



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POVRCHOVÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV

SURFACE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN FILMS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. ERIK PÁLESCH

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0002/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Ing. Erik Pálesch	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Povrchové a mechanické vlastnosti tenkých vrstev

Zadání dizertační práce:

Rešerše z oblasti plazmových polymerů a metod charakterizace povrchových a mechanických vlastností tenkých vrstev.

Charakterizace povrchové morfologie, mechanických vlastností a adheze tenkých vrstev připravených v kontinuálním a pulzním plazmatu z par tetravinylsilanu a jeho směsí s argonem nebo kyslíkem.

Charakterizace povrchových vlastností příčných řezů skleněnými vlákny vyztužených polymerních kompozitů.

Termín odevzdání dizertační práce: 3.10.2014

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Erik Pálesch
Student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.3.2014

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Dizertačná práca sa zaoberá štúdiom morfológie a mechanických vlastností tenkých vrstiev plazmových polymérov na bázi tetravinylsilánu a jeho zmesí s kyslíkom a argónom. Vrstvy boli pripravené na substrátoch z kremíku a skla pomocou metódy plazmochemickej depozície z plynnej fázy. Mikroskopia atomárnych síl bola použitá pre charakterizáciu povrchu vrstiev a pre zobrazenie medzifázového rozhrania kompozitného materiálu s funkčnou medzivrstvou. Mechanické vlastnosti tenkých vrstiev, menovite modul pružnosti a tvrdosť, boli študované pomocou techniky cyklickej nanoindentácie. Nanoindentačné zariadenie bolo použité aj za účelom uskutočnenia vrypovej skúšky, ktorej výsledky umožnili popísať adhéziu pripravených vrstiev k substrátu. V práci je diskutovaný vplyv depozičných podmienok na povrchové a mechanické vlastnosti vrstiev pripravených v kontinuálnom a pulznom režime plazmového výboja na plošných substrátoch. Bola posúdená vhodnosť rôznych techník mikroskopie atomárnych síl na zobrazenie rozhrania vlákno-matrica v kompozitnom materiáli.

ABSTRACT

The doctoral thesis deals with the study of morphology and mechanical properties of thin plasma polymer films based on tetravinylsilane monomer and its mixtures with oxygen and argon. Thin films were prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition on silicon and glass substrates. Atomic force microscopy was used for characterization of thin film surface and for depiction of composite interphase with functional interlayer. Mechanical properties of thin films, namely Young's modulus and hardness, were studied by cyclic nanoindentation technique. Nanoindentation device was also used to carry out scratch test, which was helpful to describe adhesion of films to substrate. In this thesis the influence of deposition conditions on surface and mechanical properties of thin films prepared in continual and pulse wave on planar substrates is discussed. Also, the suitability of few atomic force microscopy techniques for depiction of composite interphase was reviewed.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

plazmový polymér, mikroskopia atomárnych síl, nanoindentácia, vrypová skúška

KEYWORDS

plasma polymer, atomic force microscopy, nanoindentation, scratch test

PÁLESCH, E. *Povrchové a mechanické vlastnosti tenkých vrstev*. Brno. Vysoké učení technické v Brne, Fakulta chemická, 2014. 112 s. Vedúci dizertačnej práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som dizertačnú prácu vypracovával samostatne, a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Dizertačná práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom iba so súhlasom vedúceho práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

Rád by som poďakoval svojmu vedúcemu prof. RNDr. Vladimírovi Čechovi, Ph.D. za odborné vedenie a cenné rady pri vypracovávaní dizertačnej práce. Ďalej moje ďakujem patrí kolegom Ing. Janovi Kucharčíkovi a Ing. Antonínovi Knobovi za pomoc s prípravou vzoriek a vytvorenie priateľskej atmosféry na pracovisku, a Ing. Jaromírovi Lukešovi, PhD. za merania kompozitných vzoriek metódou mapovania modulu.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1 Plazmové polyméry	8
2.1.1 Plazma a jej vlastnosti	8
2.1.2 Plazmová polymerácia	10
2.1.2.1 Parametre ovplyvňujúce plazmovú polymeráciu	12
2.1.3 Potenciál organokremičitých tenkých vrstiev	13
2.2 Charakterizácia povrchu tenkých vrstiev	15
2.2.1 Mikroskopické metódy	15
2.2.1.1 Optická mikroskopia (OM)	15
2.2.1.2 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	15
2.2.1.3 Skenovacia sondová mikroskopia (SPM)	18
2.2.2 Spektroskopické metódy	27
2.2.2.1 Fotoelektrónová spektroskopia (XPS)	27
2.2.2.2 Spektroskopia Augerovských elektrónov (AES)	27
2.3 Vybrané techniky štúdia mechanických vlastností tenkých vrstiev	28
2.3.1 Nanoindentácia	28
2.3.1.1 Indentačné hroty	28
2.3.1.2 <i>Metóda Olivera a Pharra</i>	29
2.3.1.3 Ďalšie možnosti využitia nanoindentácie	31
2.3.2 Vrypový test	31
2.3.3 Akustická mikroskopia atomárnych síl (AFAM)	33
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	35
3.1 Vzorky	35
3.1.1 Materiál tenkej vrstvy	35
3.1.2 Substráty	35
3.1.3 Popis depozičných zariadení	36
3.1.3.1 Kroky depozície na aparátúre A2	37
3.1.3.2 Kroky depozície na aparátúre A3	39
3.1.4 Kompozitné teliesko	41
3.2 Analýza tenkých vrstiev	42
3.2.1 Mikroskopia atomárnych síl (AFM)	42
3.2.1.1 Mikroskop NTEGRA Aura – popis	42
3.2.1.2 SPM sondy	45
3.2.1.3 Obslužný software Nova	46
3.2.1.4 Meracie módy	48
3.2.2 Nanomechanické testovanie	51
3.2.2.1 Nanoindentačná hlava TriboScope	52
3.2.2.2 Obslužný program TriboScan	54
3.2.2.3 Vrypová skúška	57
3.2.2.4 Mapovanie modulu	59

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	60
4.1 Plazmové polyméry pripravené z TVS monoméru	60
4.1.1 Vrstvy pripravené v kontinuálnom režime plazmového výboja	60
4.1.1.1 Morfológia vrstiev.....	60
4.1.1.2 Mechanické vlastnosti.....	64
4.1.1.3 Adhézia vrstiev.....	68
4.1.2 Vrstvy pripravené v pulznom režime plazmového výboja.....	72
4.1.2.1 Morfológia vrstiev.....	73
4.1.2.2 Mechanické vlastnosti.....	76
4.1.2.3 Posúdenie adhézie vrstiev.....	78
4.2 Plazmové polyméry pripravené zo zmesí TVS/Ar, TVS/O ₂	81
4.2.1 Hĺbkové profily modulu pružnosti a tvrdosti vrstiev	82
4.2.2 Analýza morfológie vrstiev	85
4.2.3 Vrypová skúška	89
4.3 Polyméry pripravené v indukčne viazanej plazme.....	91
4.3.1 Vrypová skúška na vrstvách z TVS monoméru	92
4.3.2 Vrypová skúška na vrstvách zo zmesí TVS/O ₂	93
4.3.3 Vrypová skúška vrstvy na izolovanom sklenenom vlákne.....	94
4.4 Štúdium kompozitných vzoriek technikami rastrovacej sondovej mikroskopie	96
4.4.1 Technika fázového kontrastu.....	98
4.4.2 Mikroskopia laterálnych síl	99
4.4.3 Ostatné techniky	101
5 ZÁVER	106
6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	110
7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	112

1 ÚVOD

Ako vrstva sa označuje trojrozmerný objekt v tvare dosky, kde jeden rozmer je výrazne menší od ostatných dvoch. Týmto kľúčovým rozmerom u vrstvy je jej hrúbka. Postupným zmenšovaním hrúbky vrstvy sa jej spodná a vrchná plocha dostanú k sebe tak blízko, že ich povrch začne mať prevládajúci vplyv na fyzikálne vlastnosti materiálu. Vrstva s takýmito znakmi sa označuje ako tenká vrstva. V tenkej vrstve je silové pôsobenie na častice odlišné od silového pôsobenia v objemovom materiáli. V dôsledku zmeny štruktúry pri povrchu dochádza k zmene fyzikálnych (napr. mechanických, tepelných, elektrických) vlastností oproti kompaktnému materiálu. Hrúbka tenkej vrstvy môže byť v rozsahu od desiatin nanometru až do niekoľkých mikrometrov, v závislosti od sledovaného fyzikálneho javu.

V súčasnosti existuje rada technologických postupov pre depozíciu tenkej vrstvy. Z fyzikálnych metód sa zvyčajne jedná o vyparovanie alebo rozprašovanie materiálu vo vákuu, ďalej z chemických metód sú významné depozície z plynnej fázy v bežnom alebo zníženom tlaku, kde zlúčenina deponovanej zložky v plynnom skupenstve slúži ako prekursor pre vznik stáleho depozitu v pevnom skupenstve. Chemické procesy depozície tenkých vrstiev bývajú často aktivované pomocou laseru alebo plazmy. Plazmochemicky pripravené tenké vrstvy z organických prekursorov, tzv. plazmové polyméry, sa v súčasnosti hojne využívajú v rôznych technických aplikáciách zahrňujúcich hlavne mikroelektroniku, optické zariadenia, a rozličné ochranné a bariérové povlaky. Veľký aplikačný potenciál skrývajú plazmovo polymerizované organokremičité tenké vrstvy definovaných vlastností, ktoré je možné využiť ako funkčné medzivrstvy v polymérnych kompozitoch vystužených sklenenými vláknami. Úlohou funkčnej medzivrstvy je zabezpečiť dobrú kompatibilitu vlákna a matrice a zvýšiť účinnosť prenosu napätia z matrice do vlákna. Predmetom štúdia predloženej dizertačnej práce bol práve tento typ vrstiev.

Cieľom práce bola charakterizácia povrchových a mechanických vlastností plazmových polymérov na bázi monoméru tetravinylsilánu a jeho zmesi s kyslíkom a argónom. Tenké vrstvy boli pripravené metódou plazmochemickej depozície z plynnej fázy v kontinuálnom a pulznom režime. Techniky mikroskopie atomárných síl boli využité pre zobrazenie a analýzu povrchu vrstiev nadeponovaných na plošných kremíkových a sklenených substrátoch, ako aj priečnych rezov polymérnych kompozitov obsahujúcich organokremičitú funkčnú medzivrstvu. Mechanické vlastnosti a adhézia vrstiev k substrátu boli študované pomocou nanoindentačného zariadenia.

Jadro práce pozostáva z teoretickej, experimentálnej, a výsledkovej časti. V teoretickej časti je pojednané o plazme a plazmovej polymerácii. Ďalej táto obsahuje teoretické pozadie techník využívaných pri analýze tenkých vrstiev, pričom dôraz je kladený na skenovaciu sondovú mikroskopiu a nanoindentáciu, hlavné techniky využité v tejto práci. V experimentálnej časti sú popísané prístroje a postupy využité pri charakterizácii vzoriek tenkých vrstiev. Spracované výsledky a podrobný komentár k nim je obsahom poslednej veľkej kapitoly s názvom Výsledky a diskusia.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Plazmové polyméry

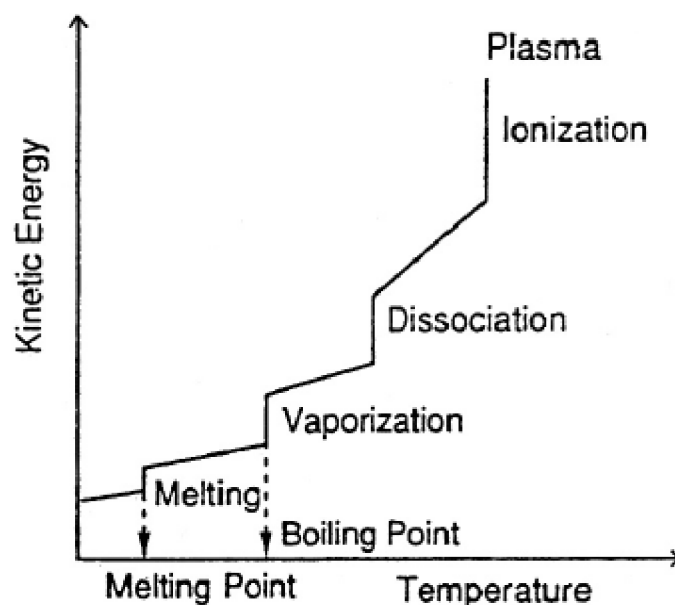
Prvý kontakt s týmto typom materiálu bol v 19. storočí, kedy si vedci všimli tvorbu pevných povlakov z olejových pár, ktoré vznikli na elektródach a sklenených stenách aparátúr pri uskutočňovaní reakcií v elektrickom oblúku. V tom čase ho však považovali za nechcený vedľajší produkt experimentu. Bližší výskum plazmových polymérov nastal až v druhej polovici 20. storočia, kedy sa ukázalo, že polymérne filmy sformované z jednoduchých organických monomérov v plazmovom výboji vykazujú mnohé užitočné vlastnosti, akými sú napr. vysoká tepelná stabilita a nerozpustnosť v organických rozpúšťadlách [1].

Plazmová polymerácia je v súčasnosti samostatné technologické odvetvie prípravy polymérnych materiálov vo forme tenkých vrstiev. Materiály touto technikou pripravené sa častokrát výrazne odlišujú od tých pripravených konvenčnou cestou, aj keď je použitý rovnaký monomér pre polymeráciu. V ďalšom texte bude podaný úvod do fyziky plazmy, princípov plazmovej polymerácie a jej dôležitých aspektov.

2.1.1 Plazma a jej vlastnosti

Plazma je vo všeobecnosti považovaná za štvrtý stav hmoty, popri pevnom, kvapalnom a plynnom stave. Je zmesou elektrónov, pozitívne a negatívne nabitých častíc, a neutrálnych atómov a molekúl. Je to vysoko aktivovaný stav hmoty s vysokou energetickou hladinou, ktorý sa v pozemských podmienkach vyskytuje len v ojedinelých prípadoch (blesky, polárne žiary). Naopak vo vesmíre je plazma najbežnejšou formou hmoty.

Dominantnou zložkou plazmy sú teda elektricky nabité častice, ktoré vznikli vzájomnými, energeticky dostatočne bohatými zrážkami medzi časticami. Tieto zrážky majú za dôsledok odtrhnutie elektrónov od atómových jadier, dôjde teda k ionizácii častíc. Ionizačná energia je rovná energii potrebnej k odtrhnutiu elektrónu smerom do nekonečného priestoru. Pôsobenie intenzívnej tepelnej energie na molekuly spôsobí ich disociáciu až ionizáciu (obr. 1). Pri teplotách nad 10 000 K majú všetky častice tendenciu k ionizácii. Bežná teplota na povrchu hviezd je v rozsahu 5 000 – 70 000 K. Hviezdy sú teda zložené z plazmy [2].



Obr. 1: Energetická závislosť skupenských stavov [1].

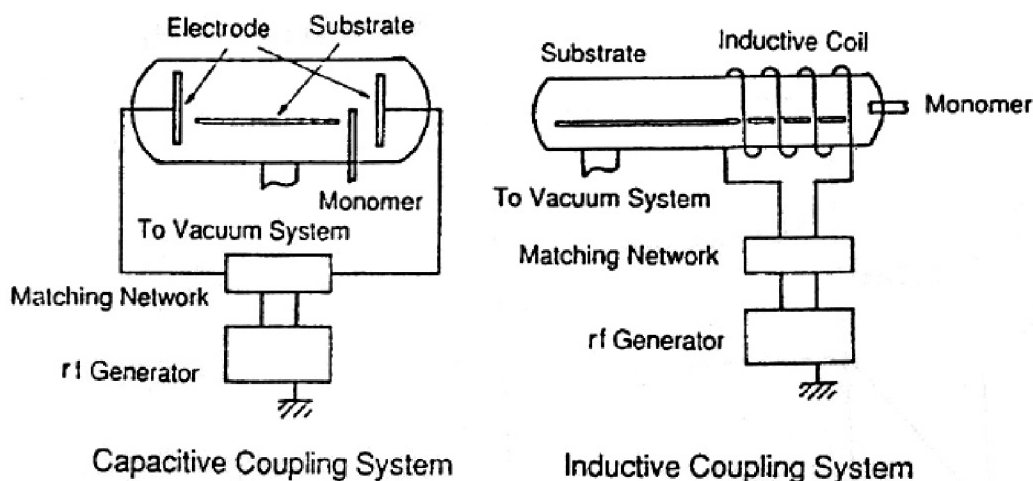
V laboratórnych podmienkach však nie je možné dosiahnuť stav s takou vysokou mierou ionizácie. Plazma sa všeobecne podľa teploty častíc rozdeľuje do dvoch skupín [3]:

- *Vysokoteplotná plazma*, kde teplota častíc sa pohybuje od $10^6 - 10^8$ K. Tento typ plazmy sa nachádza v už spomenutých hviezdach, prípadne v termionukleárných reaktoroch.
- *Nizkoteplotná plazma*, ktorej teplota je pod 10^6 K, a ďalej sa rozdeľuje na plazmu horúcu a studenú.

Pre horúcu plazmu je typická rovnaká teplota všetkých častíc $T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \times 10^4$ K. Takouto formou plazmy je napr. blesk a ostatné vysokoenergetické výboje. Slabo ionizovaná studená plazma je charakteristická svojim nerovnovážnym stavom. Teplota elektrónov je podstatne vyššia ako teplota ionizovaných a neutrálnych častíc $T_i \approx T \approx 300$ K $\ll T_e \leq 10^5$ K. Studená plazma je plazma pri nízkotlakom tlejivom výboji. Tento typ plazmy sa používa pri plazmovej polymerácii [3].

Plazma je voľne definovaná ako elektricky neutrálne médium pozostávajúce z nabitých a neutrálnych častíc. Pre jej vymedzenie sa používajú tri kritériá. Prvé z nich hovorí, že nábojový oblak (tzv. Debyeova sféra) musí obsahovať dostatok ionizovaných častíc, pre ktorých počet platí $N_D \gg 1$. Tieto nabité častice musia byť k sebe veľmi blízko, aby mohli vzájomne interagovať. Pre Debyeovu sféru o polomere λ_D ďalej musí platiť, že $\lambda_D \ll L$, kde L je rozmer systému, v ktorom sa plazma nachádza. Význam tohto kritéria spočíva v tom, že ak niekde v plazme vznikne nejaká lokálna koncentrácia náboja, jej efekt bude odtienený a plazma navonok zostane bez vonkajších potenciálov. Toto sa označuje ako kvázineutrálne chovanie plazmy [4]. Posledné kritérium udáva podmienku pre vznikajúce tlmené harmonické kmity v plazme, ktoré sú dôsledkom rozdielnych tepelných rýchlostí elektrónov a kladných iónov. Toto kmitanie sa dá popísať kruhovou frekvenciou ω , a pre plazmu musí platiť, že $\omega \cdot \tau > 1$, kde τ vyjadruje strednú dobu medzi zrážkami s neutrálnymi časticami.

Pre udržanie plazmatického stavu v laboratórnych podmienkach je potrebné dodávať energiu z vonkajšieho zdroja. Generácia plazmy prebieha najbežnejšie pomocou elektrického výboja. Ako už bolo spomínané, pre polymeráciu v plazme sa používa tlejivý výboj. Ten je realizovaný po vložení jednosmerného, alebo (a to väčšinou) striedavého napätia medzi dve elektródy alebo do cievky v systéme s plynom pri nízkom tlaku. Striedavé napätie môže byť o frekvencii 50 – 60 Hz, alebo sa používa napätie s frekvenciami 10 a 20 kHz (audiofrekvencie), najvyužívanejšie sú ale frekvencie 13,56 MHz (rádiofrekvencie RF) a 2,45 GHz (mikrovlny). Pri použití páru elektród sa jedná o kapacitne viazanú plazmu CCP. Elektródy môžu byť umiestnené vnútri alebo mimo reaktora, pričom je jedna obvykle uzemnená, a na druhú je privádzané pracovné napätie. Takéto systémy sa hodia pre plazmovú depozíciu vrstiev na plošných substrátoch. Indukčne viazaná plazma (ICP) vzniká v systéme s cievkou ovinutou okolo cylindrického reaktora. Vzhľadom k osovej homogenite plazmy sa takéto usporiadanie hodí pre povrchovú úpravu podlhovastých substrátov, ako sú napr. vlákna. Indukčne viazaná plazma je generovateľná pri vysokých frekvenciách nad 1 MHz. Samozrejmovou výbavou plazmatických aparátov pracujúcich s tlejivým výbojom je zariadenie pre tvorbu potrebného vákuua. Usporiadanie reaktora pre kapacitne a indukčne viazanú plazmu je schematicky znázornené na obr. 2.



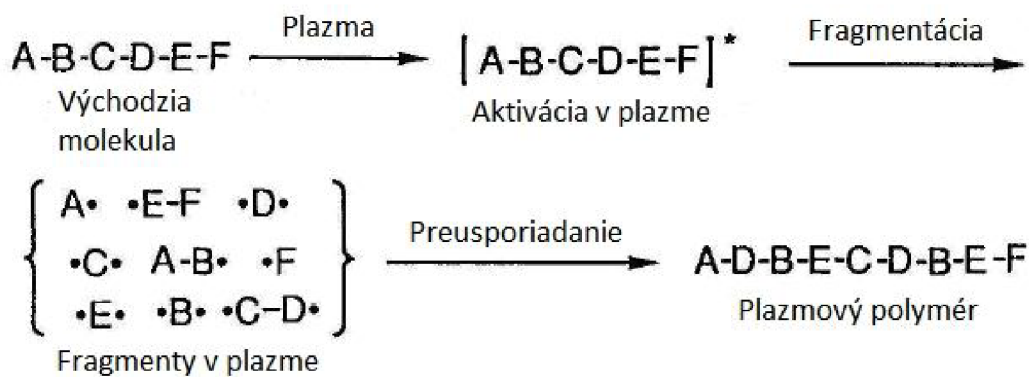
Obr. 2: Schéma CCP (vľavo) a ICP systému (vpravo) [1].

2.1.2 Plazmová polymerácia

Plazmová polymerácia je procesom tvorby tenkých vrstiev, kde vrstva je deponovaná priamo na substrát bez ďalšieho spracovania. Rast makromolekúl z nízkomolekulárnych monomérov sa deje v plazmatickom stave, čiže v prítomnosti aktivovaných elektrónov, iónov a radikálov. Ako už bolo v skoršom texte poznamenané, plazmová polymerácia je z chemického hľadiska odlišná od konvenčnej polymerácie, zahrňujúcej radikálovú a iónovú polymeráciu. U týchto typov polymerácií sú radikály alebo ióny aktívnymi centrami propagačných polymeračných reakcií, kde sa molekula nenasýteného monoméru aduje na koniec takéhoto aktívneho centra, čím sa vybuduje makromolekula. V prípade plazmovej polymerácie je plazma médium iniciujúce polymerizačné reakcie. Čiže pojmy konvenčnej radikálovej alebo iónovej polymerácie poukazujú priamo na chemickú podstatu týchto reakcií, zatiaľčo plazmová polymerácia je označenie technologického postupu. Unikátnosť plazmových polymérov vyplýva z reakčného mechanizmu polymerizačného procesu [1].

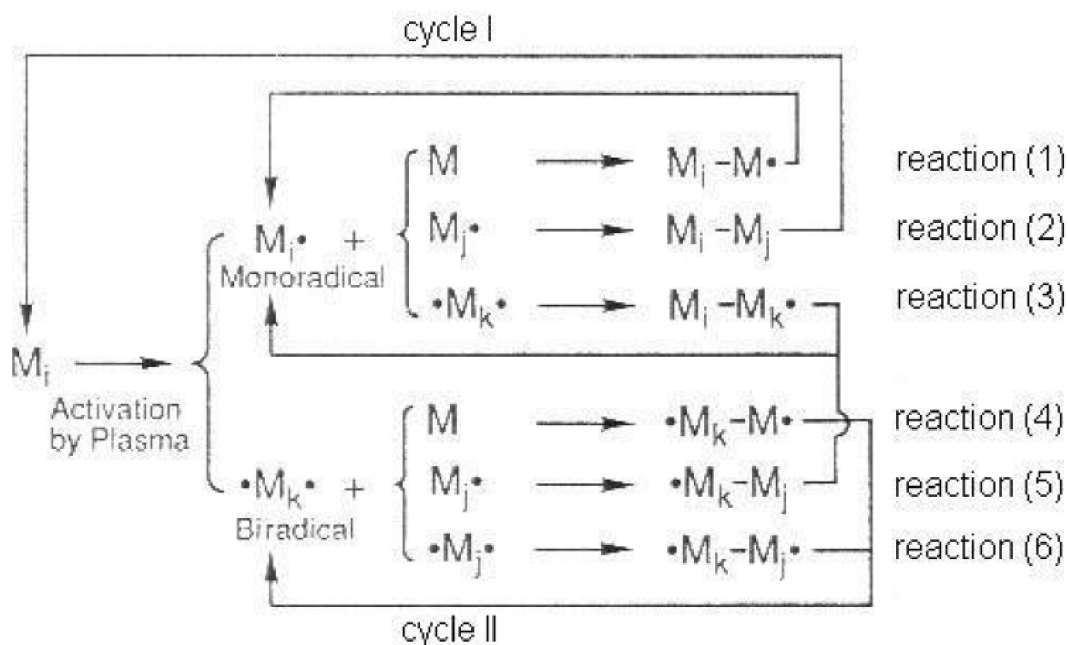
V počiatkoch výskumu plazmovej polymerácie sa pri štúdiu reakčného mechanizmu vychádzalo z jej porovnávaní z polymeráciou konvenčnou. Boli predložené štúdie navrhujúce iónový mechanizmus polymerácie [5, 6, 7], ako aj radikálový mechanizmus [8, 9]. V pochopení základných reakcií odohrávajúcich sa pri plazmovej polymerácii bola však najväčším prínosom práca H. Yasudy [10], ktorý vo svojom koncepte vychádzal z dôležitých faktov, ktorými boli napr. to, že chemické zloženie výsledného polyméru z toho istého monoméru bolo silne závislé na použiteľnom výkone plazmového výboja a mieste v reaktore, kde sa depozícia odohrala, a fakt, že vo výslednom produkte našiel stopy molekúl inertných plynov (voda, dusík), ktoré nikdy neprispievali do propagačných reakcií u klasickej polymerácie. Pre tento koncept sa vžilo pomenovanie atómová polymerácia, a je v súčasnosti najvyspelejším modelom pre popis plazmovej polymerácie a vysvetlenie chemických a fyzikálnych vlastností vytvorených polymérov.

