnetronową kołową typu WMK-100, zaprojektowaną i wykonaną w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej. Wyrzutnia ta może być zasilana napięciem stałym (DC) lub zmiennym (AC), napięciem o częstotliwościach radiowych (RF) oraz impulsowo. W prezentowanej pracy target zasilany był impulsowym źródłem prądowym DPS (*Dora Power System*) [33, 215]. System ten przystosowany jest do zasilania wyrzutni plazmowych prądem przemiennym AC-M o częstotliwości $f = 80 \text{ kHz}$ (rys. 3.5a) lub prądem zmiennym jednokierunkowym DC-M o częstotliwości $f = 160 \text{ kHz}$ (rys. 3.5b). W obu przypadkach prąd ten jest modulowany grupowo prostokątnymi sygnałami o częstotliwości $f = 2 \text{ kHz}$. Wartość maksymalnego napięcia źródła prądowego wynosiła $U = 1,2 \text{ kV}$. W czasie trwania „paczki” impulsów jony wybijane z materiału targetu gromadzone są w obszarze plazmy i mogą ulegać jonizacji lub reagować chemicznie z jonami gazu roboczego (kataliza plazmowa). W przerwie między paczkami $t_2 - t_1$ materiał jest wyrzucany na podłoże. Stosunek t_1/t_2 jest dodatkowym parametrem technologicznym, charakterystycznym dla każdego procesu reaktywnego. Zmieniając jego wartość można kontrolować stechiometryczny skład otrzymywanych warstw tlenkowych lub wieloskładnikowych. W najnowszych rozwiązaniach impulsowych źródeł zasilających układy magnetronowe stosuje się już regulowaną częstotliwość grupową od 5 Hz do 5 kHz ($t_2 = 0,2 \text{ s} - 200 \mu\text{s}$).

W standardowych układach moc wydzielona na targecie regulowana jest wielkością prądu zasilającego magnetron. W prezentowanym przypadku magnetron pracuje impulsowo, a moc jest regulowana szerokością impulsów podawanych w odstępach czasu równych t_2 (rys. 3.5). Umożliwia to stabilne prowadzenie procesów reaktywnych, a wynika to z eliminacji niekontrolowanych wyładowań łukowych. Ponieważ

w pojedynczym impulsie istnieje zawsze maksymalna szybkość rozpylania, to modulacja impulsowa umożliwia zwiększenie stosunku rozpylonego materiału do zanieczyszczeń.



Rys. 3.5. Rodzaje modulacji impulsowej:
a) prąd przemienny, b) prąd zmienny jednokierunkowy [248]

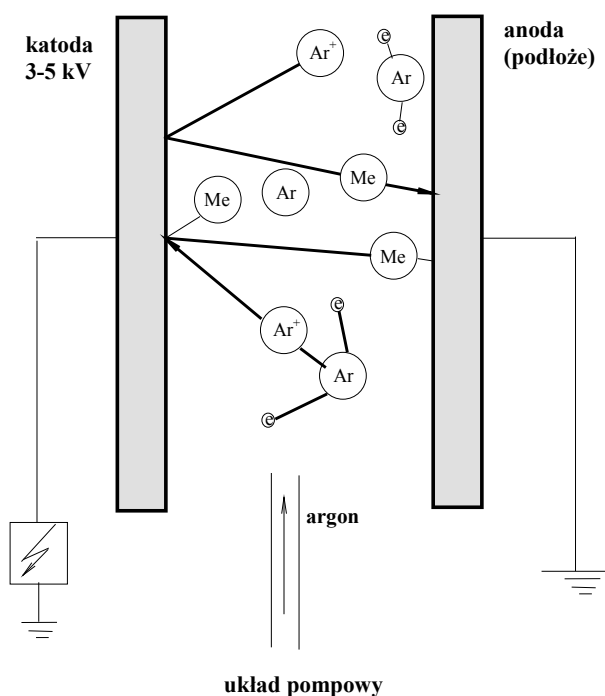
Zastosowanie modulacji częstotliwości zasilania wspomaga proces napyłania przez niwelowanie zjawiska elektryzacji powierzchni materiałów, zwłaszcza izolacyjnych jak wyroby włókiennicze (włókniny i tkaniny z włókien syntetycznych), powodując wnikanie rozpylanego materiału między włókna w głąb materiału.

Określając moc podawaną przez zasilacz, posługujemy się dwoma parametrami elektrycznymi: mocą czynną P i mocą krążącą P_c . Pierwsza określa bezpośrednio efektywność nakładania warstw, druga jest pewną właściwością układu zasilania. Odzwierciedla ona zmiany parametrów plazmy (zmiany impedancji) związane ze zmianą koncentracji i rodzaju naładowanych cząstek. Jest to szczególnie widoczne podczas rozpylania w gazach reaktywnych (tlen). Moc krążąca zależy nie tylko od ciśnienia i składu gazów roboczych, ale także od produktów reakcji pokrywających powierzchnię targetu (warstwy dielektryczne) [148]. Stosunek mocy czynnej P do mocy krążącej P_c może być dodatkowym parametrem (oprócz szybkości rozpylania, napięcia targetu) umożliwiającym kontrolowanie procesów rozpylania (stabilność i powtarzalność).

Dodatkową zaletą zasilaczy impulsowych jest możliwość ich wykorzystania do zasilania wysoko napięciowych lamp wyładowczych UV o dużej mocy 12–18 kW [187, 188]. Lamy tego typu znajdują szerokie zastosowanie, m.in. do utwardzania żywic i lakierów (przemysł motoryzacyjny, przemysł meblowy), przemysłowego ozonowania wody (bakteriobójcze działanie promieniowania UV oraz ozonu), przygotowania powierzchni produktów spożywczych (ochrona antybakteryjna ziaren).

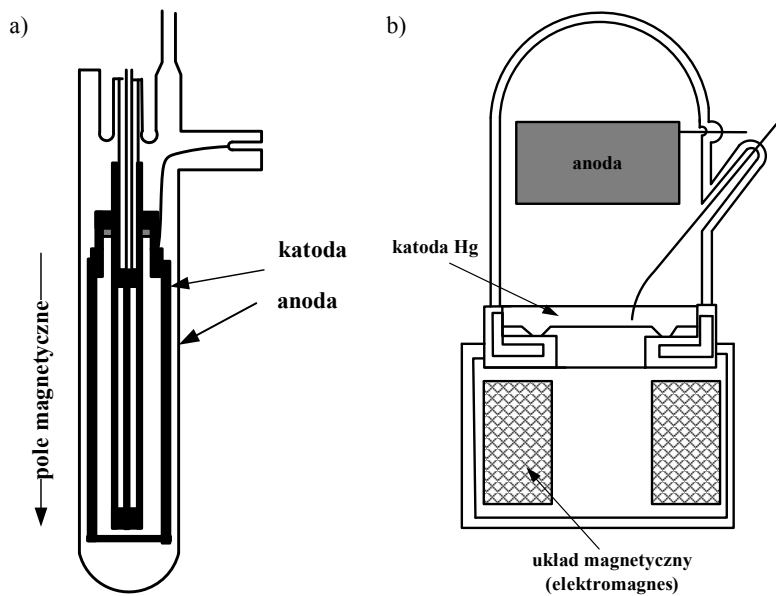
3.5. Układy rozpylania magnetronowego

Pierwsze próby rozpylania jonowego wykonywano już w połowie XIX wieku. Na początku XX wieku Stark zaproponował teorię wyjaśniającą proces rozpylania, która została później zmodyfikowana przez Langmuira i Kingdona. Pierwotnie rozpylano materiały w układzie diodowym (rys. 3.6), stosując zasilanie stałoprądowe, tzw. rozpylanie katodowe. Jednak tym sposobem można otrzymywać tylko metaliczne warstwy. Mała szybkość osadzania warstw (dla metali 30–60 nm/min, a dla dielektryków 6–30 nm/min) oraz nadmierne grzanie elektrod przez wysokoenergetyczne cząstki zdecydowanie ograniczają zakres stosowania tej metody [57]. Zastosowanie zasilania wielkiej częstotliwości umożliwia osadzanie metali trudno topliwych oraz materiałów dielektrycznych.

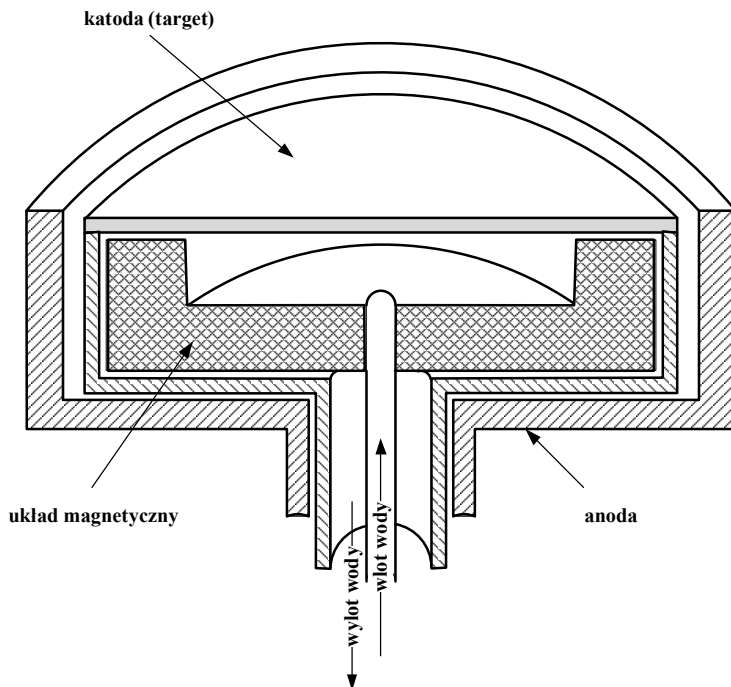


Rys. 3.6. Rozpylanie jonowe w układzie diodowym

Pierwowzorem współczesnych urządzeń magnetronowych jest dioda koaksjalna Penninga (rys. 3.7a) umieszczona w poprzecznym polu magnetycznym [16, 146]. Zastosowanie magnetronów płaskich zapoczątkowała natomiast lampa ręciewa Kisajewa i Paszkowej (rys. 3.7b), która następnie została zmodyfikowana przez Chapina [207].



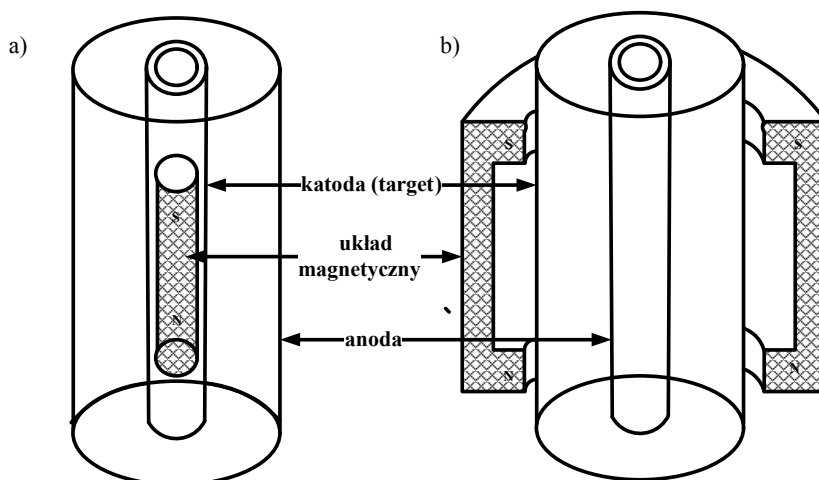
Rys. 3.7. Dioda współosiowa Peninga [16, 127] i magnetron płaski Kiesajewa i Paszkowej [160]



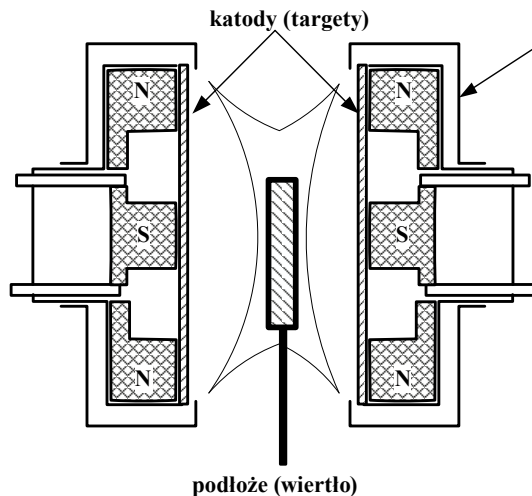
Rys. 3.8. Przykład magnetronu płaskiego [127]

Charakterystyczną cechą wszystkich układów magnetronowych jest występowanie drogi strumienia magnetycznego w formie pierścienia. Najprostszym sposobem wykonania takiego urządzenia jest umieszczenie z tyłu elektrody rozpylanej (targetu) magnesów stałych (rys. 3.8). Wytworzone przez magnesy stałe pole magnetyczne lokalizuje wyładowanie jarzeniowe anormalne na powierzchni rozpylanych materiałów. Targety, ze względu na występującą na ich powierzchni temperaturę, muszą być intensywnie chłodzone wodą. Rozpylane elektrody wykonuje się z jednego lub kilku materiałów. Wyładowanie elektryczne występuje w mieszaninie gazu reaktywnego lub obojętnego. Gaz obojętny, rozrzedzając gaz reaktywny, umożliwia regulowanie składem stechiometrycznym powłoki. Podłoże spolaryzowane jest najczęściej wysokim potencjałem ujemnym o wartości około 500 V, umożliwiającym oczyszczanie jonowe powierzchni wsadu przed procesem osadzania powłoki i zapewniającym udział wysokoenergetycznych jonów w trakcie osadzania [18].

W drugiej połowie lat 70. XX wieku rozpowszechnione zostały magnetrony cylindryczne prętowe oraz wnekowe (rys. 3.9) [58, 95, 194]. Później opracowano magnetrony kątowe (stożkowe) [28, 98, 127] i magnetronowe działa rozpylające. Do rozpylania metodami magnetronowymi wykorzystuje się najczęściej 1–6 głowic rozpylających. Stosowane są również pojedyncze lub podwójne układy bliźniacze stałoprądowych magnetronów płaskich typu gemini (rys. 3.10).

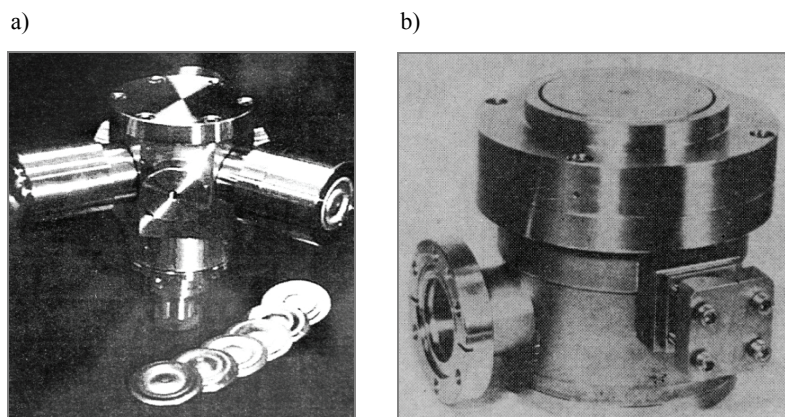


Rys. 3.9. Magnetronowe urządzenia rozpylające [127, 193, 194]:
a) cylindryczny prętowy, b) cylindryczny wnekowy



Rys. 3.10. Schemat układu typu gemini [132, 133]

W Instytucie Techniki Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej opracowano wiele konstrukcji układów rozpylających, umożliwiających wydzielanie na targetach dużej gęstości mocy (znacznie powyżej 50 Wcm^{-2}) [148, 152, 154, 155, 156]. Metoda reaktywnego osadzania magnetronowego jest jedną z najczęściej stosowanych metod, głównie ze względu na dużą szybkość rozpylania materiału tarczy (o 1–2 rzędy wielkości większą niż przy rozpylaniu katodowym) oraz zmniejszony zakres ciśnień roboczych [17]. Obecnie opracowano wiele typów urządzeń rozpylających o różnych parametrach technicznych. Typowe rozwiązanie konstrukcyjne przedstawiono na rys. 3.12. W tabeli 1 porównano parametry magnetronów produkowanych przez różnych producentów [148].

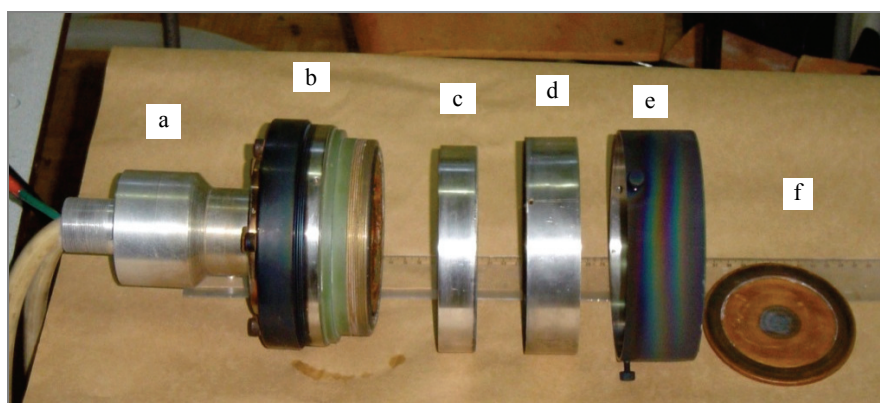


Rys. 3.11. Przemysłowe urządzenia rozpylające:
a) układ wielomagnetronowy z trzema jednostkami rozpylającymi WMK-50 [148], b) katoda PK 75

Tabela 1. Parametry magnetronów produkowanych przez różnych producentów [148]

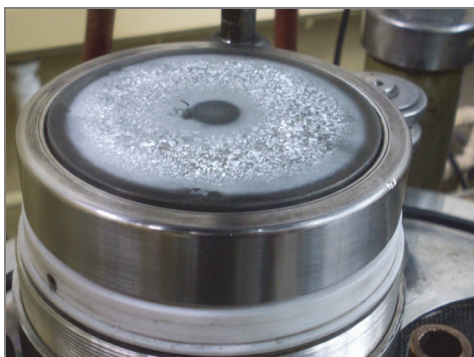
PARAMETR	PRODUCENT							
	Kurt J. Lesker Comp. USA		Genco Ltd. Wielka Brytania		Angstrom Science USA		Politechnika Wrocławska	
Typ magnetronu	TRS-2	TRS-4	SW-50	SW-100	ONYX-2	ONYX-4	WMK-50	WMK-100
Target: średnica, mm max. grubość, mm	50,8 6,35	101,6 6,35	50–51 1–10		51 ~6	102 ~6	50 6.8	100 12
Ciśnienie robocze, Pa,	0,66–26	0,66–26	0,04–100	0,04–100	0,07–26	0,07–26	0,26*–26	0,078–26
Zasilanie stałoprądowe targetu: gęstość mocy, Wcm^{-2} max. prąd, A max. napięcie, V	~ 50 900	~40 1000	~100		~50 0,5 1000	~40 0,5 1000	1000 ~30 1500	300 ~30 1500
Chłodzenie: przepływ wody, l/min	~2	~6	4	10	3,8	~7	~15	~30
Układ magnetyczny	NdFeB	NdFeB	NdFeB	NdFeB	NdFeB	NdFeB	NdFeB	NdFeB+feryt

Autor wykorzystywał w swoich badaniach wyrzutnie magnetronową WMK-100, która składa się (rys. 3.12) z zespołu elektrody wysokonapięciowej (a – układ chłodzenia, b – układ magnetyczny, c – uchwyt mocujący target, d – osłona zabezpieczająca izolator przed osadzaniem warstw) i zespołu anody (e – anoda, g – target). Układ magnetyczny oraz target są chłodzone wodą przez odpowiednio wykonane kanały. Zaletami tego typu wyrzutni jest zdolność wykonywania procesów o bardzo dużej gęstości mocy, duża powtarzalność parametrów procesu, łatwość montażu oraz nieskomplikowana wymiana zużytych targetów.



Rys. 3.12. Wyrzutnia magnetronowa WMK-100: a – układ chłodzenia, b – układ magnetyczny, c – nakrętka dociskająca target, d – osłona, e – elektroda, f – target

Autor z powodzeniem wykorzystywał wyrzutnie WMK-100 do otrzymywania struktur dielektrycznych AlN [245], Ce-Zr-O_{2-x} [239, 240], struktur Au-krzem porowaty [247] oraz Au/ITO [247, 255]. Wyrzutnię magnetronową z zamontowanym targetem Zn-Bi pokazano na rys. 3.13.



Rys. 3.13. Wyrzutnia magnetronowa WMK-100 z zamontowanym targetem Zn-Bi

W magnetronowych procesach otrzymywania warstw metalicznych lub tlenkowych można wyodrębnić trzy grupy zjawisk wpływających na właściwości fizykochemiczne badanych warstw. Do pierwszej grupy można zaliczyć procesy związane z rozpylaniem materiału targetu, które określają szybkość wzrostu grubości nakładanych warstw. Druga grupa obejmuje zjawiska towarzyszące procesom występującym w obszarze plazmy, mających istotny wpływ na stechiometrię warstw. Trzecią grupę stanowią zjawiska związane z krystalizacją i budową struktury krystalicznej warstwy.

4. Diagnostyka plazmy magnetronowej

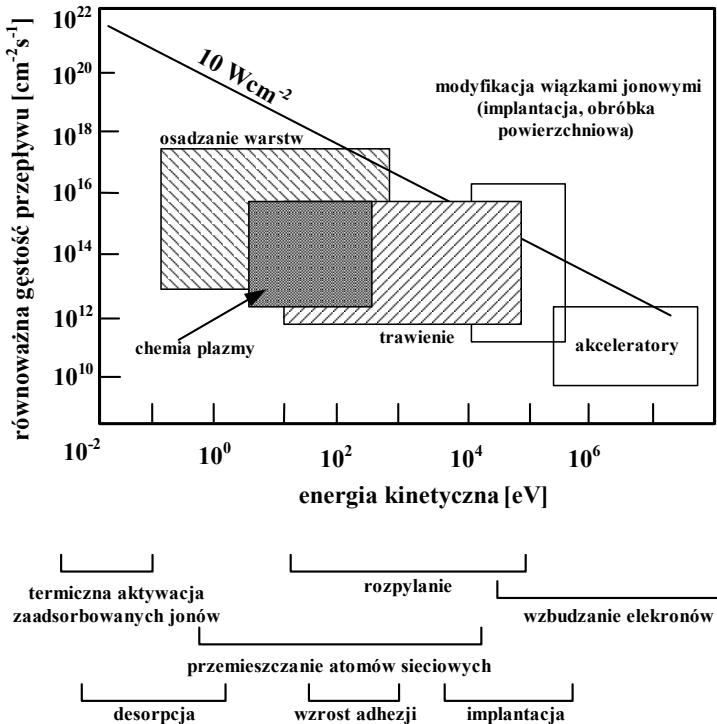
4.1. Właściwości i zastosowania plazmy

Gaz, w którym istnieją cząstki zjonizowane, nazywany jest plazmą. Określenie to zaproponowali po raz pierwszy Langmuir i Tonks w 1923 roku. Jednym ze sposobów otrzymywania plazmy jest wyładowanie elektryczne w rozrzedzonych gazach. Podczas wyładowania płynie prąd elektryczny, który powoduje powstawanie nowych jonów i elektronów, a stopień jonizacji utrzymywany jest na stałym poziomie. Ponieważ plazma powstaje w wyniku jonizacji gazu, często nazywana jest gazem zjonizowanym. Jednak nie każdy gaz zjonizowany można nazwać plazmą. To, czy zjonizowany gaz jest plazmą, zależy od stopnia jonizacji gazu. Stopień jonizacji α wyznaczany jest ze stosunku koncentracji cząstek naładowanych do początkowej koncentracji cząstek gazu. Właściwie w dowolnym gazie w warunkach ziemskich istnieje niewielka liczba elektronów i jonów. Powstają one w wyniku jonizacji przez promieniowanie kosmiczne i promieniowanie źródeł naturalnych. Jednak przez taki gaz nie może płynąć prąd o znacznej wartości, podczas gdy przez plazmę, np. wytworzoną w wyładowaniu elektrycznym, może płynąć prąd rzędu kiloamperów [kA]. Gaz można traktować jako plazmę, gdy koncentracja cząstek zjonizowanych jest na tyle duża, że ich obecność decyduje o właściwościach gazu; stopień jonizacji jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym, aby zjonizowany gaz był plazmą. Przejście gazu obojętnego w stan plazmy następuje w wyniku dostarczenia do gazu energii na podwyższenie stanu energii wewnętrznej jego cząstek (jonizację, dysocjację, wzbudzenie). Energia ta może być dostarczona w wyniku np. ogrzania gazu, wyładowania elektrycznego, absorpcji promieniowania elektromagnetycznego [59, 124].

Plazma nie jest w stanie równowagi termicznej z powodu różnej energii kinetycznej jonów, elektronów oraz cząstek obojętnych elektrycznie. Wewnątrz plazma ulega nagraniu wskutek energii wydzielanej podczas przepływu prądu i chłodzenia od wewnątrz poprzez ścianki komory roboczej.

Do podstawowych parametrów plazmy zalicza się koncentrację (n_n, n_e, n_j), temperaturę (T_n, T_e, T_j) oraz rozkład energetyczny ($f_n(W), f_e(W), f_j(W)$) składników plazmy [4, 43]. Indeksy n, e, j odnoszą się odpowiednio do cząstek neutralnych, elektronów i jonów. Cechą charakterystyczną dla większości wyładowań w gazie jest bardzo duża różnica w wartościach temperatury elektronów i jonów ($T_e \gg T_j$), która wynika z dużej różnicy ich mas. Elektrony plazmy czerpią swoją energię bezpośrednio od zewnętrznego źródła zasilania. Natomiast jony uzyskują energię dzięki zderzeniom z szybko poruszającymi się elektronami.

Rozróżnia się plazmę zimną o energii elektronów w zakresie 1–10 eV i plazmę gorącą o energii elektronów 10^2 – 10^4 eV. Plazma gorąca występuje w szczególnych warunkach w silnie zjonizowanym gazie, w których temperatura jonów znacznie przewyższa temperaturę elektronów. Takie warunki powstają w krótkotrwałych wyładowaniach elektrycznych o bardzo dużej energii oraz w urządzeniach do kontrolowania reakcji termojądrowych.



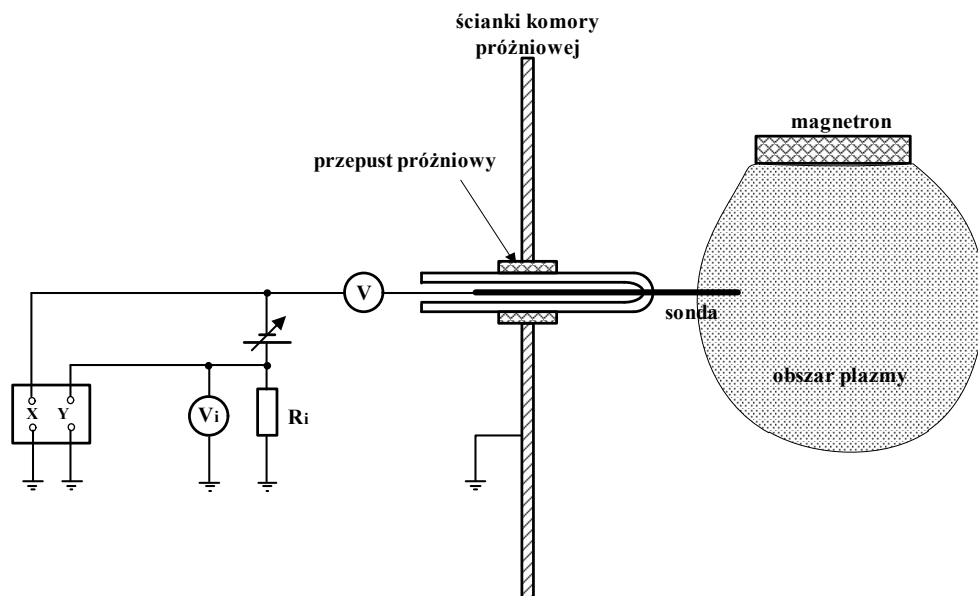
Rys. 4.1. Zakres zjawisk fizycznych oraz zastosowanie plazmy w procesach technologicznych w zależności od energii [43]

Obecnie fizyka plazmy rozwijana jest w tych kierunkach, które mogą znaleźć zastosowania technologiczne (rys. 4.1). Przykładami mogą być [59, 90, 91]:

- generatory magneto hydrodynamiczne MHD,
- elektryczne piece oporowe z elementami wolframowymi (2800 K),
- łukowe piece elektryczne (3400 K),
- plazmotrony indukcyjne (12 000 K),
- plazmotrony łukowe (20 000 K).

4.2. Metody diagnostyki plazmy

Plazma powstająca w przestrzeni międzyelektrodowej jest wytworem prawie wyłącznie jonizacji zderzeniowej. Zachodzące nieustannie, w sposób chaotyczny, procesy wzbudzenia, jonizacji i rekombinacji, powodują dodatkowo, iż cały proces jest skomplikowany. Jednoznaczne określenie zależności pomiędzy parametrami technologicznymi procesu rozpylania magnetronowego (gęstość mocy wydzielonej na targetcie, odległość target–podłoże, skład i ciśnienie gazów roboczych, temperatura podłoża), składem chemicznym plazmy (stosunek koncentracji atomów Zn do Bi) a składem stechiometrycznym uzyskanych warstw jest bardzo istotne ze względów technologicznych. Umożliwia to kontrolę procesów rozpylania oraz zapewnia powtarzalność parametrów warystorowych i elektrooptycznych otrzymywanych warstw.



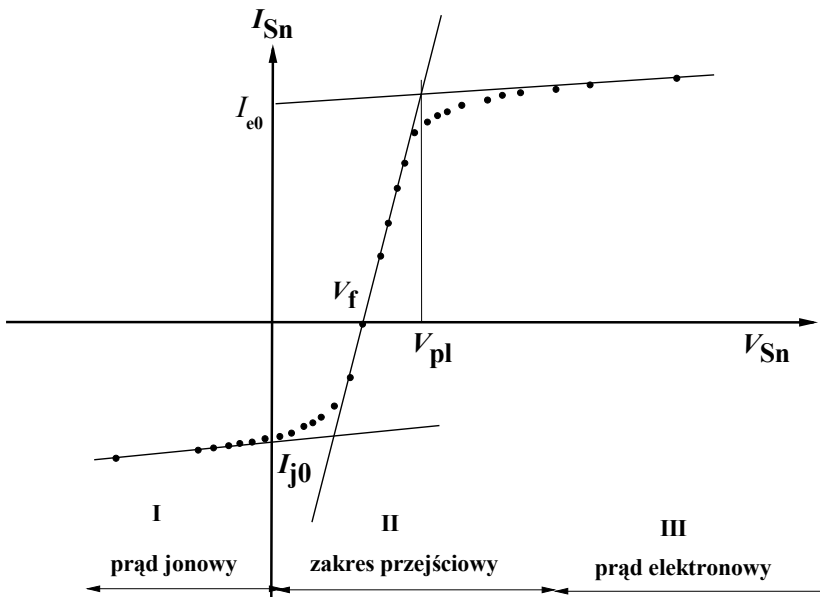
Rys. 4.2. Schemat włączenia sondy Langmuira [43]

Do badań parametrów plazmy najczęściej wykorzystuje się:

- metodę sond Langmuira [82],
- sondowanie plazmy falami radiowymi,
- spektroskopię emisyjną.

Metoda sondy Langmuira umożliwia określenie podstawowych parametrów plazmy, takich jak: koncentracja elektronów n_e , temperatura elektronów T_e , energetyczne widmo elektronów, potencjał pływający V_f , potencjał plazmy V_{pl} , oraz oszacowanie temperatury jonów T_j . Została ona opracowana w latach 20. XX wieku i rozwinięta wiele lat później przez Laframboise [99], a polega na wprowadzeniu w obszar plazmy metalicznej elektrody o niewielkich wymiarach (rys. 4.2) i pomiarze prądu płynącego w kierunku tej sondy w funkcji napięcia polaryzującego.

Mierząc prąd w funkcji napięcia polaryzującego, otrzymuje się prądowo-napięciową charakterystykę plazmy (rys. 4.3), składającą się z trzech obszarów. W obszarze pierwszym, dla wartości napięcia mającego dużą wartość ujemną w stosunku do plazmy, mierzony jest prąd jonowy. Strumień elektronów z plazmy jest odpychany od sondy. Prąd elektronowy nie płynie dopóty, dopóki ujemny potencjał sondy ma dostatecznie dużą wartość, aby powstrzymać nawet najszybsze elektrony. Zwiększanie potencjału sondy (obszar drugi, przejściowy) powoduje zmniejszenie wartości prądu jonowego, a po przekroczeniu bariery potencjału zaczyna płynąć prąd elektronowy (obszar trzeci).



Rys. 4.3. Charakterystyka napięciowo-prądowa sondy Langmuira;
 V_{pl} – potencjał plazmy, V_f – potencjał pływający

Wartości prądu o charakterze jonowym w obszarze I opisane są zależnością

$$I_{sn} = I_j = Sen_j \sqrt{\left(\frac{kT_j}{2\pi m_j} \right)} \quad (1)$$

a w obszarze II o charakterze mieszanym (jonowym i elektronowym) zależnością

$$I_{sn} = I_e + I_j \quad (2)$$

Ponieważ wartość prądu jonowego jest pomijalnie mała w porównaniu z prądem elektronowym, równanie (2) można zapisać w postaci

$$I_{sn} \approx I_e = Sen_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} e^{\left[\frac{-e(V_{sn} - V_{pl})}{kT_e} \right]} \quad (3)$$

Natomiast w obszarze III prąd ma charakter elektronowy opisany zależnością

$$I_{sn} = I_e = Sen_e \sqrt{\left(\frac{kT_e}{2\pi m_e} \right)} \quad (4)$$

W równaniach (1)–(4) oznaczono:

- I_{sn} – prąd sondy,
- m_j, m_e – masę jonu i elektronu,
- T_e, T_j – temperaturę elektronu i jonu,
- S – powierzchnię elektrody,
- k – stałą Boltzmanna.

Sondowanie plazmy falami radiowymi umożliwia zmierzenie koncentracji elektronów. Przez plazmę o koncentracji elektronów nie przenikają fale o długościach λ spełniające warunek:

$$\lambda_k = c \sqrt{\frac{\pi m_e}{n k e^2}} = \frac{3,33 \cdot 10^6}{\sqrt{n_e}} \quad (5)$$

Pomiar parametrów polega na sondowaniu plazmy falami radiowymi o różnej częstotliwości. Jeżeli urządzenie rejestruje przenikające promieniowanie, oznacza to, że długość fali jest mniejsza od długości krytycznej. Umożliwia to określenie górnej granicy koncentracji elektronów. Na przykład, jeżeli prześwietla się plazmę falami o długościach 4 i 8 mm, to koncentracja elektronów zawiera się w przedziale $2 \cdot 10^{13} - 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [4].

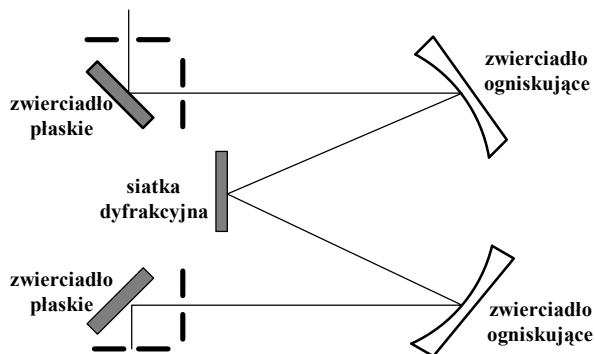
4.3. Spektroskopia emisyjna plazmy zasilanej impulsowo

Spektroskopia emisyjna polega na badaniu zestawu widm emisyjnych wzbudzonych jonów gazu roboczego i rozpylonego materiału. Każdy wzbudzony jon charakteryzuje się indywidualnym zestawem linii emisyjnych, co umożliwia jego identyfikację. Intensywność linii emisyjnych jest zależna od koncentracji jonów, a więc i od szybkości rozpylania. Porównując badane linie i ich intensywność z charakterystykami wzorcowymi, jesteśmy w stanie określić skład chemiczny plazmy. Natężenie linii może być bardzo wygodnym parametrem w procesie rozpylania magnetronowego, służącym do kontroli składu chemicznego plazmy.

Analizę widm optycznych komplikuje to, że względny stosunek intensywności linii zależy od sposobu wzbudzania atomów, składu chemicznego zjonizowanego gazu i czułości detektorów. Na ogół względne intensywności linii nie są słuszne dla innych źródeł wzbudzenia niż te, dla których zostały wyznaczone. W literaturze prezentowanych jest mało wyników pomiarów intensywności linii emisyjnych Zn i Bi dla wzbudzenia impulsowego, były jednak wykonywane próby dla Cu i Ar [152, 154]. Częściej publikowane są wyniki dotyczące linii emisyjnych zjonizowanych gazów [13, 82, 151, 153, 160, 161, 202].