V plazme monomérmé molekuly získajú vysokú energiu zrážkami s elektrónmi, iónmi a radikálmi, pričom sú následne rozštiepené na malé aktivované fragmenty, alebo až atómy. Aktivované fragmenty sa potom rekombinujú, preusporiadávajú, a vytvárajú tak vysokomolekulárne produkty v plynnej fáze a na substrátoch (obr. 3).



Obr. 3: Schéma plazmovej polymerácie [1].

U konvenčnej polymerácie je možné chemickú povahu polyméru ľahko predpovedať z chemickej štruktúry monoméru, pretože pri polymerácií už nedochádza k preusporiadaniu atómov v rámci molekuly monoméru. U plazmovej polymerácie toto úplne neplatí, pretože ak sa použije ten istý monomér, kompozícia a vlastnosti výsledného polyméru budú závisieť od podmienok v plazmovom stave (prietok monoméru, výkon výboja, tlak v systéme) a od reaktora, v ktorom sa reakcia odohrala. Charakteristickou črtou plazmovej polymerácie je to, že propagačná reakcia je stupňovitou reakciou medzi biradikálmi vzniknutými fragmentáciou v plazme, a nie reťazovou reakciou cez nenasýtené väzby, ako je tomu u konvenčnej polymerácie. To má za dôsledok, že plazmové polyméry môžu byť vytvorené aj z molekúl, ktoré neobsahujú dvojné alebo trojné väzby, čo pri klasickom postupe nie je možné. Je však treba dodať, že s obsahom nenasýtených väzieb stúpa depozičná rýchlosť polyméru [1].



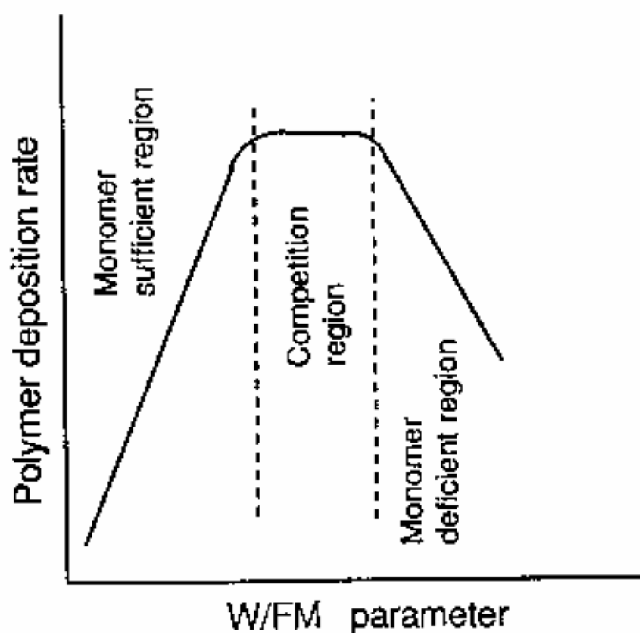
Obr. 4: Zovšeobecný mechanizmus plazmovej polymerácie [11].

Fragmentácia organického monoméru v plazme je zastúpená 2 typmi reakcií – elimináciou vodíkového atómu a rozštípením C-C väzby. Eliminácia vodíku prispieva vo veľkej miere k polymerizačnému procesu v plazme. Plynná fáza v uzavretom systéme po plazmovej polymerácii je tvorená prevažne odštiepeným vodíkom. Obsah vodíka v poreakčnej zmesi sa zvyšuje s počtom vodíkových atómov v pôvodnom uhľovodíku [12]. Obr. 4 znázorňuje základné procesy plazmovej polymerácie vedúce k tvorbe polyméru, navrhované Yasudom [11]. Eliminácia vodíka vedie k tvorbe monoradikálov $M_j\cdot$ a biradikálov $\cdot M_k$. Monoradikál sa môže naadovať na monomér, čím vznikne aktívne centrum pre rast polyméru (reakcia 1), alebo sa môže rekombinovať s biradikálom, pričom takisto vznikne rastové centrum (reakcia 3). Monoradikál sa môže kombinovať s ďalším monoradikálom, a vzniknutá molekula môže znova podstúpiť fragmentáciu (reakcia 2). Zo schémy v obr. 4 je patrné, že podobné kombinácie môže podstúpiť aj prvotný biradikál (reakcie 4, 5, 6) [1].

Takéto stupňovité reakcie sú teda pre plazmovú polymeráciu typické a sú u nej dominantné. Reťazové reakcie mono,- a biradikálov cez dvojnú a trojnú väzby sa budú vyskytovať tiež. Budú však len sporadické kvôli nízkej polymeračnej teplote. Pri určitej polymeračnej teplote T_c bude reakčný systém v rovnováhe medzi polymeráciou a depolymeráciou. Nad touto teplotou polymerácia nebude prebiehať spontánne. Polymeračná teplota je funkciou tlaku. Pri nízkych tlakoch ($1 - 10^{-2}$ torr) používaných pri plazmovej polymerácii vykazuje väčšina monomérov nižšiu polymeračnú teplotu ako pri atmosférickom tlaku [1].

2.1.2.1 Parametre ovplyvňujúce plazmovú polymeráciu

Fragmentácia molekúl v plazme je závislá od množstva energie, ktorú je potrebné dodať pre udržanie plazmatického stavu reakčnej zmesi, ďalej od množstva monoméru, ktorý je privádzaný do reakčnej zmesi, a od toho, kde dôjde k interakcii monoméru s aktivovanými časticami plazmy. Yasuda navrhol kontrolný parameter W/FM , kde W je rádiokvencný výkon v J/s, F je prietok monoméru v mol/s a M je molekulárna hmotnosť monoméru v kg/mol [13]. Veľkosť tohto parametru je vzťahovaná ku koncentráciám aktivovaných častíc v plazme.



Obr. 5: Závislosť depozičnej rýchlosti polyméru na W/FM parametri [10].

Z obr. 5 vyplýva, že s rastúcim W/FM parametrom spočiatku rýchlosť polymerácie stúpa, následne dosahuje maxima a s ďalším zvyšovaním rýchlosť klesá. Je evidentné, že výsledný polymér je možné ovplyvniť hodnotou výkonu výboja alebo prietokom monoméru. Pri nízkom výkone sa dosiahne len malá fragmentácia molekúl monoméru, a tak polymér vykazuje len malé preusporiadanie a malú stratu funkčných skupín (napr. hydroxyly, karbonyly, prípadne vodíky). Toto sa deje v tzv. monomérovom dostatkovom režime. Pri vysokom výkone (a tom istom prietoku monoméru) sa systém nachádza v monomérovom nedostatkovom režime, kde dochádza k silnej fragmentácii molekúl, výsledný polymér bude vykazovať veľké preusporiadanie a stratu bočných skupín. Pri zvyšovaní rýchlosti prietoku monoméru pri fixnom výkone výboja parameter W/FM klesá. To znamená, že systém počas plazmovej polymerácie sa bude nachádzať v monomérovom dostatkovom režime, a teda fragmentácia bude nízka, keď bude rýchlosť prietoku vyššia.

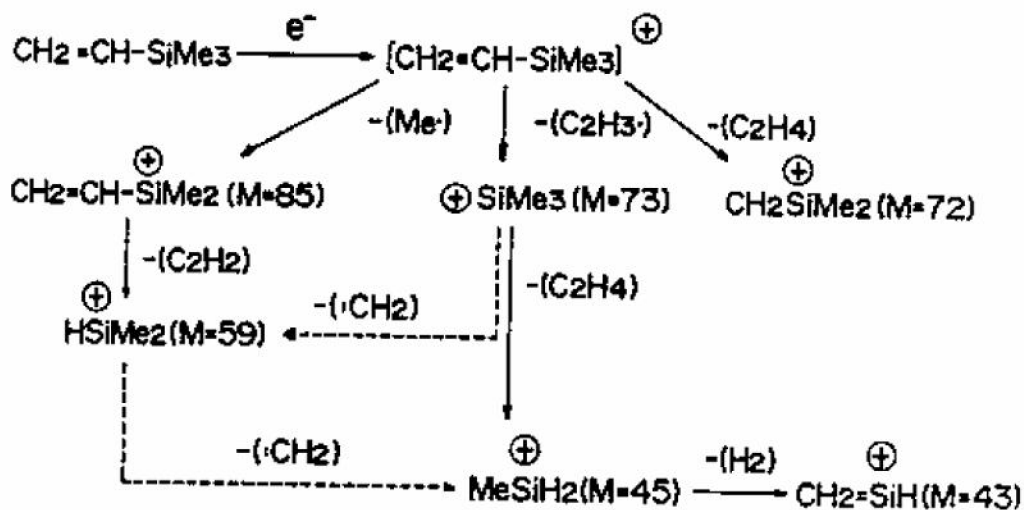
Vplyv tvaru a dispozícií reakčnej komory na zloženie a vlastnosti plazmového polyméru je charakteristickou črtou tohto typu polymerácie. Súhrnné označenie pre tieto efekty je hydrodynamický faktor, a je dôležitý v technológii povlakovania substrátov touto metódou. Práve kvôli tomuto faktoru platí, že plazmový polymér vytvorený za tých istých podmienok (tlak, výkon výboja, prietok monoméru), ale v dvoch rozličných reaktoroch nikdy nebude rovnaký. K popisu hydrodynamického faktoru je potrebné poznať rozmery reaktora, rozloženie plazmy v ňom, umiestnenie vstupu monoméru do reaktora a miesto, kde sa polymér deponuje. V stručnosti, plazmová polymerácia je proces závislý od reakčnej komory [1].

Plazmovou polymeráciou pripravené vrstvy majú rozličné využitie [14]. Jedná sa o antikorozívne povlaky, vlhkosťné senzory, elektrické odpory, povrchy odolávajúce poškrabaniu, ochranné povlaky, optické filtre. Pokovované povlaky syntetických materiálov sa dajú ochrániť proti koróziám tenkou vrstvou plazmového polyméru. Proces je možno optimalizovať tak, aby sme získali hydrofilné alebo hydrofóbne povrchy (s protizahmlievacím efektom). Je pomerne jednoduché aplikovať vrypuodolné povlaky na optické šošovky, technika však narazí na svoje limity pri pokrývaní zložitých 3D predmetov, ako sú napr. reflektory pre automobily, pretože výkon v oblúku nemusí byť uniformný nad celým povrchom substrátu [15].

2.1.3 Potenciál organokremičitých tenkých vrstiev

Tenké vrstvy pripravené z organokremičitých prekurzorov majú široké aplikačné uplatnenie. V súčasnosti sa využívajú hlavne v mikroelektronike ako dielektrické vrstvy, v optike ako tvrdé transparentné povlaky, ďalej v technológii balenia potravín, biomedicínskom inžinierstve ako inertné povlaky, a využívajú sa aj ako bariérové vrstvy a vrstvy chrániace voči koróziám [16]. V neposlednom rade je ich však možné použiť ako funkčné vrstvy, ktoré sa dajú nadeponovať na sklenené vlákna predtým, ako sa impregnujú polyméromou matricou. Systém sa následne nechá vytvrdiť pri zvýšenej teplote, čím vznikne kompozitný materiál. Kľúčovú rolu pri získavaní čo najvyššej tuhosti a pevnosti kompozitu hrá adhézia medzi vláknom a matricou. Pri dobrej adhézii sa napätie vyvíjané na matricu efektívne preniesie do vlákien, ktoré jej takto poskytujú oporu, majú vystužovací efekt. V ideálnom prípade je zaťažaná matica kompozitu bez napätia.

Organosilány sú organické zlúčeniny obsahujúce kremík, patria sem napr. vinyltriethoxysilán VTES $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$, tetravinylsilán TVS $\text{Si}-(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ a hexametyldisiloxán HMDSO $(\text{CH}_3)_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$. Uvedené zlúčeniny sú vhodné ako prekursor pre tvorbu tenkých vrstiev metódou plazmovej polymerácie. Štrukturálne by sa takto vytvorené vrstvy dali pomenovať ako hydrogenizované amorfné kremičité karbidy alebo oxykarbidy so všeobecným vzorcom $a-\text{SiC:H}$, prípadne $a-\text{SiOC:H}$ [17]. Výhodou plazmových polymérov pripravených z organosilánov je obsah funkčných skupín zabezpečujúcich chemickú väzbu ako s matricou, tak aj s vláknom. Ich fragmentovaním v plazme (obr. 6) vznikajú reaktívne častice, ktoré po nadeponovaní vytvoria tenký polymérny film obsahujúci spomínané potrebné skupiny schopné zabezpečiť dobrú príľnavosť vlákien k matrici.



Obr. 6: Schéma fragmentácie vinyltrimetylsilánu v plazme [1].

V polymérnom filme vzniknú vinylové skupiny, ktoré zabezpečia dobrú väzbu chemickej povahy s matricou, ktorou môže byť polyesterová alebo epoxidová živica. Na druhej strane väzby typu Si-O-Si, ktoré obsahujú kyslík, sú schopné pomerne dobre zreagovať so skleneným vláknom, a spevnia medzifázu na strane vlákna [17]. U zlúčenín neobsahujúcich kyslík sa v plazmovom procese pridáva samostatný plynný kyslík, aby sa dosiahlo významného podielu tohto prvku vo výslednom filme.

S podobným účelom ako plazmovo pripravované organosilanové vrstvy sa pripravujú aj siloxanové vrstvy metódou sol-gél. Pri nej sa najprv prekursor typu $\text{R}-\text{SiX}_3$, kde R je alkylová skupina a X hydrolyzovateľná skupina (halogén, etoxy, metoxy...), nechajú hydrolyzovať vo vode, kedy sa halogénové skupiny nahradia skupinami $-\text{OH}$ schopnými reagovať s povrchom skleneného vlákna a kondenzovať navzájom medzi sebou tak, že po zahutnení prekursorového roztoku a jeho nadeponovaní na substrát (vlákno) sa utvorí po odparení rozpúšťadla dobre príľnavá polymérna vrstva. Alkylové skupiny sú potom schopné reagovať s matricou (dajú sa podľa potreby syntetizovať). Takto pripravené vrstvy však vykazujú menšiu adhéziu k substrátu ako tie nadeponované v plazme a takisto kompozity dosahujú horšie mechanické vlastnosti.

2.2 Charakterizácia povrchu tenkých vrstiev

2.2.1 Mikroskopické metódy

Mikroskopické metódy spravidla slúžia ku štruktúrnej charakterizácii tenkých vrstiev. Vhodne zvoleným typom mikroskopu je možné získať základné informácie o morfológii povrchu, ktorými sú napríklad rozmery a tvar povrchových útvarov, je možné posúdiť drsnosť vrstvy, alebo defekty v nej sa nachádzajúce. Medzi pokročilejšie aplikácie potom patria, okrem iných, štúdiom štruktúry rozhraní medzi vrstvou a jej substrátom, identifikácia fáz, mikroskopicky je možné študovať detaily pri procese rastu vrstvy. V ďalšom texte budú v stručnosti priblížené optická a skenovacia elektrónová mikroskopia, následne bude podrobne pojednané o rastrovacej sondovej mikroskopii, technike, ktorá má z hľadiska výskumu povrchov tenkých vrstiev najväčší potenciál.

2.2.1.1 Optická mikroskopia (OM)

Optická mikroskopia je najstaršou a najjednoduchšou mikroskopickou technikou, vynájdenou v 17. storočí. Optický mikroskop využíva viditeľné svetlo a sústavu šošoviek kvôli zväčšeniu pozorovaného objektu. Kontrast je vytvorený na základe absorpcie svetla vzorkou, pričom dochádza k jeho difrakcii, polarizácii, alebo rozptylu. Rozlíšenie optického mikroskopu je obmedzené difrakčnou podmienkou

$$R \approx \frac{\lambda}{2n}, \quad (1)$$

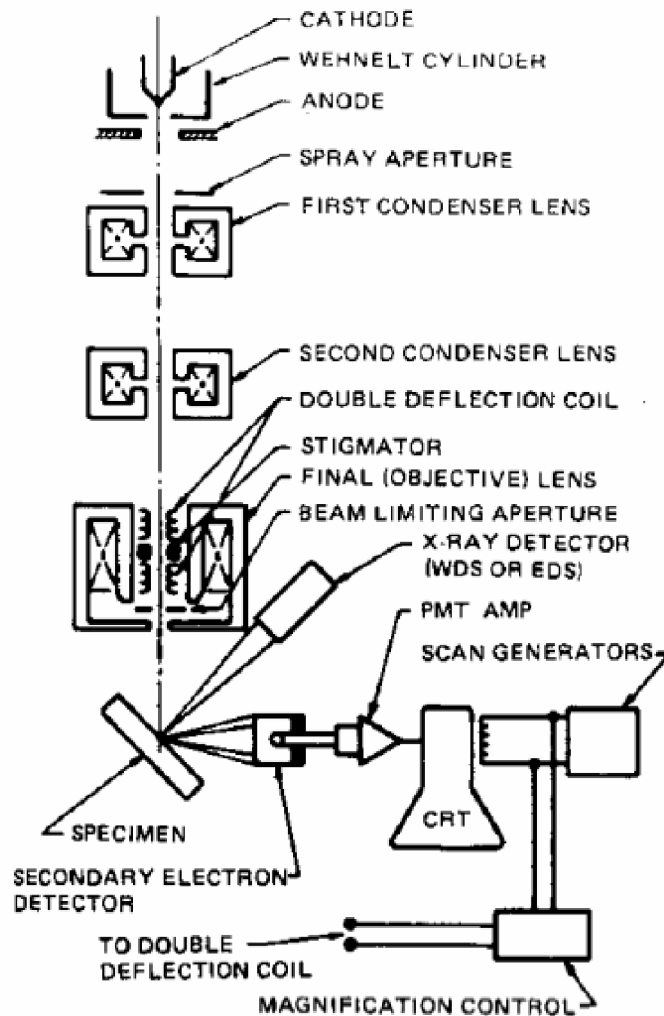
kde R je minimálny rozmer objektu zobrazeného optickým systémom za použitia svetla s vlnovou dĺžkou λ [nm], a n je index lomu okolitého prostredia. Rozlišovací limit pre optickú mikroskopiu sa teda pohybuje v rozmedzí 200 – 300 nm. Túto hranicu je možné prekonať s využitím efektov blízkeho poľa (viď kap. 2.2.1.3).

Obraz objektu môže byť pozorovaný voľným okom, alebo môže byť zaznamenaný na fotografický film, prípadne pozorovaný digitálnou kamerou. Optický mikroskop pozostáva z osvetľovacej časti, stolčeka pre vzorku a zobrazovacej časti. Osvetľovaciu časť tvorí zdroj svetla a kondenzačné (fokusačné) šošovky, zobrazovaciu časť tvoria šošovky objektívu a okuláru. Tieto súčasti sú uložené v tele mikroskopu, ktoré môže obsahovať aj ďalšie prvky, akými sú rôzne kompenzátory, filtre a pod. Mikroskop môže obsahovať dva nezávislé optické systémy, čím je možné docieľiť trojrozmerné zobrazenie skúmaného objektu [18].

V základe je optický mikroskop jednoduchým zariadením, ale v súčasnosti existujú mnohé komplexné prístroje s cieľom vyťažiť z tejto techniky čo najvyššie možné rozlíšenie a kontrast.

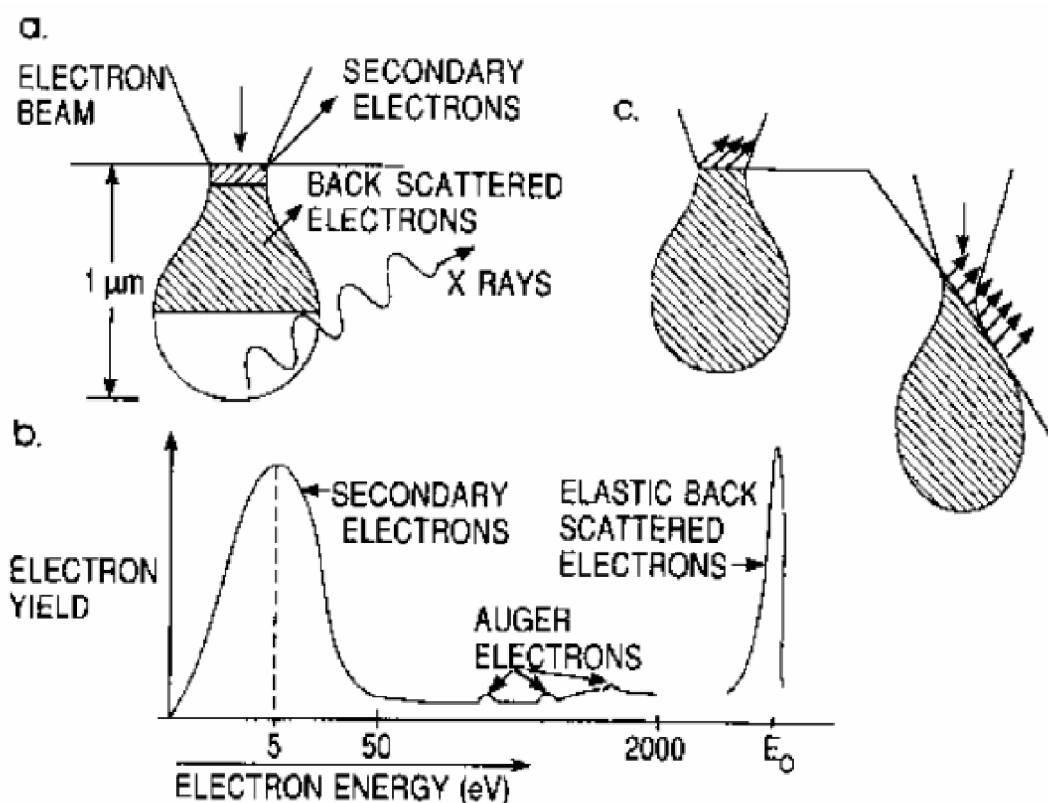
2.2.1.2 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Tento typ mikroskopie je v súčasnosti asi najvyužívanejším nástrojom pre charakterizáciu povrchov tenkých vrstiev. Výhodou takéhoto mikroskopu je hlavne vysoké rozlíšenie (jednotky nanometrov) a kvalita získaných snímok. Medzi nevýhody patria potreba vakuu a pokovovania povrchu vzorky pre uskutočnenie merania, čo limituje ďalšie analýzy vzorky.



Obr. 7: Schéma skenovacieho elektrónového mikroskopu SEM [19].

SEM mikroskop (obr. 7) pozostáva z elektrónového dela, ktoré vytvára prúd elektrónov smerujúci na povrch vzorky. Elektróny sú emitované z katódy z wofrámu alebo LaB_6 a sú urýchľované anódou smerom ku kondenzačným šošovkám, ktoré elektróny fokusujú do lúča s priemerom asi 1 nm. Skenovacie šošovky potom tento lúč elektrónov vychylujú, čím sa dosiahne rastovanie po povrchu vzorky. Energia elektrónového lúča sa môže pohybovať v rozmedzí od niekoľko keV do 50 keV. Po dopade elektrónov na povrch tieto postupne spomaľujú a strácajú energiu neelastickým rozptylom na elektrónoch, prípadne kryštálovej mriežke skúmaného materiálu. Primárny prúd elektrónov sa postupne dostáva do hĺbky materiálu, kde interaguje v priestore pripomínajúcom kvapku (obr. 8a). V skenovacej elektrónovej mikroskopii sú primárne detekované sekundárne elektróny s príslušnou energiou opúšťajúce vzorku (obr. 8b). Elektrónový mikroskop môže byť vybavený aj detektormi schopnými zachytávať röntgenové žiarenie vznikajúce pri interakcii prúdu elektrónov s povrchom skúmaného materiálu, prípadne ďalšie signály, ktorými sú napríklad teplo a prúd prechádzajúci vzorkou [19].



Obr. 8: (a) elektrónový prúd interaguje s materiálom v priestore pripomínajúcom kvapku, pričom zo vzorky unikajú sekundárne a spätne odrazené primárne elektróny, je emitované röntgenové žiarenie, (b) energetické spektrum elektrónov emitovaných z povrchu, (c) efekt topografie povrchu na elektrónovú emisiu [19].

Nízkoenergetické sekundárne elektróny pochádzajú z hĺbky predstavujúcej niekoľko Angstromov a tvoria teda základ zobrazovania v skenovacej elektrónovej mikroskopii. Pomocou nich je možné zobrazit' nerovinný povrch vo vysokej kvalite. Nerovnosti povrchu vykazujú vysoký výťažok sekundárnych elektrónov kvôli väčšej emisnej ploche interakčného objemu oproti čiste horizontálnemu povrchu (obr. 8c). Spätne odrazené primárne elektróny o vysokej energii môžu poskytnúť užitočný kontrast medzi oblasťami, ktoré sa výrazne líšia v atómovom čísle. Topologická informácia je však minimálna, keďže odrazené elektróny pochádzajú z podstatne väčšej hĺbky ako elektróny sekundárne. Detekciou röntgenového žiarenia získame informácie o kvalitatívnom a kvantitatívnom elementárnom zložení. V súčasnosti prakticky každý SEM mikroskop disponuje aj detektormi pre získanie tohto typu informácie [19].