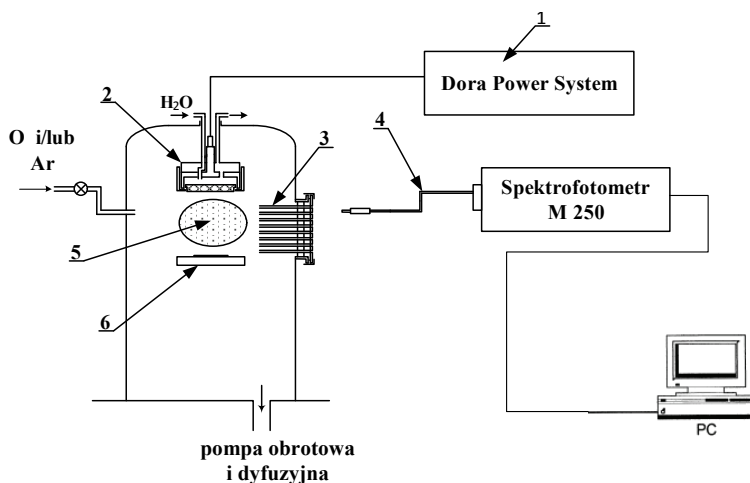
Jednoczesna analiza linii emisyjnych Zn i Bi jest trudna ze względu na ich duże podobieństwo (koincydencję). W celu rozróżnienia tych metali należałoby ich linie analizować w różnych zakresach fal: dla cynku w zakresie 200–250 nm, dla bizmutu 250–350 nm. Względna intensywność linii optycznych w plazmie zasilanej impulsowo jest zdecydowanie inna, niż w przypadku plazmy otrzymanej metodami klasycznymi. Dlatego też autor wykonał badania dla zakresu długości fali 200–800 nm [238, 252, 253]. Badania te miały na celu określenie wzorcowych linii emisyjnych Zn, Bi, O₂, i Ar, które będą jednoznacznie charakteryzować dane jony. Analizowano względny stosunek intensywności linii optycznych podczas rozpylania metalicznych targetów w atmosferze czystego argonu, czystego tlenu oraz w mieszaninie obu tych gazów. Wyniki tych badań pozwalają na określenie największej koncentracji jonów Zn i Bi w funkcji odległości od wyrzutni magnetronowej. Znajomość rozkładu koncentracji jonów umożliwia zmianę składu chemicznego otrzymanych warstw przez dobór odpowiedniej odległości podłoża od targetu.

Autor do analizy składu chemicznego plazmy magnetronowej wykorzystał spektrofotometr optyczny M250 pracujący w układzie Czerny-Turnera i wyposażony w fotopowielacz Hamamatsu typu R995 (rys. 4.4). Układ optyczny składał się ze światłowodów rurowych umieszczonych w komorze próżniowej, kwarcowego wizjera i światłowodu kwarcowego sprzężonego z monochromatorem (rys. 4.4). Układ ten umożliwiał pomiary widma w zakresie długości fali 200–800 nm z rozdzielczością 0,05 nm.



Rys. 4.4. Schemat optyczny monochromatora M250

Podczas rozpylania magnetronowego obszar plazmy powstaje w pobliżu targetu i rozciąga się na odległość około 8 cm od jego powierzchni (rys. 4.5). W tym obszarze umieszczono światłowody rurowe w odstępach 1-centymetrowych.



Rys. 4.5. Schemat stanowiska badawczego: 1 – zasilacz wyrzutni magnetronowej, 2 – wyrzutnia magnetronowa WMK-100, 3 – układ światłowodów rurowych, 4 – światłowód kwarcowy, 5 – obszar plazmy, 6 – podstawa podłoży nanoszonych warstw [237]

W przypadku zastosowania argonu jako gazu roboczego obserwowane maksymalne względne intensywności są porównywalne z intensywnościami wzorcowymi (tab. 2). Znaczące różnice występują dla zakresu długości fali $\lambda = 330\text{--}440$ nm oraz $\lambda = 480\text{--}675$ nm. Podobne wyniki uzyskano w [162, 252], zasadniczo różne dla cynku, bizmutu i tlenu.

Tabela 2. Względna intensywność linii emisyjnych argonu otrzymanych w plazmie magnetronej [252]

Długość fali, λ [nm]	Stan jonizacji,	Intensywność linii	
		wzorcowych, I_W [128]	obserwowalnych, I_{Obs}
349,12	ArII	21	188
349,15	ArII	43	
403,38	ArII	21	127
403,55	ArII	10	
415,61	ArII	17	285
415,86	ArI	16	
417,93	ArII	17	666
418,19	ArI	1	
433,12	ArII	100	186
433,20	ArII	21	
433,36	ArI	4	
433,53	ArI	1	
458,99	ArII	186	243
460,96	ArII	286	
472,16	ArII	10	528
472,69	ArII	286	
473,59	ArII	143	124
476,49	ArII	357	
486,59	ArII	21	178
521,68	ArII	10	112
549,59	ArI	1	135
555,87	ArI	1	180
560,67	ArI	1	121
591,21	ArI	1	110
603,21	ArI	3	275
611,49	ArII	43	861
675,28	ArI	6	135
696,54	ArI	429	151
706,72	ArI	429	269
706,87	ArI	4	
738,04	ArII	10	390
751,47	ArI	571	884
763,51	ArI	1000	1000
772,38	ArI	571	395
772,42	ArI	429	347
794,82	ArI	857	452

W przypadku tlenu największe zmiany w stosunku do intensywności linii wzorcowych $I_W = 1000$ i obserwowanych I_{Obs} występują dla długości fali $\lambda = 313,47$ nm, $\lambda = 391,2$ nm,

$\lambda = 418,98$ nm i wynoszą odpowiednio 470 nm, 669 nm, 142 nm (tab. 3). Największą intensywność zanotowano dla $\lambda = 777,42$ nm. Podobne różnice występują także dla Zn i Bi. Największe intensywności linii emisyjnych Bi występują dla $\lambda = 359,61$ nm i $\lambda = 351,09$ nm, dla których względna intensywność linii wzorcowych jest minimalna (tab. 4). Natomiast dla cynku największe różnice występują dla $\lambda = 307,58$ nm i 334,56 nm (tab. 5). Jony metali opisano na pierwszym stopniu jonizacji jako ArI, ZnI, BiI, OI, a na drugim jako ArII, ZnII, BiII i OII.

Tabela 3. Względne intensywności emisyjne linii cynku otrzymanych w plazmie magnetronowej [252]

Długość fali, λ [nm]	Stan jonizacji	Intensywność linii	
		wzorcowych, I_W [51]	obserwowalnych, I_{Obs}
307,58	ZnI	150	1000
334,50	ZnI	1000	417
334,56	ZnI	200	
334,60	ZnI	37,5	
468,01	ZnI	250	412
472,22	ZnI	625	509
481,05	ZnI	1000	503
589,44	ZnII	250	88
636,24	ZnI	75	292
747,88	ZnII	125	47

Tabela 4. Względne intensywności emisyjne linii tlenu otrzymanych w plazmie magnetronowej [252]

Długość fali, λ [nm]	Stan jonizacji	Intensywność linii	
		wzorcowych, I_W [56, 119, 131]	obserwowalnych, I_{Obs}
1	2	3	4
313,47	OII	1000	470
313,83	OII	625	
372,73	OII	625	201
374,95	OII	750	481
391,20	OII	1000	669
394,73	OI	150	122
394,75	OI	125	
394,76	OI	125	
398,27	OII	500	488
418,55	OII	625	142
418,98	OII	1000	
434,94	OII	625	257

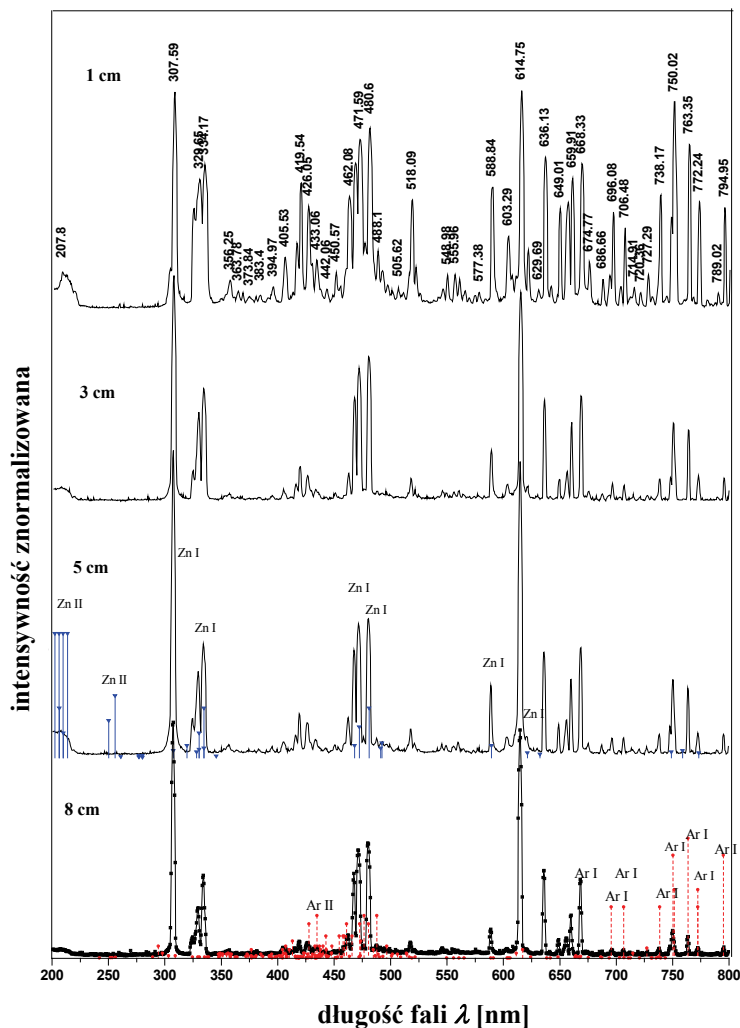
1	2	3	4
441,49	OII	1000	148
441,70	OII	625	
459,10	OII	750	133
459,62	OII	625	
464,18	OII	750	379
464,91	OII	1000	
466,16	OII	750	
615,60	OI	325	361
615,68	OI	375	
615,82	OI	375	
777,19	OI	750	1000
777,42	OI	625	
777,54	OI	625	

Tabela 5. Względne intensywności emisyjne linii bizmutu otrzymanych w plazmie magnetronowej [252]

Długość fali, λ [nm]	Stan jonizacji	Intensywność linii	
		wzorcowych, I_w [32, 40, 206]	obserwowalnych, I_{Obs}
306,77	BiI	1000	504
343,06	BiII	400	77
351,09	BiI	60	815
359,61	BiI	50	1000
379,26	BiII	700 P	662
386,40	BiII	300	688
425,94	BiII	800	803
470,53	BiII	600	264
520,93	BiII	800	872
527,05	BiII	400	751
571,91	BiII	400	40
660,03	BiII	400	21
680,92	BiII	500	235

Potwierdzono wpływ odległości target–podłoże (d) na intensywność linii emisyjnych (rys. 4.6). Odległość tę zmieniano w przedziale 0,5–10 cm. Przedstawione przykładowe widmo spektrofotometryczne otrzymano podczas rozpylania targetu cynkowego w argonie o ciśnieniu $p = 0,8$ Pa. Moc wydzielona na targecie wynosiła $P = 170$ W. Zaznaczono również wzorcowe linie optyczne dla argonu i cynku. Można zaobserwować, że względna intensywność charakterystycznych linii optycznych dla badanych jonów jest różna od wzorcowych, np. dla ZnII najsilniejsze linie powinny występować dla fal w zakresie $\lambda = 202$ – 260 nm i mieć intensywność względną 1000. Jednak w tym przypadku linie te mieszczą się w tle pomiarowym, a ich względna intensywność nie przekracza 50. Wraz ze zwiększaniem odległości d ulegają zanikowi.

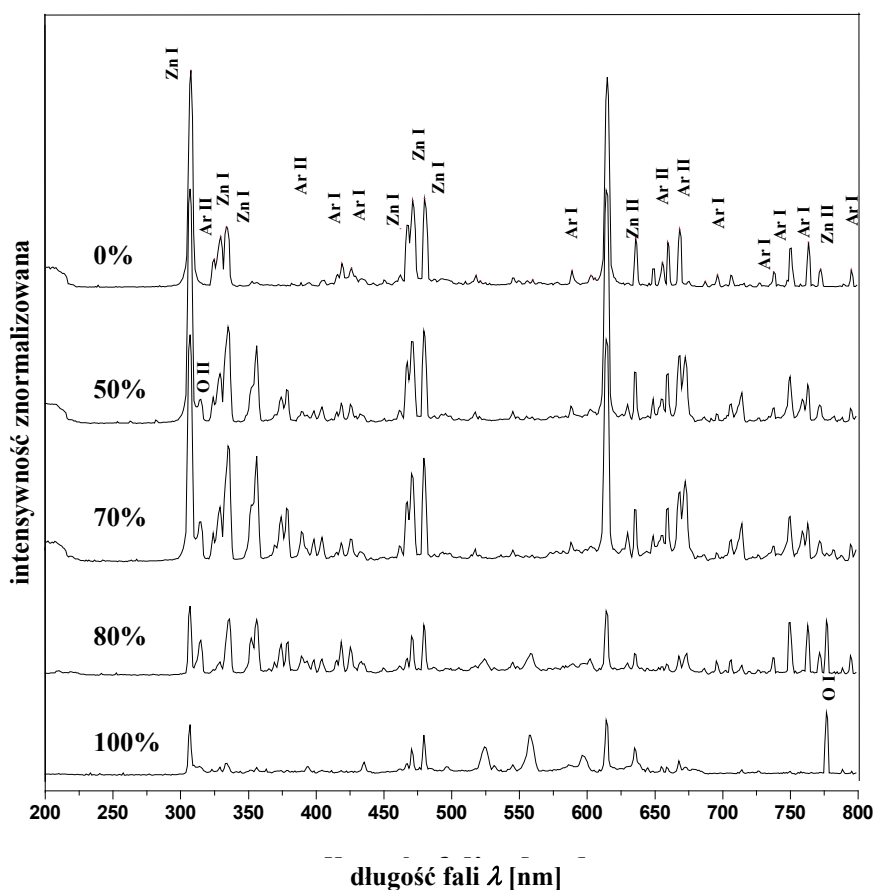
Natomiast najsilniejszy refleks pojawia się dla długości fali $\lambda = 307,59$ nm. Wraz ze zwiększaniem odległości d zanikają linie od ArII, a pozostają tylko od ZnI, dla których względny stosunek intensywności praktycznie nie ulega zmianie.



Rys. 4.6. Widma optyczne otrzymane podczas rozpylania targetu Zn w argonie, wykonane przy różnych odległościach od targetu [253]

Wpływ ciśnienia parcjalnego tlenu na intensywność linii emisyjnych Zn w impulsowej plazmie magnetronowej przedstawiono na rys. 4.7. Badania wykonano przy ciśnieniu roboczym $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$ Pa i mocy wydzielonej na targecie $P = 180$ W. Zawartość procentową tlenu zmieniano w przedziale 0–100 proc. Można zaobser-

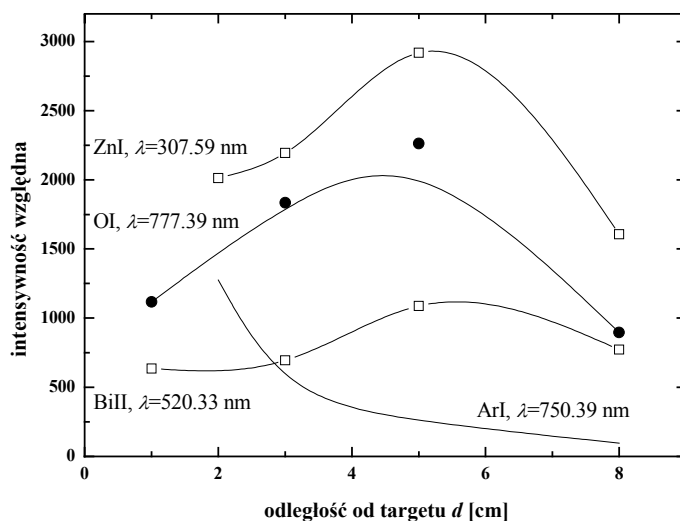
wować zmniejszanie się intensywności linii emisyjnych Zn ze wzrostem zawartości tlenu. Prawdopodobnie jest to związane z procesami utleniania powierzchni targetu. Targety tlenkowe rozpylają się o wiele trudniej niż metaliczne. Efektem tego jest zmniejszona koncentracja jonów Zn w obszarze plazmy. Zmianie ulegają też względne intensywności charakterystycznych linii Zn. Szczególnie jest to widoczne dla fal o długościach $\lambda = 307,58$ nm i $\lambda = 334,56$ nm. Dla czystego argonu względny stosunek intensywności jego linii optycznych wynosi 1/4, dla mieszaniny gazu roboczego o 50 proc. zawartości tlenu jest 1/3, a dla 70 proc. wynosi już 1/2. Efekt ten może być wynikiem przyłączania się jonów tlenu do jonu Zn emitującego falę o długości $\lambda = 307,58$ nm.



Rys. 4.7. Widma spektrofotometryczne Zn dla różnych koncentracji tlenu: ciśnienie gazów roboczych $p_{\text{Ar}} + p_{\text{O}_2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ Tr, moc wydzielona na targecie $P = 180$ W, odległość target–podłoże $d = 3$ cm [252]

Stwierdzono również wpływ odległości d od targetu na intensywność wybranych linii emisyjnych badanych pierwiastków (rys. 4.8). Można zaobserwować, że największa intensywność linii jonów ArI ($\lambda = 750,39$ nm) występuje w pobliżu powierzchni targetu. Ze zwiększaniem odległości intensywność maleje, zanikając dla $d > 8$ cm. Natomiast linie ArI o długościach fal $\lambda = 763,15$ nm i $\lambda = 794,82$ nm zachowują się odmiennie. Ich intensywność jest stała dla danego zakresu odległości [253].

Dla tlenu, cynku i bizmutu obserwuje się maksymalne intensywności w odległości 5 cm od targetu. Sugeruje to, że podłoża powinny być umieszczone w tej odległości. Szybkość osadzania warstw jest wtedy największa, przy czym intensywność linii Bi ulega mniejszym zmianom. Dla odległości powyżej 5 cm intensywność linii Zn zmniejsza się szybciej niż intensywność linii Bi. Powoduje to zmniejszenie wartości I_{Zn}/I_{Bi} , co odzwierciedla się w innych składach chemicznych otrzymywanych warstw [129]. Podobne efekty obserwowano zarówno w procesie rozpylania w argonie, jak i w tlenie dla tych samych gęstości mocy wydzielonych na tarczecie, przy czym rozpylanie w argonie charakteryzuje silniejsza zależność I_{Zn}/I_{Bi} w funkcji odległości target–podłoże d . Koncentracja jonów tlenu OII również jest największa przy powierzchni targetu i maleje ze wzrostem d . Prawdopodobną przyczyną może być zbyt mała wartość natężenia pola elektrycznego, aby dodatkowo zjonizować atomy tlenu. Natomiast jony OI utrzymują prawie stabilną koncentrację dla $d = 3-8$ cm.

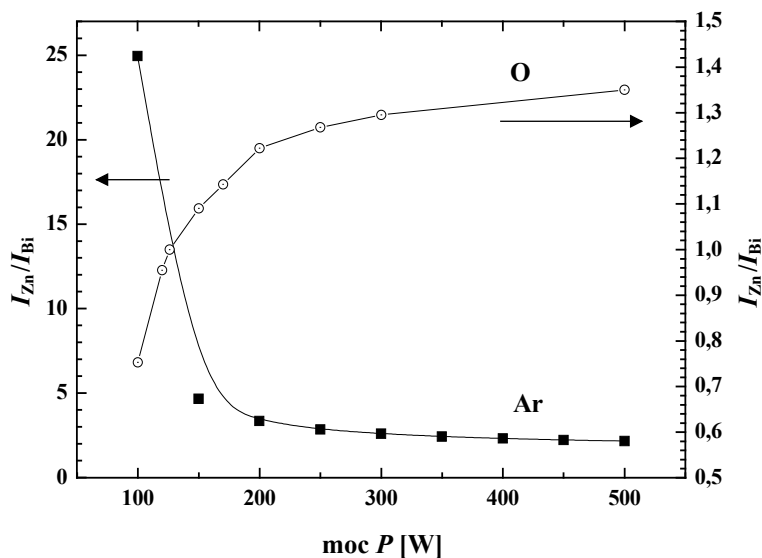


Rys. 4.8. Wpływ odległości d od targetu na względną intensywność jonów Zn, Ar i O₂ dla wybranych linii emisyjnych. Gęstość mocy wydzielonej na tarczecie $P = 3 \text{ Wcm}^{-2}$, $p = 1,2 \text{ Pa}$ [253]

Na rysunku 4.9 przedstawiono zależność stosunku I_{Zn}/I_{Bi} intensywności linii emisyjnych cynku i bizmutu dla wybranych długości fal ($\lambda_{Bi} = 306,77$ nm i $\lambda_{Zn} = 636,23$ nm)

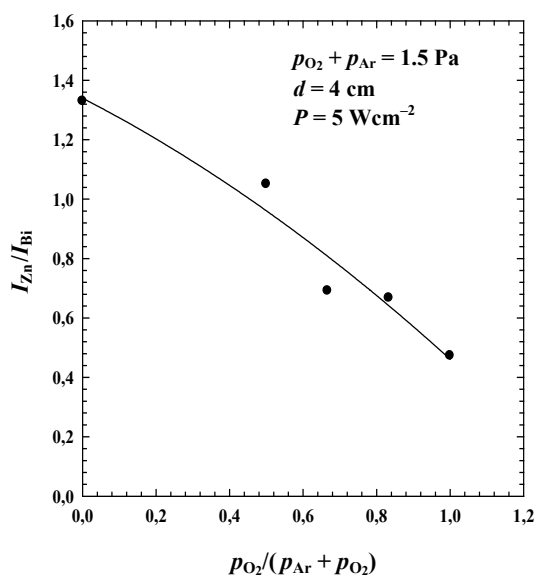
w funkcji mocy wydzielonej na metalicznym targacie (o składzie wagowym 0,94 Zn–0,06 Bi) i odległości target–podłoże $d = 2$ cm. Porównawcze badania wykonano w atmosferze czystego argonu oraz tlenu o ciśnieniu $p = 1,2$ Pa. Zaobserwowano, że wartość tego stosunku nie jest stała. Dla stosowanych mocy mniejszych od $P < 160$ W wartość I_{Zn}/I_{Bi} zmniejsza się pięciokrotnie, tj. z 25 do 5. Może to świadczyć o niestechiometrycznym rozpylaniu materiału targetu (prawdopodobnie ze względu na mniejszą masę atomową Zn rozpylany jest szybciej). W obszarze plazmy zmienia się również stosunek koncentracji atomów bizmutu do atomów cynku. Badania składu chemicznego warstw wykonane metodą mikros sondy rentgenowskiej wykazały wzrost zawartości cynku w otrzymanywanych warstwach (0,99 Zn–0,01 Bi dla $P = 130$ W [253]). Dla próbek wytworzonych przy mocy $P = 110$ W zawartość bizmutu jest dwukrotnie większa, niż w przypadku warstw otrzymanych w przypadku mocy $P = 180$ W. Wraz ze wzrostem gęstości mocy wydzielonej na targacie zwiększa się koncentracja Bi. Dopiero dla mocy powyżej 160 W wartość I_{Zn}/I_{Bi} jest stała, a skład stechiometryczny naniesionej warstwy jest porównywalny do składu targetu.

Wykonując rozpylanie reaktywne (w tlenie o ciśnieniu $p_{O_2} = 1,2$ Pa), nie powoduje się aż tak drastycznej zmiany wartości I_{Zn}/I_{Bi} w funkcji gęstości mocy P . Wartość I_{Zn}/I_{Bi} zmienia się z 0,72 do 1,38. Dla $P > 300$ W stosunek ten jest stały. Wzrost wartości I_{Zn}/I_{Bi} ze zwiększeniem mocy jest przypuszczalnie wynikiem łatwiejszego utleniania się Zn na powierzchni targetu, a więc zmniejszeniem się szybkości jego rozpylania.



Rys. 4.9. Wpływ mocy P wydzielonej na targacie na stosunek intensywności I_{Zn}/I_{Bi} [252]

Zaobserwowano również, że warstwy tlenkowe otrzymane w obecności tlenu mają inny stosunek wagowy Zn:Bi niż zastosowany metaliczny target. Na przykład, w przypadku, gdy target o stosunku wagowym Zn:Bi = 94:6 jest rozpylany w czystym tlenie, skład warstwy wynosi Zn:Bi = 98,44:1,56. Stosunek ten jest zależny od ciśnienia parcjalego tlenu, mocy wydzielonej na targecie i odległości podłoże–target. Może to być wynikiem niestechiometrycznego rozpylania materiału targetu. Bardziej prawdopodobna jest jednak rola składu plazmy. Wykonane pomiary spektrofotometryczne potwierdzają to założenie. Zbadano względny stosunek intensywności linii Bi i Zn dla długości fal odpowiednio $\lambda_{\text{Bi}} = 306,77$ nm i $\lambda_{\text{Zn}} = 621,46$ nm. Zauważono, że względny stosunek intensywności linii λ_{Bi} : λ_{Zn} jest funkcją malejącą ze wzrostem koncentracji tlenu (rys. 4.10). Stwierdzono, że ciśnienie parcjale tlenu o wartości z przedziału $0 < p_{\text{O}_2}/p_{(\text{O}_2+\text{Ar})} < 0,5$ nie wpływa na intensywności λ_{Bi} oraz λ_{Zn} , a, co za tym idzie, także na szybkość rozpylania targetu. Obserwuje się niewielki spadek wartości I_{Bi} oraz znikomo mały wzrost wartości λ_{Zn} . Przekłada się to na zmniejszenie wartości ilorazu intensywności linii charakterystycznych bizmutu do cynku. Zwiększenie ciśnienia parcjalego tlenu powyżej wartości $p_{\text{O}_2}/p_{(\text{O}_2+\text{Ar})} = 0,5$ powoduje szybkie zmniejszanie intensywności rozpylania targetu. Intensywność linii bizmutu w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu spada zdecydowanie szybciej niż w przypadku cynku. Objawia się to również spadkiem wartości ilorazu $I_{\text{Bi}}/I_{\text{Zn}}$ widocznym na rys. 4.10. Świadczy to o rosnącej koncentracji atomów cynku w obszarze plazmy, a więc i o zmieniającym się składzie chemicznym warstwy. Podobnego efektu nie zaważono w trakcie rozpylania tlenkowych targetów.



Rys. 4.10. Zależność względnego stosunku $I_{\text{Bi}}:I_{\text{Zn}}$ od koncentracji tlenu [251]

Na podstawie wykonanych badań [129, 238, 252, 253] można stwierdzić, że względna intensywność linii emisyjnych tlenu, argonu, bizmutu i cynku zdecydowanie różni się od linii wzorcowych, co może wynikać z zastosowanej metody jonizacji.

Stosunek intensywności linii emisyjnych bizmutu i cynku w obszarze plazmy jest funkcją gęstości mocy wydzielonej na targacie P , odległości target–podłoże d i ciśnienia gazów roboczych, a w szczególności ciśnienia parcjalnego tlenu. Stosunek ten w istotny sposób wpływa na skład chemiczny uzyskiwanych warstw. Rozpylając metaliczny target o składzie wagowym 0,94 Zn–0,06 Bi, otrzymywano warstwy o składach nawet 0,99 Zn–0,01 Bi dla mocy większych od 200 W. Zmieniając stosunek intensywności I_{Zn}/I_{Bi} można w sposób kontrolowany otrzymywać warstwy o zadanym składzie chemicznym, co jest bardzo istotnym elementem z technologicznego punktu widzenia.

Na podstawie wykonanych badań intensywności widm optycznych Zn, Bi, O₂ oraz Ar można stwierdzić, że:

- Największa koncentracja jonów ArI występuje w pobliżu powierzchni targetu, dla odległości w zakresie $d = 3\text{--}7$ cm jest stała. Dla $d > 8$ cm koncentracja jonów ArI jest najmniejsza.
- Stosunek względnych intensywności Zn/Bi jest zależny od gęstości mocy wydzielonej na targacie. Dopiero dla gęstości mocy większych od 5 Wcm^{-2} ten stosunek jest stały i otrzymuje się cienkie warstwy o stechiometrycznym składzie targetu.

5. Procesy formowania warstw metalicznych i tlenkowych

5.1. Osadzanie struktur metalicznych

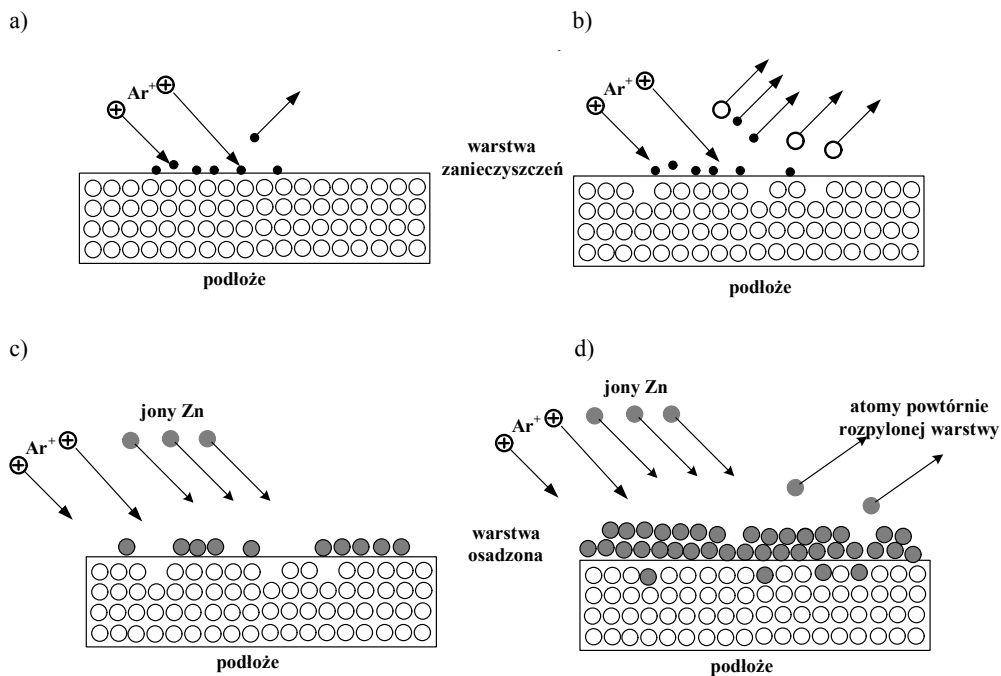
Podczas trwania pojedynczej paczki impulsów, rozpylone cząstki i atomy są gromadzone w obszarze plazmy i mogą wchodzić w reakcje chemiczne z jonami gazów roboczych. W przerwie pomiędzy paczkami produkty reakcji (atomy, jony) są wyrzucane z plazmy i kondensują na podłożu. Charakter oddziaływania jonów lub atomów z podłożem zależy od ich energii (rys. 5.1) [125, 186]. Krystalizujące z plazmy pary cynku lub jego związki są osadzane na zimnym lub podgrzanym do temperatury 200÷500 °C podłożu, co pozwala na pokrywanie podłoża bez obawy spadku mikro-twardości powłok w procesie osadzania. Połączenie ma charakter adhezyjny i jest tym słabsze, im mniej czysta jest pokrywana powierzchnia. W procesie oczyszczania powierzchni można wykorzystać wysokoenergetyczne jony gazów roboczych lub rozpylonego metalu. Jony te nie tylko usuwają z powierzchni wszelkiego rodzaju zabrudzenia, ale też mogą wybijać atomy z powierzchni podłoża.

W zakresie małych energii jony gazu roboczego mogą zostać zaadsorbowane lub przemieszczać się po powierzchni. Czas przemieszczania się atomu nazywany jest czasem życia atomu na powierzchni. Zwiększenie energii jonów gazu powoduje intensywne czyszczenie podłoża z zaadsorbowanych na jego powierzchni gazów (rys. 5.1a). Dalszy wzrost energii jonów zwiększa desorpcję gazów oraz może prowadzić do usuwania słabo związanych atomów z podłoża (trawienie podłoża) i aktywacji chemicznej powierzchni (rys. 5.1b).

W zakresie energii jonów gazu roboczego od kilku do kilkudziesięciu eV, następuje rozpylanie materiału targetu. W obszarze plazmy pojawiają się jony rozpylanego materiału. Jony metalu osadzane na powierzchni podłoża tworzą centra zarodkowania, które w konsekwencji prowadzą do budowy warstwy (rys. 5.1c). Teorie procesu zarodkowania zostały przedstawione w [30, 144, 258]. Zjawiska te prowadzą do uzyskania powłok o dobrych właściwościach fizycznych i dobrej adhezji do podłoża, wynikającej ze zwiększonej aktywności chemicznej powierzchni oraz implantowania

atomów metalu w przypowierzchniową warstwę podłoża (rys. 5.1d). Atomy metalu wnikają na głębokość kilku angstromów Å, tworząc warstwę przejściową, na której nabudowywane są kolejne warstwy. W procesach formowania warstw znaczącą rolę ogrywiają jony gazów roboczych, które powodują powstawanie struktur kolumnowych [127, 148].

Dalszy wzrost energii jonów może spowodować rozpylenie osadzonej już warstwy, a jeszcze większy prowadzi do zwiększonego implantowania cząstek w powierzchnię podłoża.

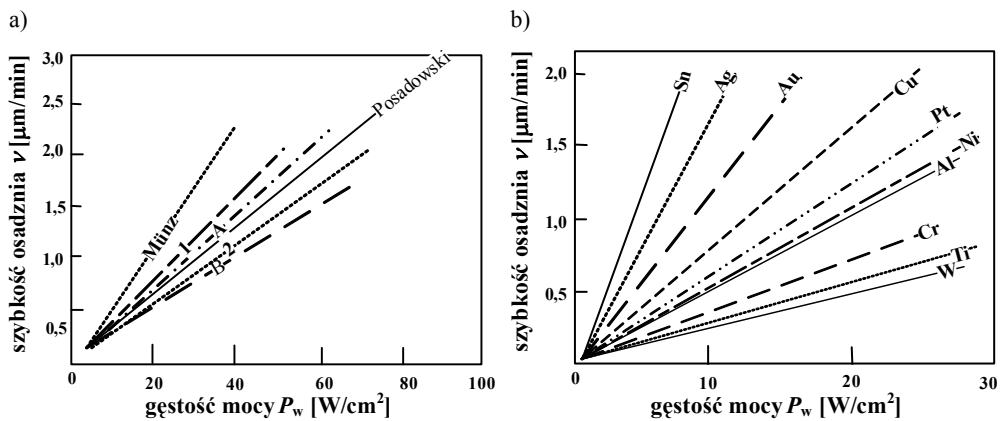


Rys. 5.1. Elementarne procesy zachodzące na powierzchni podłoża przy osadzaniu warstw cynku [18]:
 a) usuwanie warstwy zanieczyszczeń, b) zwiększona desorpcja zanieczyszczeń oraz rozpylenie podłoża,
 c) powstawanie centrów zarodkowania oraz tworzenie się warstwy, d) implantacja atomów Zn
 w strukturę podłoża oraz powtórne rozpylenie osadzonej warstwy

W procesie oczyszczania powierzchni można wykorzystać wysokoenergetyczne jony gazów roboczych lub rozpylonego metalu. Jony te nie tylko usuwają z powierzchni wszelkiego rodzaju zabrudzenia, ale też mogą wybijać atomy z powierzchni podłoża.

Jednym z podstawowych parametrów technologicznych otrzymywania warstw jest szybkość osadzania warstw. Parametr ten jest nie tylko ściśle związany z parametrami procesu rozpylania (ciśnienie i rodzaj gazów roboczych, moc wydzielona na targecie),

ale także z odległością target–podłoże, temperaturą podłoża oraz rozkładem przestrzennym emisji rozpylonego materiału. Rozkład przestrzenny emisji cząstek wpływa na rozkład grubości osadzonego materiału na podłożu. Znajomość tego parametru jest bardzo ważna, ale ze względu na dużą liczbę parametrów na niego wpływających, jest trudna do określenia na drodze analitycznej. Na rysunku 5.2a przedstawiono szybkości osadzania warstw miedzi w funkcji gęstości mocy wydzielonej na targecie. Można zaobserwować prawie dwukrotnie większą szybkość osadzania warstw przy odległości targetu od podłoża wynoszącej 10 cm (linia 1) niż przy odległości 20 cm (linia 2). Również sposób wykonania targetu wpływa na szybkość osadzania miedzi. Zdecydowanie większe szybkości osadzania uzyskuje się w przypadku targetów odlewanych próżniowo (linia A) niż w przypadku targetów wykonanych z proszków spiekanych (linia B). Szybkości osadzania różnych metalicznych warstw, dla gęstości mocy nieprzekraczającej 30 Wcm^{-2} , są rzędu pojedynczych mikrometrów na minutę (rys. 5.2b).



Rys. 5.2. Zależność szybkości osadzania warstw od gęstości mocy wydzielonej na targecie:

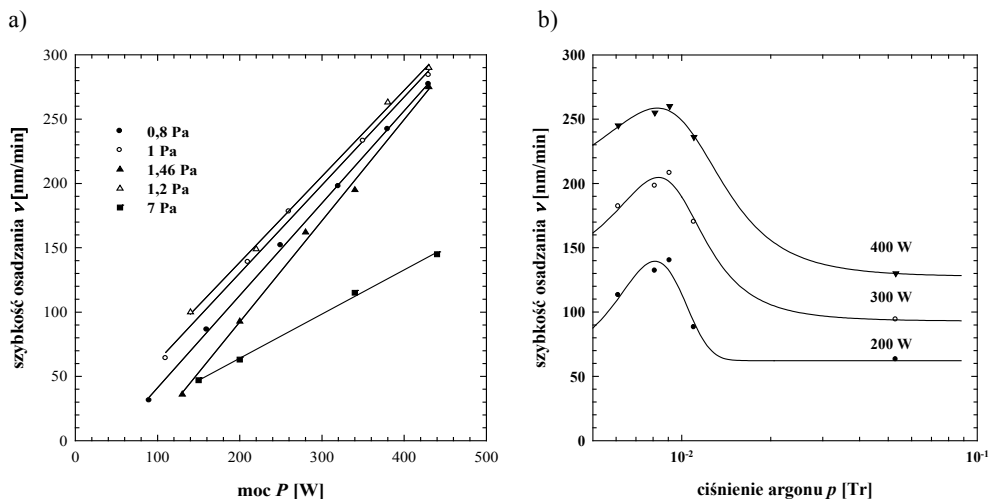
a) dla różnych odległości target–podłoże (1 – $d = 10 \text{ cm}$, 2 – $d = 20 \text{ cm}$)

oraz rodzaju materiału targetu (A – target odlewany próżniowo,

B – target wykonany z proszków spiekanych), b) dla różnych materiałów targetu [78, 127, 152]

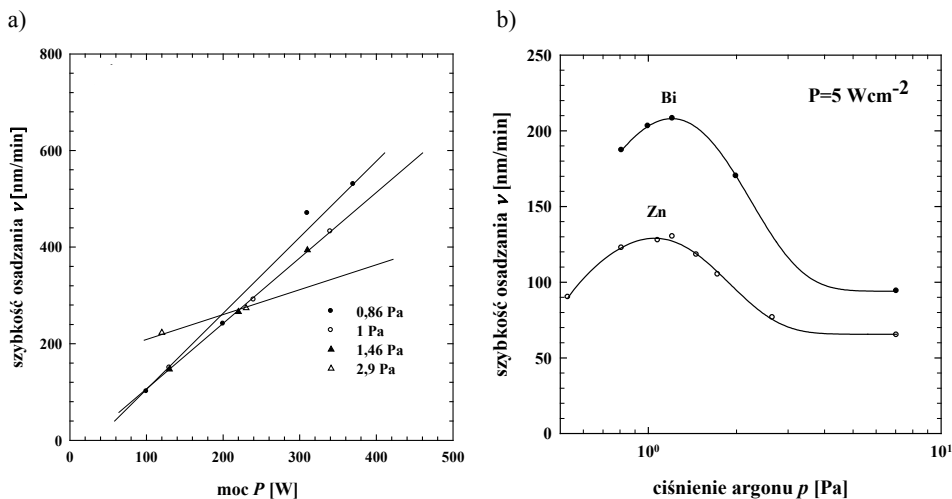
Autor badał szybkość osadzania metalicznych warstw Zn, Bi, Zn-Bi rozpylając metaliczne targety [129, 229, 231, 237, 248]. Na rysunku 5.3a przedstawiono szybkość osadzania metalicznych warstw Zn w zależności od mocy wydzielonej na targecie. Odległość target podłoże wynosiła 6 cm. Można zauważyć, że szybkość osadzania jest wprost proporcjonalna do mocy wydzielonej na targecie. Dla zastosowanego układu magnetycznego i ciśnienia argonu mniejszego od 0,66 Pa proces rozpylania nie występuje, ponieważ ilość jonów argonu biorących udział w rozpylaniu targetu jest mała. Zwiększenie parcjalnego ciśnienia gazu roboczego, a więc koncentracji jonów, powoduje zwiększenie szybkości osadzania się warstw. Maksymalną szybkość tworzenia się warstwy cynkowej uzyskano dla ciśnienia argonu $p_{\text{Ar}} = 1 \text{ Pa}$. Wynosi

ona 260 nm/min przy wydzielonej mocy na targecie 400 W (rys. 5.3b). Dla $p_{Ar} > 2,6$ Pa szybkość osadzania ulega obniżeniu. Efekt ten może być wynikiem wtórnego rozpylania osadzonego już materiału na podłożu lub zmniejszenia się średniej energii jonów uderzających w target.



Rys. 5.3. Szybkość osadzania metalicznych warstw cynkowych:

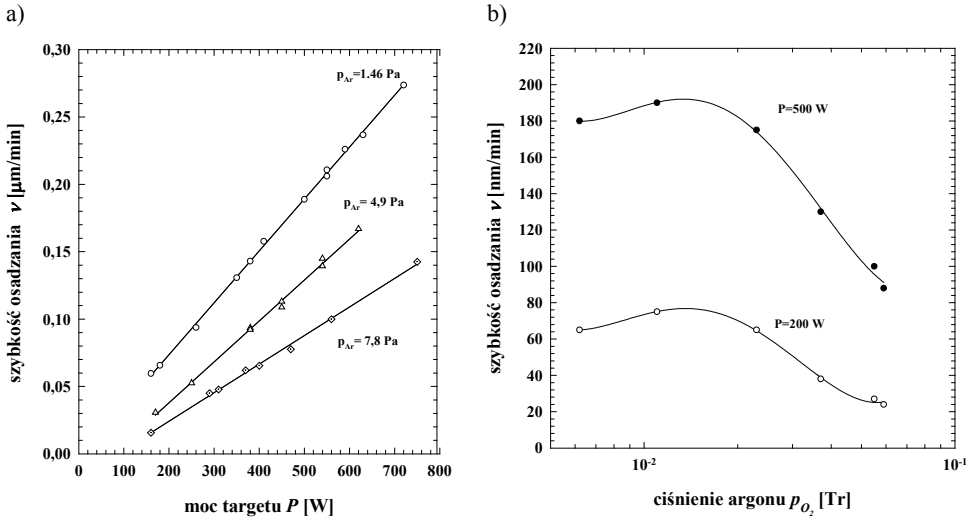
- a) w funkcji mocy wydzielonej na targecie dla przykładowych wartości ciśnienia Ar,
 b) w funkcji ciśnienia argonu dla trzech gęstości mocy wydzielonej na targecie [231]



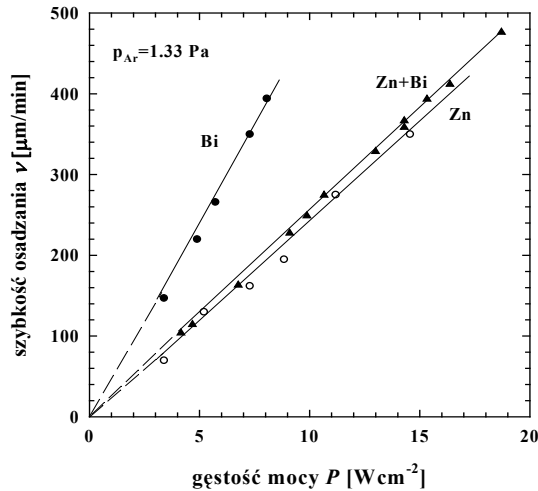
Rys. 5.4. Szybkość osadzania metalicznych warstw bizmutowych:

- a) w funkcji mocy wydzielonej na targecie dla przykładowych wartości ciśnienia argonu,
 b) porównanie szybkości osadzania cynku i bizmutu w funkcji ciśnienia argonu [231]

Dla warstw bizmutowych, przy tym samym ciśnieniu argonu i mocy wydzielonej na tarczce, zaobserwowano dwukrotnie większe szybkości wzrostu grubości warstwy w porównaniu z cynkiem (rys. 5.5) [231]. Dla mocy większej od 380 W target bizmutowy ulega gwałtownemu odparowaniu i proces osadzania warstw jest niekontrolowany.



Rys. 5.5. Wpływ mocy wydzielanej na tarczce (a) i ciśnienia argonu na szybkość osadzania warstw Zn–Bi (b) [238]

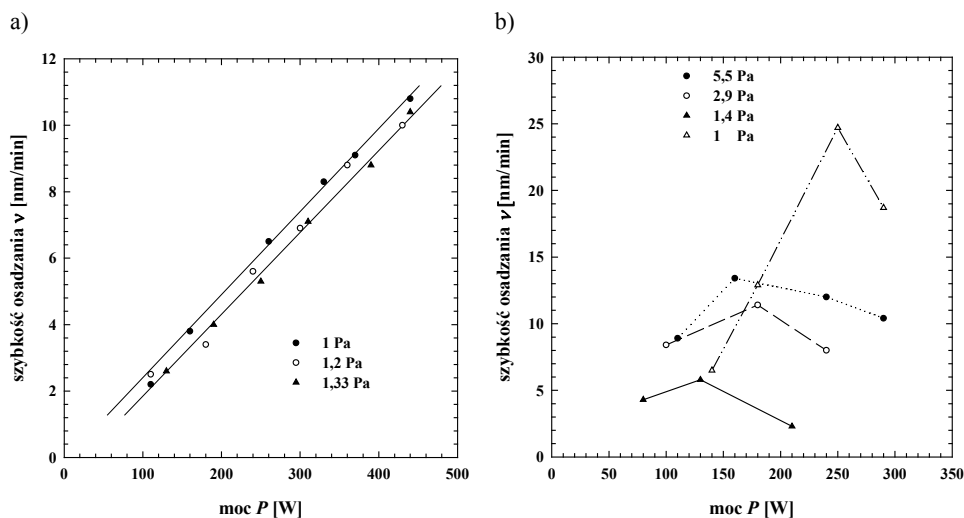


Rys. 5.6. Wpływ gęstości mocy wydzielonej na tarczce na szybkość wzrostu grubości metalicznych warstw Zn, Bi oraz Zn–Bi [248]

Dla targetów kompozytowych o składzie wagowym Zn:Bi wynoszącym jak 9:1, maksimum szybkości uzyskano dla ciśnienia argonu $p_{Ar} = 1,4$ Pa. Wynosi ona około 200 nm/min przy wydzielonej na targecie mocy 500 W (rys. 5.6 i 5.5) [238, 248]. Zaobserwowano również wpływ rodzaju impulsowego zasilania wyrzutni magnetrokowej na szybkość osadzania warstw metalicznych. W trakcie zasilania prądem zmiennym jednokierunkowym (DC-M) szybkość ta jest dwa razy większa, niż w trakcie zasilania prądem przemiennym (AC-M).

5.2. Rozpylanie reaktywne

Tlenkowe warstwy Zn–O, Bi–O otrzymano, rozpylając metaliczne targety cynku i bizmutu. Natomiast tlenkowe warstwy Zn–Bi–O otrzymano, rozpylając metaliczne targety Zn–Bi oraz tlenkowy target Zn–Bi–O. Procesy rozpylania reaktywnego zrealizowano w obecności czystego tlenu oraz w mieszaninie tlenu i argonu. Stwierdzono, że szybkość osadzania warstw tlenkowych, przy zadanej wartości ciśnienia tlenu, jest liniową funkcją mocy wydzielonej na targecie (rys. 5.7a) [231, 238]. Uzyskane szybkości narostu grubości warstw są o przeszło rząd niższe, niż w przypadku warstw metalicznych. Rozpylanie reaktywne wykonano w obecności czystego tlenu oraz mieszaninie tlenu i argonu. Na rysunku 5.7a przedstawiono wpływ mocy wydzielonej na targecie, przy różnych wartościach ciśnienia tlenu, na szybkość osadzania warstw Zn–O,



Rys. 5.7. Wpływ mocy wydzielanej na targecie i ciśnienia tlenu na szybkość osadzania: a) warstw Zn–O, b) warstw Bi–O [230, 253]

a na rys. 5.7b na szybkość osadzania warstw Bi–O. Szybkość osadzania warstw tlenkowych jest o rząd mniejsza, niż w przypadku warstw metalicznych otrzymanych w argonie. Obecność tlenu powoduje stopniowe pokrywanie się powierzchni targetu materiałem tlenkowym. Szybkość powstawania tlenków jest tym większa, im większe jest ciśnienie tlenu. W rezultacie rozpylanie targetu jest mniej efektywne, a więc i szybkość osadzania się warstw tlenkowych na powierzchni podłoża jest dużo mniejsza niż w wyniku rozpylania w argonie.

W przypadku ciśnienia tlenu $p_{O_2} < 0,8$ Pa nie zachodzi proces osadzania warstw, natomiast obserwuje się proces trawienia podłoża. Trawienie podłoża jest większe dla większej mocy wydzielonej na targecie. Począwszy od ciśnienia tlenu $p_{O_2} = 1,1$ Pa zaczyna się wprawdzie osadzanie materiału tlenkowego, ale ze zwiększaniem mocy powyżej 400 W ponownie występuje proces wtórnego rozpylania nałożonego już materiału. Dopiero gdy ciśnienie tlenu osiąga wartość $p_{O_2} > 2,7$ Pa, obserwuje się liniową zależność szybkości osadzania od mocy wydzielonej na targecie.

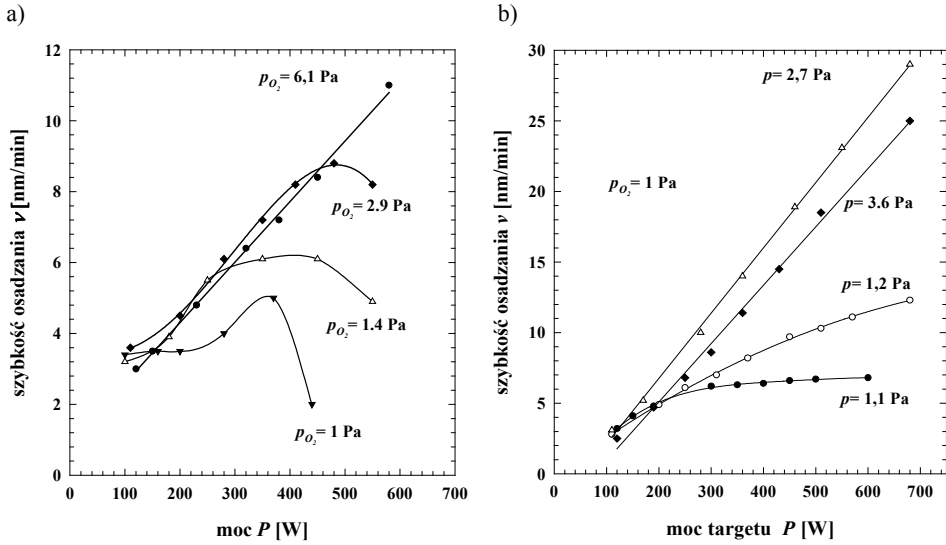
Na rysunku 5.8a przedstawiono przykładowe wyniki badania reaktywnego rozpylania targetu kompozytowego Zn–Bi. Zbadano dynamikę osadzania warstw Zn–Bi–O w funkcji mocy wydzielonej na targecie, przy różnych wartościach ciśnienia tlenu [230, 237]. Można zaobserwować, że w zakresie ciśnienia tlenu mniejszego od 0,13 Pa i mocy $P < 400$ W szybkość osadzania nie zmienia się. Dla mocy powyżej 400 W szybkość osadzania gwałtownie maleje, co jest związane z wtórnym rozpylaniem naniesionej już warstwy. Wraz ze wzrostem ciśnienia tlenu proces wtórnego rozpylania występuje dla większej mocy. Dla $p > 0,4$ Pa zależność szybkości osadzania od mocy staje się liniowa.

Ciśnienie parcjalne tlenu w mieszaninie gazu roboczego wpływa istotnie na szybkość osadzania warstw na podłoża. Na rysunku 5.8b przedstawiono zależność szybkości osadzania od mocy wydzielonej na targecie dla mieszaniny tlenu i argonu. Ciśnienie tlenu było stałe i wynosiło 1 Pa. W przypadku małego ciśnienia mieszaniny gazu roboczego (duże ciśnienie parcjalne tlenu) proces rozpylania zachodzi podobnie jak dla czystego tlenu. Wzrost ciśnienia parcjального argonu powoduje znaczne zwiększenie szybkości osadzania warstw warystorowych. Maksymalną szybkość uzyskano dla stosunku ciśnienia parcjального tlenu do ciśnienia roboczego mieszaniny w zakresie 0,4–0,5 (rys. 5.9). Poza tym zakresem szybkość osadzania gwałtownie maleje, szczególnie dla dużych mocy.

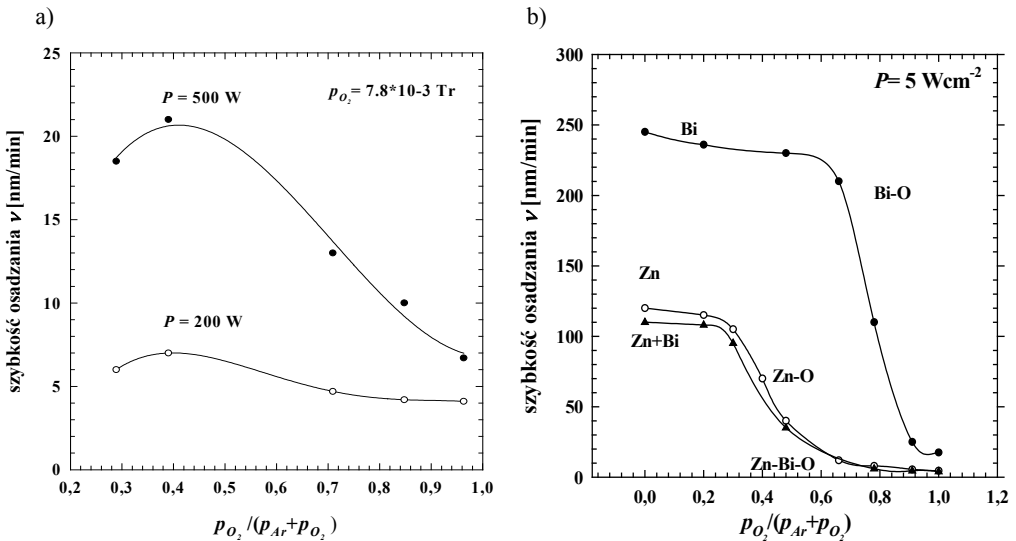
Dla ciśnienia tlenu mniejszego od 0,7 Pa (przy zadanej odległości target–podłoże $d = 4$ cm) obserwuje się proces trawienia podłoża. Proces trawienia jest tym większy, im większa jest moc wydzielona na targecie. Osadzanie warstw występuje dopiero dla ciśnienia tlenu większego od 0,7 Pa. Jednak zwiększanie gęstości mocy również powoduje procesy wtórnego rozpylania już naniesionego materiału.

Obecność tlenu w reaktywnym procesie rozpylania magnetronowego powoduje stopniowe pokrywanie powierzchni targetu materiałem tlenkowym. Wzrost grubości warstw tlenkowych jest tym większy, im większe jest ciśnienie tlenu. W rezultacie

obserwuje się zmniejszenie szybkości rozpylania targetu, a tym samym zmniejszenie szybkości nakładania warstw.



Rys. 5.8. Wpływ mocy wydzielanej na targetcie na szybkość osadzania warstw Zn-Bi-O: a) przy różnych wartościach ciśnienia tlenu, b) przy różnych wartościach ciśnienia tlenu i argonu (ciśnienie parcjale tlenu wynosi 1 Pa) [230, 237]



Rys. 5.9. Wpływ ciśnienia parcjale tlenu na szybkość osadzania: a) warstw Zn-Bi-O, b) warstw Zn-O, Bi-O, Zn-Bi-O [248]

Tabela 6. Szybkości osadzania warstw tlenkowych dla różnych rodzajów zasilania wyrzutni magnetronowych [248]

Metoda	Target	Ciśnienie końcowe, $p_{Ar} + p_{O_2}$ [Pa]	Parcjalne ciśnienie tlenu, $p_{O_2}/(p_{Ar} + p_{O_2})$ [%]	Odległość target–podłoże, d [cm]	Gęstość mocy wydzielonej na targacie P [Wcm ⁻²]	Szybkość osadzania, v [nm/min]	Literatura
DC	ZnO ZnAl ₂ O ₄				0,84	10–20	[53]
AM	Zn ZnO Zn:Al(2–6 wt. %)	0,13–1,64				0,183 0,167	[195]
RF(13,56 MHz)	Zn	0,445	20–80	5	5,1	5,8–8,8	[141]
RF(13,56 MHz)	Zn	1,2	100	4,5	1,8	2,5	[37]
RF(13,56 MHz)	Zn	0,8	30	5	2,47	5,8	[110]
RF(13,56 MHz)	ZnO	1,3	25	5,7	1,36	7,8	[116]
RF(13,56 MHz)	ZnO	0,13	40			18	[224]
RF(13,56 MHz)	ZnO	665	0–75	7,6	60–120 W	6,5–25	[105]
RF(13,56 MHz)	ZnO:Li ₂ O ₃ (1,5 mol %)	1,33	50	5	70	7,5	[27]
RF(13,56 Hz)/DC	ZnO ZnO:Al	0,08		6,5	2	13 9	[35]
AC-M (80 kHz)	Zn:Bi	1,33	100 100 80 50	4	16 5 5 5	15 6 13 38	autor
AC-M (80 kHz)	Zn–Bi–O	1,33	100	4	16	12	autor

Podobne zmniejszenie się szybkości osadzania warstw obserwuje się również w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu (rys. 5.9), dla zadanego ciśnienia mieszaniny $p_{O_2} + p_{Ar} = 1,3$ Pa i gęstości mocy wydzielonej na targecie $P = 5$ Wcm⁻². Przedstawione zależności szybkości osadzania $\nu(P)$ są typowe dla procesów reaktywnych. Identyczne zależności obserwuje się również w przypadku zasilania stałoprądowego. Jednak w tym przypadku na targecie dochodzi do niekontrolowanych wyładowań łukowych, które nie występują przy zasilaniu impulsowym.

Również w reaktywnych procesach rozpylania rodzaj zasilania impulsowego ma duże znaczenie. Odwrotnie niż w przypadku rozpylania w argonie szybkość osadzania warstw tlenkowych jest większa przy zasilaniu targetu prądem przemiennym AC-M.

W tabeli 6 porównano szybkości nakładania warstw otrzymanych różnymi metodami rozpylania magnetronowego. Można zaobserwować, że prezentowana metoda zasilania impulsowego umożliwia otrzymanie stosunkowo dużych szybkości nakładania warstw. Największą szybkość $\nu = 38$ nm/min uzyskano dla stosunku ciśnienia tlenu do ciśnienia mieszaniny gazów roboczych wynoszącego 0,5 i gęstości mocy $P = 5$ Wcm⁻² (wiersz 11 w tabeli 6). Porównywane szybkości osadzania warstw zawierają się w zakresie 0,167–20 nm/min i zależą od rodzaju zasilania oraz od materiału targetów. Jednak decydującym parametrem jest ciśnienie parcjalne tlenu. Zwiększenie parcjalnego ciśnienia tlenu z 25 (wiersz 6) do 100 proc. (wiersz 4) zmniejszyło szybkość osadzania trzykrotnie. Natomiast dla zasilania AC-M (wiersz 11) dwukrotne zwiększenie zawartości tlenu powoduje sześciokrotne obniżenie szybkości osadzania.

W procesie oczyszczania powierzchni można wykorzystać wysokoenergetyczne jony gazów roboczych lub rozpylonego metalu. Jony te nie tylko usuwają z powierzchni wszelkiego rodzaju zabrudzenia, ale też mogą wybijać atomy z powierzchni podłoża. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że do rozpylania metalicznych targetów najkorzystniejsze jest użycie zasilania unipolarnego (DC-M), ponieważ szybkość osadzania warstw jest prawie dwukrotnie większa niż w przypadku zastosowania zasilania bipolarnego (AC-M). Natomiast w procesach reaktywnych lub w przypadku rozpylania targetów tlenkowych należy stosować zasilanie AC-M.

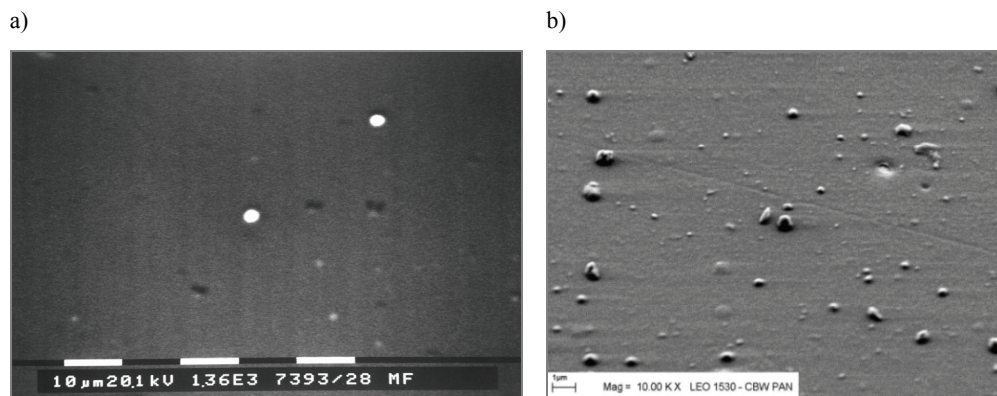
6. Właściwości fizykochemiczne cienkich warstw Zn–Bi–O

6.1. Morfologia i skład chemiczny warstw

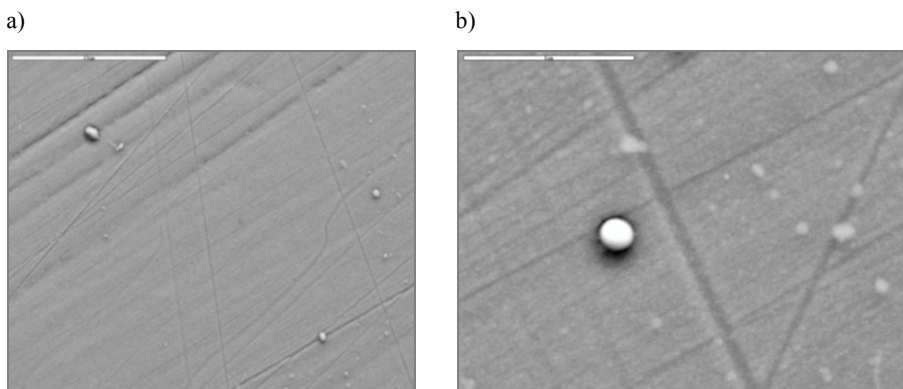
Właściwości elektryczne domieszkowanych i niedomieszkowanych warstw ZnO zależą od ich mikrostruktury i składu chemicznego. Mikrostruktura warstw kształtuje się w zależności od rodzaju podłoża [24, 25, 68, 79, 81, 105, 108, 134, 138, 220, 221, 223] i temperatury wygrzewania [1, 83, 84, 85, 112, 114, 115, 137, 222, 225, 228, 230]. Rodzaj podłoża determinuje proces formowania warstw (krystalograficzny kierunek wzrostu) oraz wpływa na powstawanie mechanicznych naprężeń wynikających z różnic stałych sieciowych i z różnej rozszerzalności termicznej materiału podłoża i warstwy. Rozmiar ziaren i obszarów międzyziarnowych zależne są od temperatury i czasu wygrzewania. W metodzie rozpylania magnetronowego na skład chemiczny warstw duży wpływ ma ciśnienie i szybkość przepływu gazów roboczych, rodzaj zasilania oraz moc wydzielona na rozpylanej elektrodzie [27, 35, 53, 106, 117, 225, 248].

Autor osadzał warstwy Zn–Bi–O na niepodgrzewanych podłożach [129, 230, 237, 248]. Przykładową morfologię cienkiej warstwy o grubości 0,3 μm naniesionej na podłoże szklane typu CORNIG przy zastosowaniu gęstości mocy wydzielonej 15 Wcm^{-2} , na metalicznym targecie 0,9 Zn–0,1 Bi przedstawiono na rys. 6.1. Obserwuje się, że oprócz istnienia gładkiej, jednorodnej powierzchni o małej szorstkości, występują niejednorodności w postaci drobnych (0,1–1 μm), kulistych skupisk (ziaren). Dokładna punktowa analiza składu chemicznego tych niejednorodności za pomocą mikrosondy rentgenowskiej EDS wykazała (rys. 6.4), że są to obszary bogate w metaliczny bizmut. Skład atomowy tych skupisk (rys. 6.2 i 6.3) wynosił Zn/Bi = 27/73. Prawdopodobną przyczyną tej niejednorodności jest niestechiometryczne rozpylanie materiału targetu dla wartości mocy $P < 200$ W wydzielonych na targecie. Badania stosunku intensywności wybranych linii emisyjnych Zn i Bi w obszarze plazmy potwierdzają to przypuszczenie [237, 252, 253]. Przyczyn powstawania tego zjawiska jest kilka. Pierwszą jest różnica mas atomowych Zn i Bi oraz wynikająca z tego różna szybkość rozpylania. Drugą pojawiające się mikrowyładowania (szczególnie przy

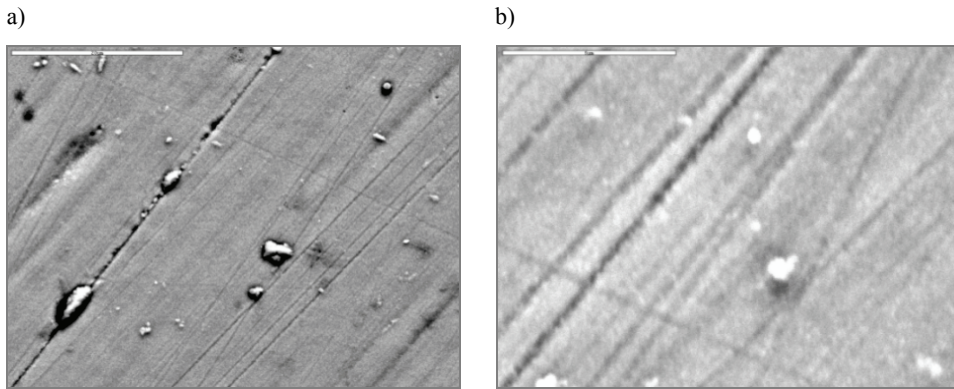
zasilaniu DC-M) powodujące miejscowe nagrzewanie targetu i prowadzące do parowania bizmutu. Inną możliwą przyczyną jest prawdopodobnie większa migracja atomów Bi po powierzchni podłoża na skutek jego intensywnego nagrzewania przez bombardujące jony. Jest to szczególnie widoczne w przypadku większych mocy wydzielonych na targecie. Wraz z podwyższeniem ich mocy wzrasta rozmiar i koncentracja tych skupisk. Dla gęstości mocy mniejszej od 5 Wcm^{-2} wymiary kulistych skupisk bizmutu nie przekraczają 50 nm [129, 230, 232]. Stosunek względnych intensywności linii $\text{Bi}_{K\alpha}$ i $\text{Zn}_{K\alpha}$ jest równy 11. Podobne efekty obserwowano nie tylko na podłożach szklanych typu CORNIG, ale również na korundowych oraz na folii niklowej.



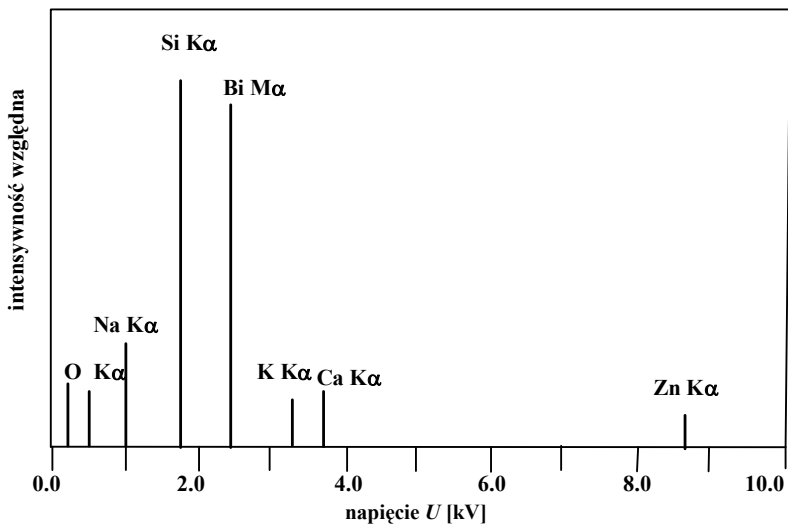
Rys. 6.1. Obraz z mikroskopii skaningowej (SEM) powierzchni warstwy Zn–Bi–O naniesionej na podłoże szklane dla gęstości mocy wydzielonej na targecie:
a) 10 Wcm^{-2} [230], b) 15 Wcm^{-2} [129]



Rys. 6.2. Mikrostruktura warstwy Zn–Bi–O osadzonej na podłożu niklowym, wytworzonej przy ciśnieniu $p_{\text{Ar}} = 1,3 \text{ Pa}$ i mocy $P = 130 \text{ W}$:
a) powiększenie $2000\times$, b) powiększenie $10\,000\times$ [232]



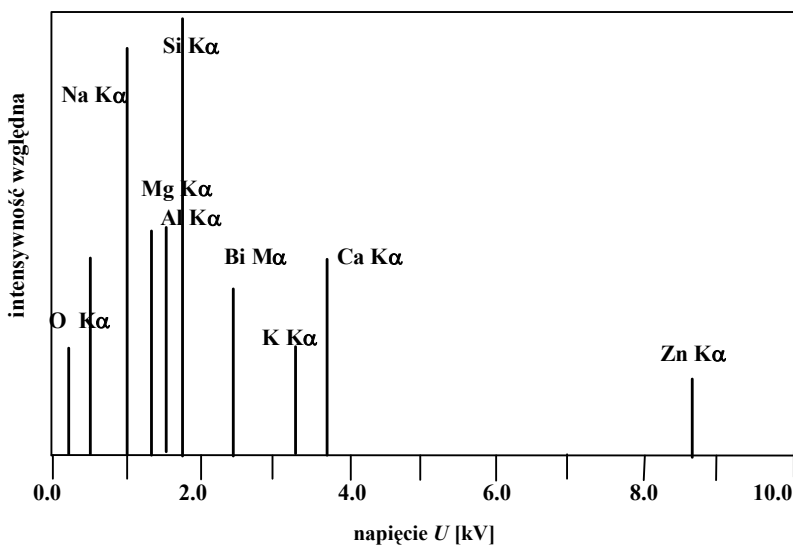
Rys. 6.3. Mikrostruktura warstwy Zn–Bi–O osadzonej na podłożu niklowym, wytworzonej przy ciśnieniu $p_{Ar} = 1,3$ Pa i mocy $P = 260$ W:
a) powiększenie 2000 \times , b) powiększenie 10 000 \times [232]



Rys. 6.4. Widmo z mikrosondy rentgenowskiej (EDS) dla skupisk kulistych w warstwie napyłonej na podłoże szklane

Podobnego efektu nie zaobserwowano w przypadku rozpylania targetów tlenkowych Zn–B–O. Dla całego zakresu stosowanej gęstości mocy uzyskane warstwy były częściowo amorficzne i jednorodne. Jednak szybkość osadzania warstw nie przekraczała 38 nm/min [248]. Tlenkowe warstwy Zn–O i Zn–Bi–O otrzymane dla ciśnienia parcjalnego tlenu mniejszego od 0,5 są półprzewodzące i nieprzezroczyste.

Na rysunku 6.5 przedstawiono przykładowe widmo z mikrosondy rentgenowskiej (EDS) dla gładkiej i jednorodnej powierzchni warstwy. Względny stosunek intensywności $\text{Bi}_{\text{K}\alpha}$ i $\text{Zn}_{\text{K}\alpha}$ wynosi 2. Dowodzi to zwiększonej koncentracji atomów cynku w naniesionej warstwie. Obliczony, z wykorzystaniem procedury korekcyjnej, uśredniony skład chemiczny warstwy $\text{Zn}/\text{Bi} = 79/21$. Oprócz charakterystycznych linii dla cynku i bizmutu na rysunku 6.5. widoczne są również linie dla szkła (Na, K, Ca, Si).

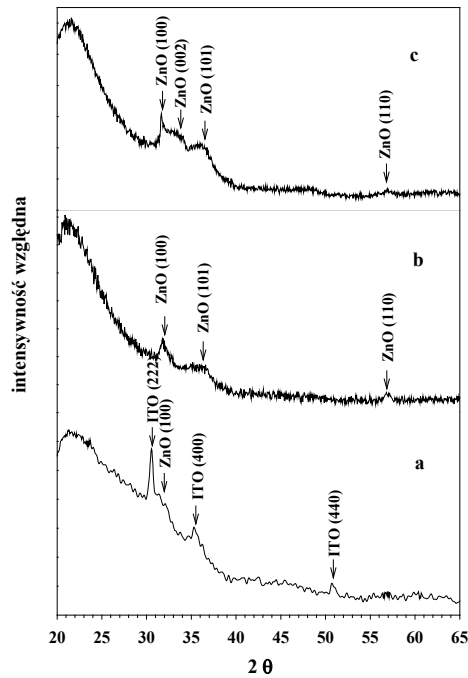


Rys. 6.5. Widmo z mikrosondy rentgenowskiej (EDS) dla gładkiej powierzchni warstwy napyłonej na podłoże szklane

Typowe widmo rentgenowskie (XRD) dla warstwy ITO (In-Sn-O) o grubości $4 \mu\text{m}$ przedstawiono na rysunku 6.6a. Dobrze widoczne są refleksy dla polikrystalicznej warstwy ITO podłoża o teksturze typu $(222)/(400)/(440)$.

Na rysunku 6.6b i 6.6c pokazano typowe widmo rentgenowskie (XRD) dla cienkiej warstwy o grubości $0,3 \mu\text{m}$ napyłonej na przewodzące podłoże ITO/szkło przy mocy wydzielonej na targacie 320 W i 430 W [129]. Warstwa ZnO wykazuje nanokrystaliczną strukturę, o czym świadczy duża szerokość połówkowa refleksów. Widoczna jest jedynie słaba linia (100) dla fazy ZnO . Obliczone wielkości kryształitów są poniżej 10 nm .