2.2.1.3 Skenovacia sondová mikroskopia (SPM)

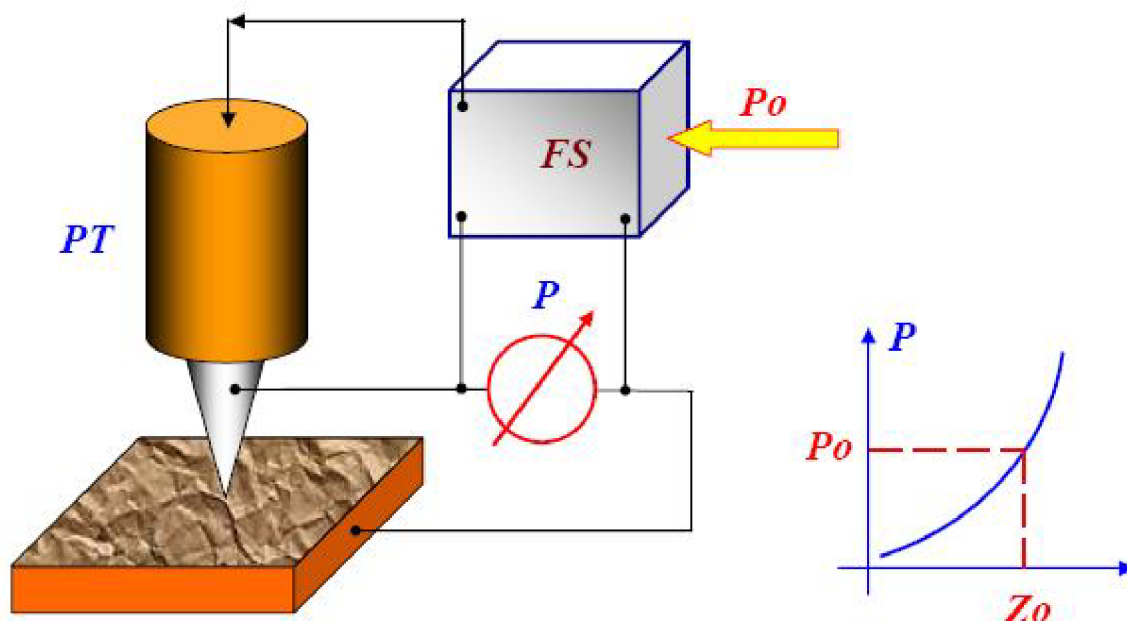
Skenovacia sondová mikroskopia je najnovším a najmodernejším typom mikroskopie. Jedná sa o súhrnné pomenovanie pre viacero techník využívajúcich určitý typ sondy (hrotu) rastrujúcej v tesnom kontakte po povrchu vzorky. Je možné takto skúmať morfológiu a lokálne povrchové vlastnosti s vysokým priestorovým rozlíšením. V súčasnosti prakticky každý výskum v obore fyziky povrchov a technológie tenkých vrstiev aplikuje techniky SPM. Skenovacia sondová mikroskopia taktiež bola kľúčovou vo vývoji nových metód v nanotechnológií, konkrétne metódy pre tvorbu štruktúr v škále nanometrov [20].

Historicky prvým typom SPM mikroskopu bol skenovací tunelovací mikroskop vynájdený v roku 1981 dvoma švajčiarskymi vedcami Gerdom Binnigom a Heinrichom Rohrerom. Prístroj bol schopný získať 3D obrázky povrchu pevnej látky v atomárnom rozlíšení [21]. Za tento objav dostal tím okolo G. Binniga v roku 1986 Nobelovu cenu.

Hlavnou nevýhodou tunelovacieho mikroskopu bola podmienka elektrickej vodivosti skúmaného povrchu. Toto obmedzenie bolo v rámci vývoja SPM techník prekonané vynálezom mikroskopie atomárnych síl (AFM) v roku 1985, schopnej premeriavať sily menšie ako 1 nN pôsobiace medzi ostrým hrotom skenujúceho mikroskopu a povrchom vzorky [22]. Z metódy AFM potom vychádzajú hlavne mikroskopie elektrických (EFM) a magnetických (MFM) síl, a do skenovacích sondových techník sa radí aj optická mikroskopia blízkeho poľa. Popis týchto techník bude obsiahnutý neskôr v texte.

Skenovacia sondová mikroskopia teda vo všeobecnosti zobrazuje povrch premeriavaním určitého interakčného parametru medzi sondou a povrchom vzorky. Typické je vysoké rozlíšenie zobrazovania, kde pri správne nastavených podmienkach je možné dosiahnuť atomárneho rozlíšenia. SPM ako jediná dokáže priamo zobrazovať aj vertikálny rozmer povrchových útvarov, čiže výstupom mikroskopu je skôr 3D mapa ako snímka. Bežný rozsah v rovine xy je 0,1 nm – 200 μm a v smere osi z je to 0,05 nm – 20 μm .

Princíp fungovania SPM mikroskopu



Obr. 9: Blokový diagram systému spätnej väzby SPM mikroskopu [20].

Skenovací sondový mikroskop je elektromechanický systém so spätnou väzbou. Zobrazovanie povrchu alebo analýza jeho lokálnych vlastností je vykonávaná za pomoci špeciálne pripravených sond v tvare hrotu. Tento hrot je ku povrchu približený na vzdialenosť 0,1 – 10 nm. Hrot na takúto krátku vzdialenosť interaguje s povrchom určitým parametrom, ktorý je špecifický pre daný druh sondovej mikroskopie. U tunelovacej mikroskopie je to tunelovací prúd, ktorý preteká medzi kovovým hrotom a vodivým povrchom, u mikroskopie atomárnych, elektrických a magnetických síl sa jedná o rôzne príťažlivé a odpudivé interakcie (AFM), elektrické (EFM) a magnetické (MFM) sily.

Predpokladá sa, že závislosť $P = P(z)$ interakčného parametru P (vid' obr. 9) na vzdialenosti z hrot – povrch je dostatočne ostrá. V takom prípade je interakčný parameter možné použiť v systéme spätnej väzby pre precíznu kontrolu a udržiavanie vzdialenosti medzi hrotom a vzorkou [20].

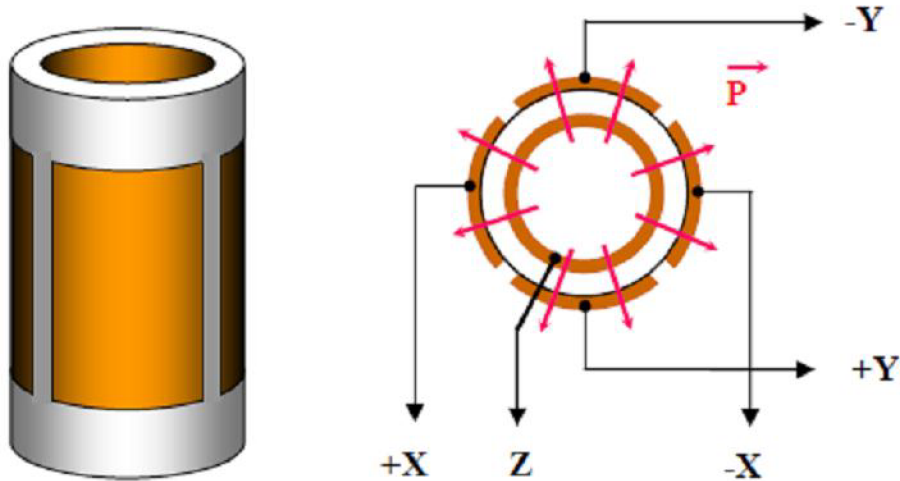
Spätnoväzbový systém FS udržiava konštantný interakčný parameter P , ktorý je zadaný operátorom (P_0). Ak sa zmení vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou, následne sa zmení aj hodnota parametru P . Systém spätnej väzby zareaguje tak, že vygeneruje diferenciálny signál δP o hodnote rozdielu medzi novou a prednastavenou hodnotou P , a tento signál pošle do prvku kontrolujúceho vzdialenosť hrot – vzorka. V SPM mikroskopoch je týmto prvkom prevodník z piezokeramického materiálu PT . Na základe tohto signálu potom prevodník upraví vzájomnú vzdialenosť tak, aby odpovedala vzdialenosti pôvodnej. V existujúcich mikroskopoch je presnosť udržiavania vzdialenosti hrot – vzorka okolo 0,01 Angstromu. Počas pohybu hrotu nad povrchom vyvoláva jeho topografia zmeny interakčného parametru P . Systém spätnej väzby sa snaží v reálnom čase udržiavať konštantnú vzdialenosť hrot - vzorka, takže signál $V(x,y)$ privádzaný do prevodníka je úmerný lokálnej odchýlke povrchu vzorky od ideálnej roviny. Hodnoty $V(x,y)$ teda reflektujú povrchovú topografiu, a je z nich zostavená SPM snímka [20].

V priebehu skenovania hrot najprv opisuje povrch pozdĺž určitej čiary, kedy sa zaznamenáva topografická alebo iná lokálna informácia v definovanom počte bodov, ktorý je určený rozlíšením obrázku. Po prejdení čiary sa hrot vráti do východzej polohy a postúpi ku skenovaniu nasledujúcej čiary. Obvykle je počet skenovaných línií v osiach x a y rovnaký, výsledkom je teda štvorcová snímka. Bodové rozlíšenie obrázku odráža kvalitu výslednej snímky. Rýchlosť skenovania je nastaviteľný parameter. Je vhodnejšie používať nízke rýchlosti, pretože pravdepodobnosť získania kvalitnej snímky sa tým zvyšuje. Ďalšími nastaviteľnými parametrami skenovania sú hodnota konkrétneho interakčného parametru P a rýchlosť spätnej väzby. Systémy s rýchlou spätnou väzbou dokážu zobrazovať kvalitne aj pri vyšších rýchlostiach skenovania. Vyššiu kvalitu výslednej snímky je samozrejme možné dosiahnuť zväčšením bodového rozlíšenia snímky (vyššia hustota bodov, v ktorých bude zaznamenaná informácia), to však ide ruka v ruke so značným znížením rýchlosti skenovania. Vo všeobecnosti je pomalé zobrazovanie pri skenovaní jednou z nevýhod techník SPM.

Skenery

Skenery používané v SPM sú vyrobené z keramických materiálov, väčšinou na báze zirkónu a titánu, ktoré vykazujú piezoelektrické vlastnosti. Takéto materiály pôsobením elektrického poľa menia svoje rozmery. Piezokeramika je polarizovaný polykryštalický materiál pripravovaný sintrovaním práškových kryštalických feroelektrík. Polarizácia sa dosiahne zahriatím keramiky nad Curiovu teplotu T_C a následným ochladením v silnom elektrickom poli [20].

Vo väčšine prípadov sa v sondovej mikroskopii využívajú tubulárne skenery. Sú to duté tenkostenné valce, ktoré majú na ich vnútornom a vonkajšom povrchu nadeponované kovové tenké vrstvy tvoriace elektródy. Pri aplikácii potenciálového rozdielu medzi elektródami sa tuba tvoriaca skener natiahne alebo skrúti. Vďaka týmto skenerom je možné dosiahnuť veľký rozsah zmeny rozmeru pri vložení len malého napätia. Sústavou troch navzájom kolmých tubulárnych skenerov je možné dosiahnuť precízny pohyb hrotu alebo vzorky v osách x , y , z .



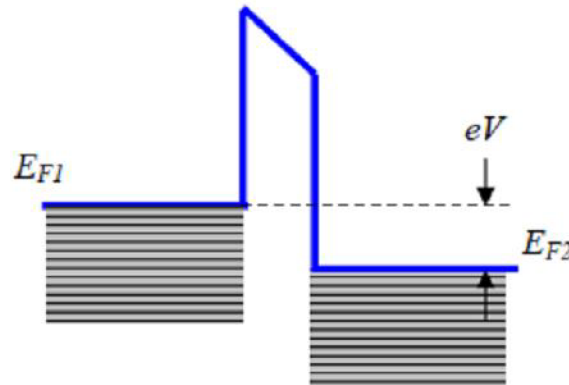
Obr. 10: Moderný tubulárny piezoskenner [20].

Takémuto usporiadaniu skenerov sa hovorí tripod. Dnešné mikroskopy používajú tubulárny skener pozostávajúci z jedného valca, pričom elektródy na ňom nadeponované sú rozdelené do sekcií (obr. 10). Elektróda na vnútornej strane dutého povrchu valca je zvyčajne celistvá. Polarizačný vektor je orientovaný radiálne. Pri aplikácii diferenciálneho napätia na protiľahlé sekcie externej elektródy (voči vnútornej elektróde) dôjde k redukcii rozmeru tuby v mieste kde polarizačný vektor súhlasí s vektorom elektrického poľa, alebo zväčšeniu tam, kde sú vektory opačné. Dôsledkom je ohnutie tuby. Na tomto princípe funguje skenovanie v rovine xy . Pri aplikácii napätia na vnútornú elektródu vzhľadom ku všetkým štyrom sekciám externej elektródy dôjde k pohybu v smere osi z .

Napriek svojej vysokej účinnosti v dosahovaní veľmi jemných pohybov v SPM majú piezokeramické materiály aj svoje zápory. Prvým z nich je nelinearita piezoelektrických vlastností, čo znamená, že odozva deformácie materiálu na veľkosť vloženého napätia nevykazuje priamkový charakter v celej škále aplikovaných napätí. Od určitej kritickej hodnoty napätia sú efekty nelinearity nezanedbateľné (okolo 100 V/mm). Z toho dôvodu sa pre skenery používajú malé napätia s hodnotami do tejto kritickej hodnoty. Ďalším problémom je piezokeramický creep. Prejavuje sa tak, že deformácia materiálu nemá okamžitú reakciu na zmenu v elektrickom poli, dochádza k jej oneskoreniu. Creep sa prejavuje geometrickými artefaktmi v skenovanom obrázku, najväčší efekt má na začiatku skenu a pri skenovaní veľkých plôch. Poslednou výraznou nevýhodou je hysterezia piezokeramiky, ktorú možno popísať ako závislosť deformácie na znamienku aplikovaného elektrického poľa. Prejavuje sa tak, že pri skenovaní jedným smerom v rovine xy sa namerajú iné hodnoty lokálnych výšok v ose z , ako by sme namerali skenovaním opačným smerom. Preto pri skenovaní povrchu je uchovávaná informácia zameraná len v priamom alebo spätnom skene [20].

Skenovacia tunelovacia mikroskopia (STM)

Ako už bolo skôr v texte zmienené, skenovacia tunelovacia mikroskopia bola prvou vynájdenu technikou z rodiny SPM. Je založená na efekte tunelovacieho prúdu pretekajúceho úzkou potenciálovou bariérou medzi vodivým hrotom a vodivou vzorkou v externom elektrickom poli, pokiaľ sú tieto približené na vzdialenosť typicky 1 nm. Tunelovací prúd (niekoľko nA) tečie bariérou po aplikovaní napätia o hodnote niekoľko mV medzi hrot a povrch.



Obr. 11: Energetická schéma tunelovacieho kontaktu medzi dvoma kovmi [20].

Fermiho hladiny kovov E_{F1} a E_{F2} sa posunú voči sebe o energiu eV , kde e je náboj elektrónu (obr. 11). Pri nízkych napätiach prúd normálne netečie kvôli energetickej bariére medzi dvoma kovmi, ktorá odpovedá výstupným prácam týchto kovov. Elektróny však môžu byť popísané vlnovými funkciami, ktoré sú exponenciálne tlmené naprieč bariérou, takže pravdepodobnosť výskytu elektrónu na druhej strane tejto bariéry nie je nulová. Tento jav sa volá kvantovo-mechanický tunelovací efekt. Tok elektrónov je z obsadených stavov zápornej elektródy do neobsadených stavov kladnej elektródy, pričom pri nízkych napätiach nemenia elektróny svoju energiu (elastické tunelovanie). Závislosť tunelovacieho prúdu I_T na napätí V_T pri vzdialenosti hrot - povrch s je daná vzťahom

$$I_T \approx V_T \exp(-A\Phi^{1/2}s), \quad (2)$$

kde Φ je výška energetickej bariéry a A je konštanta definovaná ako

$$A = 2((2m_e)^{1/2})/h, \quad (3)$$

m_e je hmotnosť elektrónu a h je Planckova konštanta. Vďaka tejto exponenciálnej závislosti je tunelovací prúd extrémne citlivou veličinou využiteľnou na kontrolu separácie hrotu a povrchu. Teoreticky je možné dosiahnuť presnosť separácie v rádoch tisícín nanometru udržiavaním konštantného tunelovacieho prúdu. Tunelovací prúd však závisí aj na elektrónovej štruktúre povrchu. STM obrázky v atomárnom rozlíšení predstavujú mapu lokálnych elektrónových stavov v blízkosti Fermiho hladiny, pokiaľ sa aplikuje napätie v rádoch mV. Pri väčších napätiach (do niekoľko V) sa zobrazí mapa ďalších elektrónových stavov [23]. Do úvahy je však treba ešte zobrať trojdimenzionálne tunelovanie a komplexnú priestorovú štruktúru elektrónových stavov [24].

STM môže zobrazovať povrch v dvoch režimoch. Prvý z nich je režim konštantného prúdu, kde systém spätnej väzby udržiava konštantný tunelovací prúd, a teda stálu vzdialenosť medzi hrotom a povrchom. Pri skenovaní sa tak zaznamenáva topografia povrchu, prípadne, v atomárnej škále, lokálna hustota elektrónových stavov na povrchu. Je potrebný rýchly systém spätnej väzby a nízke skenovacie rýchlosti, aby hrot dobre reagoval na zmeny výšok. V režime konštantnej výšky je udržiavaná stála vertikálna pozícia hrotu a zaznamenávajú sa zmeny tunelovacieho prúdu. Je tak možné dosiahnuť vysokých rýchlostí skenu, avšak takto je vhodné skenovať len malé plochy, aby sa zabránilo poškodeniu hrotu [23].

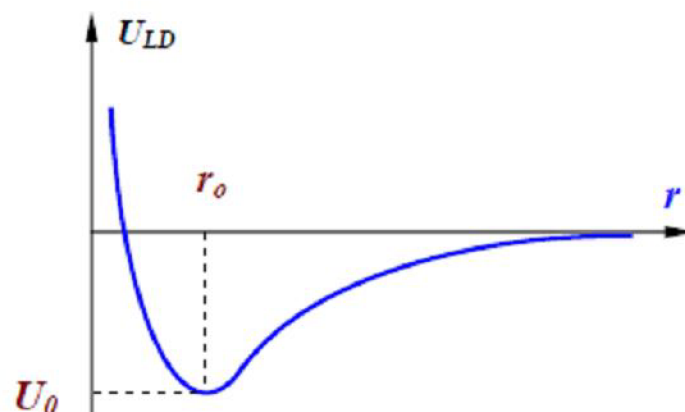
Hrot pre STM sa väčšinou pripravuje strihaním drôtu z Pt-Ir zliatiny špeciálnymi nožnicami. Kvalitný hrot je zakončený malým zhlukom atómov, ideálne len jedným atómom. To je dôležité pre kvalitné zobrazovanie, na rozdiel od mikroskopie atomárnych síl, kde kvalita zobrazovania je závislá od polomeru zakrivenia hrotu.

Mikroskopia atomárnych síl (AFM)

Princípom mikroskopie atomárnych síl je premeriavanie rôznych interakčných síl (príťažlivých, odpudivých, elektrostatických, van der Waalsových) medzi ostrým hrotom, ktorý je ukončením elastického ramienka, a povrchom vzorky. Interakčná sila meraná v AFM sa dá kvalitatívne opísať na príklade van der Waalsových síl [25]. Van der Waalsovská potenciálna energia medzi dvoma atómami vzdialenými od seba o r sa dá aproximovať exponenciálnou funkciou, Lennard-Jonesovým potenciálom

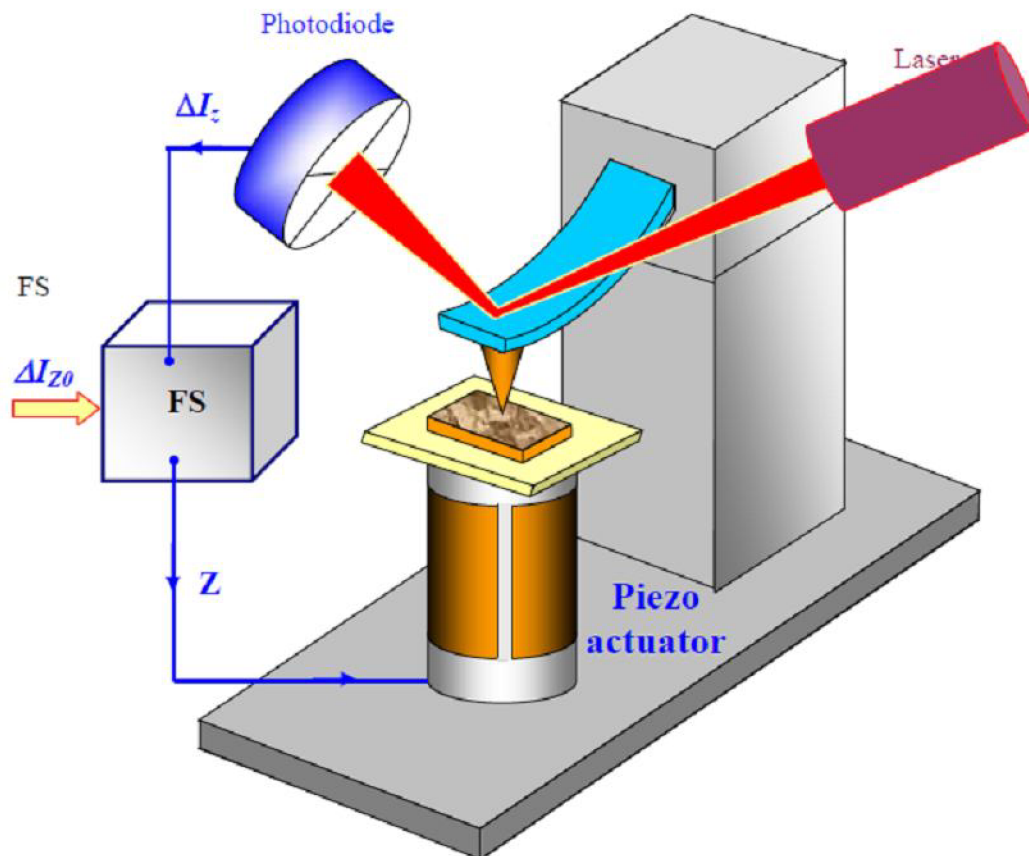
$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (4)$$

Prvý sumant vo vzorci popisuje príťažlivosť na dlhšie vzdialenosti spôsobenú dipól-dipólovými interakciami a druhý sumant vyjadruje odpudivé sily na krátku vzdialenosť kvôli Pauliho vylučovaciemu princípu. Parameter r_0 je rovnovážna vzdialenosť medzi atómami, kedy je energia minimálna (obr. 12). Lennard-Jonesovský potenciál umožňuje odhadnúť interakčnú silu medzi hrotom a povrchom [26].



Obr. 12: Schematické znázornenie Lennard-Jonesovského potenciálu [20].

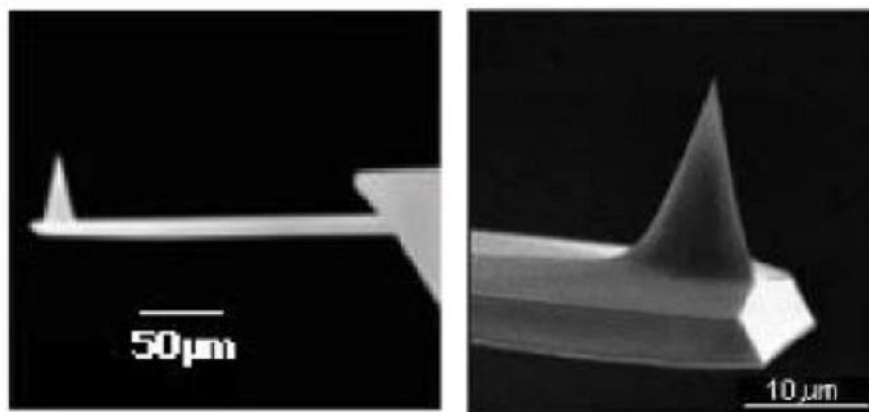
Počas približovania hrotu k povrchu začnú od určitého bodu na hrot pôsobiť príťažlivé sily, ktoré spôsobia, že sa ramienko s hrotom prehne smerom k povrchu. Toto sa deje do bodu, kým nezačnú prevládať odpudivé sily (po prekonaní vzdialenosti r_0). Vtedy sa ramienko začne prehýbať smerom od povrchu. Rôzne režimy AFM, ktoré budú popísané neskôr v texte, pracujú v rôznych oblastiach interakčných síl. V kontaktnom móde je hrot umiestnený k povrchu tak blízko, že naň pôsobia odpudivé sily. V miestach, kde je najväčší gradient príťažlivých síl pracuje nekontaktný mód. Pracovná oblasť semikontaktného módu sa potom nachádza medzi týmito dvoma oblasťami.



Obr. 13: Zjednodušená schéma AFM mikroskopu [20].

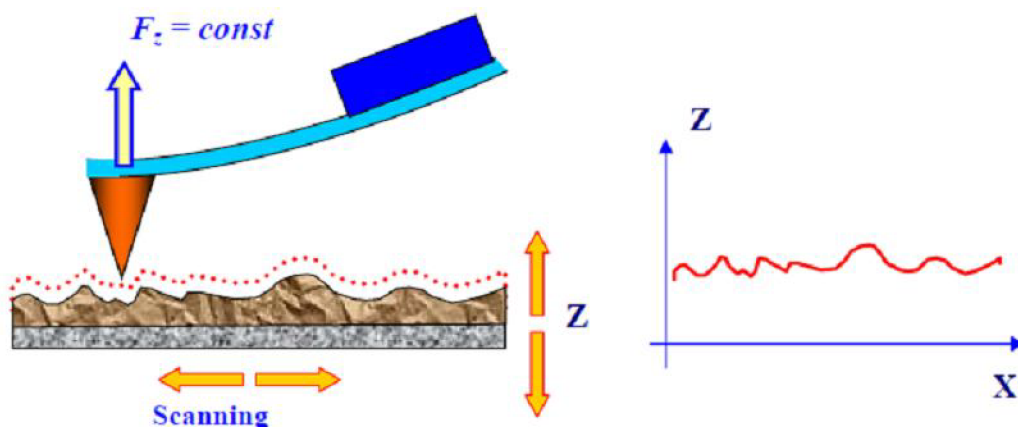
V mikroskopii atomárnych síl sa teda detekujú zmeny výchylky ramienka, ktoré sú dôsledkom zmien interakčných síl snímaných hrotom. Detekcia prebieha pomocou optického detekčného systému, kde je laser namierený na koniec odrazivej plochy ramienka nad hrotom (túto plochu obvykle tvorí zlatý povlak), pričom tento laser po odraze dopadá na citlivý fotodetektor, rozdelený zvyčajne na štyri sekcie. Na začiatku je užívateľom nastavená určitá východzia hodnota ohybu ramienka, ktorej odpovedá fotoprúd vytváraný v detektore optického systému. Pri skenovaní dochádza k výchylkám ramienka, takže sa mení aj hodnota generovaného prúdu. Diferenciálne hodnoty medzi aktuálnym a pôvodným fotoprúdom slúžia systému spätnej väzby ako vstupné údaje pre udržanie konštantnej zmeny prúdu pomocou piezoskenera kontrolujúceho vzdialenosť hrot - vzorka tak, aby ohyb ramienka bol vždy rovný ohybu δZ zadaného operátorom (obr. 13).