Nie obserwuje się tu jednak typowej orientacji typu (002), tzn. takiej, gdzie oś c komórki elementarnej jest prostopadła do płaszczyzny podłoża. Jedynie wtedy, gdy zastosowano większą moc całkowitą około 430 W (rys. 6.6c), pik (002) pojawia się, uwidaczniając typową nanokrystaliczną strukturę ZnO .

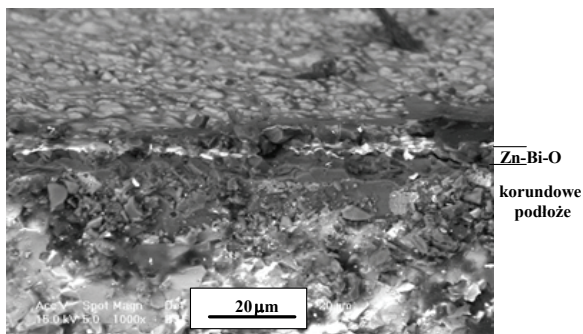


Rys. 6.6. Widma XRD dla: a) warstwy ITO o grubości 4 μm na szkle kwarcowym, b) warstwy ZnO o grubości 0,3 μm naniesionej na podłoże ITO/szkle z zastosowaniem całkowitej mocy 320 W, c) warstwy ZnO o grubości 0,3 μm naniesionej na podłoże ITO/szkle z zastosowaniem całkowitej mocy 430 W [129]

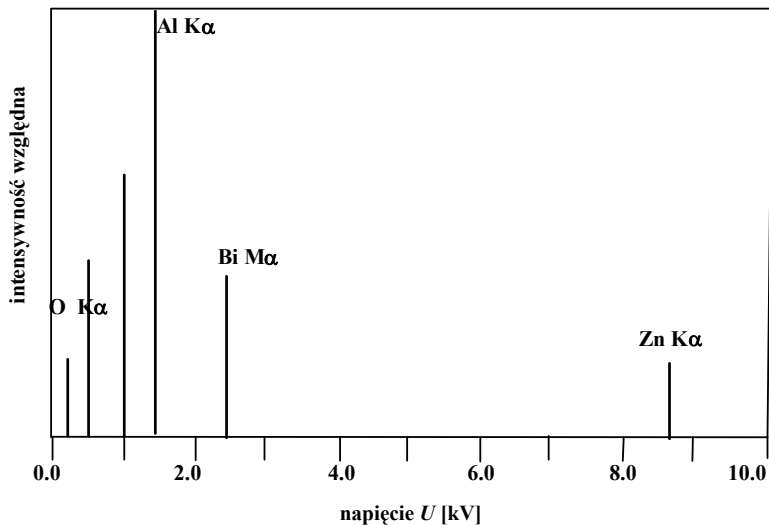
O wzroście grubości warstwy metodą rozpylania magnetonowego decyduje głównie stopień krystaliczności, morfologia i szorstkość podłoża [232]. Stopień krystaliczności warstwy naniesionej zależy również od proporcji gazów użytych do rozpylania, przede wszystkim od stosunku ciśnień parcyjnych Ar/O_2 oraz od szybkości przepływu gazów. Dla przykładu, używając czystego tlenu, otrzymuje się warstwy o małym stopniu krystaliczności. Nanoszenie warstw na nieogrzewane podłoża również tworzy warunki do powstawania warstw o pseudoamorficznej strukturze. Powodem powstawania amorficznych struktur, w przypadku niskiej temperatury podłoża, jest ograniczona ruchliwość naniesionych klasterów z powodu ich małej energii kinetycznej. Na energię kinetyczną klasterów wpływają takie parametry procesu, jak: temperatura podłoża, całkowita moc rozpylania, ciśnienie gazu oraz odległość podłoże–target. Zwiększenie energii kinetycznej padających atomów na podłoże może jednak wywołać wtórną degradację utworzonej już warstwy, powodując wzrost defektów i zmniejszenie krystaliczności warstwy.

Na rysunku 6.7 przedstawiono mikrostrukturę warstwy Zn–Bi–O naniesionej na płytkę korundową. Widok w przelomie pokazuje przezroczystą submikronową war-

stwę, pod którą jest dobrze widoczna morfologia ziaren podłoża. Uśredniony skład chemiczny warstwy wynosi $\text{Zn/Bi} = 80/20$ (rys. 6.8).



Rys. 6.7. Mikrostruktura przełomu warstwy naniesionej na płytkę korundową ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

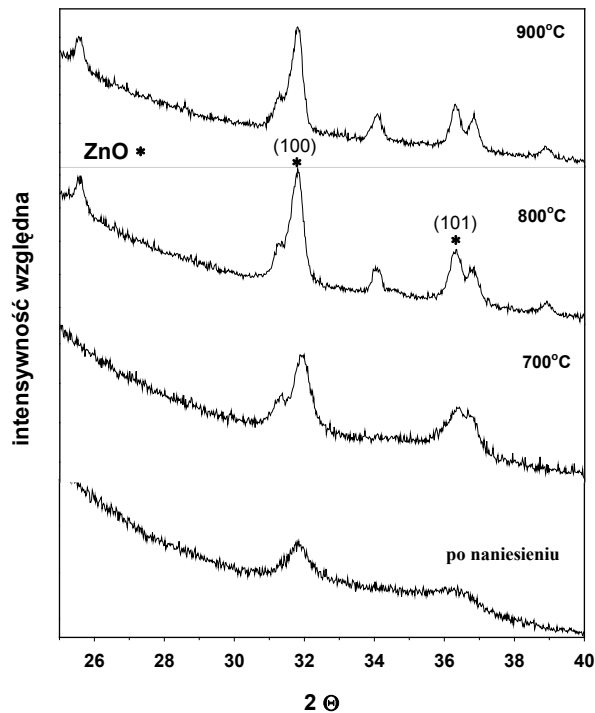


Rys. 6.8. Widmo z mikrosondy rentgenowskiej (EDS) dla powierzchni warstwy napyłonej na podłożu korundowe

6.2. Wpływ temperatury wygrzewania na mikrostrukturę warstw

Do oceny wpływu temperatury wygrzewania na mikrostrukturę wybrano dwie grube ($4\ \mu\text{m}$) warstwy Zn–Bi–O na szkłe kwarcowym, otrzymane dla mocy wydzielono-

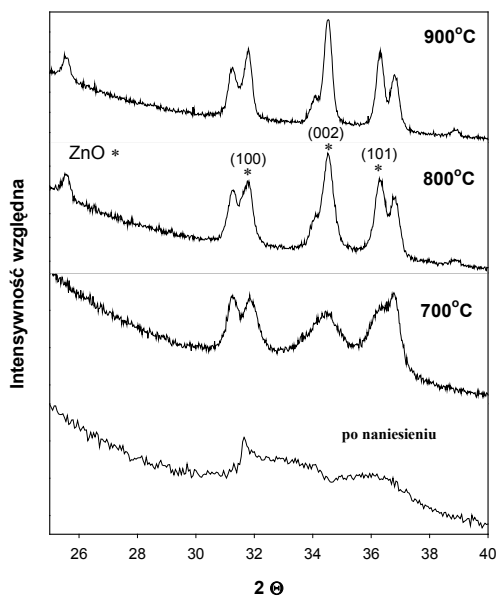
nej na targacie 260 W (rys. 6.9) i 420 W (rys. 6.10) [70, 129, 230]. Warstwy po naniesieniu charakteryzowały się dużą szerokością połówek linii dyfrakcyjnych, związaną prawdopodobnie z dużym stopniem zdeformowania i małymi rozmiarami krystalitów. W zależności od zastosowanej gęstości mocy, obserwuje się różny stopień stekstrowania warstw. Jediną widoczną fazą jest nanokrystaliczny heksagonalny ZnO. Dla mocy rozpylania 260 W (rys. 6.9) widoczne jest stekstrowanie w kierunku krystalograficznym określonym współczynnikami (h0l), natomiast dla mocy 420 W (rys. 6.10) dominuje stekstrowanie w kierunku (002).



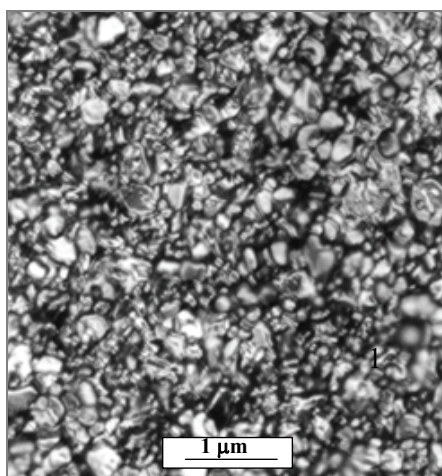
Rys. 6.9. Wpływ temperatury wygrzewania warstwy na szkle kwarcowym na skład fazowy i stopień krystalizacji dla warstwy o grubości 4 μm rozpylanej przy gęstości mocy 260 W

Najprawdopodobniej jest to związane z podgrzewaniem podłoża przez wysokoenergetyczne jony gazu roboczego i atomy rozpylanego metalu. Krystalizacja warstw widoczna jest dopiero dla temperatury około 700 °C (rys. 6.11). Dodatkowo widoczna jest separacja fazowa. Oprócz dominującej fazy heksagonalnej o strukturze ZnO, pojawia się prawdopodobnie faza wzbogacona w bizmut. Stałe sieciowe obliczone dla fazy ZnO wygrzewanej w temperaturze 800 °C wynoszą: $a = 3,248 \text{ \AA}$, $c = 5,197 \text{ \AA}$. Dla temperatury powyżej 800 °C pojawia się ubytek tlenu bizmutu spowodowany jego parowaniem, co sugerował autor [126]. Podobny wpływ czasu i temperatury wy-

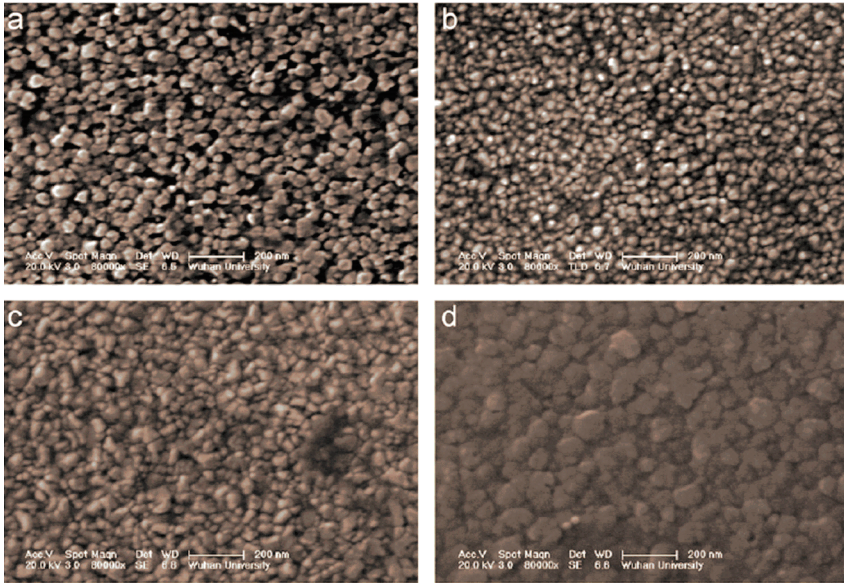
grzewania na krystalizację warstw Zn–B–O przedstawiali autorzy [27, 35, 37, 53, 113, 117, 224, 228] (rys. 6.12).



Rys. 6.10. Wpływ temperatury wygrzewania warstwy na szkle kwarcowym na skład fazowy i stopień krystalizacji dla warstwy o grubości 4 μm rozpylanej przy gęstości mocy 420 W



Rys. 6.11. Mikroskopowy obraz powierzchni warstwy Zn–Bi–O naparowanej na podłożu korundowe, wygrzewanej w temperaturze 800 °C w czasie 4 h [232]



Rys. 6.12. Mikroskopowy obraz powierzchni warstw ZnO otrzymanych dla różnych temperatur podłoża: a) temperatura pokojowa, b) 200 °C, c) 350 °C, d) 500 °C [228]

7. Właściwości warystorowe struktur cienkowarstwowych

7.1. Właściwości warystorowe ZnO

Warystory są elementami elektrycznymi charakteryzującymi się bardzo silną nieliniowością charakterystyk prądowo-napięciowych ($I-U$). Dzięki temu mogą być szeroko zastosowane jako zabezpieczenia przed przepięciami urządzeń elektrycznych i energetycznych. Na skalę przemysłową produkowane są warystory masowe, w których warstwa spieku tlenku cynku i innych metali ma grubość od kilku milimetrów do kilku centymetrów. W przemyśle energetycznym stosowane są warystory o szerokim zakresie napięcia zadziałania od pojedynczych V aż do kV.

Wprowadzenie do powszechnego użytku warystorów z tlenku cynku spowodowało duży skok jakościowy w zakresie ochrony przepięciowej urządzeń energoelektrycznych oraz elektroenergetycznych. Zdecydowały o tym specyficzne właściwości warystorów z tlenków metali, przede wszystkim duża wartość współczynnika nieliniowości charakterystyki prądowo-napięciowej ($\alpha > 30$) i jednocześnie zdolność absorpcji dużej energii [220].

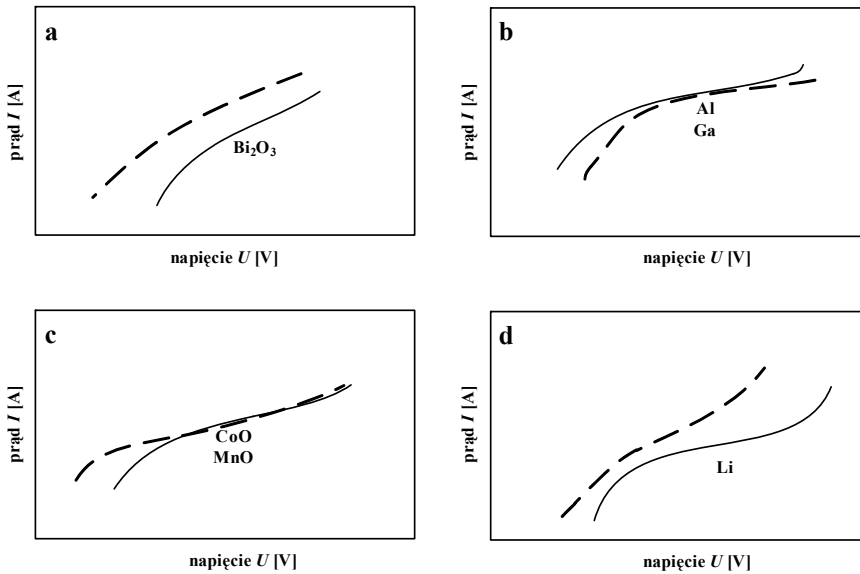
Produkowanie warystorów o zwiększającej się niezawodności, jednorodnej mikrostrukturze, pozostaje nadal w sferze badań technologicznych. Wiele wyrafinowanych metod otrzymywania warystorów opracowano w wyniku udoskonalenia procesów technologicznych, chemicznych metod ujednorodnienia proszków, wprowadzenia formuł optymalizacji przez techniki sieciowego modelowania. Dostępne warystory mogą zabezpieczać układy i obwody w szerokim zakresie napięcia, od kilku woltów dla warystorów niskonapięciowych w obwodach elektronicznych do kilku kilowoltów w sieciach energetycznych. Warystory powinny magazynować również energię od kilku dżuli [J] do megadżuli [MJ]. Szczególnie pożądane są warystory bardzo szybkie, dla których czas przejścia ze stanu rezystywnego do stanu o dużym przewodnictwie wynosi kilka nanosekund [ns].

Tlenek cynku (ZnO) był już badany w latach sześćdziesiątych XX wieku w ZSRR [92, 93, 205]. Jako materiał warystorowy stał się ceniony, gdy Matsuoka wykazał, że można modyfikować charakterystyki prądowo-napięciowe ($I-U$) przez dotowanie ZnO

pierwiastkami rzadkimi i alkalicznymi [120, 121]. Od tej pory pojawiają się wciąż nowe możliwości użycia tlenku cynku. Wyparł on stosowane dotychczas warystory wykonane z węgliku krzemu SiC, które jako pierwsze były używane do ochrony sieci telefonicznych. Urządzenia zabezpieczające zbudowane były ze stosu warystorów SiC oraz iskiernika. Zastosowanie tlenku cynku umożliwiło rezygnację z iskiernika, co poskutkowało nadaniem temu elementowi nazwy „odgromnik beziskiernikowy”. Zaletą nowego rodzaju warystorów, w stosunku do starszej konstrukcji, jest szybkość reakcji na nagły wzrost napięcia. Warystory z tlenku cynku eliminują opóźnienie reakcji wynikające z opóźnienia wyładowania na gazowym iskierniku. Ograniczają także czas przepływu prądu następczego o dużej wartości, który w warystorach z karborundu jest podtrzymywany przez wyładowanie łukowe w iskierniku. Ponadto wartość prądu następczego w warystorach z ZnO jest nawet o kilka rzędów mniejsza od odpowiedniej wartości prądu w przypadku warystorów SiC. Korzyści z zastosowania warystorów z ZnO wynikają także ze zmian konstrukcji mechanicznej elementów, zmniejszenia ich gabarytów oraz eliminacji iskiernika. Wadą zastosowania odgromnika bez iskiernika jest jego ciągle narażenie na działanie napięcia i przez to wystąpienie prądu upływu, które wywołuje starzenie się warystorów. W przypadku warystorów z tlenku cynku procesy starzeniowe są w przeciwieństwie do warystorów karborundowych bardzo powolne.

Nieliniowe przewodnictwo elektryczne w warystorach ceramicznych jest wynikiem istnienia na granicach ziaren ZnO barier potencjału, których obecność związana jest z energetycznym i przestrzennym rozkładem stanów pułapkowych na powierzchni międzyfazowej. Jak wykazały badania, złącza na granicach pomiędzy ziarnami ZnO a fazą międzyziarnową odpowiedzialne są za powstanie barier potencjału regulujących przepływ prądu przez ceramikę [4, 5]. Kształt charakterystyki prądowo-napięciowej $I(U)$ sugeruje istnienie kilku mechanizmów przewodnictwa elektrycznego. W zakresie małych gęstości prądów występuje prąd upływu, który jest liniową funkcją napięcia. Po przekroczeniu umownej wartości napięcia zmienia się rodzaj przewodnictwa elektrycznego. Przez warystor zaczyna płynąć prąd o dużej gęstości. Kształt charakterystyk $I(U)$ jest funkcją zarówno składu chemicznego, jak i parametrów obróbki termicznej [113].

Tlenek cynku jest półprzewodnikiem typu n, którego rezystywność zależy od ilości zanieczyszczeń oraz stopnia odstępstwa od stechiometrii (wakanse tlenu). Rezystywność ZnO zawiera się w granicach 10^{-2} – 10^{+2} Ωcm . Aby powstał efekt warystorowy, konieczne jest spieczenie proszku tlenku cynku z tlenkami innych metali, takimi jak: Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO_2 , Al_2O_3 . Zadaniem dodatków jest dostarczenie tlenu oraz sterowanie wzrostem ziaren w procesie spiekania, co w rezultacie prowadzi do sterowania nieliniowością charakterystyki prądowo-napięciowej warystora [8, 66]. Wpływ domieszek na charakterystykę warystora na bazie tlenku cynku przedstawiono poglądowo na rys. 7.1. Charakterystyka zmieniona wskutek domieszkowania przedstawiona jest linią przerywaną, linia ciągła reprezentuje charakterystykę ZnO bez domieszek.



Rys. 7.1. Wpływ domieszek na przebieg charakterystyki prądowo–napięciowej warystora [67]

Uzyskanie efektu warystorowego jest możliwe w przypadku domieszkowania ZnO tlenkami metali o promieniu jonowym większym niż promień Zn^{+2} . Jednym z czynników może być dyfuzja niewielkich ilości jonów Bi w strukturę ZnO w pozycje węzłowe. Efekt warystorowy uzyskujemy już w prostym układzie dwuskładnikowym ZnO– Bi_2O_3 . Dodatki tlenków pozostałych metali umożliwiają uzyskanie pożądanych parametrów elektrycznych [66, 67, 123]. Dokładny skład chemiczny warystorów i szczegóły technologiczne są tajemnicą producentów, ponieważ niewielkie zmiany ilości składników lub parametrów procesu spiekania mogą znacznie zmienić właściwości warystorów. Oddziaływania najczęściej stosowanych dodatków w ceramice ZnO są zestawione w tab. 7.

Tabela 7. Najczęściej stosowane dodatki do ceramiki ZnO [26]

Pierwiastek	Oddziaływanie
Bi	tworzy warstwę Bi_2O_3 , przejście heterogenne
Co, Mn, Sb	zwiększają barierę potencjałów na granicy ziaren
Ba, Sr, Pb	zajmują miejsca w siatce krystalicznej, umożliwiając wbudowanie atomów O_2 , Co, Mn i Zn na powierzchni ziaren ZnO
Sb, Ag, Ni, Cr	stabilizują barierę potencjałów
Al., Ga, F, Cr	podwyższają nieliniowość charakterystyki napięciowo-prądowej
Li	zmniejsza prąd upływu przy napięciu roboczym
Sb, Si	ograniczają wzrost ziaren
Be, Ti, Sn	zwiększają wzrost ziaren

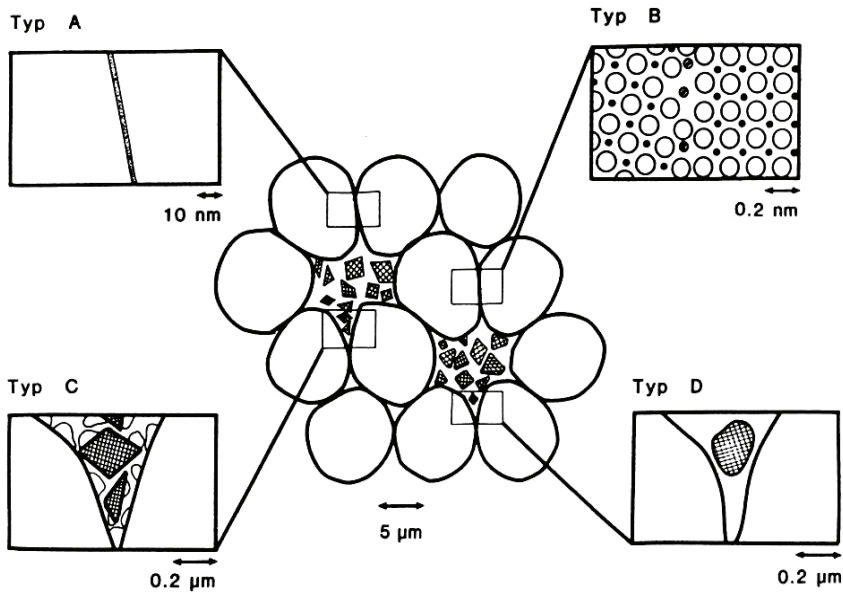
Warystory tlenkowe wytwarzane są z reguły w technologii ceramicznej. Polega ona na prasowaniu i spiekaniu proszków tlenków metali. Oprócz proszku ZnO stanowiącego matrycę i podstawowej domieszki Bi_2O_3 , stosuje się niewielkie ilości innych domieszek, np. Al_2O_3 , CoO , MnO . Uzyskane w ten sposób warystory masowe charakteryzują się wysoce nieliniową charakterystyką napięciowo-prądową ($I-U$), analogicznie do dwóch połączonych przeciwsobnie diod, lecz o znacznie większej zdolności absorpcji energii.

Mikrostrukturę takich tworzyw stanowi matryca z półprzewodnikowych ziaren ZnO otoczonych izolacyjną fazą międzyziarnową utworzoną przez użyte domieszki (najczęściej tlenek bizmutu). Domieszki charakteryzują się wyraźną tendencją do segregacji na granicach ziaren ZnO [18, 159].

Napięcie zadziałania warystora masowego wykonanego w technologii ceramicznej zależy więc nie tylko od napięcia zadziałania pojedynczego złącza, lecz także od liczby złącz połączonych szeregowo na jego grubości. Warystory odpowiednie do zastosowań w ochronie wrażliwych urządzeń elektronicznych wymagają odpowiednio niskiej wartości napięcia zadziałania, niemożliwej do uzyskania w tradycyjnej technologii. Do zalet warystorów bazujących na ZnO można zaliczyć zdolność do pochłaniania bardzo dużych prądów udarowych w stosunku do ich wymiarów geometrycznych.

Charakter zależności $I-U$ jest funkcją składu chemicznego, jak również parametrów obróbki termicznej. Złącza na granicach pomiędzy ziarnem ZnO a otaczającą je fazą międzyziarnową odpowiedzialne są za powstawanie barier potencjału, które regulują przepływ prądu przez strukturę.

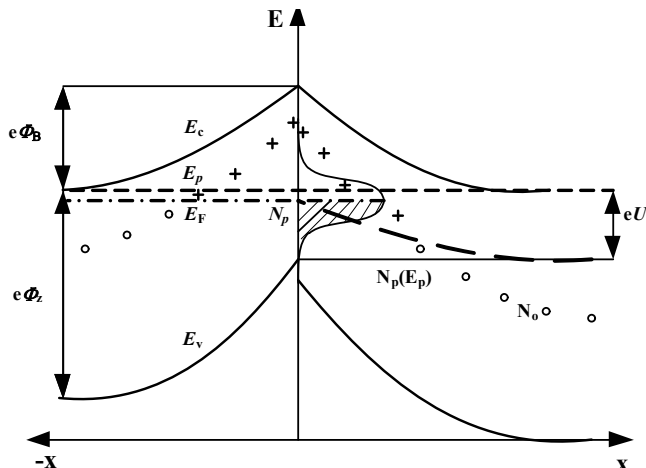
Na rysunku 7.2 przedstawiono przykładową mikrostrukturę warstwy ZnO- Bi_2O_3 , która może mieć cztery typy struktur. Struktura typu A zbudowana jest z ziaren ZnO rozdzielonych cienką amorficzną fazą Bi_2O_3 . Warstwa tlenku bizmutu występuje zarówno na styku dwóch, jak i w większej ilości ziaren. Faza ta tworzy w strukturze warstwy siatkę przestrzenną; w przypadku takiej budowy należy także rozpatrzyć jej wpływ na wartość prądu upływu warystora [139]. W strukturze typu B tlenek bizmutu Bi_2O_3 występuje w postaci amorficznej na styku trzech ziaren ZnO. Natomiast na styku dwóch ziaren ZnO warstwa domieszki jest niezauważalna, ponieważ występuje jako wzbogacenie powierzchni ziarna ZnO. Na podstawie wykonanych doświadczeń [67] stwierdzono, że charakterystyka prądowo-napięciowa nie zależy od grubości fazy międzyziarnowej, jako że grupuje się na granicach trzech ziaren, a o charakterystyce i przewodzeniu prądu decydują zjawiska na styku dwóch ziaren domieszkowanego tlenku cynku [139]. Drugi rodzaj struktury zawiera, tak jak poprzedni, domieszkowane ziarna ZnO, lecz na ich styku obserwuje się warstwę Bi_2O_3 . W strukturze typu C pomiędzy ziarnami ZnO istnieje mieszanina Bi_2O_3 oraz spinele. Struktura typu D złożona jest tylko ze złączy pomiędzy ziarnami ZnO i spinelami.

Rys. 7.2. Model mikrostruktury ZnO–Bi₂O₃ [140]

Model z rysunku 7.2 nie odzwierciedla jednak dokładnie budowy warstwy, gdyż niemal zawsze obserwuje się budowę typu A z nielicznymi tylko miejscami, w których widoczna jest warstwa międzyziarnowa na złączach dwóch ziaren.

Dzięki przyjęciu jako właściwego modelu typu A można zastosować prostszy model pasmowy złącza ziaren oparty na powstaniu bariery potencjału (rys. 7.3). Powstanie bariery potencjału wystarczająco wysokiej dla zaistnienia efektu warystorowego jest uwarunkowane odpowiednio wysoką koncentracją poziomów donorowych. Na skutek istnienia bariery podwyższonego potencjału $e\Phi_B$ na styku ziaren, następuje wygięcie górnej (E_v) i dolnej (E_c) krawędzi pasma przewodnictwa. Dla ZnO strefa zabroniona $e\Phi_Z = 3,2$ eV. Koncentracja ładunków powierzchniowych n_p na granicy ziaren jest rozkładem gaussowskim poziomów energetycznych ładunku powierzchniowego $n_p(E_p)$.

W temperaturze pokojowej tylko niewielka ilość elektronów osiąga dostatecznie dużą energię, aby pokonać powstałą barierę Schottky'ego, skutecznie blokującą przepływ prądu przez ziarna, a tym samym przez cały warystor, aż do osiągnięcia wystarczająco wysokiego poziomu natężenia pola elektrycznego w warystorze w wyniku przyłożenia do niego odpowiedniego napięcia [7]. Przy bardzo dużym natężeniu pola elektrycznego występuje także tunelowy mechanizm przechodzenia elektronów przez barierę potencjału. Przewiduje się, że jest to przechodzenie elektronów u podstawy bariery potencjału w paśmie przewodnictwa (emisja Fowlera–Nordheima).



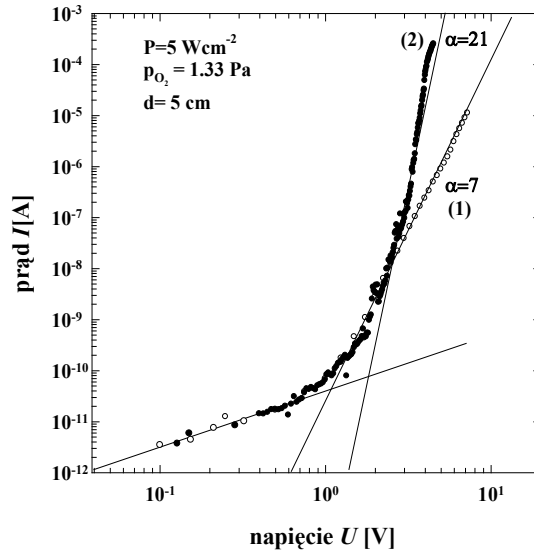
Rys. 7.3. Model pasmowy złącza ziaren warstwy warystorowej [7]

Można zaobserwować, że wygrzewanie warstw w temperaturze 400 °C nie powoduje kształtowania się krystalicznej fazy cynkowej domieszkowanej bizmutem. Widoczne są tylko refleksy od podłoża niklowego. Efekt ten występuje również wtedy, gdy wygrzewanie trwa dłużej niż 4 h. Proces rekrytalizacji zachodzi dopiero w temperaturze wyższej od 700 °C. Świadczą o tym ujawniające się refleksy od warstwy warystorowej.

Do ochrony urządzeń i wrażliwych elementów elektronicznych konieczne jest jednak stosowanie warystorów o niskim napięciu zadziałania, tzn. rzędu pojedynczych woltów. Konieczność taka jest wynikiem ogromnego postępu w dziedzinie elektroniki układów scalonych VLSI (bardzo dużej skali integracji). Układy tego rodzaju są bardzo wrażliwe na przepięcia i stąd potrzeba ich ochrony. Możliwości ich ochrony dają technologie cienkowarstwowe, dzięki którym można uzyskiwać warstwy o grubościach porównywalnych z rozmiarami ziaren ZnO. Umożliwiają one również uzyskanie warystorów do zastosowań w układach o bardzo dużej skali integracji. W najczęściej stosowanych metodach otrzymywania cienkich warstw warystorowych wykorzystywane jest rozpylanie magnetronowe stałoprądowe, zmiennoprądowe AC i RF [7, 248]. Zadawalające wyniki uzyskuje się również dzięki parowaniu próżniowemu.

Na rysunku 7.4 porównano przykładowe zależności $I-U$ dla próbek uzyskanych w procesach rozpylania targetu metalicznego Zn–Bi (1) i tlenkowego (2) Zn–Bi–O w tlenie. Ciśnienie tlenu i moc wydzielona na targetcie w obu przypadkach były takie same. Można zauważyć, że dla napięcia mniejszego od napięcia zadziałania warystora zależność $I-U$ jest umowna. Efekt nieliniowości występuje po przekroczeniu napięcia $U > 1,5$ V dla warstw o grubości $d = 2,3$ μm. Jednak wartość współczynnika nieliniowości jest większa dla targettu (2), ponieważ uwidacznia się rola dodatkowych domieszek innych tlenków metali.

Zmniejszając stosunek ciśnienia tlenu do ciśnienia mieszanki gazów roboczych poniżej 0,5, w czasie procesu rozpylania reaktywnego targetów zaobserwowano zmniejszanie się wartości współczynnika nieliniowości (tab. 8).



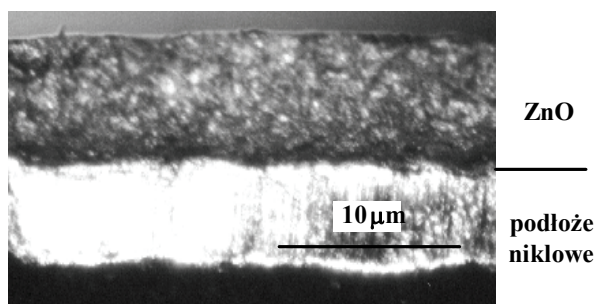
Rys. 7.4. Porównanie charakterystyki prądowo-napięciowej $I-U$ warstw otrzymanych z dwóch różnych targetów: 0,9 Zn + 0,1 Bi (1), Zn-Bi-O (2) [248]

Tabela 8. Wpływ ciśnienia tlenu i mocy wydzielonej na targetcie na współczynnik nieliniowości [230]

Moc, P [W]	Ciśnienie tlenu, p_{O_2} [Tr]	Współczynnik nieliniowości, α
180	$4 \cdot 10^{-3}$	3
	$7 \cdot 10^{-3}$	5
	$1 \cdot 10^{-2}$	6
	$3 \cdot 10^{-2}$	8
400	$4 \cdot 10^{-3}$	4
	$7 \cdot 10^{-3}$	11
	$1 \cdot 10^{-2}$	12
	$4 \cdot 10^{-2}$	16
500	$4 \cdot 10^{-3}$	4
	$7 \cdot 10^{-3}$	10
	$1 \cdot 10^{-2}$	
	$4 \cdot 10^{-2}$	

Badania morfologiczne zostały wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego PHILIPS 512 oraz mikroskopu optycznego. Zdjęcia przelomów poprzecznych próbek

posłużyły do oszacowania grubości otrzymanych warstw. Na rysunku 7.5 przedstawiono typowy obraz przekroju poprzecznego dla warstwy naparowanej na podłoże niklowe, wygrzewane w temperaturze 800 °C przez 4 h. Grubość warstwy wynosiła około 8 μm. Widoczne jest wyraźnie metaliczne podłoże niklowe i skryształizowana warstwa warystorowa. Obserwuje się dobrze wykształcone ziarna tlenku cynku domieszkowanego tlenkiem bizmutu, które są również charakterystyczne dla warystorów masywnych.



Rys. 7.5. Mikroskopowy obraz przełomu poprzecznego warstwy warystorowej [231, 232]

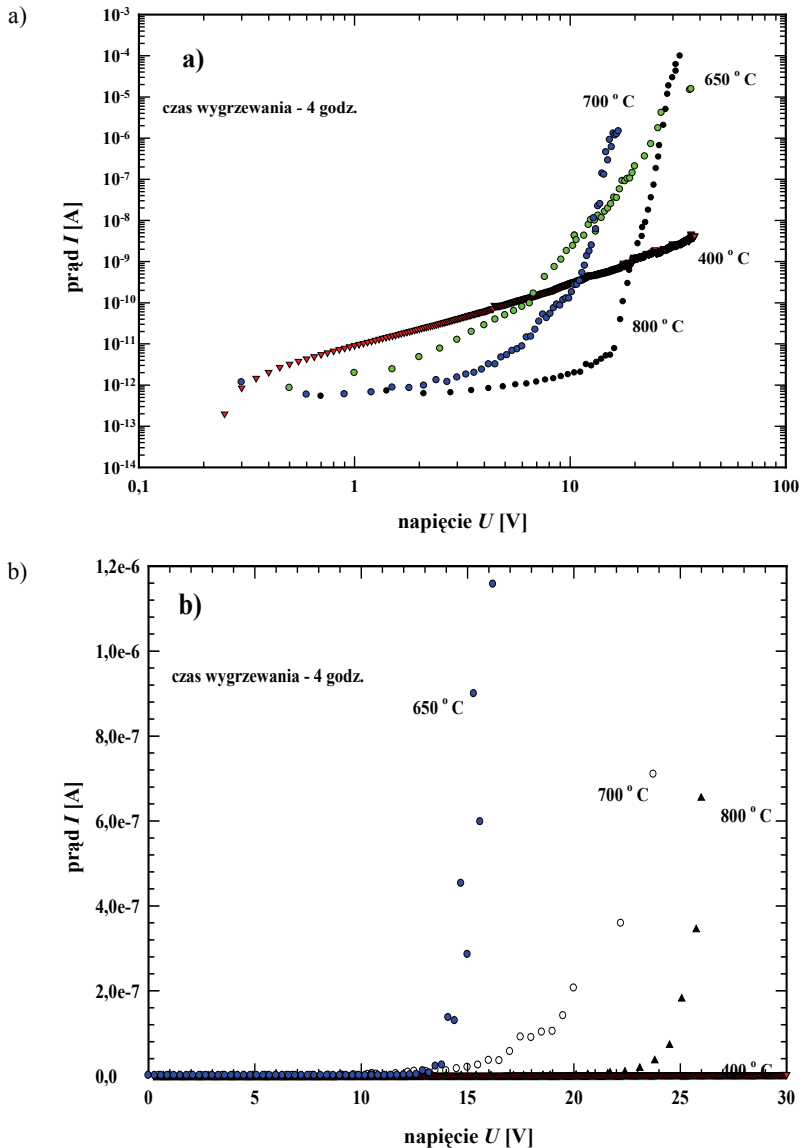
Podobny efekt występuje również dla warstw osadzonych na podłożu korundowym (rys. 6.12).

7.2. Wpływ temperatury i czasu wygrzewania na charakterystyki prądowo-napięciowe

Otrzymane przez naparowywanie próżniowe metaliczne warstwy Zn–Bi wygrzewano w dwóch etapach. W pierwszym etapie wygrzewano warstwy w temperaturze 400 °C w czasie 2 h. Następnie próbki spiekano w temperaturze 650–800 °C w czasie od 1 min do 4 h. Dla wszystkich temperatur wygrzewania i czasu wygrzewania rzędu pojedynczych min nie stwierdzono efektu warystorowego, pojawia się on dopiero wtedy, gdy czas jest dłuższy niż 1 h.

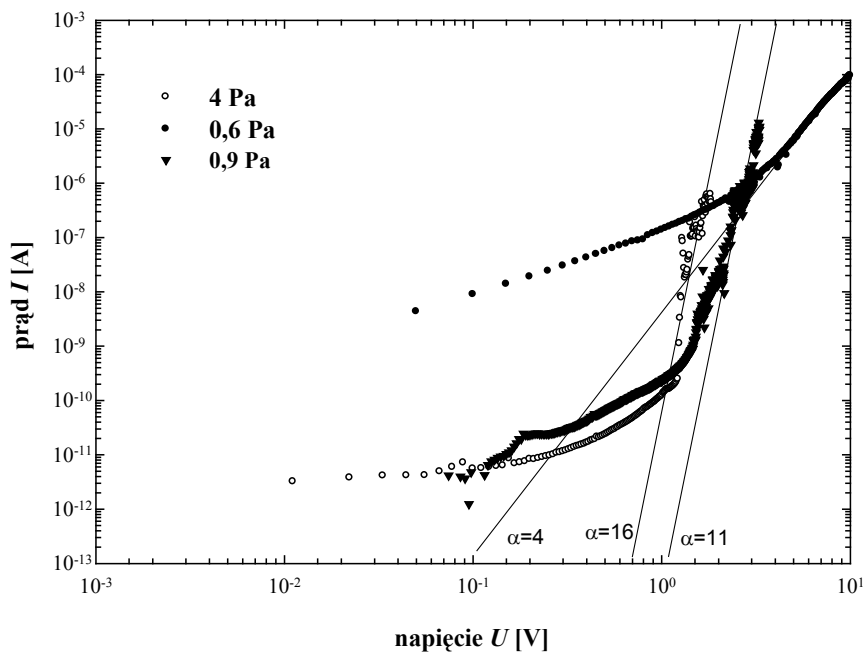
Na rysunku 7.6 przedstawiono przykładowe zależności prądowo-napięciowe otrzymane dla próbek o grubości $d = 8,1 \mu\text{m}$ i wygrzewanych w temperaturze 400–800 °C w czasie 4 h. Warstwy wygrzewane w temperaturze niższej od 650 °C charakteryzują się liniową charakterystyką $I-U$. Powodem tego jest, jak wykazała analiza rentgenograficzna, istnienie cynku w postaci metalicznej (nieutlenionej). Dopiero zwiększenie temperatury wygrzewania powyżej 650 °C powoduje dokładne utlenienie metali oraz początkowy rozrost ziaren. Charakterystyki $I-U$ stają się nieliniowe. Dobrze wykryształizowane ziarna $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ powstają w temperaturze 800 °C, gdy czas wygrzewania

wynosi powyżej 4 h. Typową mikrostrukturę charakterystyczną dla warstw warystorowych przedstawiono na rys. 6.12 i rys. 7.5. Zwiększanie temperatury wygrzewania powoduje podwyższenie napięcia zadziałania warystora z 13 do 24 V.



Rys. 7.6. Charakterystyki prądowo-napięciowe warstw Zn-Bi-O dla różnych wartości temperatury wygrzewania i czasu wygrzewania 4 h: a) w skali logarytmicznej prądu i napięcia, b) w skali liniowej prądu i napięcia [232]

Parametrem technologicznym umożliwiającym kontrolowanie współczynnika nieliniowości jest również ciśnienie parcjalne tlenu podczas procesu rozpylania magne-
tronowego. (rys. 7.7). Dla ciśnienia mniejszego od 0,6 Pa mała wartość α jest wynikiem niedotlenienia warstwy warystorowej. W obszarze plazmy jest za mała koncentracja jonów tlenu. W zakresie ciśnienia 0,7–2 Pa koncentracja tlenu jest wystarczająca do stechiometrycznego utlenienia materiału. Dla ciśnienia większego od 4 Pa jony tlenu mają zbyt małą energię kinetyczną potrzebną do podgrzania podłoża. Szybkość utleniania ulega zmniejszeniu, a tym samym również wartość α .



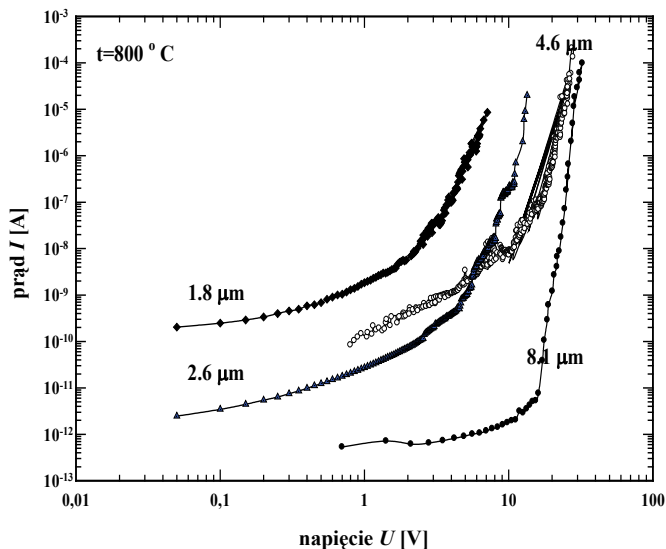
Rys. 7.7. Wpływ ciśnienia tlenu na charakterystykę prądowo-napięciową

Jednym z najważniejszych parametrów warystora jest współczynnik nieliniowości definiowany jako $\alpha = \log(I_2/I_1)/\log(U_2/U_1)$. W trakcie badań stwierdzono, że współczynnik ten jest ściśle uzależniony od temperatury i czasu wygrzewania cienkich warstw. Zauważono, że w zakresie temperatury 700–800 °C i czasu wygrzewania dłuższego od 2 h wartość współczynnika nieliniowości jest stała i wynosi $\alpha = 18$ –16 (tab. 9). Jest to wynikiem dobrze ukształtowanych ziaren ZnO i obszarów międzyziarnowych Bi₂O₃. Dla temperatury wygrzewania 950 °C współczynnik α jest dużo mniejszy. Jest to spowodowane ubytkiem tlenku bizmutu podczas jego parowania. Dla niższych temperatur współczynnik ten jest dużo mniejszy z powodu braku dobrze ukształtowanych granic międzyziarnowych.

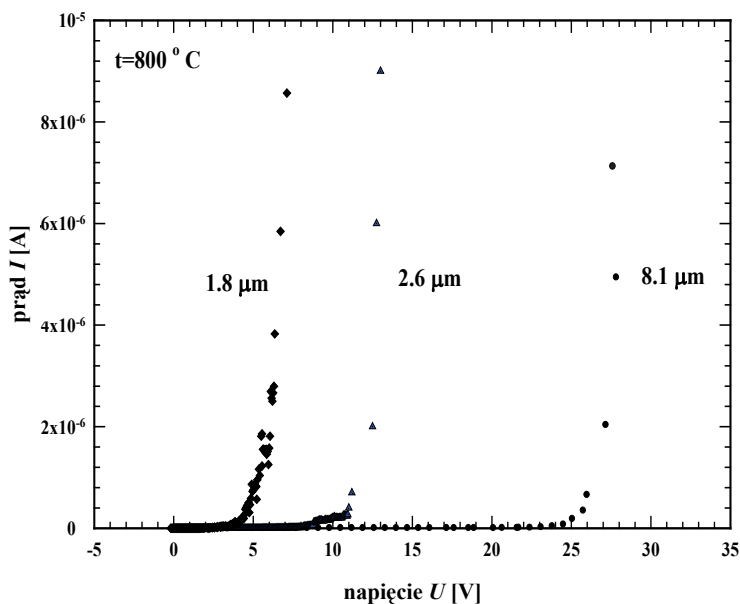
Tabela 9. Wpływ czasu i temperatury wygrzewania na wartość współczynnika nieliniowości dla warstw warystorowych o grubości $d = 8,1 \mu\text{m}$

Temperatura, T [°C]	Czas, t [h]	Współczynnik nieliniowości, α
650	2	2
	4	2
	6	2,4
700	2	15
	4	16
	6	17
800	1	15
	2	17,5
	4	18
950	8	18
	1	12
	2	12
	4	9
	6	7

Na rysunkach 7.8 i 7.9 zilustrowano przykładowe charakterystyki I - U warstw warystorowych o różnych grubościach, wygrzewanych przez 4 h w temperaturze $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Uwidacznia się wyraźna zależność napięcia zadziałania i współczynnika nieliniowości od grubości warstwy. Wraz ze wzrostem grubości warstw, wartość napięcia zadziałania ulega zwiększeniu. Najwyższy współczynnik nieliniowości $\alpha = 18$ uzyskano dla warstwy o grubości $8,1 \mu\text{m}$.



Rys. 7.8. Wpływ grubości warstwy na charakterystyki I - U w skali logarytmicznej prądu i napięcia [232]



Rys. 7.9. Wpływ grubości warstwy na charakterystyki I - U w skali liniowej prądu i napięcia [232]

Wykonane badania szybkości osadzania tlenkowych warstw Zn–O, Bi–O i Zn–Bi–O świadczą, że zasilanie wyrzutni magnetronej prądem impulsowym jest metodą bardzo efektywną. Szybkości te są porównywalne lub większe od uzyskanych innymi metodami przy tych samych parametrach rozpylania. Największą szybkość osadzania warstw Zn–Bi–O wynoszącą $v = 38$ nm/min uzyskano przy stosunku ciśnienia tlenu do ciśnienia mieszaniny gazów reaktywnych wynoszącym 0,5. Rozpylanie reaktywne targetów metalicznych lub tlenkowych jest bardziej efektywne dla zasilania prądem przemiennym AC-M.

Rozpylanie reaktywne targetów metalicznych powinno być wykonane dla gęstości mocy mniejszej niż 5 Wcm^{-2} , ponieważ dla większych wartości na powierzchni warstw powstają skupiska metalicznego bizmutu. Obszary międzyziarnowe charakteryzują się mniejszą koncentracją tlenku bizmutu, co powoduje obniżenie wartości współczynnika nieliniowości α .

Metoda ta umożliwi również otrzymanie warstw transparentnych o bardzo dobrej adhezji do podłoża. Niewygrzewane warstwy charakteryzują się efektem warystorowym. Napięcie zadziałania warstw zależy od ich grubości, a współczynniki nieliniowości zawierają się w granicach 6–21. Wartości współczynników nieliniowości można zwiększyć przez zastosowanie dodatkowej obróbki termicznej. Jednak temperatura wygrzewania nie może przekraczać $900 \text{ }^\circ\text{C}$, ponieważ powyżej tej wartości występuje efekt parowania tlenku bizmutu z obszarów międzyziarnowych, co wpływa na obniżenie wartości współczynnika nieliniowości.

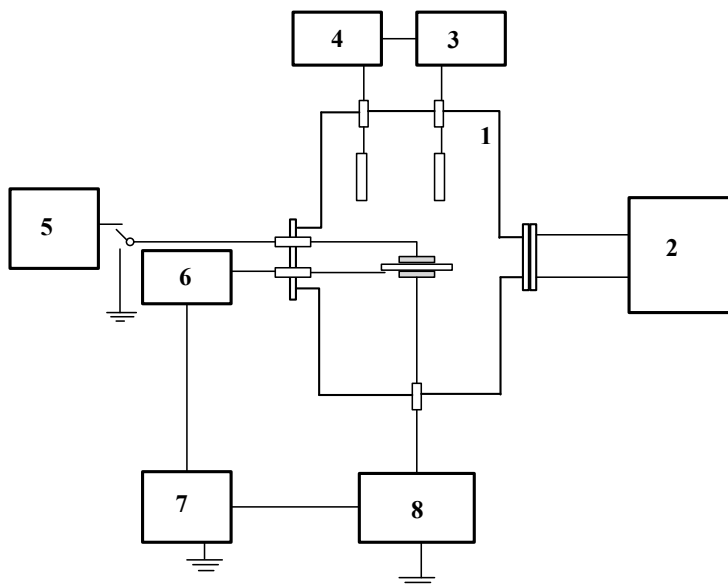
7.3. Termoaktywowane prądy w cienkowarstwowych warystorach Zn–Bi–O

Warystory zawierające tlenek cynku (ZnO) z domieszkami tlenku bizmutu (Bi_2O_3) charakteryzują się wysoką nieliniowością zależności prądowo-napięciowej. Silna nieliniowość jest skutkiem istnienia barier potencjału na granicach ziaren ZnO i fazy międzyziarnowej Bi_2O_3 . Stosowany w warystorach tlenek cynku jest półprzewodnikiem typu n o paśmie zabronionym szerokości 3,2 eV. Znaczny stopień zdefektowania struktury krystalicznej powoduje obniżenie tej szerokości. Głównym rodzajem defektów są atomy międzywęzłowe Zn w ilości $1,5\text{--}6\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ [61, 97, 102]. Nadwyżka Zn w odniesieniu do atomów tlenu wynosi od kilku do kilkudziesięciu ppm [96], a koncentracja może ulegać zmianom, w zależności od sposobu otrzymania warstw warystorowych. Atomy te łatwo ulegają jonizacji. Ponieważ energia jonizacji jednowartościowego jonu cynku wynosi 0,05 eV, a dwuwartościowego 0,2 eV [189], to w temperaturze otoczenia są zjonizowane [190]. Energia aktywacji migracji tych jonów jest również niska i wynosi około 0,55 eV [192].

Stan ten ulega modyfikacji po wprowadzeniu jonów Bi, które wbudowują się w sieć ZnO. Układ ZnO– Bi_2O_3 jest układem podstawowym w technologii warystorów tlenkowych. Jego właściwości fizykochemiczne decydują o mikrostrukturze i technologii wytwarzania warystorów. Tlenek bizmutu Bi_2O_3 występuje w czterech odmianach polimorficznych: podstawowej α oraz wysokotemperaturowych β , γ i δ [39, 55, 109, 122]. Maksymalna ilość dodawanego tlenku bizmutu nie przekracza zwykle kilku procent. Wzajemna rozpuszczalność związków jest niewielka i w czasie wygrzewania tworzą układ dwufazowy ciało stałe–ciecz. Tlenek bizmutu, tworząc fazę ciekłą, wpływa aktywnie na proces spiekania, ułatwia transport masy między ziarnami tlenku cynku, równocześnie je separując. W ziarna ZnO dyfunduje stopniowo stopiony Bi_2O_3 [24, 141]. Budowa granicy ziaren ma znaczący wpływ na właściwości warystora [113]. Amorficzność cienkich warstw międzyziarnowych bogatych w bizmut odgrywa dużą rolę w procesach zachodzących na granicy ziaren.

Badanie wysokorezystywnych półprzewodników i dielektryków przeprowadzane jest w ostatnich latach głównie za pomocą metody termostymulowanej depolaryzacji (TSD) [49, 185, 201]. Ze względu na swój dynamiczny charakter (zmiana temperatury próbki w czasie), metoda wprowadza dodatkowe elementy do metrologii materiałowej. Obserwowane przebiegi prądów TSD umożliwiają fizyczne wiązanie właściwości materiału z molekularnymi modelami zjawisk relaksacyjnych [14]. Technologia otrzymywania cienkich warstw warystorowych Zn–Bi–O metodą rozpylania magnetonowego, jak i ich późniejsza obróbka termiczna mają istotny wpływ na ich fizyczne i elektryczne właściwości. Interesujące więc było zbadanie metodą prądów termostymulowanej depolaryzacji i polaryzacji [42, 201, 208, 214] cienkowarstwowych warystorów otrzymanych metodą rozpylania magnetonowego.

Badania prądów termostymulowanej depolaryzacji wykonywano w układzie z próżniową komorą pomiarową ($p = 1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa), która umożliwia pomiar prądu $I \geq 10^{15}$ A w zakresie temperatur 100–500 K z liniowym narostem o prędkości 4 K/min [48, 49, 50]. Schemat blokowy stanowiska do pomiaru termostymulowanych prądów depolaryzacji przedstawiono na rys. 7.10.



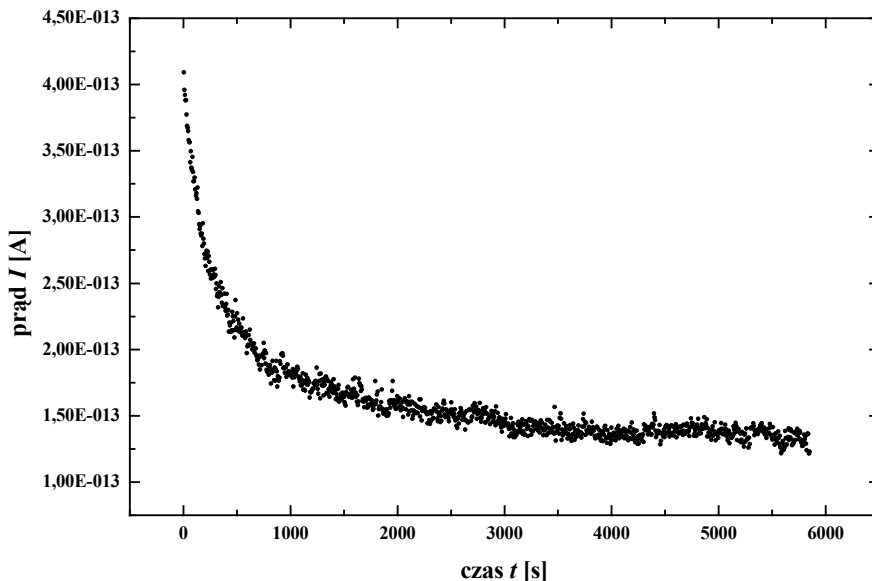
Rys. 7.10. Schemat blokowy układu pomiarowego TSD:

- 1 – komora pomiarowa, 2 – układ próżniowy, 3 – termoregulator,
 4 – programator temperatury, 5 – zasilacz WN, 6 – układ do pomiaru temperatury,
 7 – komputerowy zestaw rejestrujący, 8 – elektrometr [50]

Głównym problemem konstrukcyjnym stanowiska pomiarowego TSD jest obniżenie tła prądowego komory pomiarowej po zastosowaniu dużego natężenia pola elektrycznego (10^6 V/m) polaryzującego próbkę. Problem ten rozwiązano, wykorzystując metalową komorę próżniową (1). Komora wyposażona była w przepusty umożliwiające podłączenie układu próżniowego (2), grzejnika oporowego zasilanego z termoregulatora (3) oraz termopary połączonej z programatorem temperatury (4). Przewody pomiarowe i zasilające wyprowadzono z komory przez przepusty próżniowe wykonane z monokryształu korundu Al_2O_3 . Podłoże z naniesioną warstwą warystorową umieszczano pomiędzy dwoma miedzianymi blokami. Masa bloków miedzianych została tak dobrana, aby pojemność cieplna tego układu zapewniała stabilizację temperatury i umożliwiała szybkie schłodzenie próbki. Jeden blok wykorzystywano do regulacji temperatury (zimny palec) [24]. Drugi blok miedziany stanowił elektrodę pomiarową. Do pomiaru temperatury próbki wykorzystano termoparę miedź-constantant.

Metoda termostymulowanej depolaryzacji (TSD) jest jedną z metod termicznie aktywowanej spektroskopii [122, 185]. Badana próbka jest uprzednio trwale spolaryzowana poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego w podwyższonej temperaturze przez określony czas. Następnie próbka jest schładzana do niskiej temperatury bez wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego, w wyniku czego następuje zamrożenie stanu polaryzacji. Spolaryzowaną próbkę w stanie zwarcia ogrzewa się zgodnie z założonym programem (liniowy narost temperatury). W wyniku termicznego aktywowania dipoli lub/i nośników ładunku, w obwodzie zewnętrznym płynie prąd, którego natężenie w funkcji temperatury daje charakterystyczne pasmo TSD.

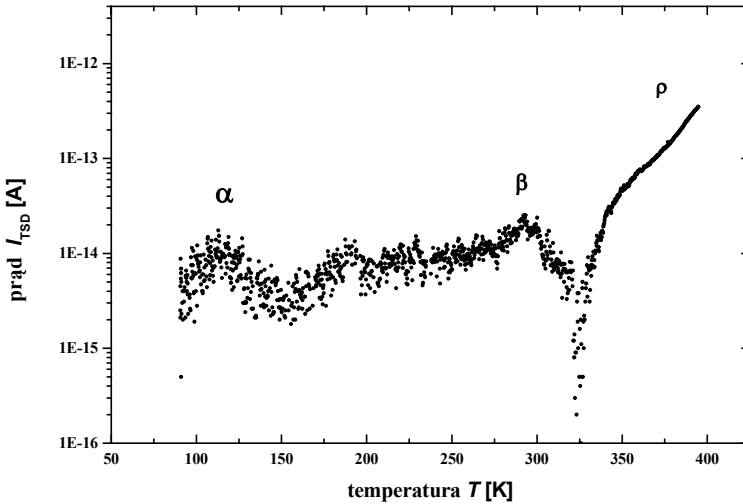
Badania prądów TSD wykonano dla struktur Zn–Bi–O napylnych metodą magnetroną na podłoże metalowe (elektrolityczna blacha miedziana, blacha niklowa). W celu wyeliminowania przypadkowych procesów polaryzacyjnych, które mogły powstać w procesie technologicznym, próbki po umieszczeniu w komorze pomiarowej rozładowywano przez co najmniej 2 h. Po ustabilizowaniu się wartości prądu rozładowania na poziomie nieprzekraczającym $1,5 \cdot 10^{-13}$ A próbkę pobudzano w temperaturze 320 K, napięciem +0,5 V przez 1 h. Na rysunku 7.11 przedstawiono przykładową charakterystykę prądu rozładowania warstwy Zn–Bi–O w temperaturze 90 K.



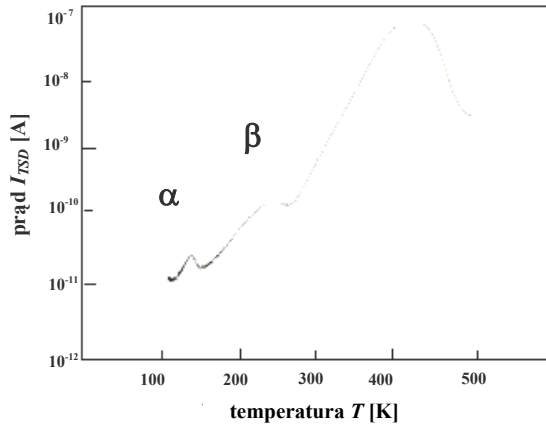
Rys. 7.11. Prąd rozładowania cienkowarstwowego warystora Zn–Bi–O w temperaturze 90 K [230]

Przykładowe widma TSD cienkowarstwowego warystora Zn–Bi–O osadzonego na folii miedzianej przedstawiono na rys. 7.12, a dla grubowarstwowego na rys. 7.13. Porównując uzyskane widmo (rys. 7.14), stwierdzono duże podobieństwo w położeniu temperaturowym uzyskanych pików [141]. Badania wykonane przez Hayashi i in. [55]

wykazały, że pik α ($T_m = 118$ K) można wiązać z procesem pułapkowania elektronów w warstwie międzyziarnowej. Pik β ($T_m = 291$ K) jest wiązany z pułpkowaniem elektronów na poziomach donorowych w warstwie zubożonej. Natomiast pik ρ wiązany jest z migracją jonów [202] i obserwowany jest tylko dla warystorów wcześniej



Rys. 7.12. Widmo prądowe TSD cienkowarstwowego warystora Zn–Bi–O naniesionego na podłożu miedziane [230]

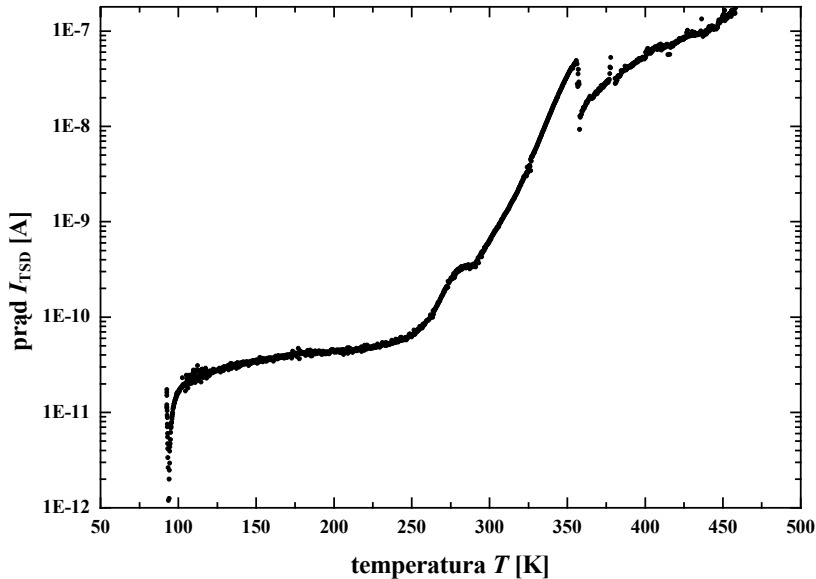


Rys. 7.13 Widmo prądowe TSD grubowarstwowego warystora ZnO [201]

starzonych. W warystorze cienkowarstwowym stwierdzono dużo mniejszą intensywność pików związanych z tymi procesami. Rejestrowano tylko narost prądu w zakresie niskich temperatur. W przypadku pików ρ nie zarejestrowano wydzielonego pasma.

Związane może to być z tym, że badane próbki warystorów cienkowarstwowych nie były wcześniej starzone lub że wartość szczytowa tego pików została przesunięta w kierunku wyższych temperatur.

Kształt widma TSD również jest uwarunkowany rodzajem podłoża, na które nakładane są warstwy warystorowe. Na rysunku 7.14 przedstawiono widmo TSD warystora cienkowarstwowego Zn–Bi–O naporowanego na podłoże z blachy niklowej. W tym przypadku nie zaobserwowano niskotemperaturowego pików α , natomiast pik β przesunął się w kierunku wyższej temperatury, w efekcie czego nastąpiło nałożenie się pasma β na niskotemperaturową część pasma ρ .

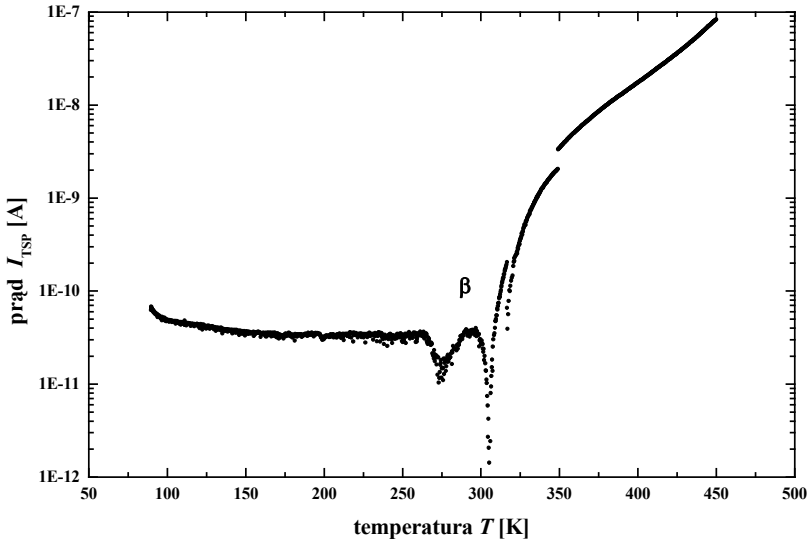


Rys. 7.14. Widmo prądowe TSD cienkowarstwowego warystora Zn–Bi–O naniesionego na podłoże niklowe [230]

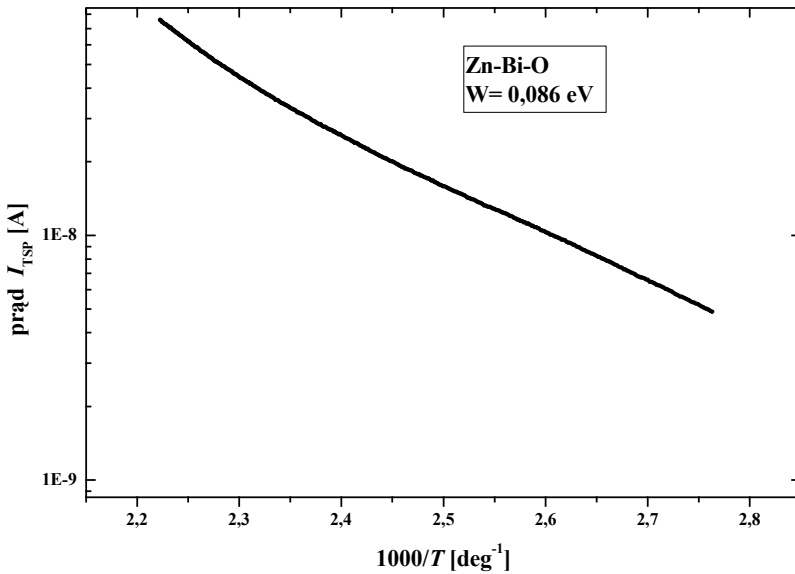
Istotne wnioski wynikać mogą także z badań prądów termostymulowanej depolaryzacji (TSP). Na rysunku 7.15 przedstawiono widmo termostymulowanych prądów TSP cienkowarstwowego warystora Zn–Bi–O na podłożu z blachy niklowej. Badania wykonano w zakresie temperatury 100–500 K przy napięciu polaryzującym +0,5 V. W tym przypadku stwierdzono występowanie pików β związanego z pułapkowaniem elektronów na poziomach donorowych w warstwie zubożonej. Na rysunku 7.16 przedstawiono zależność Arrheniusa dla wysokotemperaturowej części prądu polaryzacji (zakresie temperatur 350–459 K). Energia aktywacji tego procesu określona na podstawie tej zależności wynosi 0,086 eV.

Wykonane badania wykazały przydatność i wysoką czułość metod termostymulowanych prądów TSD i TSP do badania procesów relaksacyjnych w warystorach cien-

kowarstwowych. Znajomość energii aktywacji pozwala na dobór odpowiednich domieszek, które modyfikują poziomy energetyczne w modelu pasmowym warystora.



Rys. 7.15. Widmo prądowe TSP cienkowarstwowego warystora Zn-Bi-O naporowanego na blachę niklową [230]



Rys. 7.16. Zależność Arrheniusa wysokotemperaturowej części prądu TSP cienkowarstwowego warystora Zn-Bi-O naporowanego na folię niklową [230]

8. Ekrany ochronne przed polem elektromagnetycznym

8.1. Znaczenie ochrony przed polem elektromagnetycznym

Rozwój techniki, w szczególności elektrotechniki i elektroniki spowodował lawinowy wzrost liczby urządzeń emitujących promieniowanie elektromagnetyczne (PEM). Promieniowanie elektromagnetyczne może oddziaływać niekorzystnie na organizmy żywe oraz zakłócać działanie urządzeń i elementów elektronicznych i elektrotechnicznych. Ciągłe zwiększanie mocy i częstotliwości stosowanych urządzeń (np. urządzeń mikrofalowych, telefonów komórkowych, urządzeń telekomunikacyjnych i teleinformatycznych). Ochrona człowieka przed szkodliwym działaniem pól elektromagnetycznych jest więc niezwykle ważna.

Zagadnienie ochrony ludzi przed PEM jest bardzo istotne ze względu na skutki zdrowotne, jakie to promieniowanie powoduje w organizmie człowieka. Już pole elektryczne o natężeniu 500 V/m i gęstości mocy ok. 100 W/m² powoduje zaburzenie funkcjonowania:

- narządu wzroku,
- ośrodkowego układu nerwowego,
- układu krążenia.

W Polsce problem ochrony ludzkiego zdrowia przed PEM jest dostrzegany i regulowany aktami prawnymi, które powinny być przestrzegane w środowisku pracy oraz środowisku naturalnym [46, 136, 164–172, 203, 204]. Niektóre akty prawne dotyczące wartości parametrów PEM dla celów ochronnych [164] są krytykowane przez osoby zajmujące się tą tematyką [197]. W świetle obowiązujących przepisów dopuszcza się długotrwałe przebywanie ludzi w obszarze PEM o dużej częstotliwości, jeżeli gęstość mocy promieniowania nie przekracza 0,1 Wcm⁻² (tab. 10)

Sztuczne pola elektromagnetyczne tworzą się dzisiaj wszędzie, gdzie przebywa człowiek: w domu, w miejscu pracy, w czasie podróży i wypoczynku. Ich występowanie jest konsekwencją lawinowego rozwoju techniki. W powszechnym użyciu są

systemy radiowo-telewizyjne, radiofonia (także CB-radio), systemy przekazu informacji, radiolokacji i radionawigacji, medyczne urządzenia diagnostyczne i terapeutyczne, kuchnie mikrofalowe czy zgrzewarki i suszarki. W tabelach 11 i 12 przedstawiono typowe parametry najczęściej występujących źródeł PEM.

Tabela 10. Dopuszczalne poziomy PEM z uwzględnieniem zasad ochrony środowiska [168]

Częstotliwość, f	Pole, E	Pole, H	Gęstość mocy
50 Hz	10 kV/m	60 A/m	–
0,001–0,3 MHz	20 V/m	3 A/m	–
3–300 MHz	7 V/m	–	–
0,3–300 GHz	7 V/m	–	0,1 W/cm ²

Tabela 11. Typowe wartości najczęściej spotykanych źródeł PEM (dla USA) [254]

Źródło	Częstotliwość	Odległość	Ekspozycja	Uwagi
kuchenka mikrofalowa	2,45 GHz	0,3 m 0,3 m 1 m	<5 W/m ² <2 W/m ² <1 W/m ²	przy odległości 5 cm 50 W/m ²
radar drogowy	9–35 GHz	3 m 10 m	<250 mW/m ² <10 mW/m ²	moc, 5–100 mW
system bezpieczeństwa	0,9–10 GHz		<2 m W/m	w obrębie systemu
radiotelefony CB	27 MHz	5 cm 12 cm	1000 V/m 200 V/m	moc kilku watów
telefony komórkowe	450–466/ 890–960 MHz	2 cm–2 m	<10 W/kg	moc do 20 W
nadajniki FM i TV (VHF)	87,5–108 MHz 47–86 MHz 174–230 MHz	1,5 km 1,5 km	<50 mW/m ² <20 mW/m ²	moc do 100 kW 100–300 kW
nadajniki TV (UHF)	470–890 MHz	1,5 km	<5 mW/m ²	do 5 MW
nadajniki KF	3,95–26,1 MHz	220 m 50 m	2 W/m ² 40 W/m ²	750 kW
nadajniki AM	130–285 kHz 415–1606 MHz	300 m 50 m	90 V/m 450 V/m	1,8 MW
ekspozycja w miastach przez nadajniki RTV	1–1000 MHz		>200 mW/m ² >10 mW/m ² >0,05 mW/m ² >0,02 mW/m ²	% ludności USA: 0,02 % 1 % 50 % 90 %
stacje radarowe	1–10 GHz	0,1–1 km	0,1–10 W/m ²	moc średnia 0,2–20 kW

Innym bardzo ważnym zagadnieniem jest zabezpieczenie banków, sal szpitalnych, baz danych, linii informatycznych, urzędów administracji państwowej przed zewnętrznymi zakłóceniami elektromagnetycznymi. Zabezpieczenia stosowane dodatkowo w magistralach teleinformatycznych powinny uniemożliwić dostęp do informacji.