Sondy pre AFM mikroskopy sa vyrábajú fotolitografickými technikami a leptaním vrstiev z kremíku, SiO_2 a Si_3N_4 na kremíkovom substráte. Je takto možné pripraviť naraz veľké množstvo sond. Sonda pozostáva teda z hrotu na jednom konci elastického ramienka, ktoré na druhom konci vystupuje z rigidnej základne (obr. 14). Dnes je bežne dosahovaný polomer zakrivenia hrotu v rozsahu od 5 do 10 nm. Ako už bolo spomenuté v texte o tunelovacej mikroskopii, je polomer zakrivenia rozhodujúcim faktorom určujúcim kvalitu výslednej snímky. Zhruba sa dá povedať, že je možné zobrazovať útvary veľkostne minimálne rovné tomuto polomeru. Dôležitým je aj samotné ramienko. Tie sa môžu líšiť tuhosťou, a s tým spojenými rezonančnými charakteristikami, ktoré sa uplatňujú hlavne v oscilačných AFM technikách. Menej tuhé ramienka s nízkymi rezonančnými frekvenciami sú vhodné skôr v kontaktnom móde, aby sa zabránilo riziku poškodenia vzorky. Tuhšie ramienka sú potom vhodnejšie pre nekontaktný režim, a nevadia im ani tuhšie a tvrdšie povrchy. Ramienko s hrotom je potrebné vyberať vždy tak, aby malo nižšiu tuhosť ako skúmaný materiál.

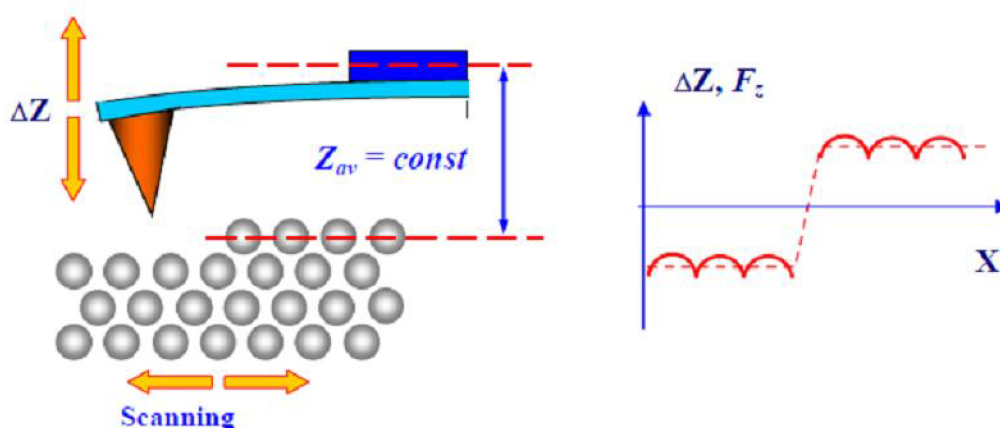


Obr. 14: SEM snímka ramienka s hrotom (vľavo), vpravo detail na hrot [20].

V kontaktnom móde je hrot v priamom kontakte s povrchom a interakčná sila medzi hrotom a povrchom je vyvážená elastickou silou produkovanou ohnutým ramienkom. Meranie môže prebiehať v dvoch režimoch. V režime konštantnej sily systém spätnej väzby udržuje konštantnú hodnotu ohybu ramienka a teda interakčnej sily. Napätie aplikované na z -elektrodu piezoskenera bude teda úmerné topografii povrchu (obr. 15) [20].



Obr. 15: Schematické znázornenie princípu režimu konštantnej sily [20].



Obr. 16: Schematické znázornenie princípu režimu konštantnej výšky [20].

Obr. 16 poukazuje na fungovanie v režime konštantnej výšky, ktoré sa často používa na vzorkách s veľmi hladkým povrchom. V tomto prípade hrot skenuje povrch s preddefinovanou výškou zdvihu a zaznamenáva sa ohyb ramienka v každom bode. AFM sken v tomto prípade predstavuje mapu priestorového rozloženia interakčnej sily. Systém spätnej väzby je vypnutý. U veľmi hladkých povrchov informácia získaná v tomto režime je podobná topografickej informácii získanej v režime konštantnej sily [20].

V súčasnosti sa s výhodou využívajú nekontaktné módy skenovania v mikroskopii atomárnych síl, ktoré značne rozšírili jej aplikačné portfólio. Výhoda skenovania bez priameho kontaktu spočíva v obmedzení rizika poškodenia vzorky hrotom. Je tak možné bezpečne zmerať mäkké, jemné materiály a biologické vzorky. V klasickom nekontaktnom režime je ramienko s hrotom rozkmitané blízko jeho rezonančnej frekvencie s veľmi malou amplitúdou (okolo 1 nm). Rozkmitanie ramienka je zabezpečené piezokeramickým prevodníkom. Počas skenovania morfológia povrchu lokálne mení amplitúdu a fázu kmitania ramienka. Kvôli potrebe veľmi kvalitného spätnoväzbového systému sa však nekontaktný režim takmer nepoužíva. Naopak, hojne využívaný je tzv. semikontaktný režim, kde amplitúda kmitania ramienka v blízkosti jeho rezonancie je v rozsahu 10 - 100 nm. V dolnej časti kmitu sa hrot na chvíľku dotkne povrchu. Preto sa tomuto režimu hovorí často pokleповý. Zmeny amplitúdy sú v semikontaktnom režime vstupným signálom pre spätnú väzbu, aby udržala konštantnú vzdialenosť hrot - vzorka. Vzhľadom k interakcii hrotu s povrchom v dolnej časti amplitúdy kmitu ramienka má lokálna tuhosť skúmaného materiálu značný vplyv na zmeny amplitúdy a hlavne fázy kmitania, čo sa využíva pre pozorovanie kontrastu v elastických vlastnostiach materiálu.

Mikroskopia atomárnych síl je veľmi univerzálnou technikou štúdia povrchov materiálov. Pri meraní sa vo všeobecnosti nevyžaduje vákuum, i keď je nápomocné pre získanie obrázkov s veľmi vysokým rozlíšením (rádovo v Angstromoch). Taktiež nevyžaduje vodivé vzorky, ako je tomu u tunelovacej mikroskopie, a je možné merať vzorky v kvapalnom prostredí. Mikroskopia atomárnych síl (a z nej odvodené techniky) je technikou vhodnou napr. pre štúdium korózie, rastu kryštálov, depozície tenkých vrstiev alebo elektrochemických procesov prebiehajúcich na povrchu elektród [23].

Ostatné SPM techniky

Skenovanie v mikroskopii atomárnych síl neslúži len pre získavanie informácií o topografii povrchu. Zo základného kontaktného a semikontaktného režimu sú odvodené ďalšie metódy pre štúdium konkrétnych povrchových vlastností. *Mikroskopia laterálnych síl* je doplnková kontaktná technika, kde sú snímané zmeny v torzii hrotu, poťažmo ramienka, a toto slúži pre posúdenie frikčných vlastností povrchu. Pri použití hrotu s vodivou vrstvou a aplikovaní napätia je v kontaktnom režime možné skúmať defekty vodivých vrstiev, odporové zmeny atď. Uvedené tvorí základ techniky „*Spreading Resistance Imaging*“. *Mikroskopiou modulovaných síl* sa dajú zobrazit' elasticke vlastnosti povrchu za pomoci zmien amplitúdy rozkmitaného ramienka. Kontrast v elastickej odozve materiálu sa dá dosiahnuť aj v semikontaktnom móde, kde tuhosť povrchu ovplyvňuje fázu kmitania ramienka. Metóde sa hovorí *fázový kontrast*.

Zo semikontaktného módu vychádzajú aj takzvané dvojprechodové techniky. Ich princíp spočíva v dvojitom prechode skenovacieho riadku. V prvom prechode je zosnímaná topografia. V druhom prechode je hrot zdvihnutý o určitú malú výšku nad vzorku a následne sa preskenuje ten istý riadok tak, že je opisovaný topografický profil. Takto funguje napr. technika *mikroskopie magnetických síl* (MFM), kde v druhom prechode medzi hrotom s feromagnetickým povlakom a vzorkou pôsobia len magnetické sily dlhého dosahu a vplyv topografie je eliminovaný. MFM slúži ku štúdiu magnetických pamäťových médií, magnetickej štruktúry materiálov v submikrónovej škále a pod. Ďalšou dvojprechodovou technikou je *mikroskopia elektrických síl* (EFM) slúžiaca k zobrazovaniu elektrických polí a rozloženiu elektrického náboja na povrchu v submikrónovom rozlíšení. Obrázky získané touto technikou predstavujú priestorové rozloženie z-komponentu gradientu elektrického poľa na povrchu vzorky. V druhom prechode u EFM je rozkmitané ramienko v blízkosti jeho rezonančnej frekvencie a medzi hrot a vzorku je vložené jednosmerné napätie. *Mikroskopia Kelvinovskou sondou* (KPM) študuje povrchové rozloženie elektrických potenciálov. Striedavé napätie vložené na ramienko s hrotom v ňom vyvolá kmity o frekvencii rovnjej frekvencii vloženého napätia. Systém spätnej väzby počas skenovania udržuje amplitúdu kmitania ramienka rovnú nule zmenami jednosmerného napätia U_0 . Ak toto napätie spôsobí nulovú amplitúdu kmitania ramienka, vtedy je rovné lokálnemu povrchovému potenciálu. Poslednou významnou dvojprechodovou technikou je *skenovacia kapacitná mikroskopia* (SCM), slúžiaca pre posudzovanie lokálnych dielektrických vlastností. U nej je v druhom prechode vložené jednosmerné napätie spolu so striedavým o frekvencii ω medzi hrot a vzorku. Táto frekvencia je rovná polovici rezonančnej frekvencie ramienka. Vzdialenosť medzi hrotom a vzorkou je udržiavaná na konštantnej hodnote, takže zmeny amplitúdy kmitania ramienka pri frekvencii 2ω odpovedajú zmenám kapacitancie systému hrot - vzorka [27].

Medzi sondové mikroskopie sa radí aj *skenovacia optická mikroskopia blízkeho poľa* (SNOM), ktorá bola vynájdená v roku 1982 krátko po objave skenovacieho tunelovacieho mikroskopu. Difrakčné obmedzenie klasickej optickej mikroskopie je tu prekonané za použitia clonky o priemere omnoho menšom ako je vlnová dĺžka použitého svetla. Táto clonka sa nachádza na konci optického vlákna a jej polomer je menší ako 100 nm. Takáto sonda sa pri skenovaní udržuje vo vzdialenosti asi 10 nm od povrchu vzorky a získaný kontrast vzniká v dôsledku rozdielnej absorpcie, odrazivosti a lomu svetla materiálu. SNOM sa prevádzkuje v reflexnom alebo transmisnom móde, prípadne sa využíva vznikajúcej fluorescencie [20].

2.2.2 Spektroskopické metódy

Tieto metódy slúžia na identifikáciu prvkového zloženia materiálu v blízkosti povrchu, prípadne charakterizáciu chemických väzieb pri povrchu. V technológii tenkých vrstiev sú často využívanými technikami infračervená spektroskopia s Fourierovskou transformáciou (FTIR), Ramanovská spektroskopia, hmotnostná spektroskopia sekundárných iónov (SIMS), Rutherfordov spätný rozptyl (RBS), avšak povrchovo najcitlivejšie sú metódy využívajúce detekciu elektrónov vyrazených alebo uvoľnených z vnútorných elektrónových vrstiev atómov, medzi ktoré patria fotoelektrónová spektroskopia (XPS) a spektroskopia Augerovských elektrónov (AES), preto budú tieto techniky bližšie popísané v nasledujúcom texte.

2.2.2.1 Fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

U techniky XPS je povrch vzorky ožarovaný röntgenovými lúčmi s nízkou energiou. Pre generáciu tohto žiarenia sa obvykle používajú horčíkové alebo hliníkové anódy bombardované vysokoenergetickým prúdom elektrónov. Charakteristická energia lúčov X pochádzajúcich z Mg anódy je 1254 eV, u Al zdroja je to 1487 eV. Žiarenie po dopade na povrch vzorky interaguje s elektrónmi umiestnenými na hladinách v blízkosti jadra atómu. Pokiaľ je energia žiarenia väčšia ako väzbová energia elektrónu, bude tento elektrón vyrazený von z atómu. Na základe faktu, že ani jeden atóm nezdieľa rovnaké elektrónové väzbové energie, je možné premeraním energií vyrazených fotoelektrónov určiť prvkové zloženie povrchových vrstiev. Chemické okolie atómu ovplyvňuje väzbové energie vyrážaných elektrónov, je teda z XPS spektra možno vyčítať provizórne informácie aj o chemickej povahe materiálu. XPS sa využíva na detekciu všetkých prvkov okrem vodíka a hélia [23].

Diera po vyrazenom elektróne býva zaplnená relaxáciou elektrónu z vyššej elektrónovej hladiny za súčasného vyžiarovania kvanta charakteristického röntgenového žiarenia o energii rovnú energetickému rozdielu zainteresovaných hladín, alebo je táto energia predaná ďalšiemu elektrónu na tej istej alebo vyššej hladine, ktorý potom opustí atóm. Takémuto elektrónu sa hovorí Augerov elektrón. Uvedené dva relaxačné javy sú v podstate dva konkurujúce si procesy, avšak v prípade hladín v blízkosti jadra atómu ($E_B < 2 \text{ keV}$), s ktorými XPS pracuje, je Augerov jav pravdepodobnejší. V XPS spektrách je teda možno rozoznať aj Augerove elektróny. Tie však hrajú prim v technike AES [23].

XPS vyžaduje pri prevádzke veľmi vysoké vákuum (UHV, minimálne 10^{-8} Pa). Rozsah detekovaných kinetických energií elektrónov býva 250 – 1500 eV. Na to, aby elektrón mal energiu spadajúcu do tohto rozsahu, musí pochádzať maximálne z prvých štyroch až ôsmich atomárnych monovrstiev. Pokiaľ by elektrón pochádzal z hlbších vrstiev, je vysoká pravdepodobnosť, že by prišiel o značnú časť svojej energie neelastickou zrážkou. Energia takéhoto elektrónu by potom rýchlo padla na úroveň niekoľko jednotiek eV. Z tohto dôvodu je XPS tak veľmi povrchovo citlivá metóda [23].

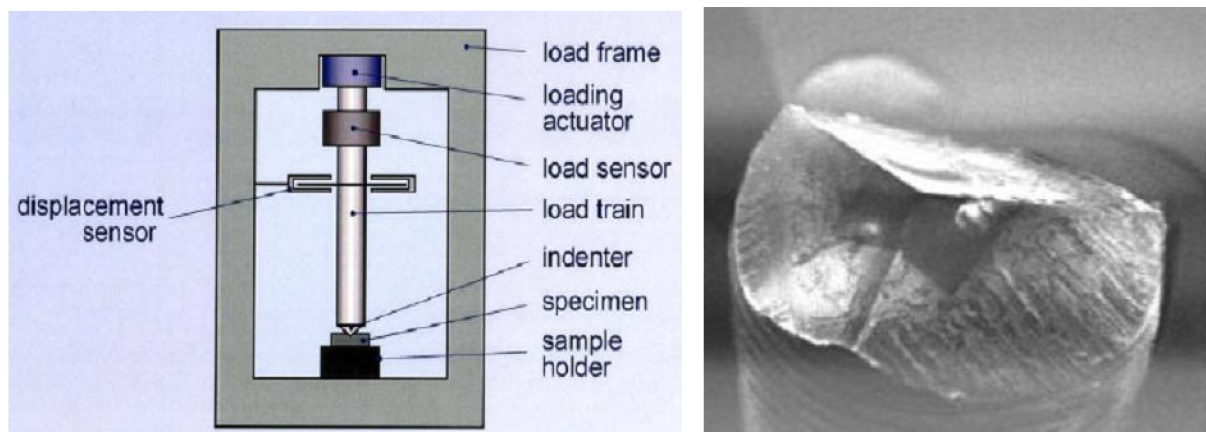
2.2.2.2 Spektroskopia Augerovských elektrónov (AES)

Pri tejto technike je povrch ožarovaný prúdom elektrónov o dostatočnej energii, obvykle 2 až 10 keV. Pri tom dôjde k ionizácii jednej alebo viacerých elektrónových hladín povrchových atómov. Po ionizácii dôjde k relaxácii spôsobom popísaným v predošlej kapitole. Na rozdiel od fotoelektrónov je energia Augerovských elektrónov funkciou len energií elektrónových hladín atómu. Detekované kinetické energie sú v rozsahu od 20 do 1000 eV, takže elektróny môžu pochádzať z hĺbky maximálne 6 atomárnych vrstiev [23].

2.3 Vybrané techniky štúdia mechanických vlastností tenkých vrstiev

2.3.1 Nanoindentácia

Rozvoj nanoindentáčnej techniky bol reakciou na vzrastajúce požiadavky v obore vývoja a produkcie mikromechanických zariadení, mikroelektroniky a tvrdých optických povlakov. U mikroelektronických súčiastok je častokrát potrebné poznať mechanické vlastnosti na rôznych miestach povrchu vzorovaného filmu. Tieto tenké vrstvy a ich útvary sú veľmi malé a je nepraktické ich odstraňovať zo substrátu za účelom ich otestovania. Práve tu sa s výhodou uplatní nanoindentácia schopná premerania mechanických vlastností povrchových útvarov s charakteristickými rozmermi okolo 1 μm . Nanoindentačný test je vykonaný za pomoci vhodného definovaného hrotu (indentora), ktorý je pomocou elektromagnetického alebo elektrostatického mechanizmu zatlačaný do materiálu, pričom jeho posun je zaznamenávaný kapacitnými senzormi (obr. 17). Najmodernejšie prístroje sú schopné zaznamenať zaťaženie s rozlíšením menej ako 1 nN a posun indentora až 0,0004 nm. Vzhľadom k veľmi malému vzorkovaciemu objemu (menej ako 1 μm^3) je možné na nanoindentáciu nahliadať ako na mikrosundu mechanických vlastností analógiou s chemickými mikrosondami (napr. AES, SIMS) [19]. Pomocou nanoindentácie je možné získať informácie o module pružnosti, tvrdosti, lomovej húževnatosti, tečení materiálu a pod.



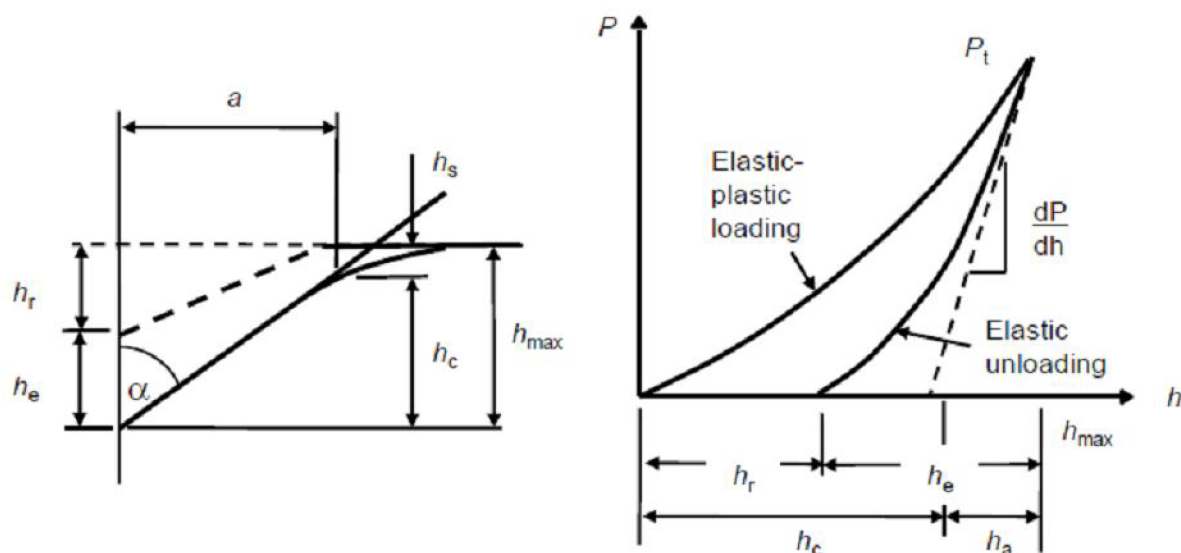
Obr. 17: Zjednodušená schéma nanoindentáčného prístroja (vľavo), optická snímka Berkovichovho indentačného hrotu (vpravo) [28].

2.3.1.1 Indentačné hroty

V nanoindentáciách sa pre zistenie mechanických parametrov (modul pružnosti, tvrdosť vzorky) používa najčastejšie štandardný Berkovichov hrot (obr. 17). Má tvar trojbokej pyramídy, kde uhol medzi hranou a protiľahlou stenou predstavuje $142,35^\circ$ (tzv. totálny uhol) a uhol medzi osou a stenou hrotu je $65,27^\circ$. Štandardne vyrábané Berkovichove hroty majú polomer zakrivenia 150 nm, ale existujú aj varianty s polomerom 50 nm. Ostrejším hrotom je možné spoľahlivejšie zmerať vlastnosti blízko pri povrchu. Iným typom trojbokeho hrotu je ten v tvare kocky postavenej na jej roh (tzv. cube corner). Jeho totálny uhol je 90° a vďaka tomu je možné vyrobiť ho s menším polomerom zakrivenia ako má Berkovichov hrot, typicky 40 - 75 nm. Takýto hrot je vo všeobecnosti vhodnejší pre stanovenie tvrdosti v malých hĺbkach. V indentačných testoch sa používajú aj konosférické hroty s poľgulovitým zakončením. Hroty pre nanoindentáciu sa bežne vyrábajú z diamantu. Diamant je náročné opracovať do guľovitého tvaru, takže je ťažké dosiahnuť nízky polomer zakrivenia

u konosférických hrotov. Typicky sa tento parameter pohybuje v rozsahu 0,5 - 100 μm . Vzhľadom k tomu, že nanoindentačné prístroje sú často vybavené aj možnosťou *in-situ* skenovania analyzovaného povrchu (podobne ako u AFM), je v takomto prípade vhodnejšie zvoliť hrot s podstatne menším polomerom zakrivenia, aby získané obrázky boli ostré. Ďalšie typy hrotov majú napr. Vickersov alebo Knoopov dizajn, čo sú štvorboké pyramídy. Tie sa však vďaka ich podstatne väčšiemu polomeru zakrivenia používajú skôr v mikroindentácii [29].

2.3.1.2 Metóda Olivera a Pharra



Obr. 18: Schéma kontaktu hrotu s povrchom (vľavo), analýza indentačnej krivky podľa Olivera a Pharra (vpravo) [29].

Pri nanoindentácii sa zaznamenávajú údaje o normálovej sile aplikovanej na indentor (P) a jeho posune (h). Odozva pri zaťažovaní aj odťažovaní je uchovaná vo forme indentačnej krivky (obr. 18). Prienik hrotu do materiálu spôsobí jeho elastickú a plastickú deformáciu. Dostane sa pri tom do hĺbky h_{max} . Po odťažení sa elastická deformácia obnoví a v závislosti na tom, či hrot spôsobil plastickú deformáciu, v materiáli ostane vtisk, stopa po hrote (s hĺbkou h_r). Z odťažovacej časti indentačnej krivky je možné určiť kontaktnú hĺbku h_c , modul pružnosti E a tvrdosť H skúšaného materiálu [29].

Analýza v nanoindentácii vychádza z teórie elastického kontaktu, ktorej priekopníkmi boli Boussinesq, Hertz a Sneddon [30]. Hlavným výsledkom tejto teórie bolo zistenie, že pre rôzne typy geometrií indentačných hrotov je možné závislosť medzi silou P a posunom hrotu h zapísať vo forme exponenciálnej funkcie

$$P = \alpha h^m, \quad (5)$$

kde α a m sú konštanty. Na tomto zakladali svoju analýzu indentačných dát vedci Oliver a Pharr [30], ktorých metóda pre určovanie mechanických vlastností pomocou nanoindentácie je v súčasnosti najrobustnejším a najvyužívanejším spôsobom analýzy nanoindentačných kriviek.

Podľa Olivera a Pharra sa horná časť odťažovacej krivky fituje do exponenciálnej závislosti (5), pričom iteračnou metódou sú nájdené jej konštanty α a m . V bode maximálneho zaťaženia P_t (viď obr. 18) je táto závislosť zderivovaná, čím dostaneme hodnotu kontaktnej tuhosti v tomto bode. Kontaktná tuhosť $S = dP/dh$ je teda smernicou dotyčnice k odťažovacej krivke v tomto bode. Prienikový bod dotyčnice s osou posunu hrotu predstavuje hĺbku kontaktu h_c

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_t}{dP/dh}, \quad (6)$$

kde ε je parameter závislý na tvare hrotu (pre Berkovichov hrot je rovný 0,75). Pokiaľ je známa hĺbka kontaktu hrotu pri maximálnom zaťažení, je možné dopočítať plochu kontaktu pre daný typ hrotu. Pre Berkovichov hrot platí

$$A_c = 24,49h_c^2. \quad (7)$$

Uvedený vzťah platí však len pre ideálne tvarovaný Berkovichov hrot. V praxi hrot pri jeho vrchole nikdy nemá ideálny definovaný tvar, je tak treba kontaktnú plochu kalibrovať sériou meraní na štandardnej vzorke so známymi mechanickými vlastnosťami.