Tabela 12. Przykładowe obszary zastosowania urządzeń generujących pola elektromagnetycznego [3]

Częstotliwość	Długość fali	Obszary zastosowania
0,3–3 kHz	1000–100 km	modulacja radiowa, medycyna, piece elektryczne, ogrzewanie indukcyjne, hartowanie, lutowanie, topienie, rafinacja
3–30 kHz	100–10 km	telekomunikacja długozasięgowa, radionawigacja, modulacja radiofoniczna, medycyna, ogrzewanie indukcyjne, hartowanie, lutowanie, topienie, rafinacja, monitory ekranowe
30–300 kHz	10–1 km	radionawigacja, telekomunikacja morska i aeronautyczna, telekomunikacja długozasięgowa, radiolokacja, monitory ekranowe, sprzęt elektroiskrowy, ogrzewanie i topienie indukcyjne metali, przemienniki mocy
0,3–3 MHz	1 km–100 m	telekomunikacja, radionawigacja, radiofony morskie, radio amatorskie, przemysłowy sprzęt RF, radiofonia AM, spawanie RF, zgrzewanie opakowań, produkcja materiałów półprzewodnikowych, medycyna
3–30 MHz	100 m–10 m	pasmo częstotliwości zarezerwowane dla użytku ogólnego, radiofonia amatorska, telekomunikacja międzynarodowa, diatermie, rezonans magnetyczny, ogrzewanie dielektryczne, suszenie i klejenie włny, ogrzewanie plazmowe
30–300 MHz	10 m–1 m	policja, straż pożarna, amatorskie radioodbiorniki FM, telewizja VHF, diatermie, radio pogotowia ratunkowego, kontrola ruchu powietrznego, rezonans magnetyczny, ogrzewanie dielektryczne, łączenie plastyku, przygotowywanie pożywienia, ogrzewanie plazmowe, rozdzielanie cząstek
0,3–3 GHz	100–10 cm	mierniki mikrofalowe punkt–punkt, radio amatorskie, taksówki, policja, straż pożarna, radary, pasmo dla użytku ogólnego, radionawigacja, telewizja UHF, kuchenki mikrofalowe, diatermie, przygotowywanie pożywienia, produkcja materiałowa, dezynsekcja, ogrzewanie plazmowe, przyspieszanie cząstek
3–30 GHz	10–1 cm	radary, telekomunikacja satelitarna, radio amatorskie, straż pożarna, taksówki, samolotowe radary pogodowe, policja, linie radiowe, alarmy przeciwwłamaniowe, ogrzewanie plazmowe, eksperymenty nad fuzją termojądrową
30–300 GHz	10–1 mm	radary, telekomunikacja satelitarna, linie radiowe, radionawigacja, radio amatorskie

Ekranowanie pomieszczeń szpitalnych jest ważne ze względu na stosowanie czułych urządzeń elektronicznych do precyzyjnej diagnostyki, względnie służących do rejestracji czynności życiowych człowieka w trakcie zabiegów operacyjnych. Europejskie standardy podają warunki, w jakich takie urządzenia powinny pracować. Po-

mieszczenia, w których znajdują się urządzenia medyczne, powinny mieć poziom ekranowania o wartości co najmniej 60 dB. Odpowiada to 99,9 proc. obniżenia mocy promieniowania.

Ekranowanie powinno zapewniać bezkonfliktową współpracę urządzeń i systemów ze środowiskiem elektromagnetycznym. To znaczy, że rozpatrywany obiekt jest mało podatny na oddziaływanie ze strony środowiska i jednocześnie w znikomym stopniu oddziałuje na środowisko. To zadanie staje się coraz trudniejsze w warunkach widocznego, postępującego uzależniania się współczesnych społeczeństw od urządzeń i systemów elektronicznych. Stały się one integralną częścią złożonych systemów, w tym energetycznych, warunkując ich prawidłowe działanie. Sprawność i niezawodność działania tych systemów zależy przede wszystkim od odporności układów elektronicznych na narażenia elektromagnetyczne, która gwałtownie się obniża wraz z miniaturyzacją wymuszoną rozwojem technologicznym w tej dziedzinie [116].

Problem zabezpieczenia ludzi i urządzeń jest w literaturze krajowej dość dokładnie opisany [2, 3, 9–11, 44, 45, 74, 75, 94, 163, 186, 198, 199, 200, 219, 254, 256, 257]. Jednak literatura dotycząca technologii otrzymywania materiałów ekranujących jest uboga. W świetle doświadczeń ostatnich lat widać, że przyszłość w dziedzinie ekranowania PEM związana jest z wykorzystaniem nowoczesnych technologii wytwarzania cienkowarstwowych pokryć kompozytowych, w tym nanokompozytowych. Dają one możliwości spełnienia wszystkich warunków efektywnego ekranowania pola EM oraz eliminacji innych niekorzystnych zjawisk towarzyszących pracy ekranowanych urządzeń.

8.2. Podstawy ekranowania pola elektromagnetycznego

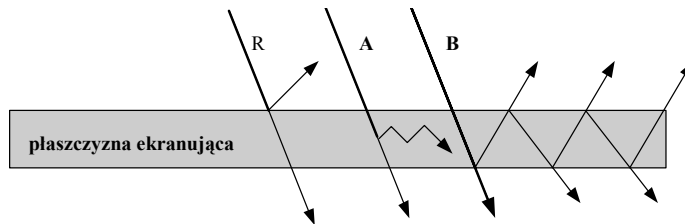
Rolą ekranu jest ochrona ekranowanego obiektu przed działaniem zewnętrznych zaburzeń pola elektromagnetycznego (ograniczanie energii EM wewnątrz ekranowanego obiektu) i zapobieganie emisji pola EM z ekranowanego obszaru do środowiska zewnętrznego (przeciwdziałanie rozchodzeniu się energii EM na zewnątrz ekranowanego obszaru) (rys. 8.1). Można rozróżnić dwa rodzaje ekranowania [116, 257]: lokalizujące i osłaniające. Pierwszy rodzaj polega na odizolowaniu urządzeń w taki sposób, aby nie wyprowadzały zakłóceń elektromagnetycznych na zewnątrz (rys. 8.1a). Natomiast ekranowanie osłaniające powinno zabezpieczać pomieszczenie, w którym znajdują się urządzenia i obsługa, od zewnętrznych źródeł PEM (rys. 8.1b). Zapobieganie wykrywania obiektów przez urządzenia np. radiolokacyjne czy działające na zasadzie podczerwieni jest zadaniem ekranowania maskującego. Wyróżnić jeszcze można ekranowanie maskujące, które ma uniemożliwiać wykrywanie obiektów przez urządzenia np. radiolokacyjne czy działające w podczerwieni.



Rys. 8.1. Sposoby ekranowania: a) ekranowanie lokalizujące, b) ekranowanie osłaniające [257]

Natężenie fali elektromagnetycznej (EM) przechodzącej przez ekran (rys. 8.2) ulega tłumieniu w wyniku odbicia i absorpcji. Tłumienie odbiciowe zależy od częstotliwości, rodzaju pola, właściwości materiału ekranu i odległości ekranu od źródła pola. W teorii zjawisk falowych efekt odbicia tłumaczy się niezgodnością impedancji falowych ekranu i środowiska otaczającego ekran [158, 177, 184]. W rozważaniach praktycznych pomija się zwykle, jako mały, efekt tłumienia wynikający z odbicia energii wewnątrz materiału ekranu. Tłumienie absorpcyjne zależy od właściwości elektrycznych i magnetycznych materiału ekranu, jego grubości oraz częstotliwości, natomiast nie zależy od rodzaju pola padającego na ekran. Efektywność ekranowania SE definiuje się jako stosunek powierzchniowej gęstości mocy fali EM padającej (P_i) i transmitowanej przez ekran (P_t). Można to wyrazić za pomocą stosunku wartości wektorów natężenia pola elektrycznego czy magnetycznego, które występują w danym miejscu pola w przypadku braku (E_i, H_i) i po zastosowaniu ekranu (E_t, H_t)

$$SE(dB) = \log \frac{P_i}{P_t} = \log \frac{\vec{E}_i}{\vec{E}_t} = \log \frac{\vec{H}_i}{\vec{H}_t} \quad (6)$$



Rys. 8.2. Oddziaływanie ekranu na pole elektromagnetyczne [257]

W projektowaniu i analizie efektów ekranowania wygodniej jest stosować równanie w postaci

$$SE(dB) = A + R + B \quad (7)$$

które jest sumą strat wynikających z absorpcji promieniowania fali elektromagnetycznej przez ekran A , strat powstających z efektu odbicia R oraz współczynnika korygu-

jącego B [257]. Wartość współczynnika B może być dodatnia lub ujemna i nie jest uwzględniana w obliczeniach, gdy straty absorpcji są większe od 15 dB [184]. Równanie to jest funkcją właściwości materiałowych ekranu (przenikalności magnetycznej μ i konduktywności elektrycznej σ oraz stosowanej częstotliwości f). Współczynnik przenikania A jest zależny od grubości materiału ekranującego d [60, 62, 184]

$$A(\text{dB}) = 3,34d\sqrt{\mu f\sigma} \quad (8)$$

Wartość współczynnika odbicia R jest zależna od rodzaju źródła i jego odległości r od powierzchni ekranującej (tab. 13).

Tabela 13. Współczynniki odbicia fali dla różnych źródeł [184]

Rodzaj źródła	Współczynnik odbicia R	Warunki
Niskoimpedancyjne	$20 \log \left[\frac{0,462}{\sqrt{\frac{f\sigma}{\mu} \cdot r}} + 0,136\sqrt{\frac{f\sigma}{\mu}} r + 0,325 \right]$	$f \ll 2 \cdot 10^9 \text{ Hz}$
Wysokoimpedancyjne	$354 - 20 \log \sqrt{\frac{\sigma^3}{\mu}} r$	$f \ll 2 \cdot 10^9 \text{ Hz}$
Fala płaska	$168 - 20 \log \sqrt{\frac{f\sigma}{\mu}}$	$f \gg 2 \cdot 10^9 \text{ Hz}$

Wielkości, które określają, jaka część fali ulega odbiciu oraz jaka jej część wnika do drugiego środowiska, definiowane są jako współczynniki odbicia m i przenoszenia fali n . Współczynniki te można również przedstawić za pomocą immitancji falowych graniczących ze sobą środowisk (impedancji Z_{c1} , Z_{c2} czy admitancji Y_{c1} , Y_{c2})

$$m' = \frac{Z_{c2} - Z_{c1}}{Z_{c1} + Z_{c2}} \quad n' = \frac{2 Z_{c2}}{Z_{c1} + Z_{c2}} \quad (9)$$

$$m'' = \frac{Y_{c2} - Y_{c1}}{Y_{c1} + Y_{c2}} \quad n'' = \frac{2 Y_{c1}}{Y_{c1} + Y_{c2}} \quad (10)$$

Impedancja falowa definiowana jest to stosunek amplitud zespolonych fal pierwotnych (padających) wektorów natężenia pola elektrycznego i magnetycznego. Zakładając, że impedancja falowa ekranu jest dużo mniejszej niż impedancja falowa powietrza

$$\underline{Z}_c = \sqrt{\frac{j \omega \mu}{\sigma}} \ll \underline{Z}_o = \frac{\mu_o}{\epsilon_o} \cong 377 \quad (11)$$

to dla pola elektrycznego występuje prawie całkowite odbicie od powierzchni czołowej ekranu i prawie całkowite przenoszenie fali przez drugą powierzchnię graniczną. W przypadku pola magnetycznego sytuacja jest odwrotna. Odbicie fali ma więc większe znaczenie w ekranowaniu pola elektrycznego niż magnetycznego.

W ośrodku stratnym, jakim jest materiał ekranu, wygodniej jest operować głębokością wnikania pola elektrycznego δ w materiał ekranu opisaną równaniem

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \gamma}} \quad (12)$$

Głębokość wnikania jest odwrotnie proporcjonalna do stałej tłumienia α . Jest to odległość od powierzchni metalicznego ekranu, dla której amplituda fali zmniejsza się e -krotnie. Z tego wynika, że im mniejszy jest ten parametr, tym lepsze są właściwości ekranujące obiektu. W tabeli 14 podano przykładowe głębokości wnikania pola elektrycznego dla miedzi i glinu.

Tabela 14. Głębokości wnikania pola elektrycznego dla różnych materiałów [cm] [22]

Częstotliwość	Miedź	Aluminium
50 Hz	0,85	1,09
100 Hz	0,66	0,846
1 kHz	0,208	0,266
10 kHz	0,066	0,084
100 kHz	0,02	0,028
1 MHz	0,0075	0,0075
100 MHz	0,002	0,0025

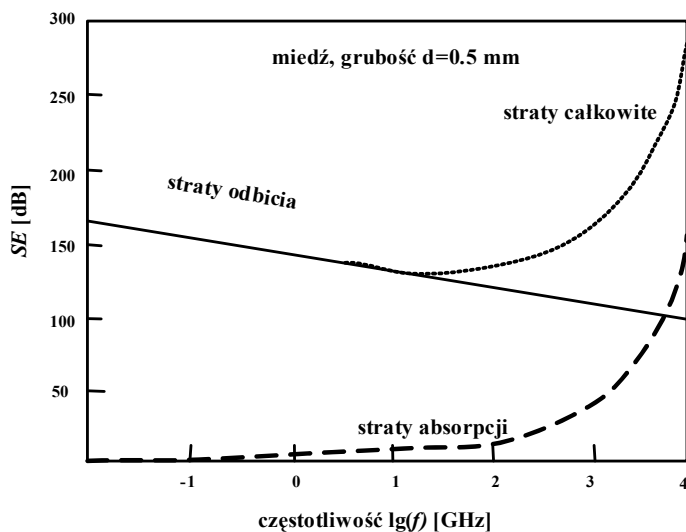
W przypadku spolaryzowanych fal płaskich padających na nieskończenie rozległy ekran straty odbicia R i absorpcji A są wyrażane równaniami:

$$R_{dB} = 20 \log \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\sigma}{\omega \mu_r \epsilon_o}} \right) \quad (13)$$

$$A_{dB} = 20 \log e^{\frac{b}{\delta}} = 8,6859 \frac{b}{\delta} \quad (14)$$

Na rysunku 8.3 przedstawiono zależność współczynnika efektywności ekranowania SE w funkcji częstotliwości f dla poszczególnych rodzajów strat [29]. Z analizy składowych efektywności ekranowania SE wynika, że w zakresie niskich częstotliwości (poniżej 20 kHz) dominują straty odbicia zarówno dla ferromagnetycznych, jak i nieferromagnetycznych materiałów ekranujących. Straty te są największe dla materiałów o dużej konduktywności i maleją ze wzrostem częstotliwości.

W zakresie dużych częstotliwościach straty absorpcji i całkowita efektywność ekranowania rosną gwałtownie wraz ze wzrostem częstotliwości. Dla materiałów ferromagnetycznych ($\mu_r \gg 1$) straty te są odpowiednio większe niż w przypadku miedzi.



Rys. 8.3. Zależność częstotliwościowa efektywności ekranowania SE wyznaczonej dla ekranu wykonanego z płyty miedzianej ($\mu_r = 1$) o grubości $\sim 0,5$ mm [29]

Z analizy przedstawionych zjawisk wynika, że skuteczność ekranowania zmiennego pola elektromagnetycznego zależy od właściwego wyboru materiału i geometrii ekranu. Geometria ekranu określa nie tylko grubość materiału, ale i położenie względem źródła, rozumianego jako odległość odniesiona do długości fali EM. Rodzaj materiału i jego geometria muszą zapewniać barierowy parametr immitancyjny dla fali padającej (odpowiedni stosunek impedancji falowych graniczących ze sobą środowisk Z_{c1}/Z_{c2} w przypadku pola elektrycznego i odpowiedni stosunek admitancji Y_{c1}/Y_{c2} w przypadku pola magnetycznego) oraz tłumienie fali przenoszonej przez ekran (odpowiedni współczynnik tłumienia i odpowiednia grubość bariery ekranującej).

Spełnienie wszystkich warunków efektywnego ekranowania pola EM (uzyskanie odpowiedniego poziomu SE w szerokim paśmie częstotliwości, niezależnie od rodzaju źródła pola) jest bardzo trudne, ale możliwe przy zastosowaniu układów kompozytowych. W projektowaniu układów ekranujących można uwzględnić dodatkowo konieczność eliminacji uciążliwości związanych z eksploatacją urządzeń ekranowanych oraz wpływ czynników atmosferycznych na trwałość ekranów.

W rzeczywistości ekrany nie są płaską, jednorodną, nieskończenie rozległą, przewodzącą warstwą rozdzielającą dwie nieskończone półprzestrzenie. W obliczeniach,

a także w dokładnych pomiarach skuteczności ekranowania, należy uwzględnić następujące czynniki:

- rodzaj anteny emitującej pole i jej odległość od ekranu,
- rodzaj anteny odbiorczej i jej odległość od ekranu,
- kierunek przebiegu i polaryzacji fali padającej,
- położenie punktu pomiarowego względem różnych miejsc „wycieku” fali elektromagnetycznej,
- rezonanse w obudowach,
- inne czynniki losowe.

8.3. Materiały stosowane w technice ekranowania PEM

W projektowaniu i konstrukcji ekranu należy uwzględnić rodzaj źródła promieniowania, jego moc i częstotliwość oraz dobrać materiał o określonej przewodności elektrycznej i przenikalności magnetycznej. Konieczny jest również, w zależności od warunków pracy, wybór materiału o określonych parametrach mechanicznych (sztywność, elastyczność, ciężar) i parametrach chemicznych jak np. odporność na narażenia środowiskowe (odporność na korozję, utlenianie, trwałość). Dodatkowo trzeba brać pod uwagę koszt i wygląd projektowanego pokrycia. Metody projektowania materiałów ekranujących zostały opisane w publikacjach [6, 15, 34, 60, 62, 77, 86, 175, 179, 199, 200, 209].

Dotychczas stosowane materiały można podzielić na:

- metale i ich stopy (ekrany w postaci blach, siatek, folie),
- przewodniki niemetaliczne,
- przewodzące farby, kleje, lakiery i polimery,
- tkaniny specjalne,
- materiały kompozytowe z włóknami węglowymi,
- materiały ferromagnetyczne.

Standardowe metaliczne ekrany PEM spełniające te warunki są względnie drogie i w konkretnych zastosowaniach trudne do wykonania. Dodatkowe trudności techniczne wynikają z potrzeby stosowania ekranów o małej masie i małych objętościach, np. w zabezpieczeniach urządzeń elektronicznych samolotów, łodzi podwodnych, przekaźników satelitarnych czy też systemów naprowadzających rakiety. Ekrany wytworzone w postaci blach lub folii oraz metalowych siatek charakteryzują się dobrymi współczynnikami skuteczności ekranowania pola EM. Mają jednak małą odporność na oddziaływanie środowiska. Ich wadą, szczególnie istotną w ekranowaniu pola magnetycznego niskiej częstotliwości, jest masa właściwa.

Opublikowane dotychczas materiały nie wyczerpują potrzeb w zakresie ekranów PEM. W kraju brakuje skutecznych, stosunkowo lekkich i tanich materiałów ekranujących. Dlatego też poszukuje się nowych domieszkowanych tworzyw sztucznych, wielowarstwowych folii, tapet oraz wyrobów włókienniczych lub kompozytowych materiałów włókienniczych z naniesioną warstwą ekranującą. Coraz bliższa wydaje się również perspektywa konieczności ekranowania pomieszczeń mieszkalnych. Materiały włókiennicze w postaci tapet lub okładzin, oprócz funkcji zabezpieczenia przed polami elektromagnetycznymi, mogą również spełniać rolę ochronną przed hałasem lub stanowić osłonę termiczną.

Nowoczesne materiały kompozytowe są już szeroko stosowane w przemyśle kosmicznym i lotniczym jako zamienniki metali [61, 62, 86, 180, 217]. Główną przewagą tych materiałów nad metalami są lepsze własności mechaniczne i chemiczne, takie jak mniejsza masa właściwa, większa sztywność i wytrzymałość mechaniczna, odporność na korozję, niższe koszty obróbki i łatwiejsze przetwarzanie. W ostatnich latach kompozyty są również składnikiem aplikacji, takich jak obudowy i osłony wykorzystywane w elektronice i komputerach (rys. 8.5), a nawet w konstrukcjach mostów, rurociągów i budynków. Układy kompozytowe można podzielić na jednowarstwowe, wielowarstwowe oraz na materiały domieszkowane w postaci włókien, płatków, cząstek. Efektywność ekranowania materiałów kompozytowych określona jest na podstawie udziału objętościowego wtrąceń, właściwości elektrycznych i magnetycznych, kształtu, rozmiaru inkluzji oraz sposobu ich uporządkowania, częstotliwości pola EM, liczby i kolejności warstw.

Powierzchnia materiałów kompozytowych, która odbija falę EM, musi być elektrycznie przewodząca, chociaż nie jest wymagana jej wysoka konduktywność. Oznacza to, że w przypadku materiału kompozytowego zawierającego przewodzący wypełniacz nie jest wymagane połączenie przewodzące jednostek wypełniacza, chociaż takie połączenie wzmacnia ekranowanie. Procesy modelowania kompozytowych materiałów ekranujących są opisane w pracach [60, 69, 147, 157, 173, 174, 175, 176, 178, 179, 180, 181, 210, 211, 213, 226].

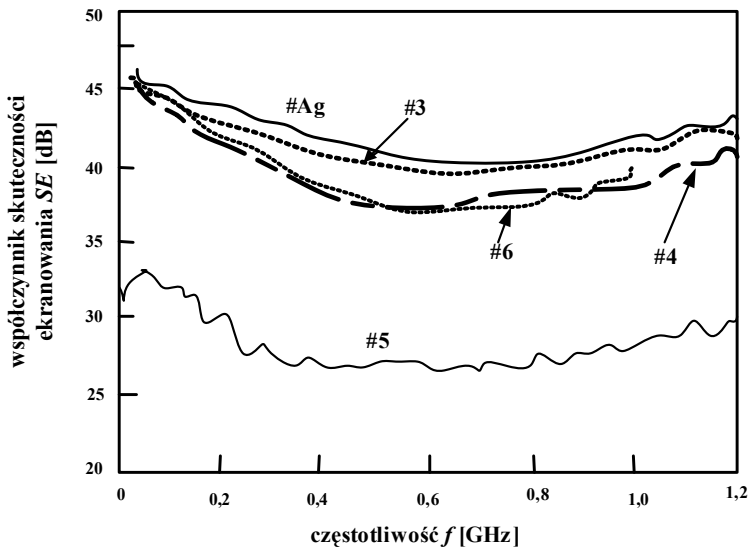
Można rozróżnić kilka typów konstrukcji nowoczesnych materiałów ekranujących, m.in. polegające na nakładaniu jednej lub kilku warstw przewodzących na podłoża nieprzewodzące [173]. Nieprzewodzącymi podłożami mogą być włókniny polipropylenowe lub poliestrowe.

Najczęściej do metalizacji włókien stosuje się metale (Cu, Ti, Zn, Ag, Ni) lub tlenki metali (TiO_2 , ZnO, In_2O_3 , Bi_2O_3). Pojedyncze metaliczne warstwy mają grubość pojedynczych mikrometrów. Struktury wielowarstwowe zbudowane są z naprzemiennie nakładanych warstw, np. Me/MeO lub Me_1/Me_2 , o grubości rzędu 10 nm. O skuteczności ekranowania decyduje kolejność, jak również grubość poszczególnych warstw (tab. 5 i rys. 8.4) [173]. W tabeli 5 rezystancja powierzchniowa R_s podana jest w niestandardowej jednostce om na kwadrat [Ω/\square]. Definiowana jest dla przewodzącej warstwy o kształcie prostopadłościanu o dwóch równych bokach i grubości pomijalnie

małej. Rezystancja powierzchniowa jest to rezystancja odniesiona do powierzchni warstwy o ustalonej grubości. Zauważyć można, że najwyższą wartość współczynnika ekranowania ($SE = 40\text{--}45\text{ dB}$) posiada warstwa wykonana z Ag/Ni oraz $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{TiO}_2$ (tab. 15 i rys. 8.4).

Tabela 15. Przykładowe parametry ekranów kompozytowych [173]

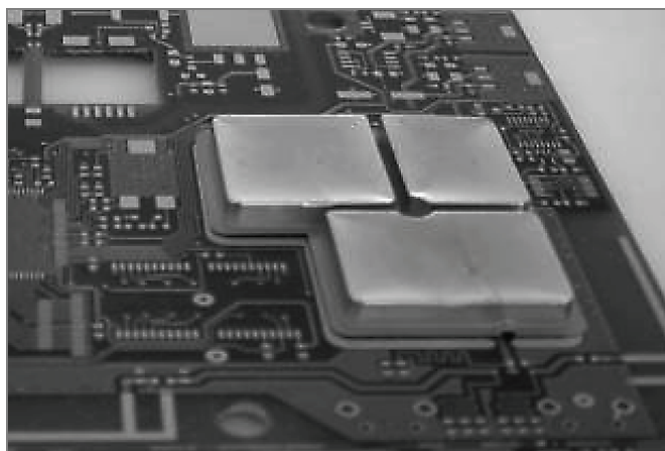
Nr próbki	Materiał warstwy	Grubość warstw, [nm]	Współczynnik ekranowania, SE [dB]	Rezystancja powierzchniowa, R_s [Ω/\square]
#1	$\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	32/17/32		1,34
#2	$\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{TiO}_2$	32/		1,29
#3	$\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{TiO}_2$	32/1/17/1/32	41,5	1,3
#4	$\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$	109/17/109	37,2	1,9
#5	$\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$	109/17/109/109	28,5	
#6	$\text{Ag}/\text{ZnO}/\text{Ag}$	11/17/9	39,4	
#Ag	Ag/Ni	36/9	41,8	1,24



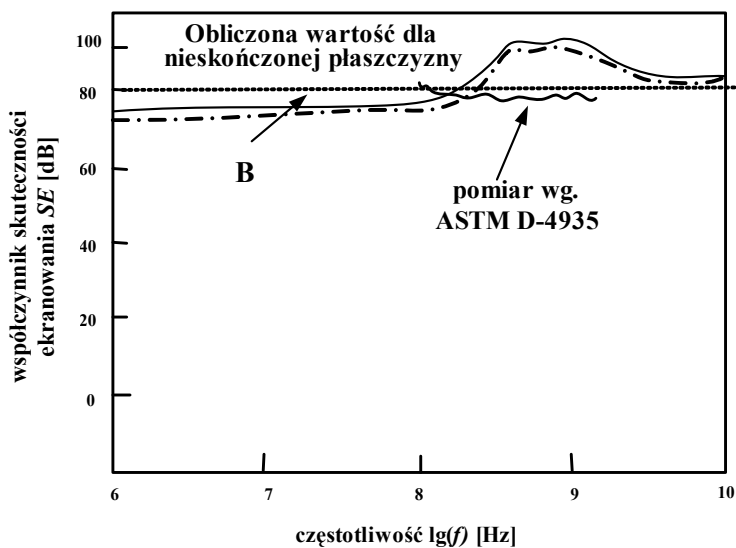
Rys. 8.4. Wartości współczynnika ekranowania SE dla ekranów kompozytowych w funkcji częstotliwości [173]

Inne rozwiązanie polega na nakładaniu na folię poliwęglanową warstw Ni i Sn metodą sitodruku [179]. Takie rozwiązania stosuje się do ochrony obwodów elektronicznych (rys. 8.5). W zależności od kolejności nakładania warstw metalicznych i ich grubości można uzyskać wartości współczynnika SE na poziomie 70 dB w zakresie częstotliwości $10^8\text{--}10^9\text{ Hz}$ (rys. 8.6). Bardzo interesującą techniką wykonywania ekrana-

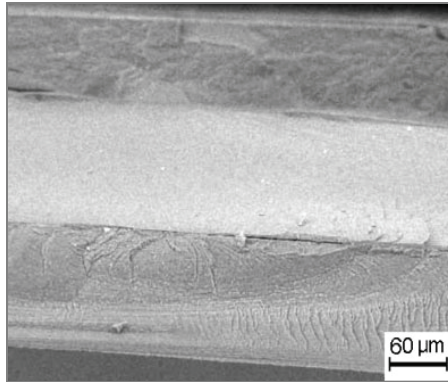
nów jest naprzemienne sklejanie pojedynczych polimerowych folii przewodzących i nieprzewodzących [60] (rys. 8.7). W takim rozwiązaniu warstwy dielektryczne absorbują promieniowanie elektromagnetyczne, zwiększając współczynnik efektywności ekranowania.



Rys. 8.5. Przykład zastosowania ekranu zabezpieczającego obwody elektroniczne [179]

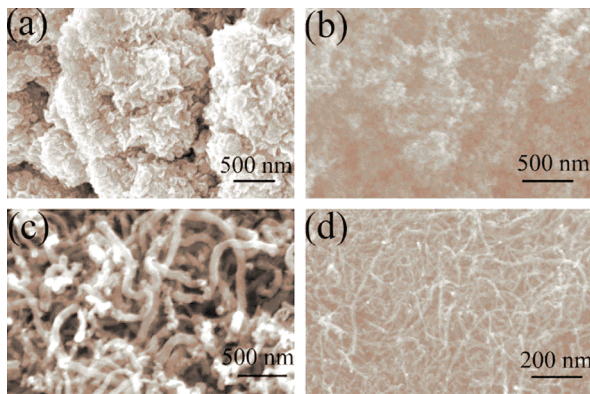


Rys. 8.6. Współczynnik SE w funkcji częstotliwości metalicznych warstw Ni i Sn naniesionych na folię poliwęglanową [179]

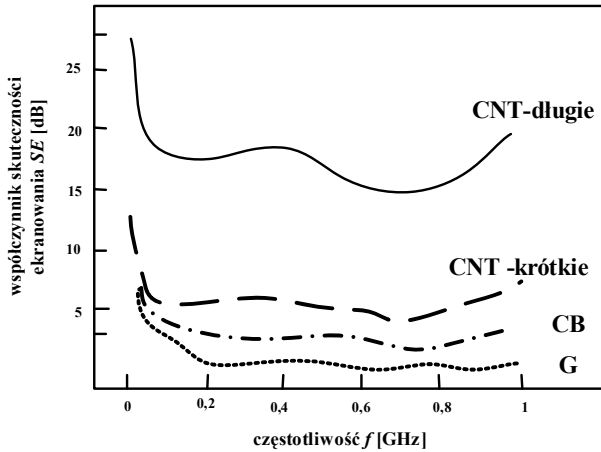


Rys. 8.7. Przykład kompozytowego ekranu wykonanego z polimerowych folii metodą sklejania [60]

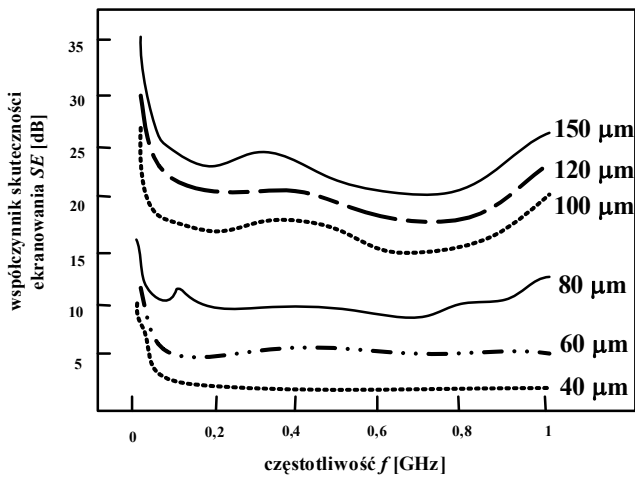
W celu wytworzenia materiałów ekranujących wykorzystuje się również różne odmiany węgla jak: grafit (G), czarny węgiel (BC), nanorurki krótkie (CNT-s) i nanorurki długie (CNT-l) [130]. O podziale nanorurek węglowych na krótkie i długie decyduje stosunek ich długości L do średnicy D . Przyjmuje się, że nanorurki długie charakteryzują się stosunkiem $L/D \sim 1000$. Węglowe proszki (rys. 8.8) przygotowują metodą CVD opisaną w pracach [12, 23], a następnie nakładano na podłoża polimerowe metodą sitodruku. Uzyskane wartości skuteczności ekranowania świadczą o znacznym wpływie rodzaju nakładanego węgla (rys. 8.9 i 8.10). Najwyższe wartości SE (~25 dB) uzyskuje się dla nanorurek długich (rys. 8.10). Interesujące jest, że zwiększanie długości nanorurek powoduje zwiększenie wartości SE . Prawdopodobnie istnieje jeszcze możliwość zwiększania wartości SE w wyniku zastosowania innej metody nakładania warstw, np. rozpylania magnetronego przewodzących targetów węglowych.



Rys. 8.8. Mikroskopowe obrazy proszków węglowych: a) grafit (G), b) czarny węgiel (BC), c) nanorurki krótkie (CNT-s), d) nanorurki długie (CNT-l) [130]



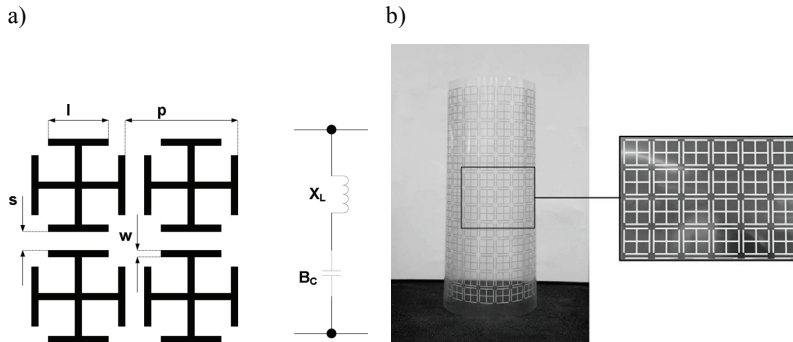
Rys. 8.9. Zależność SE od częstotliwości dla ekranów wykonanych z różnego rodzaju węgla [227]



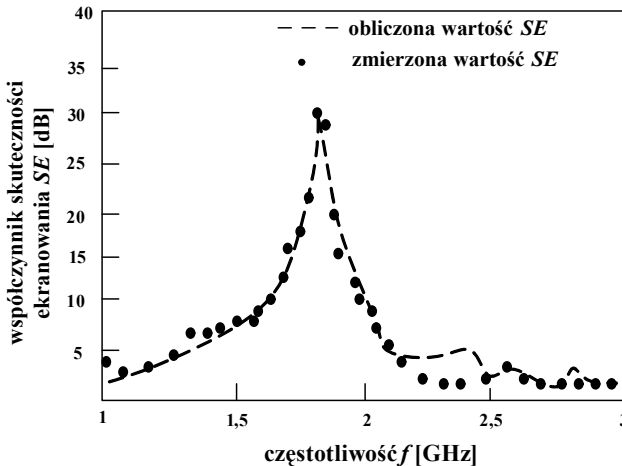
Rys. 8.10. Zależność SE od częstotliwości dla ekranów wykonanych z nanorurek węglowych o różnej długości [130]

Ostatnio są projektowane oraz wykonywane ekrany tłumiące wybrane zakresy częstotliwości [209]. Cechą charakterystyczną konstrukcji tego typu ekranów jest to, że są zbudowane z geometrycznych struktur w postaci przewodzących mostków nakładanych na różnego rodzaju podłoża (rys. 8.11). W zależności od zakresu tłumionych częstotliwości te struktury mogą posiadać zróżnicowaną budowę. Wymiary struktur determinują wartości współczynnika SE . W celu obliczenia SE stosuje się równoważny szeregowy obwód pojemnościowo-indukcyjny. Odległości s pomiędzy dwoma częściami liniowymi traktowane są jako pojemność, a długości l jako indukcyjność.

Sposoby obliczeń tych układów podano w [101, 118]. Na rysunku 8.12 przedstawiona jest zależność skuteczności ekranowania w funkcji częstotliwości dla ekranu pracującego jako filtr. Geometryczne struktury wykonane są pastą srebrową nakładaną metodą sitodruku [209]. Ekran ten pracuje jako filtr tłumiący pole elektromagnetyczne o częstotliwości 1,7 GHz.



Rys. 8.11. Przykład ekranu pracującego jako filtr:
a) podstawowy wzór geometryczny, b) folia ekranująca [209]



Rys. 8.12. Zależność SE od częstotliwości dla selektywnych ekranów [209]

8.4. Ekran kompozytowe PP/Zn i PP/ZnO

W Polsce w badaniach nad nowoczesnymi materiałami ekranującymi wiodącą rolę odgrywa Instytut Włókiennictwa w Łodzi. W Instytucie tym opracowano sposób

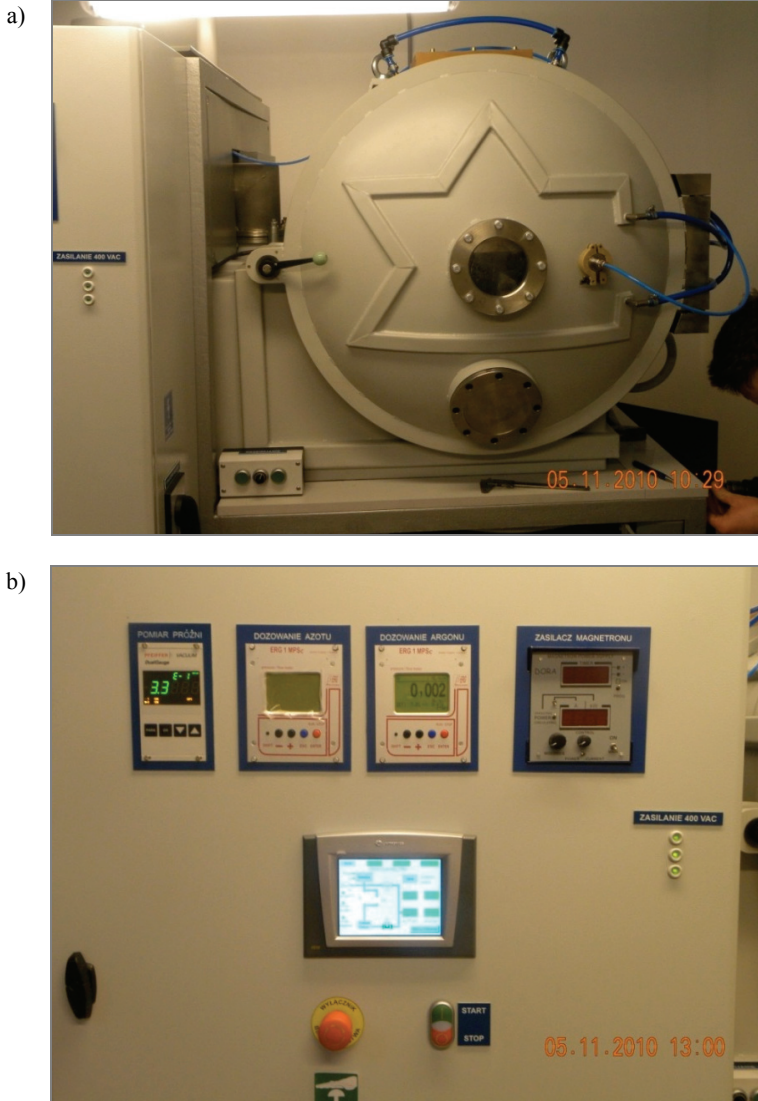
wytwarzania i montowania ekranów wykonanych z włókien elektroprzewodzących Nitril-Static dla służby zdrowia oraz materiały ekranujące o skuteczności ekranowania na poziomie tzw. higienicznym (24–35 dB), przeznaczone do urządzeń pracujących w pomieszczeniach, w których prowadzona jest fizykoterapia. Włókna te posłużyły także do wytworzenia antyradiolokacyjnych siatek maskujących nowej generacji. Osiągnięcia te nie wyczerpują jednak potrzeb w zakresie ekranów PEM. W kraju w dalszym ciągu brakuje skutecznych, stosunkowo lekkich i tanich materiałów ekranujących. Potrzeby w zakresie tłumienia PEM zaspokajane są tylko w niektórych przypadkach i to za pomocą drogich materiałów importowanych.