Redukovaný modul pružnosti kontaktu medzi hrotom a skúšaným materiálom je možné zistiť zo znalostí kontaktnej tuhosti a kontaktnej plochy

$$E_r = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}}, \quad (8)$$

pričom redukovaný modul sa dá vyjadriť

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^i)}{E_i} + \frac{(1-\nu^s)}{E_s}, \quad (9)$$

kde E_i je modul pružnosti indentora a ν_i jeho Poissonov pomer, a E_s a ν_s sú modul pružnosti a Poissonov pomer vzorky. Týmto spôsobom je možné pomocou indentora so známymi hodnotami modulu pružnosti a Poissonovho pomeru stanoviť modul pružnosti neznámej vzorky.

Indentačnú tvrdosť vzorky je možné stanoviť zo znalosti plochy kontaktu indentačného hrotu:

$$H = \frac{P_t}{A_c}. \quad (10)$$

Pri meraní tvrdosti tenkej vrstvy je dôležité dosiahnuť plne vyvinutú plastickú zónu vo vrstve. V závislosti na hrúbke vrstvy, polomere zakrivenia indentora a vlastnostiach rozhrania vrstva/substrát sa to nemusí podariť. Vo všeobecnosti je však vplyv substrátu zanedbateľný pokiaľ indentačná hĺbka hrotu nepresiahne 10 % hrúbky vrstvy [29].

2.3.1.3 Ďalšie možnosti využitia nanoindentácie

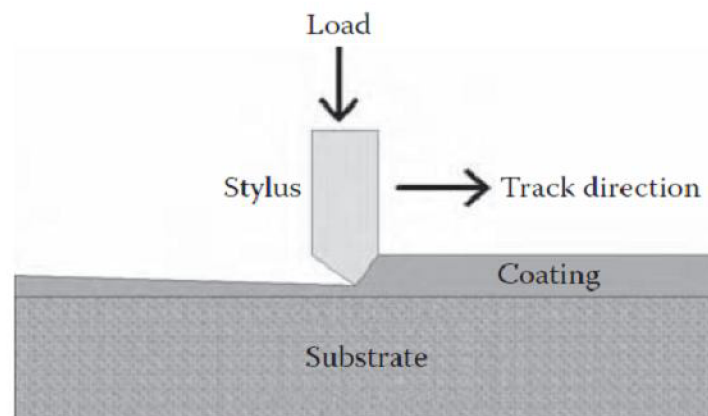
Nanoindentácia sa primárne využíva na určenie modulu pružnosti a tvrdosti. Je ňou však možné študovať aj tečenie (creep) materiálu. To sa v bežnej indentačnej krivke prejavuje "výduťou" v počiatočných odťažovacej časti krivky. V takomto prípade nie je možné stanoviť modul ani tvrdosť. Tečenie materiálu sa zvyčajne študuje aplikáciou konštantnej záťaže na indentor a meria sa zmena v hĺbke prieniku ako funkcia času. Výsledná krivka sa potom dá analyzovať pomocou pružinových a piestových mechanických modelov [29].

Nanoindentáciou sa dá výhodne zhodnotiť lomová húževnatosť. Test sa dá vykonať priamo na povrchu, a teda nie sú potrebné žiadne dodatočné prípravy vzorky, ako napr. tvorba nálomov a pod. Táto metóda je zvlášť vhodná pre krehké materiály. Je založená na meraní rozmerov prasklín, ktoré vznikajú v rohoch stopy po pyramidálnom indentore. Pre rôzne typy indentorov (Berkovichov, Vickersov) existujú vzťahy viažúce dĺžku praskliny a vzdialenosť jej koncov od stredu stopy indentora ku lomovej húževnatosti [29].

Kontaktnú tuhosť $S = dP/dh$ možno zmerať okrem konvenčnej metódy spomínanej vyššie v texte aj aplikovaním malého oscilačného signálu so sinusoidálnym priebehom ku DC signálu, ktorý ovláda pohyb indentora [31]. Výhodou tohto prístupu je, že hodnota kontaktnej tuhosti (a podľa toho modulu pružnosti) je známa v každom bode indentačnej krivky už počas zaťažovania materiálu. Z princípu je teda takýto test rýchlejší a navyše je z neho možné získať informácie o dynamickom a stratovom module, a je teda možné posúdiť aj viskoelastické vlastnosti [29].

2.3.2 Vrypový test

Jedná sa vlastne o rozšírenie indentačného testu, ktorým sa študuje adhézia tenkej vrstvy k substrátu, prípadne oteruvzdornosť povrchu. Indentor je posúvaný po povrchu vzorky a zároveň sa do nej zahľbuje podľa nastaveného zaťažového programu (obr. 19).



Obr. 19: Schéma vrypového testu [32].

Počas prechádzania povrchu hrotom sa zaznamenávajú normálové sily a laterálne zložky síl pôsobiacich na hrot. Po presiahnutí kritickej hodnoty normálovej sily dôjde k určitému druhu porušenia vrstvy alebo substrátu, ktoré sa prejaví ako diskontinuita v priebehoch meraných síl. Povahu tohto javu je často potrebné vyhodnotiť za pomoci mikroskopu alebo akustických detektorov počas alebo až po teste. Hrot na svojej ceste materiálom spôsobí ďalšie prejavy porušenia systému vrstva - substrát, ktoré naberajú na intenzite. Z hľadiska testovania adhézie

sú v záujme také prejavy porušenia vrstvy, ktoré spôsobia jeho odstránenie zo substrátu. Vyhodnocovanie adhéznej sily z vrypovej skúšky nie je jednoznačné a v mnoho prípadoch nemožné [32].

V histórii tejto metódy sa objavili viaceré prístupy k vyhodnoteniu získaných dát. Ako jedni z prvých sa problémom zaoberali Benjamin a Weaver v roku 1960, ktorí uskutočnili elementárnu mechanickú analýzu tejto metódy a odvodili vzorec pre šmykovú silu, ktorú prekonáva vrypový hrot:

$$F = \frac{AH}{\sqrt{(R^2 - A^2)}}, \quad (11)$$

kde H je indentačná tvrdosť substrátu, R je polomer zakrivenia hrotu a A je polomer kontaktného kruhu hrotu definovaný ako

$$A = \sqrt{\frac{W}{\pi H}}, \quad (12)$$

kde W je sila aplikovaná kolmo k povrchu. Predpokladali, že normálovú silu W , ktorá je potrebná na odstránenie vrstvy zo substrátu, môžu zobrať ako mieru adhézie jej vzťahnutím ku šmykovej sile F . Takéto výpočty však nedávali presné výsledky hlavne kvôli komplikujúcim javom samotného testu, medzi ktoré patria utlačenie vrstvy až na medzu jej transparentnosti a neodstrániteľnosti, ďalej komplexné elastoplastické chovanie vrstvy a substrátu rozhodujúce pre charakter vrypovej stopy, a behom skúšky sú pozorované viaceré prejavy porušenia vrstvy a substrátu okrem samotnej delaminácie [32].

Ďalšou dôležitou dvojicou boli Oroshnik a Croll, ktorí pri skúmaní tenkých hliníkových vrstiev prišli s konceptom "Threshold Adhesion Failure (ďalej TAF)", čiže akéhosi prahového zlyhania adhézie, ktoré zadefinovali nasledovným spôsobom: TAF sa vyskytne, ak v hraniciach vrypu alebo počas jeho 1 cm dlhej stopy, sa dá transmisným optickým mikroskopom so 40-násobným zväčšením pozorovať odstránenie filmu zo substrátu na jednom bode, pričom nezáleží na jeho veľkosti. Silu, pri ktorej sa takéto malé stopy porušenia objavajú, považovali za mieru adhézie vrstvy k substrátu. Ich výsledky boli veľmi konzistentné a reprodukovateľné. Zároveň z ich pokusu vyplynulo, že kľúčovým faktorom vrypovej skúšky je povaha hrotu, kedy rôzne výsledky rôznych testovacích hrotov sú podmienené ich materiálom a presnou topografiou oblasti zakončenia hrotu. Postup pre zistenie TAF spočíval v postupnom zvyšovaní sily do bodu, kedy sa objavili prvé stopy bodovej delaminácie. Potom sa sila vyvíjaná na hrot znižovala do bodu, kedy sa delaminácia prestala prejavovať. Takto sa to postupne opakovalo, kým sa obe napätia približne nerovnali jednej hodnote [32].

Po zavedení možnosti prepojenia akustickej spektroskopie so zariadením na vykonanie vrypovej skúšky uskutočnil Vaughn a jeho kolektív vrypový test na medených a DLC vrstvách. Zistili, že plastický medený film vykazoval monotónny vzrast laterálnej sily na dĺžke vrypu, bez diskontinuit, pričom hrot nevydal ani žiadny akustický signál typický pre delamináciu. Naprotitomu DLC film vykazoval skok v tejto závislosti aj s patričným zvukovým signálom, keď došlo k lomu povlaku kvôli vysokým ťahovým napätiam vznikajúcim v tejto vrstve tesne za postupujúcim hrotom [32].

Mnoho ďalších vykonaných testov preukázalo, že pre kvantitatívne výsledky je potrebné zistiť napätový stav vo vzorke vrstvy, ktorý vedie k jej odstráneniu, buď priamym meraním alebo modelovými výpočtami. Ďalej je potrebné, aby druh porušenia vrstvy pri bežných testovacích podmienkach bol dobre definovaný. Pozorovaním sa zistilo, že vrypová skúška je naspôhlivejšia na takých systémoch vrstva - substrát, kde aspoň jeden komponent je pomerne tvrdý materiál, pretože u mäkkých vrstiev nie sú jasne pozorovateľné druhy porušenia filmu. Navyše sa u nich vylučuje použitie akustickej spektroskopie. Okrem tejto nevýhody je treba sa zmieniť o mechanickej komplexnosti testu, kedy sa na vzorku vyvíjajú tlačením hrotu vysoké napätia, spôsobujúce vysoko nelineárnu viskoplastickú odozvu materiálu. Výsledky získané skúsenosťami na danom systéme substrátu s vrstvou sa nedajú spoľahlivo preniesť aj na iné testované systémy. Výhodou je ale jednoduchá príprava vzorky. Semikvantitatívna informácia o adhézií je ľahko získateľná zaznamenaním kritickej sily a plne kvantitatívna analýza lomovej energie daného testovaného systému sa dá získať, ak sú zmerané všetky relevantné mechanické vlastnosti a uskutočnené výpočty lomovej mechaniky [32].

2.3.3 Akustická mikroskopia atomárnych síl (AFAM)

Jedná sa o špeciálnu techniku mikroskopie blízkeho poľa, pomocou ktorej sa dajú získať informácie o povrchových mechanických vlastnostiach. Bola vyvinutá tímom okolo U. Rabeho [33, 34]. Rezonančné vibračné módy ramienka sú vybudené zabudovaným piezoelektrickým prevodníkom v držiaku ramienka alebo externe pomocou ultrazvukového prevodníka rozkmitávajúceho vzorku na ňom fixovanú (viď obr. 20). Pokiaľ je ramienko s hrotom voľne vo vzduchu, vyskytujú sa jeho rezonančné módy na špecifických frekvenciách závislých od materiálu a geometrie ramienka. Ak sa hrot dostane do kontaktu s povrchom, tieto frekvencie sa posunú smerom k vyšším hodnotám kvôli interakčným silám medzi hrotom a vzorkou, ktoré zvýšia tuhosť systému. Zisťovanie povrchových mechanických vlastností technikou AFAM je založené na premeriavaní týchto frekvencií a ich interpretovaním pomocou vhodných modelov [35].

Najjednoduchší model pre popis interakcie medzi hrotom a povrchom zahŕňa pravouhlé ramienko o dĺžke L a tuhosti k_c . Ramienko s hrotom je spojené s povrchom pomocou pružinky o tuhosti k^* , ktorá reprezentuje čiste elastickú interakciu. Takáto aproximácia je vhodná len za predpokladu, že sila F_c vyvíjaná hrotom je vyššia ako adhézna sila, ale zároveň dostatočne malá na to, aby nedošlo k plastickej deformácii vzorky. Toto splňujú bežné experimentálne podmienky na relatívne tuhých materiáloch (kovy, keramika) s použitím tuhých ramienok s tuhosťou k_c 40 – 50 N/m. Pomocou tohto modelu je možné vziať tuhosť kontaktu k^* k meraným frekvenciám. Z hodnôt k^* sa dajú vypočítať elastické vlastnosti povrchu vzorky s využitím ďalšieho modelu popisujúceho kontaktnú mechaniku systému hrot - vzorka. Najviac sa využíva Hertzianovská kontaktná mechanika popisujúca elastickú interakciu medzi hrotom polgulovitého tvaru o polomere zakrivenia R , ktorý je vtlačaný do rovinného povrchu silou F_c [35].

V takom prípade je kontaktná tuhosť definovaná ako

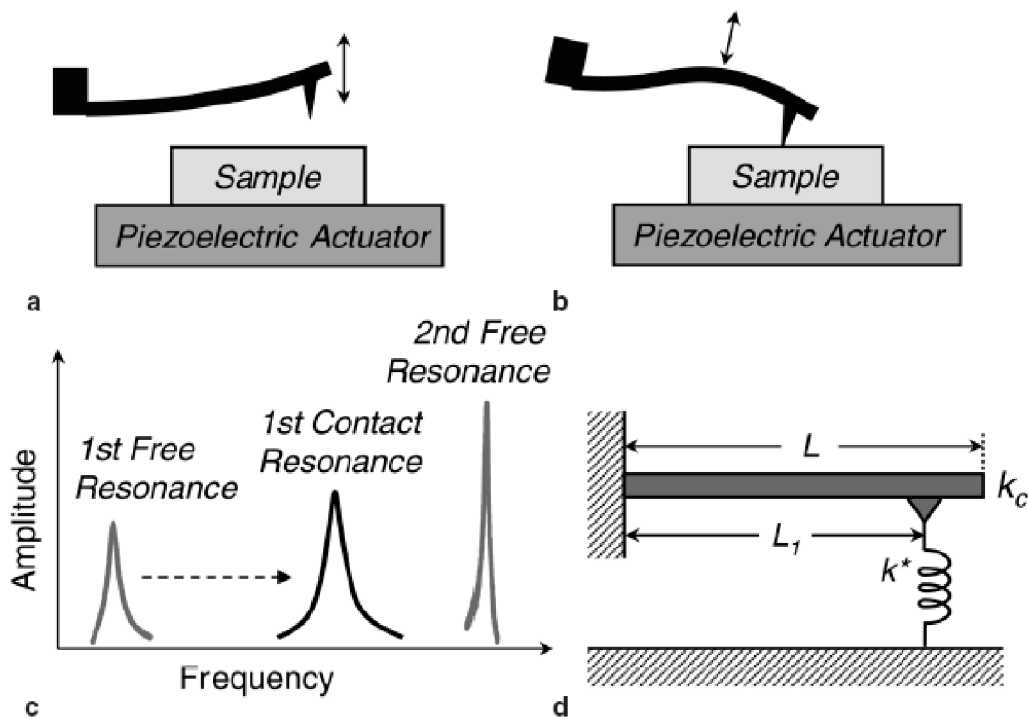
$$k^* = \sqrt[3]{6F_c R E^{*2}}, \quad (13)$$

kde E^* je redukovaný Youngov modul pružnosti

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{M_{\text{tip}}} + \frac{1}{M_s}, \quad (14)$$

pričom M_{tip} a M_s predstavujú indentačné moduly hrotu a vzorky. Údaj o module pružnosti neznámej vzorky je možno v technike AFAM získať výpočtom na základe znalosti modulu pružnosti referenčnej vzorky:

$$E_s^* = E_{\text{ref}}^* \left(\frac{k_s^*}{k_{\text{ref}}^*} \right)^n. \quad (15)$$



Obr. 20: Schéma usporiadania pre AFAM. Obrázok *a* poukazuje na ramienko kmitajúce voľne vo vzduchu, na obr. *b* je ramienko v kontakte s povrchom, pričom sa mu posunú rezonančné frekvencie (obr. *c*). Obr. *d* znázorňuje pružinový model pre popis elastického kontaktu medzi hrotom a povrchom [35].

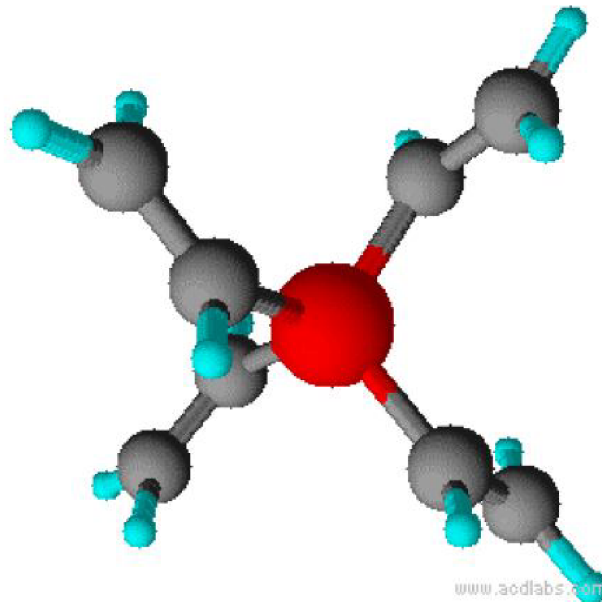
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V predloženej práci boli skúmané povrchové a mechanické vlastnosti tenkých vrstiev organokremičitých plazmových polymérov primárne určených ako funkčné medzivrstvy pre polymérne kompozity vyztužené sklenenými vláknami. Polyméry boli pripravené metódou plazmochemickej depozície z plynnej fázy (PE-CVD). V tejto kapitole predstavím materiály a postupy použité pri príprave vrstiev a zariadenia využívané pri ich charakterizácii.

3.1 Vzorky

3.1.1 Materiál tenkej vrstvy

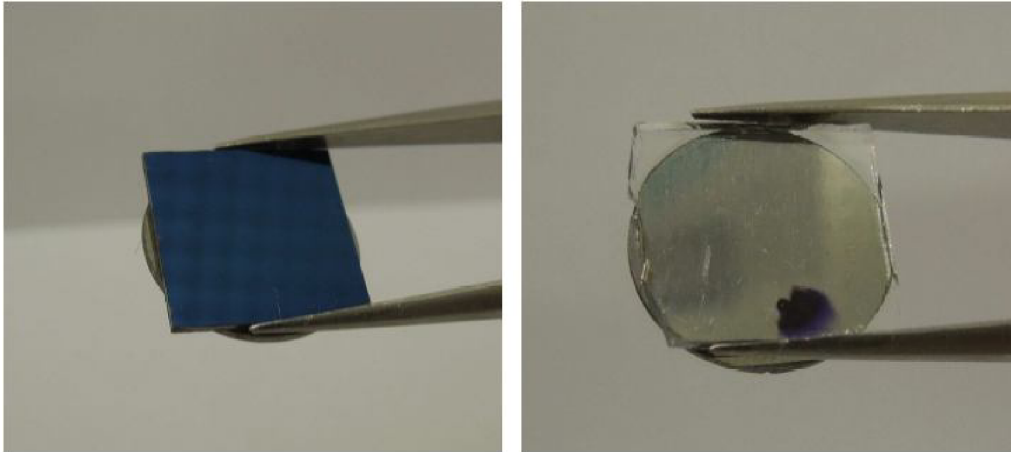
Ako monomér pre plazmovú polymeráciu bol používaný tetra vinylsilán (TVS) s funkčným vzorcom $\text{Si}-(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$. TVS bolo dodané s čistotou 97 % od firmy Sigma-Aldrich. Oproti iným organokremičitým monomérom má TVS výhodu v tom, že plazmový polymér na jeho bázi môže obsahovať vysoký podiel vinylových funkčných skupín schopných chemicky sa vyviazať s polyesterovou maticou bežne používanou v cieľovom type kompozitných materiálov.



Obr. 21: Vzorec TVS modelovaný v programe ChemSketch.

3.1.2 Substráty

Vrstvy v tejto práci boli deponované na doštičky z obojstranne lešteného kremíku (1 0 0) o rozmeroch 10 x 10 x 0,6 mm (tzv. wafery) (ON Semiconductor), prípadne podložné mikroskopické sklíčka 10 x 10 x 1 mm (Knitel Gläser). Oba typy plošných substrátov boli pred depozíciou očistené v ultrazvukovom kúpeli s analytickým etanolom po dobu 15 min. Po nadeponovaní vrstvy boli substráty pre potreby nanomechanického testovania (kapitola 3.3) nalepené na kruhové oceľové podložky (priemer 12 mm, NT-MDT) pomocou malej kvapky rýchlotvrdnúceho kyanoakrylátového lepidla Loctite 495 (Henkel).



Obr. 22: Vľavo hore – Si wafer s nadeponovanou vrstvou prilepený na oceleovej podložke, vpravo hore je obdobne upravený sklenený substrát.

V rámci práce prebehli experimenty s charakterizáciou mechanických vlastností tenkej vrstvy pomocou nanoindentácie aj priamo na sklenenom vlákne. Neupravené vlákna (bez štandardnej povýrobnej úpravy) boli typu E s priemerom cca 19 μm dodávané vo zväzkoch 1200 tex od firmy Saint-Gobain Adfors.

3.1.3 Popis depozičných zariadení

Pre depoziáciu vrstiev boli použité dva typy aparátúry pre plazmochemickú depoziáciu z plynnej fázy. Prvým typom je zariadenie s tubulárnym reaktorom A2, v ktorom vzniká indukčne viazaná plazma (ICP) (obr.23). Toto zariadenie s reakčnou komorou z borokremičitého skla bolo navrhnuté s cieľom depoziácie vrstiev na vlákna. Umožňuje však deponovať aj na plošné substráty. Komora je dlhá 400 mm a vnútorný priemer činí 40 mm. Pre vkladanie vzoriek do reakčnej komory sa používa magnetický manipulátor z nerezovej oceli. Aparatúra je vybavená dvojstupňovým čerpacím systémom pre vytvorenie potrebného vákuu. Základ tvorí rotačná olejová výveva Leybold-Trivac D16B s čerpacou rýchlosťou 18,9 m^3/hod a schopnosťou dosiahnuť tlak 10^{-1} Pa. Po nej systém čerpá difúzna výveva DB63P s rýchlosťou 110 l/hod, ktorá pracuje v rozsahu tlakov od 10^1 Pa do $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Pre odstránenie pár oleja z vývev je súčasťou aparátúry vymrazovacia pasca chladená kvapalným dusíkom (Lindegas). Pre generáciu plazmy možno použiť kyslík 4.5 (čistota 99,995 %) a argón 5.0 (čistota 99,999 %) v tlakových nádobách (Lindegas) a monomér, ktorý je kvôli dosiahnutiu konštantného tlaku jeho pár udržiavaný v sklenenej nádobke uloženej v termostate vo vodnom kúpeli o teplote 15,0 $^{\circ}\text{C}$. Prietok plynov v aparátúre je riadený prietokomerami od firmy Bronkhorst ovládanými cez riadiaci počítač. Dávkovanie argónu a kyslíku je možno nastaviť v rozsahu od 2 do 100 sccm, monomér sa dávkuje v rozsahu 0,2 – 10 sccm.