Niektóre materiały włókiennicze wykonane z surowców polimerowych, np. polipropylen (PP), policzterofluoroetylen (PTFE) oraz polistyren (PS) jest bardzo trudno metalizować ze względu na ich właściwości powierzchniowe, bardzo trudno jest metalizować. Klasyczne metody nakładania warstw metalicznych (parowanie próżniowe, parowanie wiązką elektronową lub chemiczny rozkład związków metaloorganicznych) w tych konkretnych przypadkach nie sprawdzają się. Nałożona warstwa charakteryzuje się bardzo złą adhezją i jest łatwo ściernalna. Jedyną możliwością metalizacji tych materiałów jest aktywowanie plazmowe powierzchni, a następnie naniesienie metalicznej warstwy przez naparowywanie próżniowe. Jest to jednak proces dwuetapowy, a więc czasochłonny i drogi.

Autor we współpracy z Instytutem Włókiennictwa w Łodzi zaproponował metalizację ogólnodostępnej i taniej włókniny polipropylenowej PP. Metalizację wykonano metodą magnetronowego rozpylania metalicznych targetów cynkowych, cynkowo bizmutowych, tytanowych oraz tlenkowych Zn–Bi–O [71, 87, 88, 89, 233, 235, 240, 242, 246]. Nowością procesu i urządzenia jest zastosowanie metody rozpylania magnetronowego z wykorzystaniem specjalnie do tego celu skonstruowanego urządzenia magnetronowego do wytwarzania włókienniczych materiałów przewodzących prąd elektryczny i tłumiących pola elektromagnetyczne o zadanych parametrach.

W przypadku konkretnych zastosowań, takich jak ubrania ochronne, zasłony, stopy, tapety, ekranujące wnętrza pomieszczeń, potrzebne są długie odcinki ekranów (powyżej 100 mb). Dlatego też autor brał udział w projektowaniu oraz budowie unikalnego, nie tylko w Polsce, ale i Europie, stanowiska próżniowego do metalizacji długich odcinków (do 800 mb) włókien lub tkanin (rys. 8.13) [89]. Stanowisko to charakteryzuje się zastosowaniem wyrzutni magnetronowej o odwróconej polaryzacji oraz możliwością stosowania targetów wykonanych z pojedynczych metali lub ich związków chemicznych. Zapewnia ono również montaż targetów w postaci segmentowej (każdy segment jest z innego metalu), co umożliwi otrzymanie warstw o zadanych parametrach elektrycznych i chemicznych. System przystosowany jest do zasilania wyrzutni magnetronowej prądem zmiennym o częstotliwości $f = 80$ kHz (AC-M) oraz prądem jednokierunkowym (DC-M) o $f = 160$ kHz. Konstrukcja urządzenia i przebieg procesu zapewniają równomierne pokrycie podłoża włókienniczego,

tak aby powstała odpowiednia siatka przewodząca, nadająca mu właściwość tłumienia pola elektromagnetycznego.

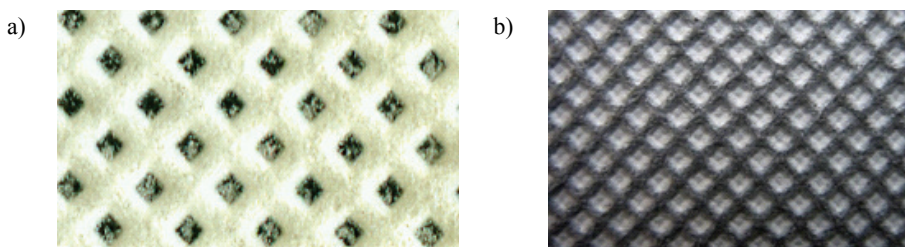


Rys. 8.13. Stanowisko próżniowe do metalizacji długich odcinków włókien metodą rozpylania magnetronowego: a) komora robocza, b) panel sterowania

Zastosowanie metody rozpylania magnetronowego (plazmowego) zapewnia chemiczną aktywację powierzchni włókien oraz metalizację. Jest to proces szybki i ekologiczny. Metodą tą nanosi się warstwy metaliczne, oraz półprzewodzące czy dielek-

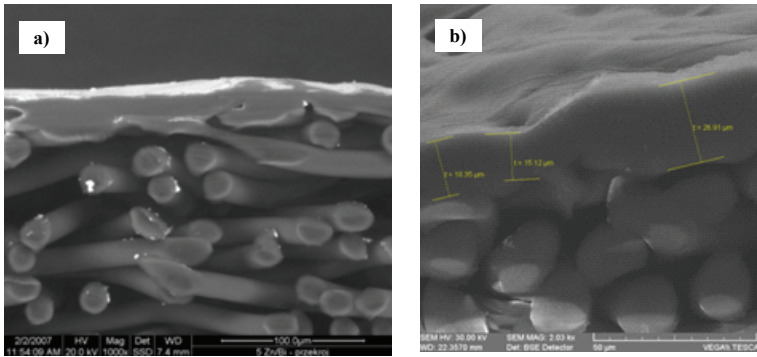
tryczne. Szybkość osadzania warstw jest zdecydowanie większa niż w rozpylaniu katodowym. Dla metali uzyskuje się szybkość rzędu $\mu\text{m}/\text{min}$, natomiast dla warstw tlenkowych szybkość wynosząca 40–600 nm/min . Dodatkową zaletą tej metody jest dobra przyczepność nałożonych warstw do podłoża. Rozpylanie magnetronowe jest obecnie szeroko stosowane do metalizacji polimerowych włókien lub papieru [183].

O właściwościach strukturalnych i elektrycznych kompozytów PP/metal decydują parametry procesu rozpylania magnetronowego: gęstość mocy wydzielona na elektrodzie rozpylanej, ciśnienie i skład gazów roboczych, odległość włókniny od targetu, czas rozpylania. Zmieniając te parametry można regulować skład chemiczny oraz strukturę nakładanych warstw, a więc zmieniać ich parametry elektryczne. Najczęściej grubość nakładanych warstw reguluje się, zmieniając moc lub czas nakładania warstw.

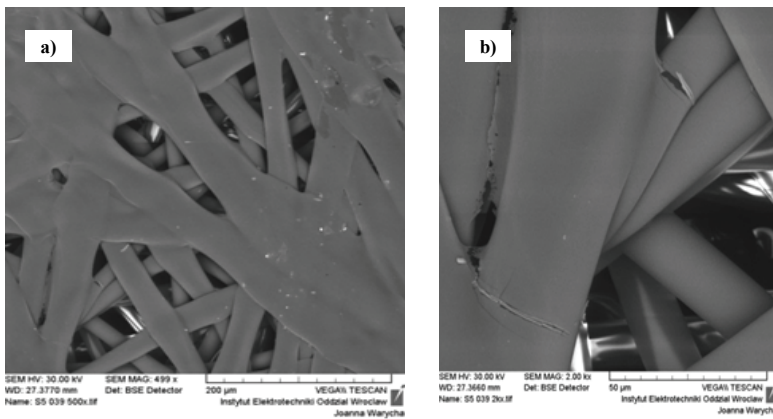


Rys. 8.14. Morfologia powierzchni włókniny polipropylenowej przed (a) i po metalizacji cynkiem (b)

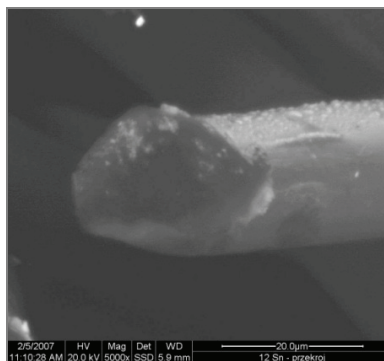
Badania morfologii powierzchni wykonano mikroskopem skaningowym Quanta 200 w trybie niskiej próżni (bez napyłania powierzchni preparatu warstwą złota, czyli w stanie naturalnym). Stosowano napięcie przyspieszające wiązki elektronów 15 kV i paskowy detektor krzemowy SSD (*silicon strip detector*). W celu określenia struktury powstałej warstwy metalicznej badano powierzchnię i przekrój poprzeczny próbek przy powiększeniach 300–5000-krotnych. Badania te wykazały, że napyłone warstwy nie są równomierne, co związane jest z wnikaniami metalu w przestrzenie między włóknami (rys. 8.14 i 8.15). Zaznacza się jednak wyraźny wzrost średniej grubości warstw wraz ze zwiększaniem mocy wydzielanej na targecie (rys. 8.15). Wzrasta nie tylko grubość uzyskiwanej warstwy, ale również stopień krystalizacji, który powoduje powstawanie mostków elektrycznie przewodzących (rys. 8.16). Wartość rezystywności powierzchniowej ulega zmniejszeniu. Następuje wzrost liczby mostków przewodzących o rozwiniętej powierzchni właściwej. Pokrywane metalem są nie tylko włókna powierzchniowe (rys. 8.15), ale również włókna wewnętrzne (rys. 8.16 i 8.17) oraz obszary między splotami włókniny. Tak otrzymana warstwa charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą, która rozprasza fale elektromagnetyczne, a tym samym dodatkowo zwiększa współczynnik *SE*. W naniesionych warstwach metalu jest niewiele pęknięć i rozwarstwień, a ich przyczepność do podłoża jest bardzo dobra. Zauważa się, że warstwy metaliczne na powierzchni włókien mają litą i ciągłą budowę.



Rys. 8.15. Zdjęcia mikroskopowe (SEM 1000×) przekrojów włókniny polipropylenowej z naniesioną metodą DC-M warstwą cynku: a) dla $P = 180 \text{ W}$, b) dla $P = 400 \text{ W}$

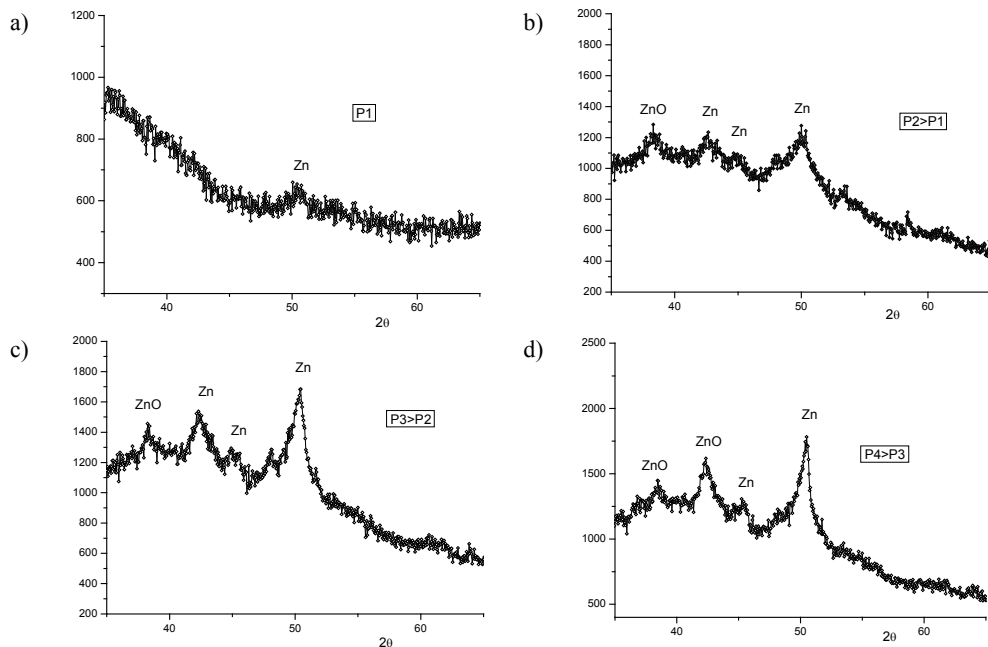


Rys. 8.16. Morfologia powierzchni warstw Zn naniesionych na podłoże polipropylenowe



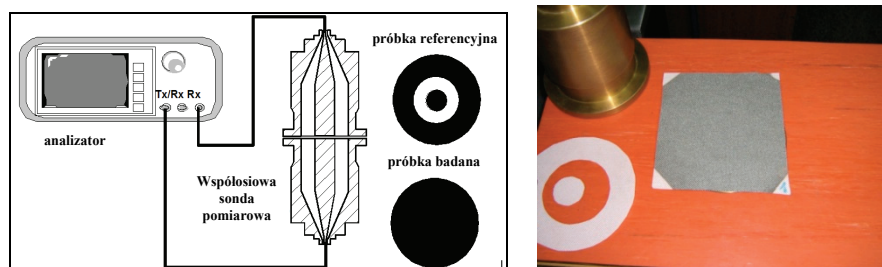
Rys. 8.17. Mikroskopowy obraz pojedynczego wewnętrznego włókna polipropylenowego pokrytego przewodzącą warstwą cynkową

Analiza rentgenograficzna wykazała, że dla małych wartości mocy otrzymywane warstwy Zn są półamorficzne (rys. 8.18a). Stopień krystalizacji można regulować mocą wydzieloną na targacie (rys. 8.18b, c, d).



Rys. 8.18. Widma rentgenograficzne warstw Zn naniesionych na włókninę polipropylenową dla różnych gęstości mocy wydzielonych na targacie [71]

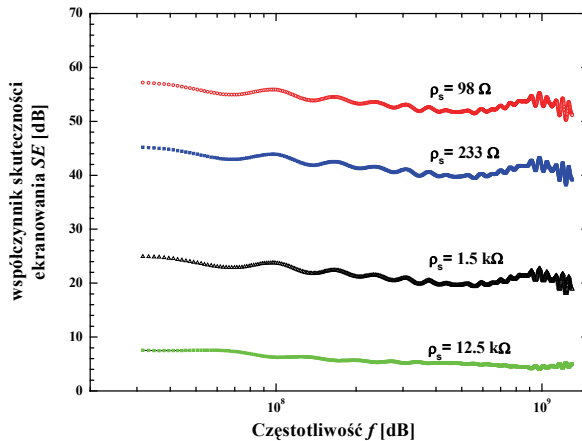
Zbliżone wyniki uzyskuje się także dla innych warstw metalicznych, np. Al, Ti, Ni–Fe. Obserwuje się również zwiększenie stopnia krystalizacji warstw i zwiększenie stopnia tekstury. Sposób krystalizowania warstw Ti autor przedstawił w pracy [233].



Rys. 8.19. Schemat układu do pomiaru skuteczności ekranowania według metody zgodnej z ASTM D4935-99:

a) schemat pomiarowy, b) sposób przygotowania próbki

Pomiary tłumienności ekranowania były realizowane w Instytucie Telekomunikacji, Teleinformatyki i Akustyki Politechniki Wrocławskiej i wykonane zgodnie z metodą podaną w normie amerykańskiej ASTM D4935-99 [6] na stanowisku opisanym w [216, 235]. Układ pomiarowy przedstawiono na rys. 8.19.



Rys. 8.20. Zależność współczynnika ekranowania SE od częstotliwości dla włókien polipropylenowych o różnej wartości rezystywności powierzchniowej ρ_s , osadzonych warstw cynkowych

W przypadku najlepszych kompozytów wartość SE wynosi około 60 dB [233], co nie wynika jedynie z małej wartości rezystywności powierzchniowej, ale również z rozwiniętej powierzchni warstw metalicznych.

Lekkie i tanie wyroby włókiennicze mogą stanowić jeden ze sposobów ochrony człowieka, a także czułych urządzeń elektronicznych, przed niekorzystnym wpływem PEM.

Metalizacja włókien PP metodą impulsowego rozpylania magnetronowego zapewnia otrzymanie warstw metalicznych o bardzo dobrej przyczepności, której nie można uzyskać innymi metodami.

Stwierdzono, że dla podobnych mocy wydzielonych na targacie większą skuteczność uzyskuje się dla zasilania DC-M. Związane jest to z większą szybkością osadzania się warstw metalicznych.

Wykazano, że mała wartość rezystancji powierzchniowej jest warunkiem koniecznym, ale niewystarczającym dla uzyskania dobrej tłumienności. Niezbędne jest również uzyskanie siatki przewodzącej na powierzchni nośnika, z dobrymi kontaktami na połączeniach.

Rozdział 8 został przygotowany w ramach Projektu Kluczowego PO IG nr 01.03.01-00-006/08 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

9. Podsumowanie

W monografii autor przedstawił ostatnie osiągnięcia w dziedzinie technologii wytwarzania oraz wykorzystania w elektrotechnice i elektronice cienkowarstwowych struktur ZnO otrzymywanych metodą impulsowego rozpylania magnetronowego, ze szczególnym uwzględnieniem własnych doświadczeń. Zaprezentował możliwości zastosowań cienkich warstw w warystorowych elementach zabezpieczających przed przepięciami oraz w materiałach kompozytowych stosowanych w technice ekranowania pola elektromagnetycznego. Pokazano również wyniki badań autora nad składem chemicznym plazmy magnetronowej. Ze względu na lawinowy wzrost liczby naukowych publikacji dotyczącej nowych właściwości struktur metalicznych i tlenkowych oraz zwiększający się obszar ich zastosowań, prezentowany wybór materiału musiał być ograniczony. Autor zdecydował się przedstawić tylko te zastosowania, które mają szansę na dalszy rozwój oraz bezpośrednie zastosowanie w przemyśle elektrotechnicznym i elektronicznym.

Do najbardziej znaczących osiągnięć autora w tej dziedzinie zaliczyć należy:

- opracowanie technologii laboratoryjnego otrzymywania cienkich warstw ZnO metodą reaktywnego impulsowego rozpylania magnetronowego metalicznych targetów Zn w atmosferze tlenu;
- opracowanie technologii laboratoryjnego otrzymywania cienkich warstw ZnO metodą impulsowego rozpylania magnetronowego tlenkowych targetów w mieszaninie tlenu i argonu;
- opracowanie technologii laboratoryjnego metalizowania włókien polipropylenowych (PP);
- opracowanie technologii laboratoryjnej otrzymywania kompozytów PP/Zn/ZnO/Zn;
- zbadanie składu chemicznego plazmy magnetronowej metodą spektrofotometrii optycznej;
- określenie szybkości narostu grubości warstw metalicznych Zn oraz tlenkowych ZnO w zależności od parametrów procesu rozpylania magnetronowego;
- poznanie wpływu parametrów rozpylania na właściwości warystorowe;
- badanie wpływu parametrów rozpylania na właściwości strukturalne i skład chemiczny uzyskiwanych struktur;
- współdziałał w opracowaniu specjalistycznego reaktora plazmowego (patent nr PL 204695 B1).

Autor nawiązał współpracę z Instytutem Włókiennictwa w Łodzi, Instytutem Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi oraz przedsiębiorstwem JOLEX z Częstochowy specjalizującym się w technologiach próżniowych. Współpraca ta zaowocowała projektem i budową oryginalnego i unikatowego, nie tylko w kraju, ale i Europie, urządzenia próżniowego do metalizacji długich odcinków wyrobów tekstylnych (tkaniny, włókniny) metodą impulsowego rozpylania magnetronowego (zgłoszenie patentowe nr P.397977). Wyroby te znajdują zastosowanie w ochronie ludzi i sprzętu elektrycznego oraz elektronicznego przed szkodliwym działaniem pola elektromagnetycznego. Z dotychczas otrzymanych długich odcinków materiałów ekranujących wykonywane są już ubrania ochronne, które są testowane w Instytucie Medycyny Pracy oraz przez pracowników MPK w Łodzi. Wykonywane są również wstępne badania współczynnika skuteczności ekranowania w budynkach wyłożonych tymi włókninami. Problem ten jest bardzo istotny z powodu wzrastającej liczby stacji przekaźnikowych telefonii komórkowej, montowanych na dachach budynków mieszkalnych i produkcyjnych.

Dalsze prace autora koncentrować się będą na optymalizacji parametrów procesu otrzymywania kompozytowych ekranów, szczególnie tłumiących wybrane częstotliwości fal elektromagnetycznych oraz na poszukiwaniu nowych materiałów możliwych do zastosowań na podłoża. Materiały takie powinny charakteryzować się odpowiednią wytrzymałością mechaniczną, być chemicznie obojętne na nakładane warstwy i odporne na działanie czynników atmosferycznych. Niebagatelnym czynnikiem jest również ich rynkowa dostępność oraz niski koszt produkcji. Innym perspektywnym kierunkiem prac będzie opracowanie technologii otrzymywania ogniw słonecznych na bazie tlenku cynku.

Literatura

- [1] AMRANI B., HAMZAOU S., *Characterization of ZnO films prepared by reactive sputtering at different oxygen pressures sputtering at different oxygen pressures*, Catalysis Today, 2004, 89, 331–335.
- [2] ANIOLCZYK H., *Pola elektromagnetyczne. Źródła – oddziaływanie – ochrona*, Wyd. Inst. Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź 2000.
- [3] ANIOLCZYK H., *Pola elektromagnetyczne wielkiego miasta z punktu widzenia ochrony środowiska*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1996.
- [4] ARCIMOWICZ L.A., *Czwarty stan materii*, Omega, Wiedza Powszechna, Warszawa 1972.
- [5] ARTAUD M.-C., OUCHEN F., MARTIN L., DUCHEMIN S., *CuInSe₂ thin films grown by MOCVD: characterization, first devices*, Thin Solid Films, 1998, 324, 115–123.
- [6] ASTM D 4935-99, *Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials*, ASTM, June 1999.
- [7] AULEYTNER K., *Procesy elektryczne zachodzące na granicy ziaren ZnO w warystorach z tlenków metali*, Wiadomości Elektryczne, 1995, nr 1.
- [8] BARSOUM M.W., ELKIND A., *Low Breakdown Voltage Varistors by Grain Boundary Diffusion of Molten Bi₂O₃ in ZnO*, Journal of Ceramics Society, 1996, 79(4), 962–966.
- [9] BIENKOWSKI P., *Czy 0.1 W/m² = 7 V/m?*, Materiały Krajowej Konferencji Radiokomunikacji, Radiofonii i Telewizji, Warszawa 2004.
- [10] BIENKOWSKI P., *Ochrona przed polem elektromagnetycznym – nowe przepisy, wymagania i pomiary*, Mat. Krajowej Konferencji Radiokomunikacji, Radiofonii i Telewizji, Poznań, 14–16 maja 2001.
- [11] BIENKOWSKI P., TRZASKA H., *Co promieniuje z komórki?*, Materiały Krajowego Sympozjum Telekomunikacji, Bydgoszcz 2002.
- [12] BONARD J.M., CROCI M., KLINKE C., KURT R., NOURY O., WEISS N., *Carbon nanotube films as electron field emitter*, Carbon, 2002, 40(10), 1715–1728.
- [13] BOUSQUET A., SPINELLE L., CELLIER J., TOMASELLA E., *Optical emission spectroscopy analysis of Ar/N₂ plasma in reactive magnetron sputtering*, Plasma and Polymers, 2009, 5605–5609.
- [14] BRAUNLICH P., *Thermally stimulated relaxation in solids*, Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [15] BULA K., KOPROWSKA J., JANUKIEWICZ J., *Application of Cathode Sputtering for Obtaining Ultra-thin Metallic Coatings on Textile Products Fibre*, Textile Eastern Europe, 2006, 59, 75–79.
- [16] BUNSHAH R.F., *History an current status of vacuum metallurgy*, J. Vac. Sci. Technol., 1994, A12(4), 936.
- [17] BURAKOWSKI T., SOLIŃSKI W., WIERZCHOŃ T., *Inżynieria powierzchni metali*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1992.
- [18] BURAKOWSKI T., WIERZCHOŃ T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995, 449–549.
- [19] BURAKOWSKI T., WIERZCHOŃ T., *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995, 449–549.
- [20] CHAPMAN B., *Glow discharge processes*, Wiley, New York 1980.
- [21] CHAPMAN B., MANGANO S., *Introduction to sputtering*, Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, K.K. Schuegraf (ed.), Noyes Publ., New York 1988.
- [22] CHAROY A., *Zakłócenia w urządzeniach elektronicznych*, t. 1, t. 3, WNT, Warszawa 2000.

- [23] CHENG H.M., LI F., SU G., PAN H.Y., HE L.L., SUN X., *Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons*, Appl. Phys. Lett., 1998, 72, 3282–3284.
- [24] CHIOU B.S., CHEN T.C., DUCH J.G., *A ZnO varistor derived from metal oxide diffusion*, J. Phys. D: Appl. Phys., 1989, 22, 844–847.
- [25] CHOI J.-H., TABATA H., KAWAI T., *Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition*, Journal of Crystal Growth, 2001, 226, 493–500.
- [26] CHRZAN K.L., *Wysokonapięciowe ograniczniki przepięć*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 2003, 10–24.
- [27] CHU S.-Y., WATER W., LIAW J.-T., *Influence of post deposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering*, J. European Ceramic Soc., 2003, 23, 1593–1598.
- [28] CLASS W.H., *Magnetron deposition of conductor metallization*, Solid State Technology, 1983, 103.
- [29] CLAYTON R.P., *Introduction to Electromagnetic Compatibility*, A. Wiley-Interscience Publication, 1992.
- [30] ČERNOV A.A., GIVARGIZOV E.I., BAGDASAROV H.S., KUZNECOW V.A., DEMJANCEV L.N., LOBACZOV A.H., *Sovremennaja kristallografija*, tom II. *Obrazowanie kristallov*, Izd. Nauka, Moskva 1980.
- [31] CZERTNIEWSKI A.-W., *Wstęp do fizyki plazmy*, PWN, Warszawa 1971.
- [32] DOLK L., LITZÉN U., WAHLGREN G.M., *Astron. Astrophys.*, 2002, 388, 692.
- [33] DORA J., *Zasilacz rezonansowy*, Patent PL Nr 313150, zgł. 13.03.1996.
- [34] DU Y., BUMETT J., HOM H., *Magnetic Shielding Principles of Linear Cylindrical Shield at Power-Frequency*, Proceedings Electromagnetic Compatibility, 1996, Symposium Record, IEEE 1996 International Symposium on EMC.
- [35] LLMER K., CEBULLA R., WENDT R., *Transparent and conducting ZnO(:Al) films deposited by simultaneous RF- and DC-excitation of magnetron*, Thin Solid Films, 1998, 317, 413–416.
- [36] FANA L., DONGMEIA J., XUEMING M., *The influence of annealing on the magnetism of Fe-doped ZnO prepared by mechanical alloying*, Physica B, 2010, 405, 1466–1469.
- [37] FANG Z., WANG Y., PENG X., LIU X., CONGMIAN Z., *Structural and optical properties films grown on the AAO templates*, Materials Letters, 2003, 57, 4187–4190.
- [38] FARUQUE M., HOSSAINA, NISHIIA J., TAKAGIA S., SUGIHARAD T., OHTOMOA A., FUKUMURAA T., KOINUMAA H., OHNOC H., KAWASAKIA M., *Modeling of grain boundary barrier modulation in ZnO invisible thin film transistors*, Physica, 2004, E 21, 911–915.
- [39] GATTOW G., SCHUTZE D., *Überein Wismut (III)-oxid mit Höherem Sauerstoffgehalt (β -Modification)*, Z.F. Anorg. U. All. Chem., 1964, 328, 44–67.
- [40] GEORGE S., MUNSEE J.H., VERGÉS J., *Hyperfine-structure measurements in bismuth using a Fourier transform spectrometer*, J. Opt. Soc. Am., 1985, 2, 1258–1263.
- [41] GŁUSZEK J., *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1998, 12–21.
- [42] GOROHOWATSKIJ Y.A., *Osnovy termodepolarizacionnaya analiza*, Nauka, Moskwa 1981.
- [43] GRILL A., *Cold plasma in materials fabrication*, IEEE PRESS, 1993.
- [44] GRUZIŃSKI E., NICHOGA V., *Małe i duże pola oraz ich „szkodliwa rola”*, Materiały Krajowego Sympozjum Telekomunikacji, Bydgoszcz 2005.
- [45] GRUZIŃSKI E., WÓJCIK D., *Prognozowanie narażeń elektromagnetycznych w polu bliskim anten stacji bazowych GSM*, Materiały Krajowej Konferencji Radiokomunikacji, Radiofonii i Telewizji, Warszawa 2004.
- [46] GRYZ K., KARPOWICZ J., *Pomiary pól elektromagnetycznych i ocena ekspozycji zawodowej – wymagania PN-T-06580:2002 i zasady stosowane w krajach Unii Europejskiej*, Medycyna Pracy, 2003, 54 (3), 279–284.

- [47] GU D., BAUMGART H., TAREK M., FATTAH A., NAMKOONG G., *Synthesis of Nested Coaxial Multiple-Walled Nanotubes by Atomic Layer Deposition*, ACSNANO, 2010, Vol. 4, No. 2, 753–758.
- [48] GUBAŃSKI A., MACALIK B., KUCZERA Z., Polish patent No. P-245128 (1985).
- [49] GUBAŃSKI A., MIELCAREK W., PAŚCIAK G., *Pomiary prądów TSD warystora*, Mat. Konf. Postępy w Elektrotechnologii, Szklarska Poręba (14–16.09.1994), 323–326.
- [50] GUBAŃSKI A., ZIAJA J., MIŚTA W., *Thermally stimulated currents of Zn–Bi–O thin film arresters*, Functional Materials, 2004, Vol. 11, No. 1, 82–84.
- [51] GULLBERG D., LITZÉN U., *Accurately Measured Wavelengths of ZnI and ZnII Lines of Astrophysical Interest*, Phys. Scr., 2000, 61, 652–656.
- [52] GUO S., DU Z., *Influence of defects on magnetism of Co-doped ZnO*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324, 782–785.
- [53] GUOJIA F., DEJIE L., BAO-LUN Y., *Fabrication and characterization of transparent conductive Zn:Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl₂O₃) ceramic target*, Journal of Crystal Growth, 2003, 247, 393–400.
- [54] GUZIEWICZ E., KOWALIK I.A., GODLEWSKI M., KOPALCO K., OSINNIY V. et al., *Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition*, Journal of Applied Physics, 2008, 103, 033515–0335121.
- [55] HAYASHI M., HABA M., HIRANO S., OKAMOTO H., WATANABE M., *Degradation mechanism of zinc oxide varistors under dc bias*, J. Appl. Phys., 1982, 53(8), 5754–5762.
- [56] HACKETT P.A., HUMPHRIES M.R., MITCHELL S.A., RAYNER D.M., *The first ionization potential of zirconium atoms determined by two laser, field-ionization spectroscopy of high lying Rydberg series*, J. Chem. Phys., 1986, 85, 3194.
- [57] HEINZ B., *Metoda rozpylania magnetronowego do produkcji cienkich warstw dla elektroniki*, Elektronika, 1981, No. 9, 3–12.
- [58] HEINZ B., PATZ U., *Technologia rozpylania jonowego o dużej szybkości z magnetronami planarnymi*, Elektronika, 1981, nr 6, 20–25.
- [59] HESS W., GRAVES D.B., *In microelectronics Processing*, W.D. Hess, K.F.J. Washington (eds.), DC: American Chemical Society, 1989, 337.
- [60] HOANG N.H., WOJKIEWICZ J.L., MIANE J.-L., BISCARRO R.S., *Lightweight electromagnetic shields using optimized polyaniline composites in the microwave band*, Polym. Adv. Technol., 2007, 18, 257–262.
- [61] HODAKOWSKIJ I.L., ELKIN A.E., *Eksperymentalnoje opredelenije rastworimosti cinkita w wodie i wodnych rastworah NaOH pri temperaturach 100, 150 i 200 C*, Geohimia, 1975, 10, 1490–1497.
- [62] HOLLOWAY C.L., SARTO M.S., JOHANSSON M., *Analyzing Carbon-Fiber Composite Materials with Equivalent-Layer Models*, IEEE Trans. on Electromagnetic Compatibility, 2005, 47, No. 4, 833–844.
- [63] HONG W.-K., SONG S., KWON D.-K., JO G., SEONG-PARK J., LEE T., *Effects of surface roughness on the electrical characteristics of ZnO nanowire field effect transistors*, Applied Surface Science, 2008, 254, 7559–7564.
- [64] HONIG R.E., *The sputtering of silicon carbide*, Proceeding of the „5th Conference Ionization Phenomena in Gases”, Munich, 1961, 106–117.
- [65] HOSOKAWA N., TSUKADA T., KITAHARA H., *Effect of discharge current and sustained sputtering*, Proc. 8th International Vacuum Congress, 22–26 Sept. 1980, Cannes, Supplement Levide les Couches Minces, No. 201, 11–14.
- [66] HOZER L., *Interpretacja procesu degradacji parametrów elektrycznych tworzywa warystorowego na bazie ZnO w warunkach pracy*, Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA, 1988.
- [67] HOZER L., *Półprzewodzące materiały ceramiczne z aktywnymi granicami ziarn*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990.

- [68] IGASAKIA Y., NAITO T., MURAKAMI K., TOMODA W., *The effects of depositions conditions on the structural properties on ZnO sputtered films on sapphire substrates*, Applied Surface Science, 2001, 169–17a, 512–551.
- [69] JAROSZEWSKI M., POSPIESZNA J., ZIAJA J., *Dielectric properties of polypropylene fabrics with carbon plasma coatings for applications in the technique of electromagnetic field shielding*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356, 625–628.
- [70] JAROSZEWSKI M., ZIAJA J., JUCHIM S., MIŚTA W., *Properties of thin films arrested obtained by metal evaporation*, Przegląd Elektrotechniczny, APTADM '2001, 271–273.
- [71] JAROSZEWSKI M., POSPIESZNA J., ZIAJA J., OZIMEK M., *Composites made of polypropylene non-woven fabric with plasmas layers*, Polypropylene, ISBN 979-953-307-489-3, Book edited by: Asst. Prof. Dr. Fatih Dogan, InTech 2012, w druku.
- [72] JIA X., QIN M., YANG W., *Magnetism in Cr doped ZnO: Density-functional theory studies*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323, 1423–1427.
- [73] KACPRZYK R., ZIAJA J., *Properties of corona charged plasma vapour deposited PTFE film*, Journal of Electrostatic, 1997, 40–41, 319–323.
- [74] KACZMAREK R., *Kompozyty włókniste otrzymywane przez natryskiwanie plazmowe*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1996, 24–41.
- [75] KAMEDUŁA M., *Zagrożenia ludzi przez energię elektromagnetyczną systemów telekomunikacji krańcowo długofalowej*, Przegląd Telekomunikacyjny, 2001, nr 8–9.
- [76] KANG H.-S., KANG J.-S., KIM J.-W., LEE S.-Y., *Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films*, J. Appl. Phys., 2004, 95, 1246–1250.
- [77] KESHTKAR A., MAGHOUL A., KALANTARNIA A., HASHEMPOUR H., Proceedings of Second International Conference on Computer and Electrical Engineering, 2009, 372–375.
- [78] KIENEL G., *Sputtering-a method to produce functional films for substrate protection, Verschleiß- und Korrosionsschutz durch ionen- und plasmagestützte Vakkumbeschichtungstechnologien (PVD-Verfahren)*, Internationale Tagung, 1983, 15/16, 3, 59.
- [79] KIM K.-S., KIM H.-W., LEE C.-M., *Microstructural properties of ZnO epitaxial films grown on p-InP(1 0 0) substrates at low temperature*, Materials Science and Engineering, 2003, B98, 135–139.
- [80] KIM K.-S., KIM H.-W., KIM N.-H., *Structural characterization of ZnO films grown on SiO₂ by the RF magnetron sputtering*, Physica, 2003, B 334, 343–346.
- [81] KIM N.-H., KIM H.-W., *Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering*, Materials Letters, 2004, 58, 938–943.
- [82] KIM S.-Y., LEE J.-S., *Characterization of an argon magnetron plasma by a cylindrical Langmuir probe*, Journal of Materials Science Letters, 1997, No. 16, 547–549.
- [83] KIM T.W., YOON Y.S., *Microstructural properties of ZnO epitaxial films grown on p-InP(1 0 0) substrates at low temperature*, Journal of Crystal Growth, 2000, 212, 411–415.
- [84] KIM U.-K., LEE T.-Y., PARK Y.-S., GHOSH S., HONG B., KIM Y.-S., SONG J.-T., *Improved crystallization characteristics of ZnO thin film grown onto a-C:H film used as a buffer layer*, Thin Solid Films, 2007, 515, 4988–4991.
- [85] KIMA E.-K., KIMB Y.-S., *The effect on the annealing temperature of Li doped ZnO thin film for a film bulk acoustic resonator*, Superlattices and Microstructures, 2007, 42, 343–347.
- [86] KIMMEL M., SINGER H., *Numerical Computation of Anisotropic Shielding Materials Based on the Method of Moments*, IEEE Int. Symp. on EMC, Santa Clara 1996, Konf. Band., 87–91.
- [87] KOPROWSKA J., ZIAJA J., JANUKIEWICZ J., *Modification of polypropylene textiles with conductive films, using the magnetron sputtering technique*, European Polymer Congress, 2007, Portoroz, Slovenia.
- [88] KOPROWSKA J., ZIAJA J., JANUKIEWICZ J., *Plasma metallization textiles as shield for electromagnetic fields*, Proc. of the 8th Symposium on Electromagnetic Compability (EMC Europe), Germany, Hamburg 2008, 493–496.