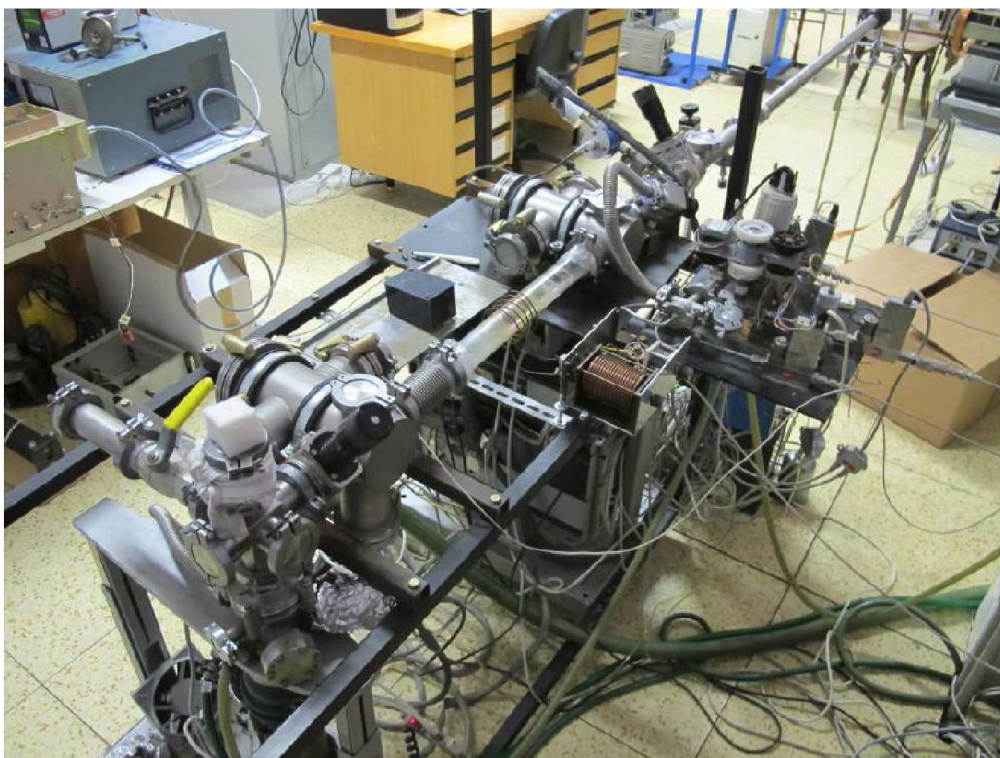
K zapáleniu plazmy slúži tranzistorový generátor PG50 schopný dodávať plynulo meniteľný výkon 0 – 50 W s frekvenciou 13,56 MHz. K nemu je cez štandardný prispôsobovací člen pripojená cievka s piatimi závitmi. Generátor je upravený pre pulznú prevádzku, generovaný efektívny výkon je definovaný vzťahom:

$$P_{eff} = P_{total} \left(\frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \right), \quad (16)$$

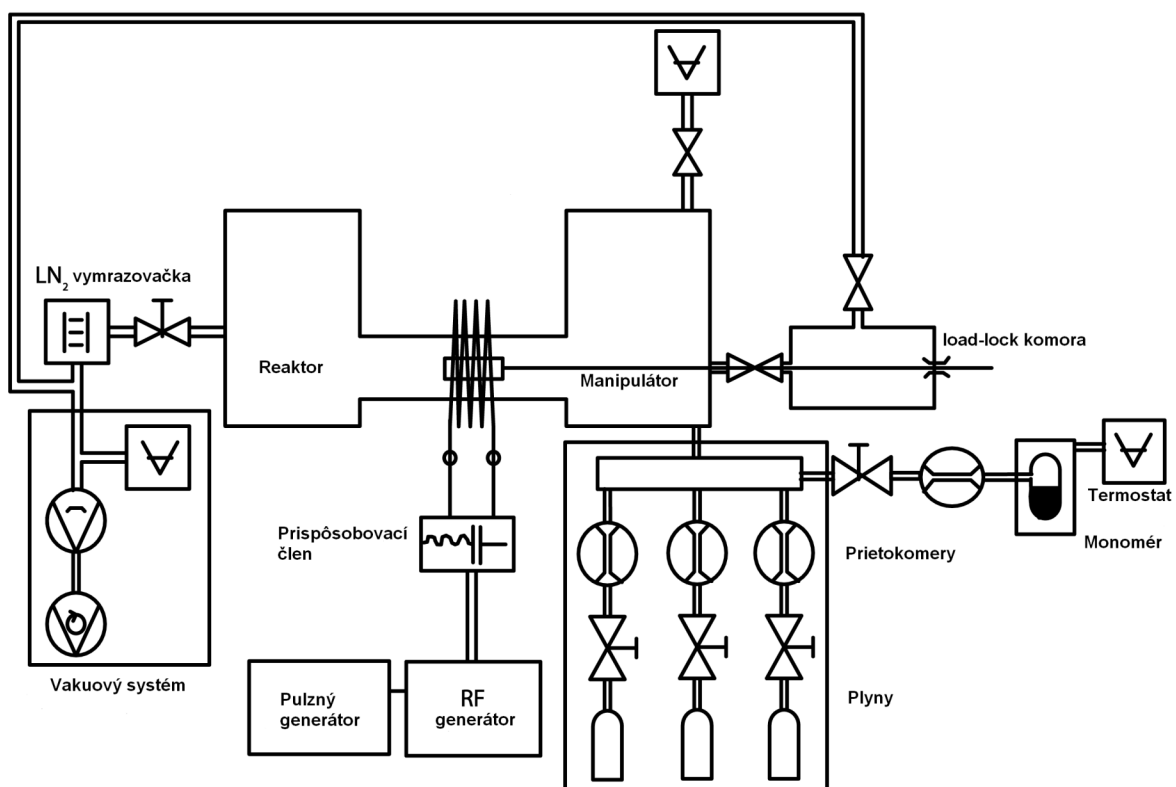
kde P_{total} je maximálny výkon (50 W), t_{on} je doba jedného pulzu, kedy je dodávaný výkon, a t_{off} doba medzi 2 pulzmi, kedy výkon dodávaný nie je. Na obr. 24 je uvedená schéma popísanej aparatury.

3.1.3.1 Kroky depozície na aparature A2

- založenie vzorky do manipulátoru
- vyčerpanie aparatury na medzný tlak $2 \cdot 10^{-3}$ Pa
- vymrazovanie kvapalným dusíkom do dosiahnutia tlaku v ráde 10^{-4} Pa
- vsunutie vzorky do reaktoru pod cievku
- nastavenie prietoku kyslíku na 5 sccm a zaškrtenie tlaku na 4 Pa
- aktivácia povrchu substrátu po dobu 10 min v kyslíkovej plazme pri $P_{eff} = 25$ W
- vypnutie výboja a zastavenie prívodu kyslíku
- vysunutie vzorky do komory manipulátoru a oddelenie od zvyšku aparatury
- nastavenie prietoku argónu na 10 sccm a zaškrtenie tlaku na 10 Pa
- čistenie reaktoru argónovou plazmou po dobu 10 min pri $P_{eff} = 25$ W
- vypnutie výboja, kontrola zaškrtenia referenčného tlaku na 10,0 Pa a zastavenie prívodu argónu
- odpustenie pár monoméru (kontaminovaných vzduchom)
- nastavenie prietoku monoméru, prípadne kyslíku
- zapnutie a vyladenie výboja, používaný rôznyi P_{eff}
- opätovné vsunutie vzorky do reaktoru pod cievku, depozícia tenkej vrstvy
- vypnutie výboja, zastavenie prívodu monoméru, prípadne kyslíku
- otvorenie ventilov a preplachovanie 10 sccm argónu po dobu 1 hod
- ponechanie v reaktore pod vákuom do ďalšieho dňa
- uzavretie vzorky v komore manipulátoru, vybratie a založenie novej vzorky



Obr. 23: Pohľad na ICP systém A2.



Obr. 24: Schéma aparatury A2.

Vo väčšej miere bola využívaná druhá aparátúra A3 (obr. 25), ktorá je konštruovaná pre kapacitne viazanú plazmu (CCP) a depozíciu prednostne na plošné substráty. Bola navrhnutá ako vysokovakuumový systém s medzným tlakom $1 \cdot 10^{-6}$ Pa. K vytvoreniu vysokého vákuua slúži turbomolekulárna výveva TPU 261 (Pfeiffer Vacuum) s čerpacou rýchlosťou 170 l/s, ktorá je schopná čerpať do tlaku $< 5 \cdot 10^{-8}$ Pa. Pred ňu je zaradená suchá šneková výveva TriScroll 300 (Varian), ktorá čerpá rýchlosťou 210 l/s. Táto výveva vytvára základné vákuum až do hodnoty 1 Pa.

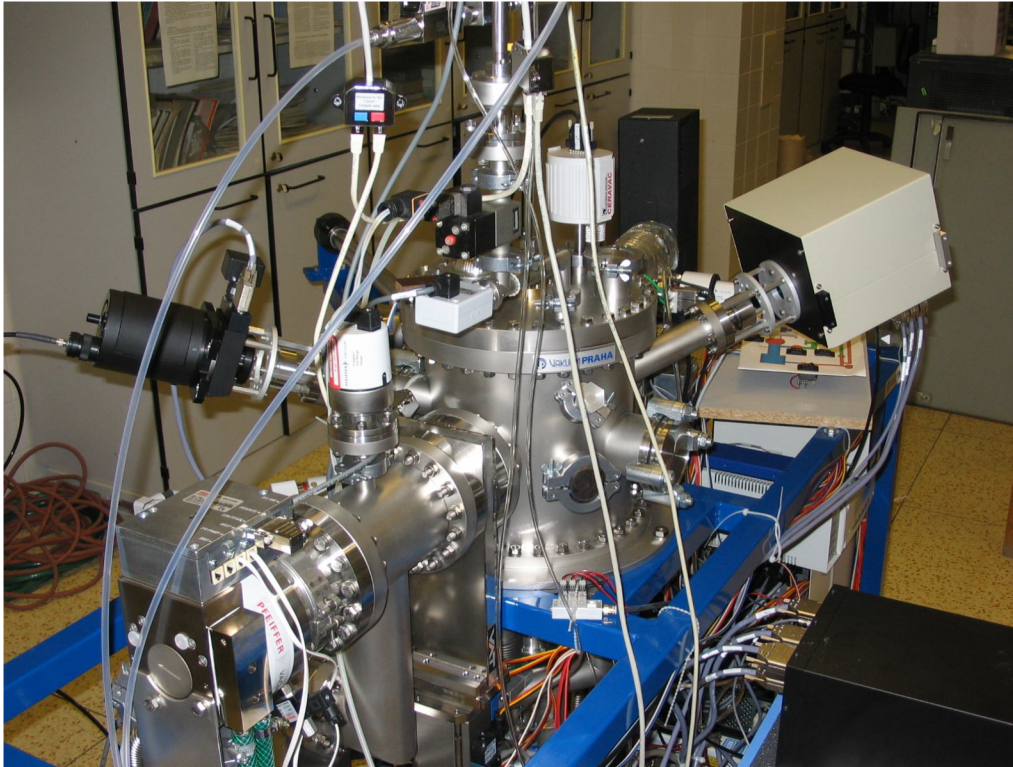
Schéma aparátúry A3 je na obr. 26. Reaktorom je cylindrická komora o rozmeroch 25 x 25 cm. V nej sú dve planoparalelné medené OFHC (Oxygen Free High Conductivity) elektródy o priemere 114 mm. Hornou elektródou, ktorá je uzemnená, sa privádzajú pracovné plyny (argón, kyslík, monomér). Na spodnú otočnú elektródu je privádzaný rádiový výkon a vkladajú sa do nej substráty. Substráty sa do komory vkladajú z oddeľovacej komory (load-lock) pomocou magnetického manipulátoru. K aparátúre je pripojený *in-situ* fázovo modulovaný spektroskopický elipsometer, ktorý slúži na meranie optických vlastností vrstvy a rýchlosti rastu vrstvy. Na aparátúru je pripojený hmotnostný spektrometer slúžiaci k meraniu čistoty systému a reakčných pochodov v priebehu depozície.

K vytvoreniu plazmy sa využíva generátor Caesar VM 1000 A/AW (Dressler), ktorý je schopný dodávať kontinuálne výkon v rozmedzí 1 – 1000 W. Je možné prepínať medzi kontinuálnym a pulzným režimom, ktorý bol popísaný u predošlého typu aparátúry.

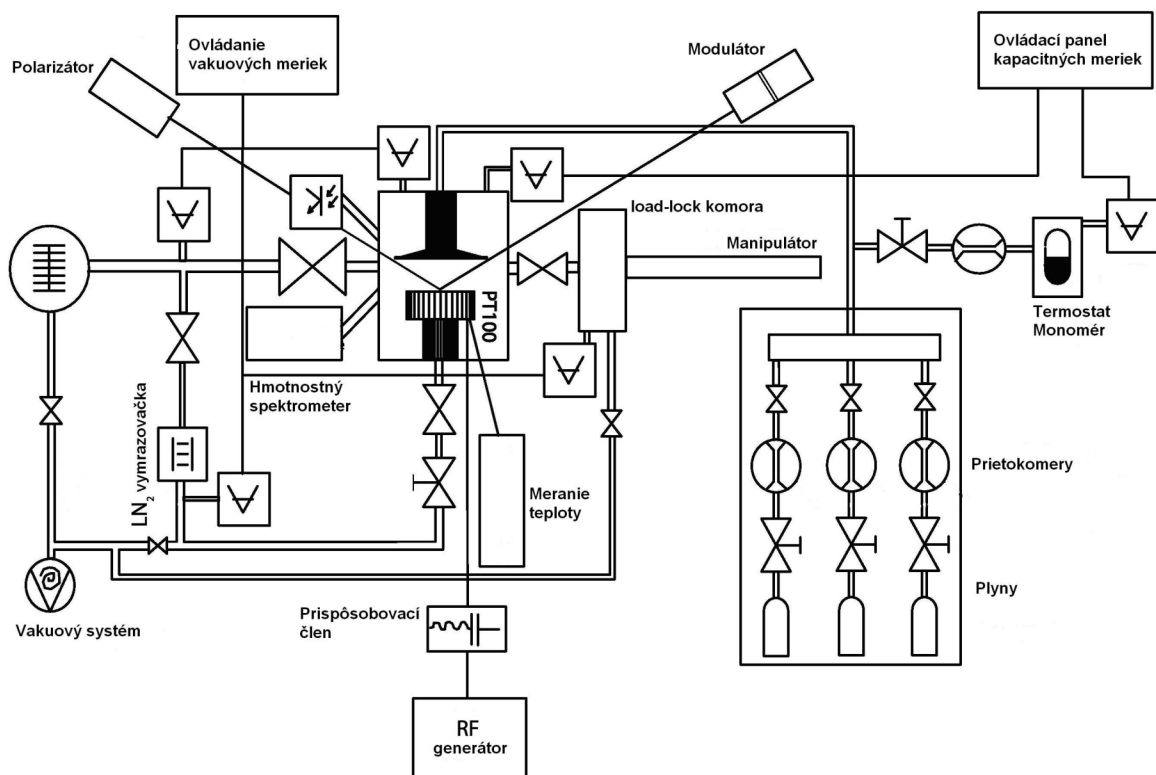
Pracovné plyny sú dávkované za pomoci prietokomerov od firmy Bronkhorst. Prietok argónu je možné nastaviť v rozsahu 2 – 100 sccm a kyslíku 0,06 – 3 sccm.

3.1.3.2 Kroky depozície na aparátúre A3

- vloženie lodičiek zo substrátmi do zavzdušnenej load-lock komory a jej následné vyčerpanie na tlak 1 Pa
- zasunutie lodičiek z evakuovanej load-lock komory do spodnej otočnej elektródy pomocou magnetického manipulátoru
- čerpanie reaktoru na medzný tlak $1 \cdot 10^{-5}$ Pa
- kontrola čistoty vákuua pomocou hmotnostnej spektrometrie
- vpustenie 10 sccm argónu a zapálenie plazmového výboja o výkone 5 W kontinuálne po dobu 10 min pre aktiváciu povrchu substrátu
- zastavenie prívodu argónu a vyčerpanie priestoru reaktoru na medzný tlak
- po 10 min od konca aktivácie argónom vpustenie monoméru a nastavenie požadovaného prietoku, nastavenie požadovaného výkonu a režimu generátoru (kontinuálny vs pulzný)
- po ustálení prietoku monoméru spustenie plazmového výboja
- kontrola dejov hmotnostným spektrometrom a sledovanie optických parametrov vrstvy a jej rastu spektroskopickou elipsometriou
- po depozícií vpustenie 10 sccm argónu do reaktoru na dobu 1 hod
- vypnutie prívodu argónu a ponechanie vzorky v reaktore do druhého dňa pri základnom vákuu



Obr. 25: Pohľad na CCP systém A3.



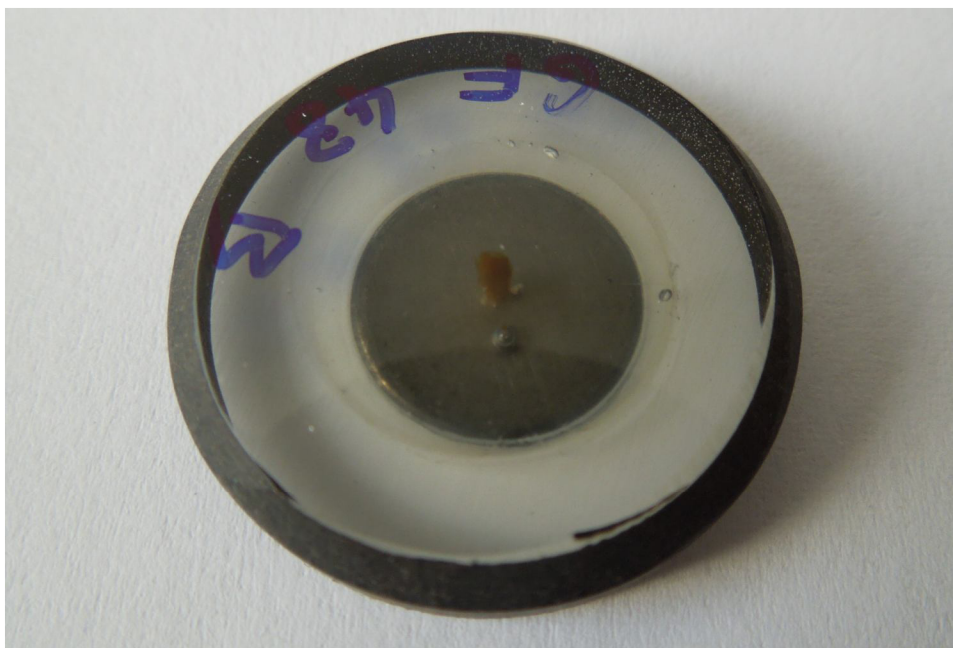
Obr. 26: Schéma aparatury A3.

3.1.4 Kompozitné teliesko

V rámci práce boli metódami skenovacej sondovej mikroskopie študované vzorky kompozitných teliesok zložených zo zväzku sklenených vlákien v polyesterovej živici. Tieto vzorky boli pôvodne pripravované za účelom testovania medzifázovej šmykovej pevnosti kompozitu, ktoré však nepatria do problematiky tejto práce [36]. Ich príprava prebiehala nasledujúcim spôsobom. Zväzok vlákien (Saint-Gobain Adfors, vid' predošlý text o substrátoch) bol impregnovaný v nádobke s dôkladne premiešanou a odplynenou polyesterovou živicom Viopal HP 349F (Sirca S p.A.). Takto impregnovaný zväzok bol pretiahnutý vopred pripravenou lukoprénovou formou uloženou v Petriho miske s kruhovým otvorom v strede o priemere 1 mm. Forma bola uložená do sušiarne a zväzok bol na jeho spodnom konci zaťažený. Pomocou injekčnej striekačky bola forma vyplnená živicom. Takto bolo okolo zväzku vytvorené diskové polymérne teliesko o priemere 14 mm a výške 5 mm. Vzorka bola vytvrdená v sušiarňi pri 140 °C.

Po odstránení prebytočného zväzku vlákien bolo diskové kompozitné teliesko prilepené na oceľovú podložku obalenú hliníkovou fóliou pomocou obojstrannej lepiacej pásky do stredu bakelitového krúžku (priemer 1", Leco) a zaliate epoxidovou živicom. Vďaka prilepeniu obrúseného krúžku na lepiacu pásku nedochádzalo k úniku nevytvrdeného epoxidu. Pôvodné kompozitné teliesko vo vytvrdenej epoxidovej živici bolo následne brúsené a leštené.

Primárne hrubé brúsenie prebiehalo na rotačnej brúske Polisher Struers ABRAMIN (Struers Inc.) s vodným chladením. Potom nasledovalo ručné leštenie na GP20 Grinder-Polisher (Leco) pomocou vodnej suspenzie práškovej aluminy (zrniťosť 1 μm , Leco). Následne bola vzorka umiestnená do vibračnej leštičky Vibromet I. Polisher FMC Syntron (Buehler) na 2 hodiny pre konečné vyleštenie. Tu sa používala vodná suspenzia aluminy o zrniťosti 0,05 μm . Vzorky boli nakoniec očistené od aluminy v ultrazvukovom kúpeli a osušené prúdom stlačeného vzduchu.



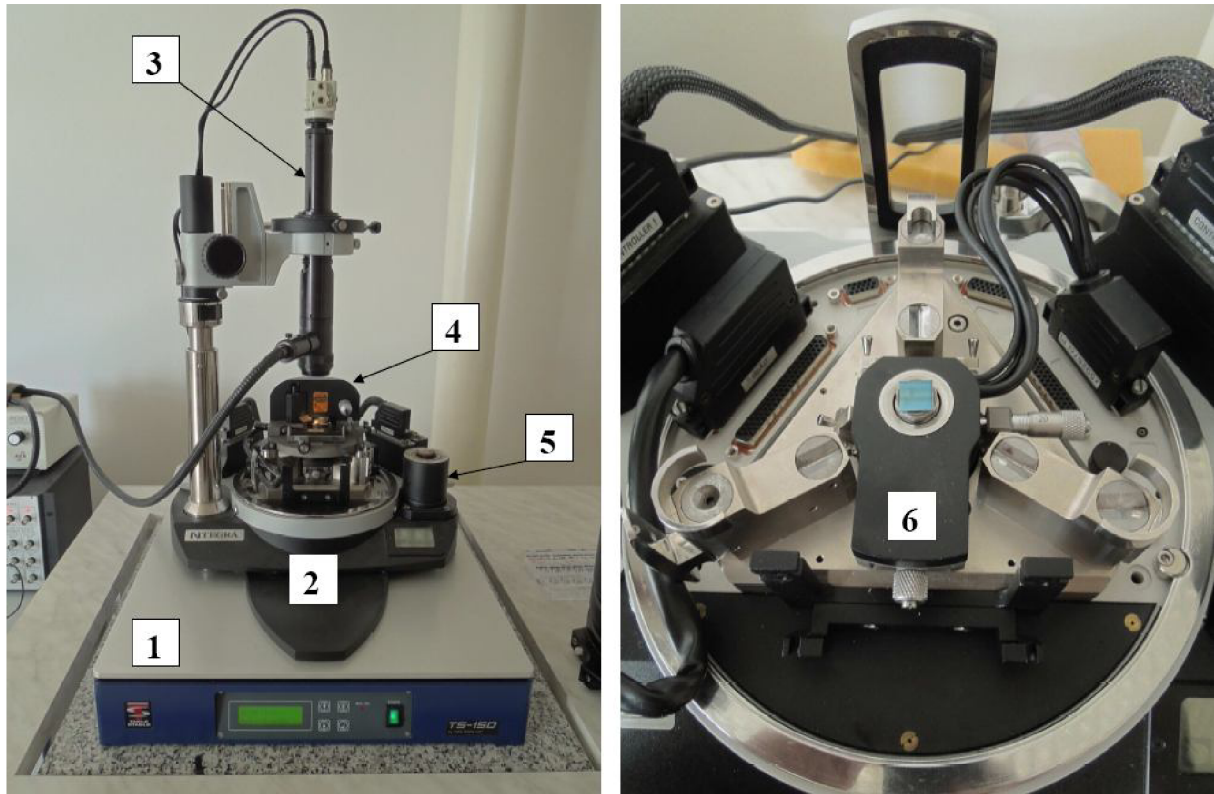
Obr. 27: Konečná podoba diskového kompozitného telieska určeného pre analýzy technikami SPM.

3.2 Analýza tenkých vrstiev

3.2.1 Mikroskopia atomárnych síl (AFM)

Všetky merania metódami mikroskopie atomárnych síl boli uskutočnené pomocou prístroja NTEGRA Aura od firmy NT-MDT. Zariadenie je umiestnené v špecializovanom laboratóriu na Fakulte chemickej Vysokého učení technického v Brne. V ďalšom texte bude postupne nasledovať popis mikroskopu, jeho súčastí, spolu s bližším popisom niektorých módov merania, ktoré boli využité v tejto práci.

3.2.1.1 Mikroskop NTEGRA Aura – popis

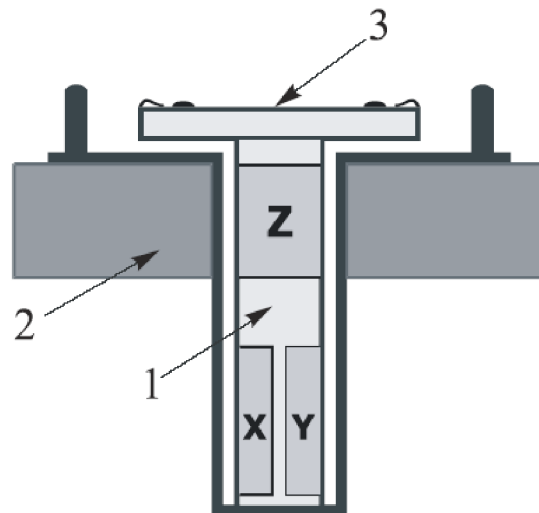


Obr. 28: Vľavo celkový pohľad na prístroj NTEGRA Aura, vpravo je detail na základnú jednotku. Číslami sú označené významné časti prístroja popísané v texte.

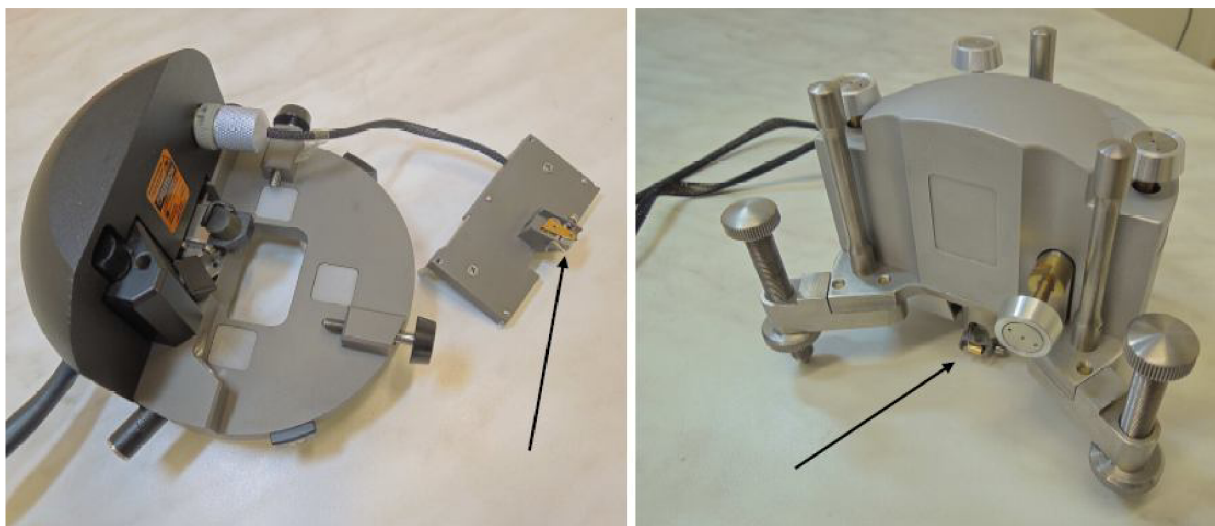
Mikroskop NTEGRA Aura je vyobrazený na obr. 28 vľavo. Kvôli eliminovaniu vibrácií, ktoré môžu značne narušiť priebeh meraní, je celé telo mikroskopu umiestnené na tlmiacom stolčeku TS-150 (TableStable Ltd.), ktoré aktívne tlmí vibrácie s frekvenciami pod 1 kHz (1). Celý systém je ešte postavený na veľkom žulovom bloku s hmotnosťou cca 90 kg, ktorý potlačuje vibrácie s vyššou frekvenciou. Tieto dva prvky zabezpečujú potlačovanie nežiadúcich ruchov, ktoré sa do prístroja šíria po zemi. Na hlavnú jednotku mikroskopu (2) je možné nasunúť oceľový kryt, ktorý prístroj tieni od možných rušivých vplyvov šíriacich sa okolným vzduchom (zvuky, prievan).

Z boku prístroja je na tyči upevnený pomocný optický mikroskop (3). Tento mikroskop slúži na skontrolovanie povrchu vzorky a vybratie požadovaného miesta, ktoré bude následne preskenované. Ďalej sa za pomoci optického mikroskopu nastavuje laserová stopa na koniec ramienka s hrotom (viď kap. 2.2.1.3).

Už spomínaná hlavná jednotka mikroskopu NTEGRA Aura je zobrazená na obr. 28 vpravo. Treba si povšimnúť trojcípý podstavec, ktorý slúži na umiestnenie vymeniteľných meracích hláv. V strede je miesto pre uloženie stolčeka na vzorku (6). Stolčekom je možné pohybovať v rovine xy pomocou dvoch kolmých mikrometrických skrutiek. Skrutka určená na pohybovanie stolčekom vo zvislom smere (slúži na manuálne priblíženie vzorky k meracej hlave s hrotom) je umiestnená bokom (5). Funkčným jadrom stolčeka je kovový kryt ukrývajúci piezokeramický skener. Používaný skener bol vybavený kapacitnými senzormi, vďaka ktorým prístroj počas skenovania sníma jemné pohyby skenera a vyhodnocuje ich za účelom potlačenia nežiadúcich prejavov piezokeramiky (nelinearita, creep). Vzorka je na skener uchytená pomocou magnetického držiaka. Schéma skenera je na obr. 29.



Obr. 29: Dizajn skenera. 1 – piezokeramický skener, 2 – telo stolčeka, 3 – miesto pre uchytenie vzorky [27].



Obr. 30: Vľavo je záber na univerzálnu meraciu hlavu (neobsahuje skener), vpravo je skenovacia hlava. Šípka ukazuje na miesto, kam sa uchycuje ramienko s hrotom.

Drvivá väčšina AFM experimentov bola vykonaná s použitím univerzálnej meracej hlavy (obr. 30 vľavo). Jej súčasťou je optický detekčný systém pozostávajúci z laserového zdroja, optických prvkov, ako sú zrkadlá a šošovky, a detektora rozdeleného na štyri sekcie (kap. 2.2.1.3). Pomocou kábla je k hlave pripojená jednotka (v angl. “adjustment unit”), ktorá slúži ako držiak skenovacieho ramienka s hrotom. Potom, ako je správne zasunutý hrot, a jednotka vložená do hlavy, je nutné pomocou skrutiek nastaviť polohu tejto jednotky tak, aby fixovaný laserový lúč dopadal na koniec ramienka. Lúč ďalej po odraze dopadá do stredu rozdeleného fotodetektora.

Univerzálna meracia hlava sa dá použiť takmer pre všetky typy meraní na vzduchu a v kvapalinách. Pri použití tejto hlavy sa skenuje vzorkou, teda hrot je na mieste a vzorka je upevnená na skeneri, čo je vhodné pre menšie typy vzoriek.

Ďalším typom hlavy, ktorá bola využitá v experimentoch akustickej mikroskopie atomárnych síl, je skenovacia hlava (obr. 30 vpravo). Táto hlava je masívnejšia, väčšia ako predošlý typ, kvôli skeneru, ktorý obsahuje, optický detekčný systém je zhodný. Spravidla sa teda táto hlava používa v konfigurácii, že je vzorka na mieste a hrot rastruje po jej povrchu. Pre dosiahnutie väčšieho rozsahu skenovanej plochy v rovine xy je však možné zapojiť aj spodný skener. Hlavu je možné nakonfigurovať tak, že slúži ako samostatné zariadenie pre meranie vzoriek neobmedzených rozmerov [37].

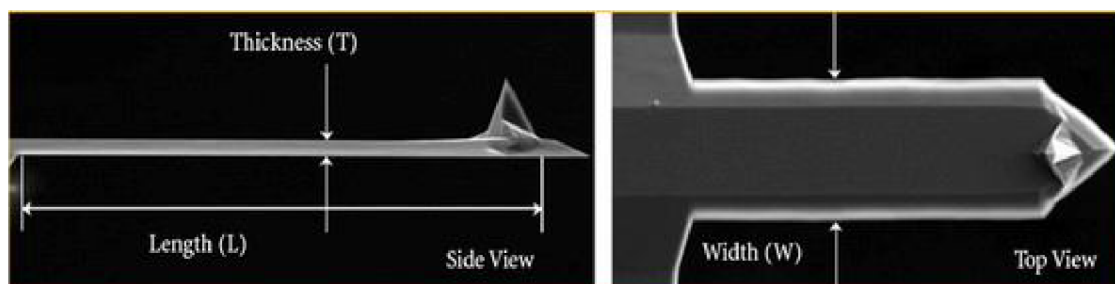
Je treba spomenúť, že v základnej výbave mikroskopu NTEGRA Aura je aj vymeniteľná hlava pre skenovací tunelovací mikroskop (STM). Táto však nebola použitá v žiadnom z experimentov v tejto práci, preto jej popis vynechám.

Tab. 1: Vybrané technické parametre prístroja NTEGRA Aura [37].

typ skenu		špecifikácia	skenuvanie vzorkou	skenuvanie sondou
				do 40 mm v priemere, do 15 mm vo výške
		veľkosť vzorky	do 100 g	do 300 g
		hmotnosť vzorky	5 x 5 mm, 5 μ m	
		rozsah polohovania vzorky v rovine xy , rozlíšenie	2 μ m	
		polohovacia citlivosť	100 x 100 x 10 μ m Do 200 x 200 x 20 μ m (DualScan™ Mód)	
		skenovací rozsah	$\leq 2\%$	$\leq 0,15\%$
		Nelinearita v XY	0,04 nm	0,06 nm
		Úroveň šumu, Z (RMS v šírke pásma 1 kHz)	0,2 nm	0,1 nm
		Úroveň šumu, XY (RMS v šírke pásma 200 Hz)	1 μ m	3 μ m
parametre optického mikroskopu	optické rozlíšenie	4,5 – 0,4 mm	2 – 0,4 mm	
	zorné pole			
protivibračná izolácia	aktívna	0,7 – 1000 Hz		
	pasívna	nad 1 kHz		

3.2.1.2 SPM sondy

V práci boli použité sondy od firmy NT-MDT. Hrot je umiestnený na voľnom konci ramienka vychádzajúceho z rigidnej základne, ktorej sa hovorí čip. Celý čip je vyrobený litograficky z monokryštálu kremíku N-typu dopovaného antimónom. Rozmery čipu sú $3,4 \times 1,6 \times 0,3$ mm. Na jeho vrchnej strane (hrot je zospodu), je povlak zo zlata, ktorý zabezpečuje lepšiu odrazivosť laserového lúča. Typický polomer krivosti hrotu je 6 nm, garantovaný polomer je 10 nm, jeho výška činí 14 – 16 μm [38].



Obr. 31: SEM snímka ramienka s hrotom [38].

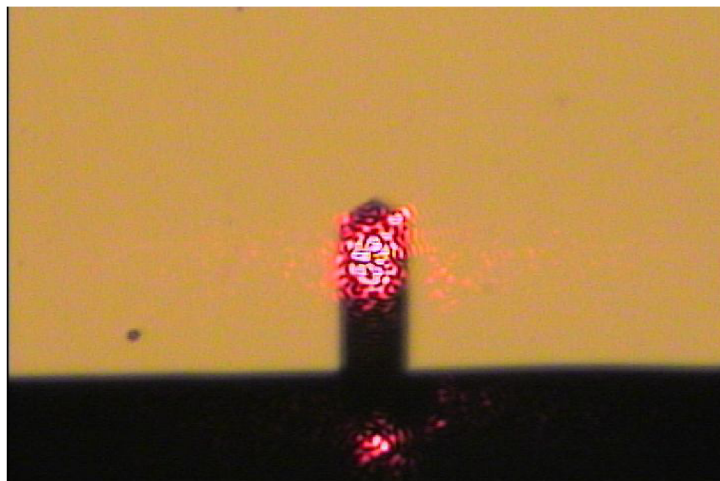
Tab. 2: Parametre rôznych typov SPM sond od NT-MDT.

Typ ramienka	Vlastnosti				
	Dĺžka ($L \pm 5 \mu\text{m}$)	Šírka ($W \pm 5 \mu\text{m}$)	Hrúbka [μm]	Rezonančná frekvencia [kHz]	Tuhosť [N/m]
NSG03	135	30	1,5	47 - 150	0,35 – 6,1
NSG10	95	30	1,5 – 2,5	140 - 390	3,1 – 37,6
CSG10	225	30	0,5 – 1,5	8 - 39	0,01 – 0,5
FMG01	225	30	3,0	47 - 76	1,2 – 6,4

Tab. 2 udáva prehľad rozmerov a vlastností používaných typov sond. Je patrné, že čím kratšie je ramienko s hrotom, tým vyššie budú jeho typické rezonančné frekvencie a tuhosť. Takéto sondy sú vhodné pre meranie tvrdých povrchov. Tuhšie ramienka majú aj lepšie definované rezonančné píky, preto sa tieto typy sond prednostne používajú v nekontaktných a semi-kontaktných technikách mikroskopie atomárnych síl založených na kmitavom pohybe ramienka. Sondy CSG sú mäkkšie, vhodné na kontaktnú AFM, kedy použitím tohto typu sondy sa minimalizuje možnosť poškodenia mäkkého povrchu vzorky. Rozsah tuhostí a rezonančných frekvencií sady ramienok je relatívne široký, presnú hodnotu je možné určiť pomocou skriptov v riadiacom programe. Firma NT-MDT dodáva aj špeciálne verzie sond, kde strana s hrotom je povlakovaná vrstvou platiny, karbidu wolfrámu alebo kobaltu pre potreby vodivostných a magnetických meraní. Tieto sondy v tejto práci využité neboli.

3.2.1.3 *Obslužný software Nova*

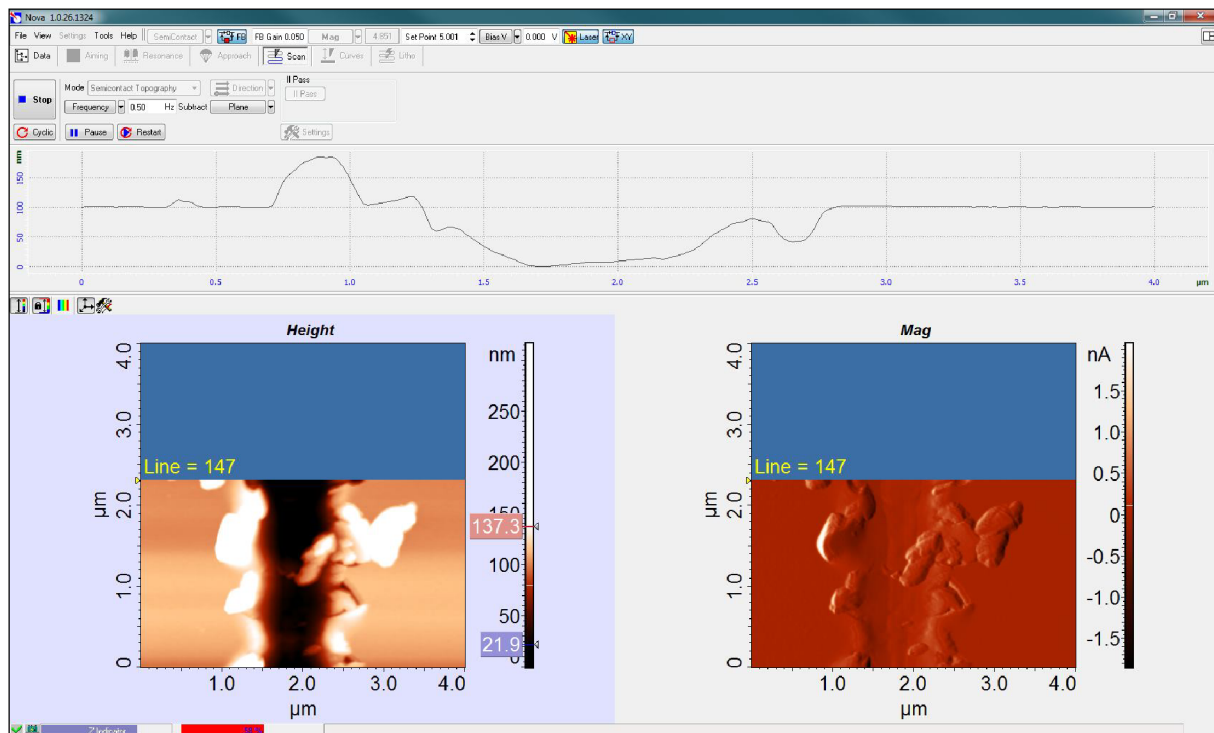
Obsluha systému od NT-MDT je uskutočňovaná pomocou špeciálneho programu Nova. Tento software riadi operácie od ladenia laserovej stopy, prístrojovú manipuláciu so skenermi a hrotmi, až po zobrazovanie a analýzu nameraných dát. Vzhľadom k tomu, že pri meraniach sa používa aj pomocný optický mikroskop, je používaný ďalší program AverTV od televíznej karty, ktorá spracúva obraz z videokamery nainštalovanej na okulárovom konci mikroskopu (viď obr. 32).



Obr. 32: Záber z videokamery optického mikroskopu (program AverTV) na ramienko s laserovou stopou na konci počas skenu (ramienko NSG10).

Potom, ako je na vzorke nájdená vhodná oblasť pre skenovanie, a laserová stopa je vyladená tak, že koniec ramienka odráža lúč do stredu fotodetektora, je možné pristúpiť k samotnému meraniu. Prístroj pomocou programu Nova vykoná riadené prisúvanie vzorky ku hrotu. Tento pohyb sa zastaví, keď spätnoväzbový systém mikroskopu nastaví skener do stredu rozsahu jeho pohybu v ose z. Pred skenovaním je potrebné nastaviť veľkosť skenovanej plochy, frekvenciu skenovania (v rozsahu až do 35 Hz, ale prakticky použiteľné sú frekvencie len do 1 Hz), ďalej parameter FB Gain (sila spätnej väzby) a hodnotu SetPoint (určuje prítlak hrotu na povrch vzorky). Ďalej je možné nastaviť bodové rozlíšenie obrázku, teda hustotu zbieraných dát. Maximálne rozlíšenie je 1024 x 1024 bodov, prakticky používané sú rozlíšenia 256 x 256, prípadne aj 512 x 512 bodov. Ako už bolo spomínané v kapitole o AFM v teoretickej časti, vysoké rozlíšenie obrázku vyžaduje omnoho viac času pre experiment.

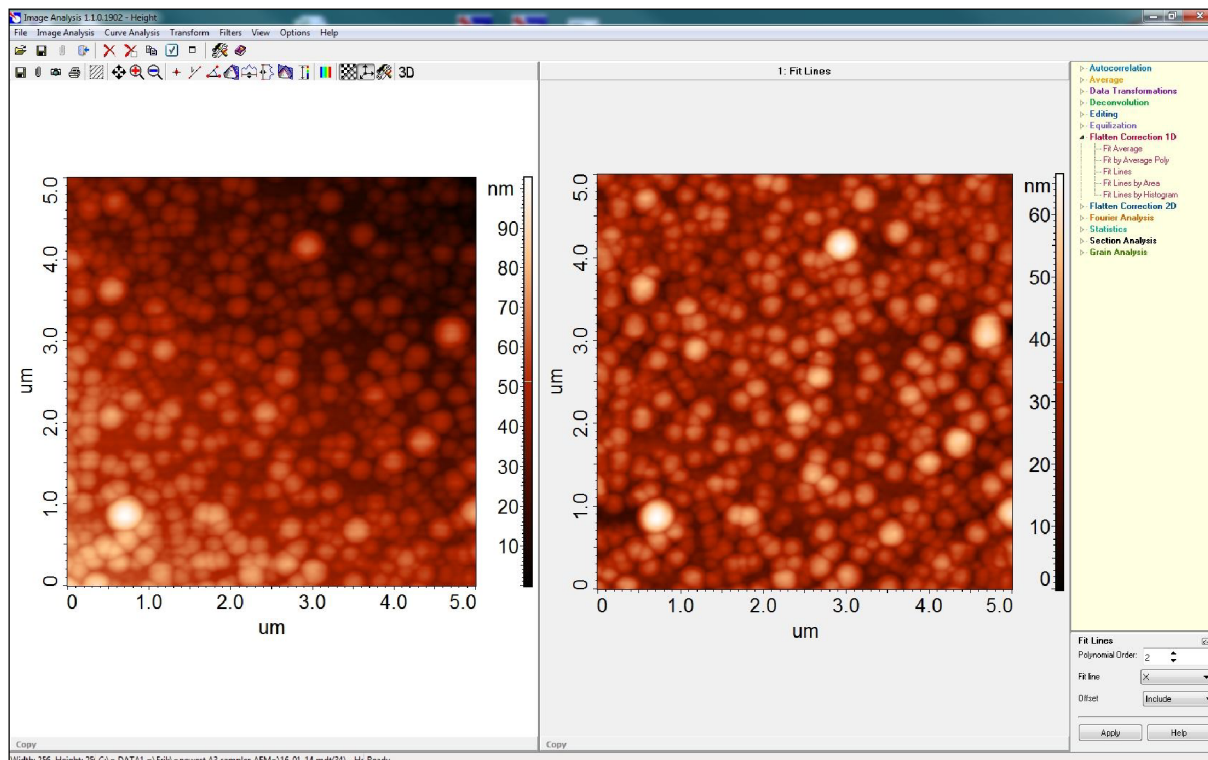
Počas skenovania je možné ladiť hodnotu rýchlosti skenovania, hodnotu sily spätnej väzby a SetPoint, a doceliť tak vyššiu kvalitu získaného snímku. Čím vyššia je hodnota sily spätnej väzby, tým presnejšie hrot kopíruje povrch, ak je však veľmi vysoká, zavádza do merania šum. Prílišný prítlak riadený hodnotou SetPoint zase môže poškodiť hrot, pri slabom sa stráca kontakt na strmejších prechodoch.



Obr. 33: Ukážka programu Nova počas skenovania vrypu (vľavo je snímka signálu Height (topografia), vpravo signál Mag (zachytáva zmeny amplitúdy kmitania ramienka), nad nimi je zobrazený topografický profil aktuálne preskenovaného riadku).

Program Nova obsahuje súčasť ImageAnalysis, kde je možné ďalej narábať so získanými snímkami. Prvotnou úpravou je odstránenie sklonu povrchu. Vzorku je v podstate nemožné umiestniť na stolček úplne vodorovne, takže tzv. surový obrázok vždy obsahuje sklon, ktorý môže byť až v ráde stoviek nm, a znemožňuje tak vidieť detaily v topografii, ktoré bývajú v ráde niekoľko nm. Za tým účelom obsahuje obslužný program niekoľko algoritmov, ktoré uvedený problém odstraňujú. Pri práci som najviac využil metódu prekladu po jednotlivých riadkoch (tzv. Fit Lines), kedy každý z riadkov skenovaného obrázku je aproximovaný polynómom (väčšinou 2. a 4. stupňa). Polynóm je nájdený metódou najmenších štvorcov pre každý riadok a následne odčítaný od pôvodných dát v ňom, čím sa dosiahne riadok nezaťažený vplyvom sklonu vzorky (obr. 34) [39]. Inou metódou je aproximovanie celého obrázku funkciou v tvare $z(x, y) = \alpha x + \beta y + z_0$ (rovinou). Táto rovina je následne takisto odčítaná od dát v obrázku [40].

Po odstránení sklonu vzorky sa dá so snímkami ďalej pracovať. Software Nova disponuje nástrojmi pre výpočet drsnosti povrchu (priemerná aj RMS drsnosť), zobrazenie histogramu výšok, Fourierovskú analýzu obrazu, analýzu zrn a pod. K vyčisteniu od šumu slúži rada filtrovacích algoritmov. Okrem obrázkov je možné zobrazovať a pracovať s jednotlivými 1D profilmi skenovaných riadkov.



Obr. 34: Ukážka odstránenia sklonu povrchu v programe Nova ImageAnalysis. Vľavo je surový obrázok, vpravo obrázok po aplikovaní metódy Fit Lines.

3.2.1.4 Meracie módy

Pomocou mikroskopu NTEGRA Aura je možno vykonávať všetky bežné techniky spadajúce pod mikroskopiu skenujúcou sondou. Jedná sa o základný, na topografiu zameraný kontaktný, bezkontaktný a semi-kontaktný mód mikroskopie atomárnych síl, ďalej mikroskopiu laterálnych síl, fázový kontrast, zobrazovanie adhézných síl, mikroskopiu magnetických a elektrických síl, skenovací kapacitnú mikroskopiu, mikroskopiu Kelvinovskou sondou, ďalej skenovací tunelovací mikroskopiu a nanolitografické techniky. Počas jedného skenu je prakticky možné zaznamenávať až štyri signály, podľa toho, aký mód je práve využívaný, prípadne aká povrchová veličina sa sleduje. V ďalšom texte krátko poukážem na módy, ktoré boli využité v tejto práci.

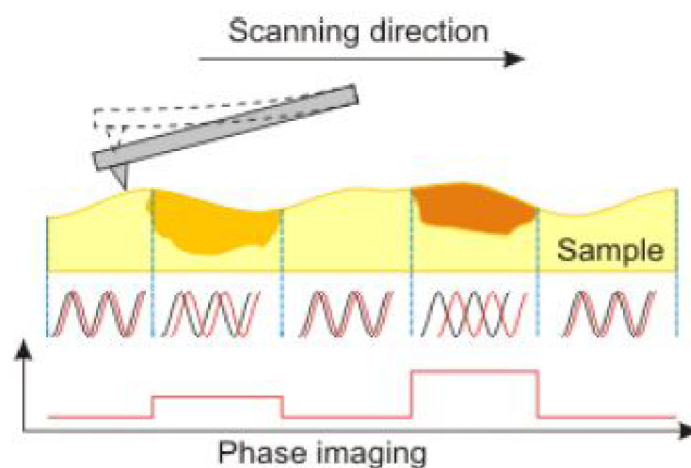
Semikontaktný mód - topografia

Všetky snímky topografie povrchu uvedené v tejto práci (s výnimkou techniky akustickej mikroskopie AFAM) boli získané za použitia semikontaktného módu. Princíp tejto techniky bol načrtnutý v kapitole o mikroskopii atomárnych síl v teoretickej časti. Ramienko s hrotom je treba pred meraním rozkmitať na jeho charakteristickej rezonančnej frekvencii. Na to slúži piezokeramický prevodník zabudovaný v meracej hlave. Pri skenovaní sa laserom detekuje amplitúda kmitania, ktorá je spätnou väzbou udržiavaná na prednastavenej hodnote (SetPoint). Na základe diferenciálnych signálov prúdu, ktorý je potrebné dodať elektródam piezoskenara pre vyrovnávanie nerovností povrchu je potom počítaná výška povrchu. V programe Nova je signál topografie nazývaný Height.

Semikontaktný mód - amplitúda

Simultánne popri výškovom obrázku (signál Height) bol zaznamenávaný obraz amplitúdového kontrastu (signál Mag). Spätnoväzbový systém nedokáže zmeny amplitúdy kompenzovať okamžite, čo je spôsobené oneskorenou časovou odozvou elektroniky. Počas skenovania je signál Mag vlastne chybovým signálom systému spätnej väzby. K neudržaniu konštantnej amplitúdy kmitania dochádza na topografických prechodoch, výsledný Mag obrázok je teda doplnkom obrázku topografie, ktorý zvýrazňuje obrysy povrchových útvarov. Na rozdiel od topografie, kedy je dobré použiť vyššiu silu spätnej väzby (ovládané parametrom FB Gain), aby hrot presne a spoľahlivo kopíroval nerovnosti povrchu, je u tohto režimu vhodné za účelom zvýšenia kontrastu zvoliť spätnú väzbu slabšiu, tak aby sa prechody a obrysy útvarov ešte viac zvýraznili. Z-ová osa obrázku je v jednotkách prúdu, ktorý bol potrebný pre vyrovnanie konštantnej amplitúdy kmitania ramienka [nA].

Semikontaktný mód – fázový kontrast



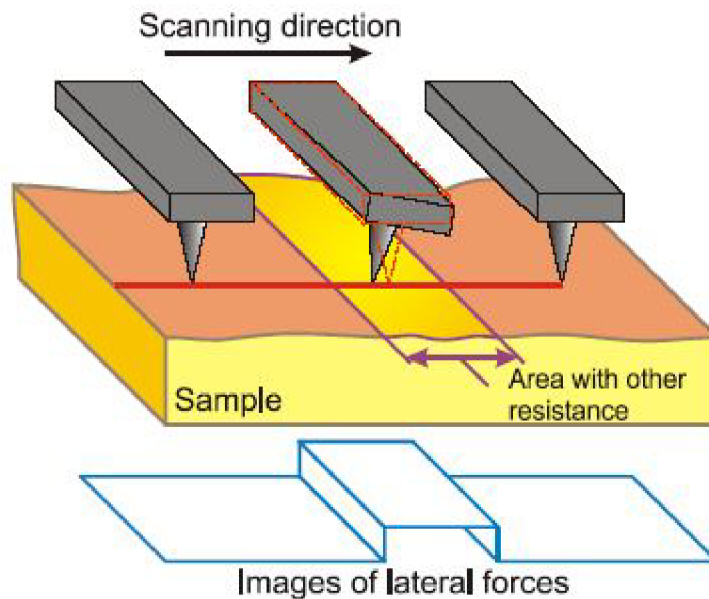
Obr. 35: Princíp fungovania režimu fázového kontrastu [27].

Pri skenovaní v semikontaktnom móde nedochádza len k zmenám amplitúdy kmitania, ale aj k zmenám fázy kmitavého pohybu ramienka. Fáza je citlivá na oblasti s rozdielnymi materiálovými vlastnosťami. Pri prechode oblasťou s inou hodnotou fyzikálneho parametru (napr. tuhosť) dôjde k posunu fázy kmitania, tak ako to vidno na obr. 35. Signál Phase v programe Nova má z-ovú osu v jednotkách [°]. Režim fázového kontrastu bol spolu s mikroskopiou laterálnych síl a akustickou mikroskopiou využitý pri pozorovaní kompozitných vzoriek sklenených vlákien v polyesterovej živici.