- [89] KOPROWSKA J., ZIAJA J., KUSIAKIEWICZ J., *Wyrób włókienniczy tłumiący pole elektromagnetyczne i urządzenie do wytwarzania wyrobu włókienniczego tłumiącego pole elektromagnetyczne*, zgłoszenie patentowe nr P.397977, 02.02.2012.
- [90] KORDUS A., *Plazma w technice*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Poznańskiej, Poznań 1973.
- [91] KORDUS A., *Plazma, właściwości i zastosowanie w technice*, WNT, Warszawa 1985.
- [92] KOSMAMAN M.S., PETTSOLD E.G., *O wozmoznosti izgotowlenija simitriczeskich varistorov iz okosi cinka s primiestju okosi bizmuta*, Uch. Zap. Leningr. Gos. Pedagog Inst. im Gertsena, 1961, 207, 191–106.
- [93] KOSMAN M.S., GESSE J.A., *Dielektricseskaja pronikajemost okisi cinka s primesju okisi bizmuta*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz., 1958, 22(3), 315–318.
- [94] KRZYSZTOFIK W., HALUCH M., *Kwalifikacja terminali doręcznych telefonii komórkowej w aspekcie narażeń elektromagnetycznych*, Materiały Krajowej Konferencji Radiokomunikacji, Radiofonii i Telewizji, Warszawa 2004.
- [95] KUKLA R., KRYG T., LUDWIK R., WILMES K., *A highest rate self-sputering magnetron source*, Vacuum, 1990, Vol. 41, No. 7–9, 1968–1970.
- [96] KUTTY T.R., RAGHAU N., *Characterization of chemically prepared ZnO powders in relation to nonlinear resistors*, J. Eur. Ceram. Soc., 1993, 11, 161–170.
- [97] KUZMINA I.P., NIKITENKO W.A., *Okis cinka*, Nauka, Moskwa 1984.
- [98] LABUNOW W.A., DANIŁOWICZ N.I., UKSUSOW A.S., MINAJCZEW W.E., *Sowremiennyje magnetronnyje rasylietlielnyje ustroistwa*, Zar. Elektr. Techn., 1982, No. 10, 3.
- [99] LAFRAMBOISE J.G., *Theory of spherical an cylindrical Langmuir probes in collisionless maxwellian plasma at rest*, University of Toronto, Institute of Aerospace Studies, UTIAS Report No. 100, 1996.
- [100] LALLEMAND G., FAYEULLE S., TREHEUX D., *Fabrication process of spinel powder for plasma spraying*, PII: S, 1998, 0955–2219, 00030–2.
- [101] LANGLEY R.J., DRINKWATER A.J., *Improved empirical model for the jerusalem cross*, IEE Microw. Opt. Antennas, 1982, Vol. 129, No. 1, 1–6.
- [102] LAUDISE R.A., KOLB E.D., *The solubility of zincite in basic hydrothermal solvents*, J. Am. Mineral., 1963, 45, 278–281.
- [103] LEAA K., CHOI J.M., HWANAGA D.K., OHA M.K., KIMB JUNG Y., OHA K., IMA S., *Top-gate zno thin-film transistors with a polymer dielectric designed for ultraviolet optical gating*, Sensors and Actuators A, 2008, 144, 69–73.
- [104] LEE D.-H., PARK K.-H., SANGSIG K., LEE S.-Y., SANG, *Effect of Ag doping on the performance of zno thin film transistor*, Thin Solid Films, 2011, Vol. 520, 1160–1164.
- [105] LEE J., LEE D., LIM D., YANG K., *Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications*, Thin Solid Films, 2007, 515, 6094–6098.
- [106] LEE J.-B., KIM H.-J., KIM S.-G., HWANG C.-S., HONG S.-H., SHIN Y.-H., LEE N.-H., *Deposition of ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator*, Thin Solid Films, 2003, 435, 179–185.
- [107] LEE J.-H., AHN C.-H., HWANG S., WOO C.-H., PARK J.-S., CHO H.-K., LEE J.-Y., *Role of the crystallinity of ZnO films in the electrical properties of bottom-gate thin film transistors*, Thin Solid Films, 2011, 519, 6801–6805.
- [108] LEE J.-H., YEO B.-H., PARK B.-O., *Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis*, Thin Solid Films, 2004, 57, 333–337.
- [109] LEVIN E.M., ROTH R.S., *Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi₂O₃*, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect., 1964, A 68(2), 189–195.

- [110] LIM J., KWON S., KIM H., *ZnO thin films prepared by atomic layer deposition and rf sputtering as an active layer for thin film transistor*, Thin Solid Films, 2008, 516, 1523–1528.
- [111] LIM W.-T., LEE C.-H., *Highly oriented thin films deposits on Ru/Si substrates*, Thin Solid Films, 1999, 353, 12–15.
- [112] LIN S.-S., HUANG J.-L., LII D.-F., *The effects of r.f. power and substrate temperature on the properties of ZnO films*, Surface and Coatings Technology, 2004, 176, 173–181.
- [113] LIU C.-Y., ZHANG B.-P., BINH N.-T., SEGAWA Y., *Third-harmonic generation from ZnO films deposited by MOCVD*, Applied Physics B, Lasers and Optics, 2004, 83–86.
- [114] LIX H., HUANG A.-P., ZHU M.-K., XU Sh.-L., CHEN J., WANG H., WANG B., YAN H.-J., *Influence of substrate temperature on the orientation and optical properties of sputtered ZnO films*, Materials Letters, 2003, 57, 4655–4659.
- [115] MA T.-Y., SHIM D.-K., *Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO_yIn films*, Thin Solid Films, 2002, 410, 8–13.
- [116] MACHCZYŃSKI W., *Wprowadzenie do kompatybilności elektromagnetycznej*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004.
- [117] MAHMOOD F.S., GOULD R.D., HASSAN A.K., SALICH H.M., *D.C. properties of ZnO thin films prepared by r.f. magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 1995, 270, 376–379.
- [118] MARCUVITZ N., *Waveguide Handbook*, McGraw-Hill, New York 1951.
- [119] MARTIN W.C., KAUFMAN V., MUSGROVE A., J. Phys. Chem., 1993, Ref. Data 22, 1179.
- [120] MASUYAMA T., MATSUOKA M., *Current dependence of voltage nonlinearity in SiC varistors*, Jpn. J. Appl. Phys., 1968, 7, 12794.
- [121] MATSUOKA M., MASUYAMA T., IIDA Y., *Voltage nonlinearity of zinc oxide doped with alkali-earth metal oxide*, Jpn. J. Appl. Phys., 1969, 8, 1275–1276.
- [122] MEDERMACH J.W., SYNDER R.L., *Powder diffraction and structures of the bismuth oxides*, J. Am. Ceram. Soc., 1978, 61(11–12), 494–497.
- [123] MENG L., ZHENG L., CHENG L., YAO Z., LI G., BERNIK S., *Enhancement of the electrical stability of zno varistors by a novel immersion process*, J. Am. Ceram. Soc., 2011, 94(9), 2939–2945 (2011), DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04453.x
- [124] MICHALSKI A.J., *Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powłok z fazy gazowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
- [125] MICHALSKI A.J., *Metody PVD stosowane do nanoszenia warstw materiałów twardych i trudnotopliwych na narzędzia skrawające*, Metaloznawstwo, Obróbka cieplna, 1986, nr 9.
- [126] MIELCAREK W., *Uwarunkowania technologiczne warystorów tlenkowych*, Wydawnictwo Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 212, Warszawa 2002.
- [127] MIERNIK K., *Działanie i budowa magnetronowych urządzeń rozpylających*, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 1997.
- [128] MINNHAGEN L., J. Opt. Soc. Am. 1971, 61, 1257.
- [129] MIŚTA W., ZIAJA J., GUBAŃSKI A., *Varistor performance of nanocrystalline Zn–Bi–O thin films prepared by reactive RF magnetron sputtering at room temperature*, Vacuum, 2004, Vol. 74, 293–296.
- [130] MOHAMMED H. AL-SALEH, UTTANDARAMAN S., *Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites*, Carbon, 2009, 47, 1738–1746.
- [131] MOORE C.E., Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.) 3, Sect. 7 (1975).
- [132] MÜNZ D., *Rozpylanie reaktywne azotków i węglików*, Elektronika, 1986, nr 5, 3.
- [133] MÜNZ D., *TiAlN films: a new alternative to TiN coatings*, Proc. Int. Conf. Metall. Coatings, San Diego 1986, 7–11, 2.
- [134] MUTHUKUMAR S., GORLA C.R., EMANETOGLU N.W., LIANG S., LU Y., *Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO₂/Si substrates*, Journal of Crystal Growth, 2001, 225, 197–201.

- [135] NITKIEWICZ Z., *Wykorzystanie lukowych źródeł plazmy w inżynierii powierzchni*, Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001, 56–74.
- [136] Norma PN-T-06580 Ochrona pracy w polach i promieniowaniu elektromagnetycznym o częstotliwościach od 0 Hz do 300 GHz.
- [137] NUNESA P., MALIKA A., FERNANDESA B., FORTUNATO E., VILARINHOS P., MARTINS R., *Influence of the doping and annealing atmosphere on zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, Vacuum, 1999, 52, 45–49.
- [138] OHSHIMA T., THAREJA R.K., IKEGAMI T., EBIHARA K., *Preparation of ZnO thin films on various substrates by pulsed laser deposition*, Surface and Coatings Technology, 2003, 169–170, 517–520.
- [139] OLSSON E., DUNLOP G., OSTERLUND R., *Development of Functional Microstructure during Sintering of a ZnO Varistor Material*, Journal of American Ceramic Society, 1993, 76(1), 65–71.
- [140] OLSSON E., DUNLOP G.L., *Characterisation of individual interfacial barriers in ZnO varistor material*, J. Appl. Phys., 1989, 66, 3666–3676; <http://dx.doi.org/10.1063/1.344453>.
- [141] OLSSON E., DUNLOP G.L., *The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials*, Dep. of Phys. Of Chalmers University of Technology Gothenborg, S-412, 96.
- [142] ONDO-NDONG R., PASCAL DELANNOY F., BOYER A., GIANI A., FOUCHARAN A., *Structural properties of zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering*, Mater. Sci. and Eng., 2003, B9, 68–73.
- [143] OPYDO W., RANACHOWSKI J., *Właściwości elektryczne próżniowych układów izolacyjnych przy napięciu przemiennym*, PWN, Poznań 1993.
- [144] PALATNIK L.S., FUKS M., KOSZEWICZ B.M., *Mechanizm i struktura kondensowanych plionok*, Izd. Nauka, Moskwa 1972.
- [145] PENG Y.D., HUO D., HE H., LI Y., LI L., WANG H., QIAN Z., *Characterization of ZnO: Coparticles prepared by hydrothermal method for room temperature magnetism*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324, 690–694.
- [146] PENNING F.M., *Die Glimmentladung bei niedrigem Druck Zwischen Koaxialen Zylindern in Einem Axialen Magnetfeld*, Physica III, 1936, No. 9, 873.
- [147] PERUMALRAJ B.S., DASARADAN B.S., *Electromagnetic shielding effectiveness of doubled copper-cotton yarn woven materials*, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2010, Vol. 18, No. 3(80), 74–80.
- [148] POSADOWSKI W.M., *Niekonwencjonalne układy magnetronowe do próżniowego nanoszenia cienkich warstw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2001.
- [149] POSADOWSKI W.M., *Katoda wnekowa prostokątna WMP/5x10*, Elektronika, 1998, nr 10–11, 13–16.
- [150] POSADOWSKI W.M., *Low pressure magnetron sputtering using ionized, sputtered species*, Surface Coatings Technology, 1991, Vol. 49, No. 1/3, 290–292.
- [151] POSADOWSKI W.M., *Plasma parameter of very high target power density magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 2001, Vol. 392/2, 201–207.
- [152] POSADOWSKI W.M., *Przemysłowo-laboratoryjny magnetronowy układ rozpylający WMT*, Elektronika, 1989, nr 6, 33–35.
- [153] POSADOWSKI W.M., *The glow discharge parameters of high efficiency magnetron sputtering*, Proceedings of the 3rd International Conference on Coatings on Glass, 3rd ICCG, 29 October–2 November 2000, Maastricht 2000, 201–213.
- [154] POSADOWSKI W.M., *Wyrzutnia magnetronowa*, Politechnika Wrocławska, Patent nr 1594242, zgłosz. Nr P 274034 z 01.08.1988, opubl. 30.11.1992.
- [155] POSADOWSKI W.M., *Wyrzutnia magnetronowa*, Politechnika Wrocławska, Patent nr 1594435, zgłosz. Nr P 279139 z 25.04.1989, opubl. 30.12.1992.

- [156] POSADOWSKI W., *Magnetron kołowy MK – 100. Opracowanie koncepcji i dokumentacji konstrukcyjnej*, Raport PWr Nr , Wrocław, 1990.
- [157] POSPIESZNA J., *Efektywność ekranowania elektromagnetycznego. Wybrane zagadnienia*, VII Sympozjum „Problemy eksploatacji układów izolacyjnych wysokiego napięcia” EUI’99, (1999), 347–353.
- [158] POSPIESZNA J., *Postępy materiałowe w technice ekranowania pola elektromagnetycznego*, Przegląd Elektrotechniczny, 2006, Vol. 4, 205–207.
- [159] PURICA M., BUDIANU E., RUSU E., DANILA M., GAVRILA R., *Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD)*, Thin Solid Films, 2002, 403–404, 485–488.
- [160] REDHEAD P.A., *Instabilities in cross-field discharges at low pressures*, Vacuum, 1988, Vol. 38 (8/9), 901.
- [161] REYES P.G., MENDEZ E., CASTILLO F., *Study of the plasma emission lines of different pressure of gas*, <http://icpp2006.kiev.ua/CD/pdl/d169pdl.pdf>.
- [162] REYES P.G., MENDEZ E., OSORIO-GONZALEZ D.M., CASTILLO F., MARTINEZ H., *Optical emission spectroscopy of CO₂ glow discharge at low pressure*, Phys. Stat. Sol. (C), 2008, No. 4, 907–910.
- [163] ROCHALSKA M., *Oddziaływanie pola elektromagnetycznego na organizmy żywe zwierzęce i roślinne*, Materiały Krajowego Sympozjum Telekomunikacji, Bydgoszcz 2002.
- [164] Rozporządzenie Min. Pracy i Polityki Socjalnej z dn. 2.01.2001 zmieniające rozporządzenie w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. nr 4 z dn.23.01.2001, poz. 36).
- [165] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dn. 23 grudnia 1994 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. nr 3 z 1995, poz. 16).
- [166] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dn. 29.11.2002 w sprawie najwyższych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. nr 217, poz. 1833).
- [167] Rozporządzenie Ministra Pracy, Płacy i Spraw Socjalnych oraz Zdrowia i Opieki Społecznej z dn. 19 lutego 1977 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu urządzeń wytwarzających pola elektromagnetyczne w zakresie od 0,1 MHz do 300 MHz (Dz. U. nr 8 z 1977 r.).
- [168] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 30.10.2003 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów pól elektromagnetycznych w środowisku oraz sposobów sprawdzania dotrzymania tych poziomów, Dz. U. Nr 192 z 14 listopada 2003 r., poz. 1883.
- [169] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20.12.2002 zmieniające rozporządzenie w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. nr 21 z 2003 r., poz. 180).
- [170] Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 25 maja 1972 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy stosowaniu urządzeń wytwarzających pola elektromagnetyczne w zakresie mikrofalowym (Dz. U. nr 21 z 1972 r., poz. 153).
- [171] Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 29.11.2004 w sprawie określenia rodzajów przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko oraz szczegółowych uwarunkowań związanych z kwalifikowaniem przedsięwzięcia do sporządzenia raportu oddziaływania na środowisko (Dz.U. nr 257, poz. 2573).
- [172] Rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 5 listopada 1980 r. w sprawie szczegółowych zasad ochrony przed elektromagnetycznym promieniowaniem niejonizującym szkodliwym dla ludzi i środowiska (Dz. U. nr 25 z 1980, poz. 101).
- [173] SARTO M.S., SARTO F.M.C., LARCIPRETE M.C., SIBILIA C., *Transparent films for electromagnetic shielding of plastics*, Rev. Adv. Mater. Sci., 2003, 5, 329–336.

- [174] SARTO M.S., SARTO F., LARCIPRETE M.C., SIBILIA C., D'AMORE M., BERTELOTTI M., SCALORA M., *Nanolayered metal-based films for transparent EM shields*, ICEAA 2003, Turin, Italy, Sept. 9–11, 2003.
- [175] SARTO M.S., SARTO F., LARCIPRETE M.C., SIBILIA C., *Electromagnetics of nanolayered transparent metals*, URSI EMTS 2004, 682–684.
- [176] SARTO M.S., TAMBURRANO A., SARTO F., *Shielding performance of innovative transparent metal against radio frequency EM fields*, IEE International Symposium on EMC, Santa Clara (CA), Aug. 10–15, 2004.
- [177] SARTO M.-S., *EM performance of composite materials and metallized plastics for industrial application*, Toronto 2002.
- [178] SARTO M.-S., TAMBURRANO A., IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2006, Vol. 48, No. 2, 331–341.
- [179] SARTO M.-S., *Electromagnetic shielding of thermoformed lightweight plastic screens*, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2004, Vol. 46, No. 4, 558–566.
- [180] SARTO M.-S., TAMBURRANO A., *Innovative Test Method for the Shielding Effectiveness Measurement of Conductive Thin Films in a Wide Frequency Range*, IEEE Transactions On Electromagnetic Compatibility, 2006, Vol. 48, No. 2, 331–341.
- [181] SARTO M.-S., VOTI R., SARTO F., LARCIPRETE M.C., *Nanolayered lightweight flexible shields with multidirectional optical transparency*, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2005, Vol. 47, No. 3, 602–610.
- [182] SBROCKEY N.M., SHANTHI G., *ZnO thin films by MOCVD, III-Vs REVIEW*, The Advanced Semiconductor Magazine, 2004, Vol. 17, No.7.
- [183] SCHOLZA J., NOCKEA G., HOLLSTEINB F., WEISSBACHB A., *Investigations on fabrics coated with precious metals using the magnetron sputter technique with regard to their anti-microbial properties*, Surface & Coatings Technology, 2005, 192, 252–256.
- [184] SCHULZ R.B., PLANTZ V.C., BRUSH D.R., *Shielding theory and practice*, IEEE Trans. on Electromag. Compatibility, 1998, Vol. 30, No. 3, 187–201.
- [185] SESSLER W.M., *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [186] SOKOŁOWSKA A., *Niekonwencjonalne środki syntezy materiałów*, PWN, Warszawa 1991.
- [187] SUBOCZ J., KOWALSKI D., ZIAJA J., *Wpływ parametrów zasilania na promieniowanie wysokonapięciowych lamp UV*, Przegląd Elektrotechniczny, 2006, Vol. 4, nr 1, 238–240.
- [188] SUBOCZ J., KOWALSKI D., ZIAJA J., *Zasilacz "UNINAV" do wysokonapięciowych lamp wyladowczych*, Postępy w Elektrotechnologii, VI Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 20–22 września 2006, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2006, 347–350.
- [189] SUKKAR M.-H., TULLER H.-L., *Grain Boundaries and Interface in Ceramics*, Vol. 7, ed. by M.F. Yan and A.H. Heuer (Am. Cer. Soc.), Columbus Ohio, 1983, 71–90.
- [190] ŚWIT A., PÓLTORAK J., *Przyrządy półprzewodnikowe*, Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979, 22.
- [191] TAPILY K., GU D., BAUMGART H., NAMKOONG G., STEGALL D., ELMUSTAFA A.A., *Mechanical and structural characterization of atomic layer deposition-based ZnO films*, Semicond. Sci. Technol., 2011, 26, 115005 (7pp).
- [192] THOMAS D.G., J. Phys. Chem. Solidy, 1957, 3, 229.
- [193] THORNTON J.-A., *Coating deposition by sputtering, Deposition Technologies for films an coatings*, ed. R.F. Bunshah, Noyes Publ. Park Ridge, New York 1982.
- [194] THORNTON J.A., PENFOLD A.S., *Cylindrical magnetron sputtering. Thin film processes*, ed. J.L. Vessen and Kern, Academic Press, New York 1978.
- [195] TOMASZEK R., PAWŁOWSKI L., ZDANOWSKI J., GRIMBLLOT J., LAUREYNS J., *Microstructural transformations of TiO₂, Al₂O₃+13TiO₂ and Al₂O₃+40TiO₂ at plasma spraying and laser engraving*, Surface & Coatings Technology, 2004, 185, 137–149.

- [196] TOMINAGA K., MURAYAMA T., UMEZU N., MORI I., USHIRO T., MORIGA T., NAKABAYASHI I., *Properties of films of multilayer ZnO:Al and ZnO deposited by an alternating method*, Thin Solid Films, 1999, 343–344, 160–163.
- [197] TRZASKA H., *Góra urodziła mysz. O nowelizacji uregulowań prawnych w dziedzinie ochrony pracy przed niepożądaną ekspozycją na pola elektromagnetyczne*, Przegląd Telekomunikacyjny, 2001, nr 8–9.
- [198] TRZASKA H., *Wspomaganie naturalnego środowiska elektromagnetycznego*, Materiały Krajowego Sympozjum Telekomunikacji, Bydgoszcz 2002.
- [199] TRZASKA H., *Pole elektromagnetyczne a materia żywna*, Materiały Krajowego Sympozjum Telekomunikacji, Bydgoszcz 2005.
- [200] TSIVGOULI A., TSILI M., KLDAS A., GEORGILAKIS P., ATHANASSIOS T., SOUFLARIS, SKARLATINI A.D., *Geometry optimization of electric shielding in power transformers based on finite element method*, Journal of Materials Processing Technology, 2007, 181, 159–164.
- [201] TURNHOUT J., *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Elsevier, Amsterdam 1975.
- [202] UMEKAWA S., NITTA A., TANAKA K., KUSABIRAKI M., AOZASA M., *Optical emission spectroscopy of rf – magnetron sputtering plasma for fabrication of ZnS:Mn active layer in thin film EL devices*, Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ., 1995, Vol. 36, 13–19.
- [203] Ustawa z dn. 18.05.2005 o zmianie ustawy – Prawo ochrony środowiska oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. nr 113, poz. 954).
- [204] Ustawa z dn. 27.04.2001 – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. nr 62/2001, poz. 627).
- [205] VALEYEV Kh.S., KNAYAZEV V.A., DROZDOV N.G., *Electrichestvo*, 1964, 4, 72.
- [206] WAHLGREN G.M., BRAGE T., BRANDT J.C., FLEMING J., JOHANSSON S., LECKRONE D.S., PROFFITT C.R., READER J., SANSONETTI C.J., *Astrophys. J.*, 2001, 551, 520.
- [207] WAITS R., *Planar magnetron sputtering. Thin film Processes*, ed. J.L. Vossen, W. Kern, Academic Press, New York 1978, 131.
- [208] WANG H., CHIANG Y.M., *Thermodynamic stability of intergranular amorphous films in bismuth-doped zinc oxide*, J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(1), 89–96.
- [209] WANG L.-B., SEE K.-Y., ZHANG J.-W., SALAM B., LU A.-C., *Ultrathin and flexible screen-printed metasurfaces for emi shielding applications*, IEEE Transactions On Electromagnetic Compatibility, 2011, Vol. 53, No. 3.
- [210] WANG Y.-Y., JING X., *Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding*, Polym. Adv. Technol., 2005, 16, 344–351.
- [211] WANG L.-L., TAYB B.-K., SEEB K.-Y., SUNA Z., TANB L.-K., LUAB D., *Effect of oxyfluorination on electromagnetic interference shielding*, Carbon, 2009, 47, 1905–1910.
- [212] WASA K., HAYAKAWA S., *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey 1992.
- [213] WEN S.D.D.L. CHUNG D.D.L., *Electromagnetic interference shielding reaching 70 dB in steel fiber cement*, Cement and Concrete Research, 2004, 34, 329–332.
- [214] WENDLANDT W., *Thermal methods of analysis*, J. Wiley and Sons, New York 1974.
- [215] WIATROWSKI W., POSADOWSKI W.M., DORA J., *Impulsowe zasilanie układu magnetronowego – parametry technologiczny procesu rozpylania*, Elektronika, 2005, Nr 6, 33–34.
- [216] WIĘCKOWSKI T.W., JANUKIEWICZ J.M., *Method for evaluating the shielding effectiveness of textiles*, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, January/December 2006, Vol. 14, No. 5(59), 18–22.
- [217] WOJKLEWICZ J.L., HOANG N.N., REDON N., MIANE J.L., *Intrinsically conducting nanocomposites: High performance electromagnetic shielding materials*, VI Int. Symp. on Electromagnetic Compatibility and Electromagnetic Ecology, Russia, St. Petersburg 2005, 58–61.
- [218] WOLFF K., HILLERINGMANN U., *Inverter circuits on glass substrates based on ZnO-nanoparticle thin film transistors*, Solid-State Electronics, 2001, Vol. 267, 11–16.

- [219] WÓJCIK D., SZCZEPAŃSKI K., TOPA T., *Absorpcja energii elektromagnetycznej przez ciało człowieka w bliskim sąsiedztwie anteny stacji bazowej GSM*, Materiały Krajowej Konferencji Radiokomunikacji, Radiofonii i Telewizji, Warszawa 2004.
- [220] YA H.-X., HAN YIN, TAO MING DE, TU MING JING, *Analysis of ZnO varistors prepared from nano-size ZnO precursors*, Materials Research Bulletin, 1998, Vol. 33, No. 11, 1703–1708.
- [221] YAMAMOTO H., SAIGA N., NISHIMORI K., *ZnO thin films deposited on various LiNbO₃ substrates by RF-sputtering*, Applied Surface Science, 2001, 169–170, 517–52.
- [222] YANA J.-F., LUA Y.-M., LIUA Y.-C., LIANGA H.-W., LIA B.-H., SHENA D.-Z., ZHANGA J.-Y., FANA X.-W., *Improvement of the crystalline quality of the ZnO epitaxial layer on a low-temperature grown ZnO buffer layer*, Journal of Crystal Growth, 2004, 266, 505–510.
- [223] YIN J., LIU Z.-G., LIU H., WANG X.-S., ZHU T., LIU J.-M., *The epitaxial growth of wurtzite ZnO films on LiNbO₃(0 0 0 1) substrates*, Journal of Crystal Growth, 2000, 220, 281–285.
- [224] YOSHIDA M.-M., DELGADO F.-P., ELOPEZ W., ANDRADE E., *Thin Solid Films*, 2000, 376, 99–109.
- [225] YOSHINO Y., INUE K., TAKEUCHI M., OHWADA K., *Effect of interface microstructure incrySTALLIZATION of ZnO thin films prepared by radio frequency sputtering*, Vacuum, 1998, 51, No. 4, 601–607.
- [226] YUN J., IM J.-S., LEE Y.-S., KIM H.-I., *Effect of oxyfluorination on electromagnetic interference shielding behavior of MWCNT/PVA/PAAc composite microcapsules*, European Polymer Journal, 2010, 46, 900–909.
- [227] ZHOU X., GU S., QIN F., ZHU S., YE J., LIU S., LIU W., ZHANG R., SHI Y., ZHENG Y., *MOCVD growth of self-arranged ZnO nanosize islands*, Journal of Crystal Growth, 2004, 269, 362–366.
- [228] ZHU B.L., SUN X.H., ZHAO X.Z., SU F.H., LI G.H., WU X.G., WU J., WU R., LIU J., *The effect substrate on the structure and properties ZnO films prepared by pulsed laser deposition*, Vacuum, 2008, 82, 495–500.
- [229] ZIAJA J., BALOGH L., *Plazmowe technologie otrzymywania warstw PTFE. Modyfikacja polimerów*, XIV Konferencja naukowa, Kudowa Zdrój, 26–30 września 1999, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1999. s. 284–287.
- [230] ZIAJA J., GUBAŃSKI A., MIŚTA W., KACPRZYK R., *Cienkowarstwowe warystory ZnO – właściwości elektryczne i struktura: Etap II, Warstwy otrzymane metodą rozpylania magnetronowego*, Raporty Inst. Podst. Elektrotech. PWroc. 2003, Ser. SPR ; nr 8.
- [231] ZIAJA J., GUBAŃSKI A., MIŚTA W., *Cienkowarstwowe warystory – właściwości elektryczne i struktura: Etap I*, Raporty Inst. Podst. Elektrotech. PWroc. 2002, Ser. SPR ; nr 10.
- [232] ZIAJA J., JAROSZEWSKI M., GUBAŃSKI A., MIŚTA W., *Wpływ temperatury wygrzewania na właściwości warystorowe warstw ZnO*, Przegląd Elektrotechniczny, IW’2002, 302–304.
- [233] ZIAJA J., JAROSZEWSKI M., *EMI shielding using composite materials with plasma layers, electromagnetic waves*, Vitaliy Zhurbenko (ed.), ISBN: 978-953-307-304-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/emi-shielding-using-composite-materials-with-plasma-layers>, 2011, 425–448.
- [234] ZIAJA J., KISIEL A., *Właściwości cienkowarstwowych czujników z PTFE. W: Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne*, COE 2000. VI Konferencja naukowa. Gliwice, 13–16 czerwca 2000, t. 2, Prace Komisji Metrologii Oddziału PAN w Katowicach, Konferencje, 150–154.
- [235] ZIAJA J., KOPROWSKA J., JANUKIEWICZ J., *Using plasma metallization for manufacture of textile screens against electromagnetic fields*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2008, Vol. 16, nr 5, 64–66.
- [236] ZIAJA J., KOPROWSKA J., ŻYLKA P., *Influence of nonwoven structures on surface resistivity Ti layers*, ELMECO-6, Electromagnetic devices and processes in environment protection joint with 9th Seminar “Applications of Superconductors” AoS-9, Nałęczów, Poland, June 24–27, Liber Duo, Lublin 2008, 95–96.

- [237] ZIAJA J., *Magnetronowa metoda otrzymywania cienkich warstw Zn-Bi-O*, Postępy w elektrotechnologii, V Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 8–10 września 2003, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2003, 229–232.
- [238] ZIAJA J., MAZUREK B., *Spectrophotometric diagnostics of magnetron plasma*, w: The First Central European Symposium on Plasma Chemistry and Workshop on the Plasma-After treatment of Combustion Flue Gases for Power Industry, Gdańsk, May 28–31, 2006, P4.
- [239] ZIAJA J., MIŚTA W., *Application of magnetron sputtering-obtained Ce-Zr-O₂-x-oxide thin layers to gas detection*, (SPIE Proceedings Series, 0277-768X; vol. 3730) w: Optoelectronic and electronic sensors III, Jurata, Poland, 10–13 May 1998, (ed.) Antoni Nowakowski, Bellingham, Wash: SPIE – The International Society for Optical Engineering, 1999. 89–92.
- [240] ZIAJA J., MIŚTA W., *Zastosowanie w detekcji gazów cienkich warstw tlenków Ce-Zr-O₂-x otrzymanych metodą rozpylania magnetronowego*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne. COE '98. V Konferencja naukowa. Materiały konferencyjne, Jurata, 10–13 maja 1998, t. 2, 433–436.
- [241] ZIAJA J., *Nanoszenie na włókniny warstw Zn i Ti metodą rozpylania magnetronowego*, Raport Politechniki Wrocławskiej, Serii Spr Nr 1/2008.
- [242] ZIAJA J., *Nanoszenie powłok tlenkowych (ZnO i TiO₂) na podłoże włókiennicze metodą impulsowego rozpylania magnetronowego*, Raport Politechniki Wrocławskiej, Serii Spr nr 2/2008.
- [243] ZIAJA J., OZIMEK M., JANUKIEWICZ J., *Zastosowanie cienkich warstw otrzymanych metodą impulsowego rozpylania magnetronowego w ekranowaniu pól elektromagnetycznych*, Przegląd Elektrotechniczny, 2010, Vol. 86, nr 5, 222–224.
- [244] ZIAJA J., OZIMEK M., KOPROWSKA J., *Metallic and oxide Zn and Ti layers on unwoven fabric as shields for electromagnetic fields*, EMC Europe 2009, Proceedings, Athens, Greece, 11–12 June 2009. [Piscataway, NJ: IEEE], 30–33.
- [245] ZIAJA J., POSADOWSKI W., POSPIESZNA J., MIŚTA W., *Właściwości warstw dielektrycznych AlN_x napylnych układem magnetronowym zasilanym impulsowo*, Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, Wrocław, 1996, 121–124.
- [246] ZIAJA J., POSPIESZNA J., JAROSZEWSKI M., SZAFRAN G., KOPROWSKA J., *Włókniny polipropylenowe z węglowym pokryciem plazmowym w technice ekranowania pola EM*, Przegląd Elektrotechniczny, 2008, Vol. 84, No. 10, 270–271.
- [247] ZIAJA J., ZIEMIAŃSKI P., MISIEWICZ J., *Badanie własności struktur złoto/krzem porowatej otrzymanych w procesie rozpylania magnetronowego*, Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne. COE '98. V Konferencja naukowa, 1998, 297–300.
- [248] ZIAJA J., *ZnO thin film deposition with pulsed magnetron sputtering*, Przegląd Elektrotechniczny, 2007, Vol. 83, nr 11, 235–239.
- [249] ZIAJA J., ZUBEL Z., BALOGH L., *Prądy przejściowe w plazmowych warstwach PTFE, Modyfikacja polimerów*, XIV Konferencja naukowa, Kudowa Zdrój, 26–30 września 1999, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1999, 281–283.
- [250] ZIAJA J., ZUBEL Z., *Properties of plasma deposited PTFE thin films*, w: Fourth International Conference on Unconventional Electromechanical and Electrical Systems, 4th UEES '99, Vol. 3 of 3, 985–988.
- [251] ZIAJA J., ZUBEL Z., *Spektroskopia dielektryczna cienkich warstw PTFE*, Postępy w elektrotechnologii, VI Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 20–22 września, 2006, 369–372.
- [252] ZIAJA J., *Studying of Zn, Bi, O₂, Ar emission spectra in pulsed magnetron plasma*, III International Conference on Advances in Processing Testing and Applications of Dielectric Materials, APATDM '2007, Wrocław, Poland, September 26–28, 2007.
- [253] ZIAJA J., *Widma emisyjne Zn-Bi-O w plazmie magnetronowej*, Postępy w elektrotechnologii. VI Konferencja naukowa, Jamrozowa Polana, 20–22 września, 2006, 189–192.
- [254] ZIELIŃSKI R.J., *Oddziaływanie energii elektromagnetycznej na człowieka*, Przegląd Telekomunikacyjny 8/96, 509–516.

- [255] ZIEMIANSKI P., MISIEWICZ J., **ZIAJA J.**, *Photoluminescence study of Au(ITO) porous silicon structures*, Raporty Inst. Fiz. Politechniki Wrocławskiej, 1997, Ser. PRE ; nr 300.
- [256] ZMYŚLONY M., *Aktualne problemy ochrony przed polami elektromagnetycznymi 0–300 GHz w Polsce*, Materiały Krajowego Sympozjum Telekomunikacji, Bydgoszcz 2003.
- [257] ZRADZIŃSKI P., GRYZ K., KARPOWICZ J., MOLENDĄ M., *Profilaktyka zagrożeń elektromagnetycznych – symulacje komputerowe i badania osłon ekranujących*, Bezpieczeństwo pracy, 2003, nr 10.
- [258] ŻMIJA J., *Podstawy teorii zarodkowania i wzrostu kryształów*, Wyd. WSI Radom, 1981.

Thin layer metallic and oxide structures. properties, technology, electrotechnics applications

This book deals with issues concerning the technology of fabrication, properties and application in electrotechnics of thin metallic layers (Zn, Zn–Bi, Ti, Ni–Fe) and thin zinc oxide layers (ZnO, Zn–Bi–O, TiO₂) with magnetron sputtering method. In the first part, the fabrication of thin layers with CVD (chemical vapor deposition) and PVD (physical vapor deposition) has been described, with detailed description of magnetron sputtering.

The second part describes results of the author's own research on the possibility of fabricating different types of ZnO structures by means of magnetron sputtering of metallic and oxide targets. An analysis of the influence of technological parameters (power dissipated in the target, partial pressure of working gas, target–substrate distance) on the speed of layer deposition, structural and electric properties of layers deposited on different substrates, has been done. The influence of those parameters on the varistor properties and electromagnetic field shielding has been investigated. Dependence of the chemical composition of the layers on chemical composition of the pulls magnetron plasma has been presented. The chemical composition of the pulls magnetron plasma was investigated using optical spectrophotometry method.

In the third part, it has been specified that layers of metallic zinc, zinc and bismuth solution, titanium deposited on polypropylene (PP) nonwovens are characterized by shielding efficiency of about 50 dB, and can compete with classical shielding materials. Composite materials PP/Zn/ZnO/Zn and PP/Zn/Zn–Bi–O/Zn have also shielding properties.