Kontaktný mód – mikroskopia laterálnych síl (LFM)

Tento režim vychádza z klasického kontaktného módu, ktorého princíp je širšie popísaný v kapitole o mikroskopii atomárnych síl v teoretickej časti. Systémom spätnej väzby je udržiavaný konštantný priehyb ramienka vyvolaný priamym kontaktom hrotu s meraným povrchom. Akákoľvek výchylka tohto priehybu v smere kolmom k povrchu je vyrovnávaná, čo tvorí základ pre tvorbu výškovej mapy v tomto móde (signál Height). Vertikálna výchylka ramienka môže byť zaznamenávaná simultánne s výškovou mapou na podobnom princípe ako amplitúda u semikontaktného režimu (tu však signál DFL - výchylka), obrázok potom obdobne zvýrazňuje obrysy povrchových útvarov. Mikroskopia laterálnych síl je založená

na optickej detekcii skrut ramienka do strany (torzie), teda horizontálne, pri skenovaní povrchu hrotom. Skrut ramienka o malý uhol je úmerný pôsobeniu trecích síl na hrot, a je opačný ako smer skenovania. Uvedený signál je označovaný ako LF (lateral forces) a je v jednotkách [nA]. Treba podotknúť, že trecie sily sa prejavujú len v ose tzv. “rýchleho” skenu. Týmto módom je možné zobrazovať frikčné vlastnosti povrchu u nehomogénnych hladkých vzoriek. V prípade komplikovanejšej topografie je interpretácia obrázku spochybniteľná, vzhľadom k tomu, že výraznejšie vertikálne prechody tiež majú vplyv na skrut ramienka.

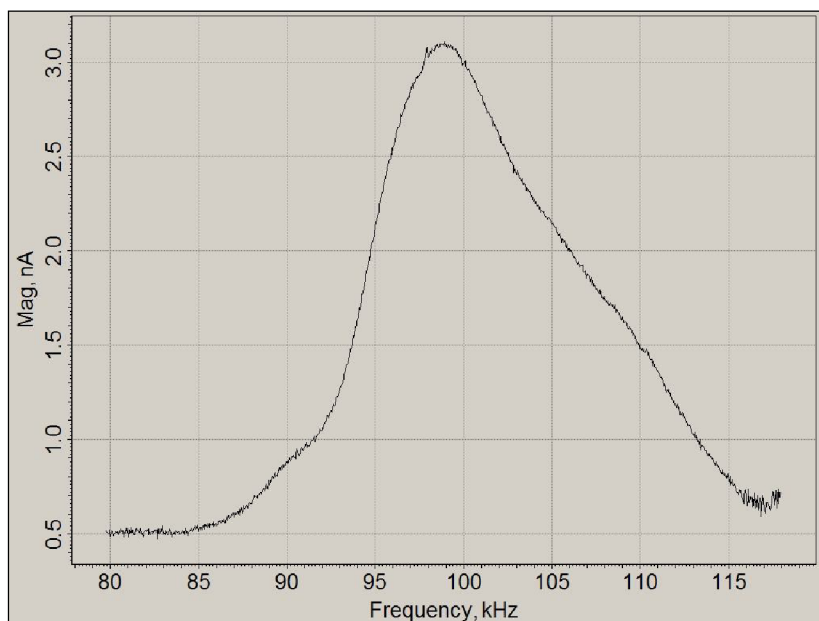


Obr. 36: Princíp fungovania v režime mikroskopie laterálnych síl [27].

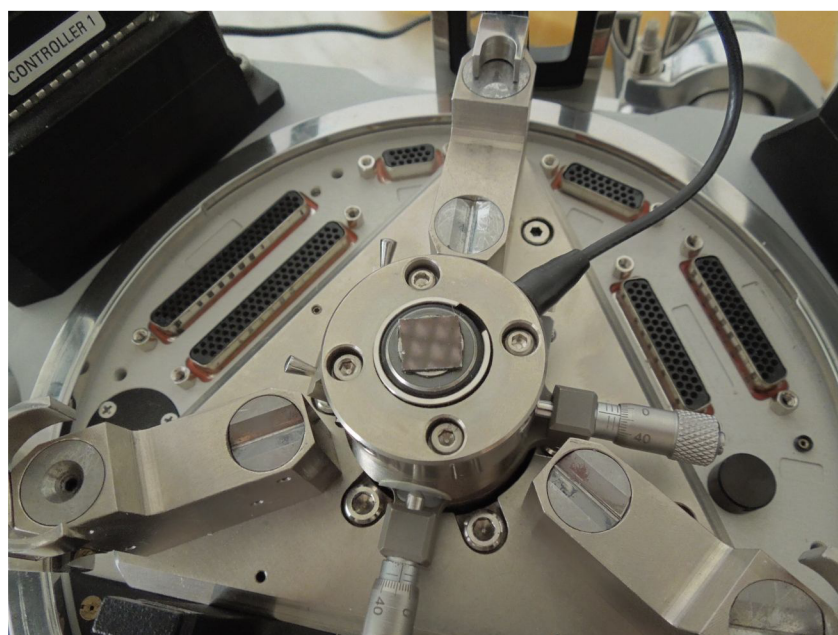
Kontaktný mód - akustická mikroskopia atomárnych síl (AFAM)

Táto technika bola jedinou, kde sa použila skenovacia meracia hlava. Spodný skener bolo nutné vymeniť za špeciálny typ stolčeka, ktorý má v sebe zabudovaný emitor ultrazvukových vln (obr. 38). Akustické vlny rozkmitajú vzorku v priečnom smere, a kmitanie sa pomocou hrotu, ktorý je v priamom kontakte s povrchom, prenáša na ramienko. Takto vybudené kmitanie ramienka je opticky detekované snímačom v meracej hlave. Vzorka sa na stolček fixuje pomocou medu, čo je ľahko dostupný materiál s dobrou zvukovou vodivosťou.

Pred samotným meraním je nutné pomocou softwarového osciloskopu programu Nova zistiť voľné rezonančné frekvencie používaného ramienka s hrotom (bez kontaktu). Kontakt s vibrujúcou vzorkou spôsobí posunutie charakteristických rezonančných frekvencií smerom k vyšším hodnotám. Pri skenovaní sa zaznamenáva topografia v kontaktnom móde (signál Height v [nm]) a amplitúda kmitania oscilujúceho ramienka (signál Mag v [pA]). Zmeny amplitúdy sa merajú pri frekvencii nastavenej na jednom zo svahov rezonančného píku (obr. 37). Ak je frekvencia nastavená na pravej strane píku, budú svetlejšie oblasti v obrázku odpovedať väčšej hodnote amplitúdy, a teda oblasti s vyššou tuhosťou, keďže so zvyšujúcou sa tuhosťou sa pík posúva smerom k vyšším hodnotám (doprava). Ak je frekvencia, pri ktorej sa bude merať, vybraná na ľavej strane píku, svetlé oblasti naopak budú odpovedať materiálu s nižšou tuhosťou [41].



Obr. 37: Rezonančný pík sondy NSG10 použitej pre AFAM meranie.

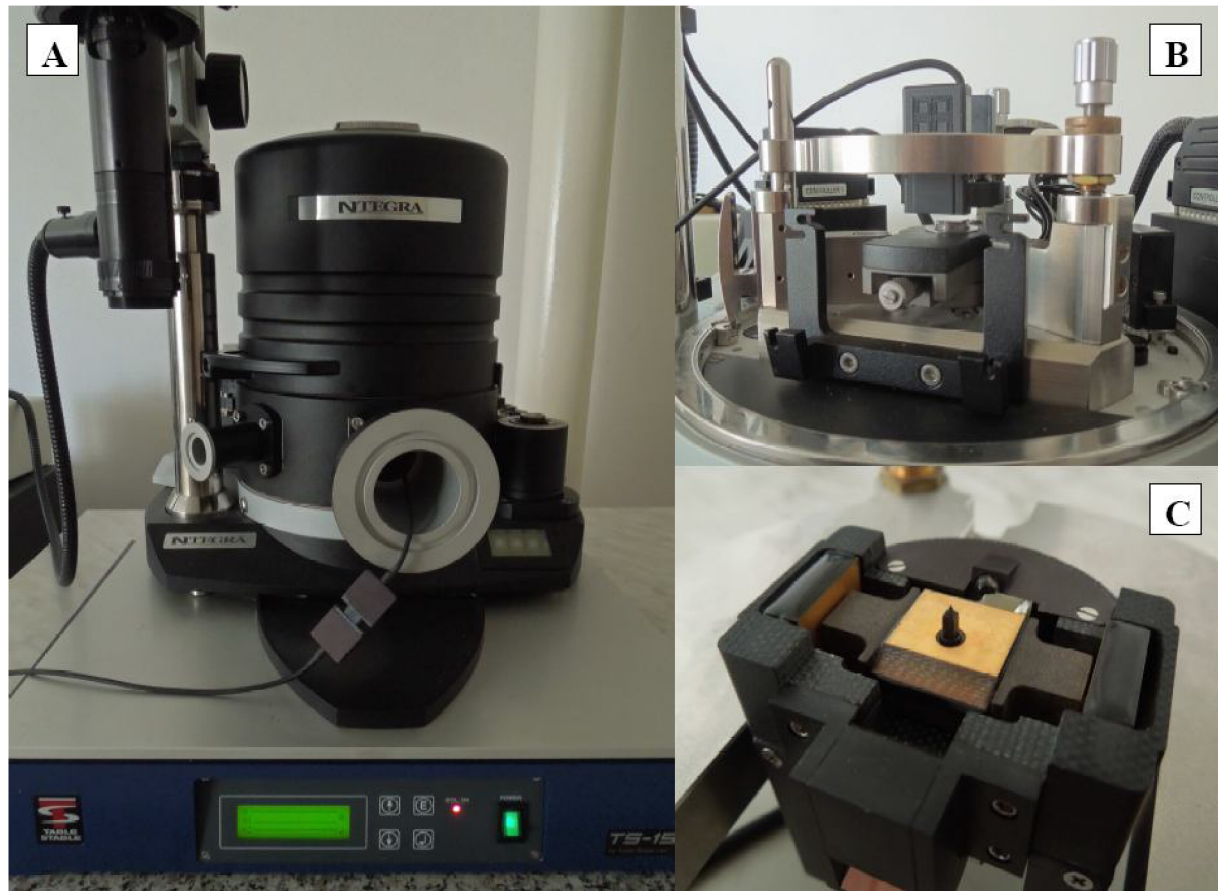


Obr. 38: Pohľad na stolček (ultrazvukový prevodník) so vzorkou.

3.2.2 Nanomechanické testovanie

Skúšky mechanických vlastností tenkých vrstiev boli takmer všetky uskutočnené na pracovisku Fakulty chemickej Vysokého učení technického v Brne. Indentácie a vrypové skúšky boli vykonané pomocou špeciálnej hlavy TriboScope TS70 od americkej firmy Hysitron určenej (okrem iných) pre SPM systém NTEGRA Aura. Mapovanie modulu (Modulus Mapping) uskutočnené u kompozitných vzoriek bolo vykonané na novšom prístroji TriboIndenter TI950 (Hysitron) na pracovisku ČVUT v Prahe. V nasledujúcom texte podrobnejšie popíšem prístroj TriboScope a prácu s ním.

3.2.2.1 Nanoindentačná hlava TriboScope



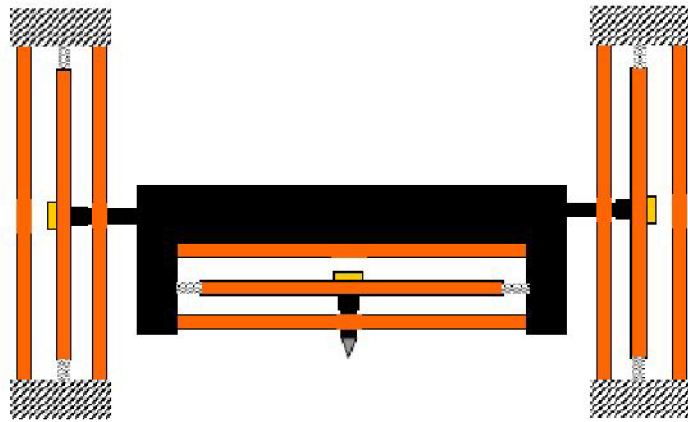
Obr. 39: A – Celkový pohľad na systém NTEGRA pri vykonávaní nanomechanických skúšok, B – Záber na hlavu TriboScope umiestnenú nad vzorkou na stolčeku, C – Detail na prevodník hlavy TriboScope (v strede je testovací hrot).

Na obr. 39A je vyobrazené usporiadanie SPM systému NTEGRA Aura pri vykonávaní indentačných a vrypových skúšok. Meranie mechanických vlastností v nanoškále je veľmi náchylné na pôsobenie externých vibrácií, preto je veľmi výhodné prístroj prikryť pod ocelový kryt. Meracia hlava TriboScope (obr. 39B) sa na mikroskop umiestňuje štandardným spôsobom podobne ako skenovacia meracia hlava pre AFM. Vzorka je magneticky upevnená na stolčeku so skenerom a nad ňou je testovací hrot z diamantu, ktorý je vidieť na zábere 39C ukazujúci spodnú stranu meracej hlavy.

Jadrom meracej hlavy TriboScope je 2D prevodník, vďaka ktorému je možné pohybovať indentačným hrotom v smere osi z (prienik hrotu do hĺbky - indentácia) a v smere osi x (prienik hrotu do hĺbky a jeho posun pozdĺž povrchu – vryp). Jednotka pre pohyb hrotu je zložená z troch rovnobežných platní, ktoré slúžia ako elektródy (obr. 40). Tento dizajn patentovaný firmou Hysitron zabezpečuje vysokú citlivosť, dynamický rozsah a lineárny výstupný signál snímanej sily či posunu hrotu [28].

Za účelom vyvinutia sily na hrot, ktorý preniká do materiálu, je na spodnú platňu prevodníka vložený veľký DC náboj. Vďaka tomu sa medzi spodnou a stredovou platňou, ktorá visí voľne na pružinkách a je na ňu upevnený hrot, vytvorí elektrostatická príťažlivá sila, ktorá začne stredovou platňou pohybovať smerom nadol. Zmenou veľkosti náboja sa

aplikuje potrebná sila. Týmto spôsobom je možné simultánne zaznamenávať posun hrotu (AC signál) a vyvíjanú silu (DC signál) počas testu. Prevodník je schopný vyvinúť maximálnu silu 10 mN. Rozlíšenie prístroja je 0,0004 nm pre posun hrotu a ≤ 1 nN pre silu.



Obr. 40: Schéma 2D prevodníka TriboScope pre nanomechanické testovanie materiálov. Hrot je upevnený na centrálnu platňu jednotky pre posun hrotu v osi z . Táto jednotka je obdobným spôsobom zabudovaná na mechanizmus pre laterálny posun hrotu [28].

Vzhľadom k tomu, že hlava TriboScope je zamýšľaná ako vymeniteľná hlava pre skenovací sondový mikroskop, využíva sa schopnosť *in-situ* zobrazovania, kedy sa indentačným hrotom v priamom kontakte rastruje po povrchu vzorky. Výhodou je priame a relatívne podrobné zobrazenie miesta, kde sa plánujú vykonať indenty alebo vrypy, nevýhodou je podstatne nižšie rozlíšenie ako pri skenovaní technikami AFM, polomer zakrivenia indentačného hrotu je minimálne o rád vyšší ako u hrotov používaných pre AFM. Rozlíšenie je ešte znížené vyššou silou, ktorou hrot pri skenovaní pôsobí na povrch.

Indentačné hroty

Pre nanoindentačné merania bol použitý štandardný Berkovichov hrot v tvare trojbokej pyramídy. Využívané hroty mali polomer zakrivenia 50 a 150 nm. Po nainštalovaní hrotu a pred započatím meraní na vzorkách s neznámymi mechanickými vlastnosťami bolo nutné skalibrovať kontaktnú plochu hrotu pomocou referenčnej vzorky so známymi vlastnosťami. Touto vzorkou je tavený kremeň, ktorého tvrdosť činí 9,25 GPa a redukovaný modul je 69,6 GPa. Na základe analýzy po vykonaní série indentov pokrývajúcich rozsah normálovej sily vyvolanej prevodníkom (do 10 mN) sa poupraví základná rovnica pre závislosť kontaktnej plochy hrotu na kontaktnej hĺbke indentu (vzťah (7) v kap. 2.3.1.2) platnej iba pre ideálny hrot, pričom výsledná rovnica sa dá zapísať v tvare:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad (17)$$

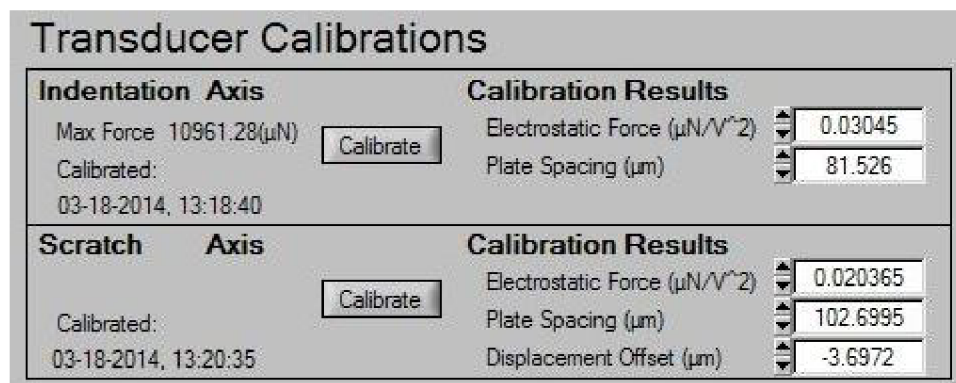
Takýto polynóm (konštanty C_1 až C_5 sú nájdené iteračne) presnejšie popisuje aktuálnu kontaktnú plochu použitého Berkovichovho hrotu, a teda výsledky modulu pružnosti a tvrdosti získané výpočtami metódou Olivera & Pharra budú presnejšie a spoľahlivejšie.

Pre vrypové skúšky bol okrem Berkovichovho hrotu s polomerom krivosti 150 nm používaný aj konosférický hrot (polomer krivosti 1 μm). Pri vrypovej skúške nie je potrebné pre vyhodnotenie sily potrebnej na odstránenie vrstvy zo substrátu poznať tvar kontaktnej plochy, takže sa kalibrácia po inštalácii hrotu za týmto účelom spravidla vynecháva.

3.2.2.2 Obslužný program TriboScan

Obsluha a meranie pomocou indentačnej hlavy TriboScope TS70 je zabezpečené obslužným software TriboScan vo verzii 8.0. Pred započatím meraní mechanických vlastností je potrebné prevodník skalibrovať pre pohyb v ose z , aby sa poupravili prístrojové konštanty, na základe ktorých je možné kvantitatívne vyhodnocovať sily a posuny hrotu pri indentácii. Jedná sa o tzv. *Electrostatic Force Constant* (ďalej EFC, [$\mu\text{N}/\text{V}^2$]), podľa ktorej sa konvertuje jednosmerné napätie vkladané na spodnú “poháňajúcu” platňu prevodníka na aktuálnu silu, ktorá pôsobí na stredovú platňu s hrotom. Ďalším kalibráciou zisťovaným parametrom je *Plate Spacing* [μm], čiže veľkosť medzery medzi stredovou a krajnou platňou, ktorej odpovedá napätie 0 V. EFC závisí práve na tomto parametri, a ďalej na ploche oboch platní. Rozostup platní sa mení podľa vonkajších podmienok (vlhkosť, teplota), ale logicky aj pri každej novej inštalácii hrotu.

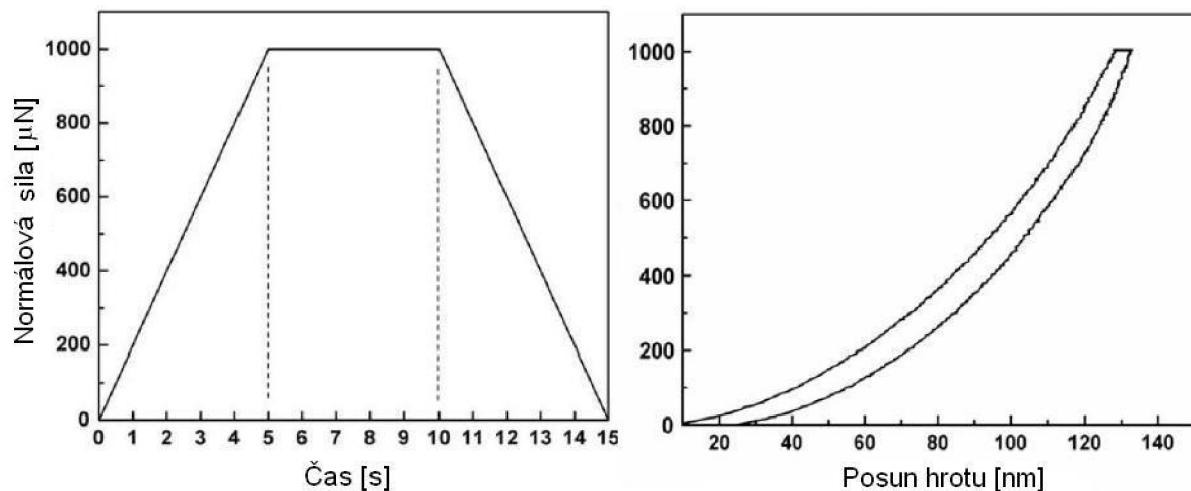
Konštanta EFC sa kalibruje uskutočnením indentácie vo vzduchu, kde jediným odporom je pružinka, na ktorej je upevnená stredová platňa s indentačným hrotom. Konštanta tuhosti k tejto pružinky je dopyčitatelná na základe znalosti nemenných prístrojových parametrov stanovených pri výrobe prevodníka. So znalosťou k software dokáže monitorovať výchylku hrotu v každom bode (jeho posun), a tým pádom silu v každom bode. J jednosmerné napätie vložené na spodnú platňu je známe. Sila sa mení s druhou mocninou vloženého napätia, preto má EFC jednotku $\mu\text{N}/\text{V}^2$. Obdobným spôsobom sa kalibrujú spomínané konštanty aj v ose x pre potreby vrypovej skúšky [28].



Obr. 41: Výrez z programu TriboScan 8.0 ukazujúci okno s nastaveniami pre kalibráciu prevodníka vo vzduchu.

Po vykonaní kalibrácie na vzduchu bol hrot uvedený do kontaktu so skúmaným povrchom pomocou programu Nova od SPM mikroskopu. Pred samotnými meraniami boli vykonané kontrolné skeny oblastí. Veľkosť skenovanej oblasti bola zvyčajne 50 x 50 μm . Takto veľká plocha umožňovala rozmiestnenie indentácií či vrypov tak, aby vzniknutá plastická zóna bola dostatočne vzdialená od susedných meraní. Po preskenovaní bol vybratý bod na snímke, na ktorom sa uskutočnilo meranie.

Software TriboScan v ďalšom kroku umožňuje vybrať zaťažovaciu funkciu, podľa ktorej bude indent prebiehať. K dispozícii je niekoľko funkcií, ktoré sa dajú upravovať. Pre jednoduché indentácie bola používaná funkcia, ktorej príklad je znázornený na obr. 42 vľavo. Normálová sila vyvíjaná prevodníkom na hrot 5 sekúnd plynulo stúpala k nastavenej stropnej, maximálnej hodnote sily (*Peak force*). Pri tejto sile zostal hrot zahĺbený ďalších 5 sekúnd (tzv. *dwell time*) a nasledovalo úplné odťaženie hrotu trvajúce rovnakú dobu. Vlastná indentácia teda trvala 15 sekúnd.

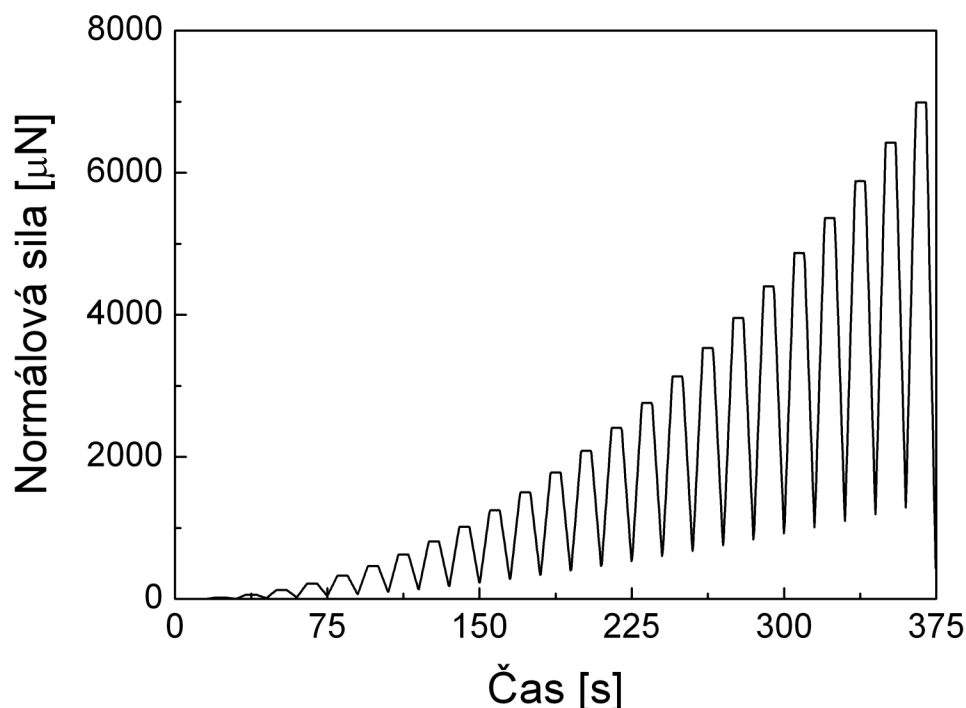


Obr. 42: Vľavo – Ukážka zaťažovacej funkcie používanej pre jednoduché indentácie, vpravo – indentačná krivka, závislosť normálovej sily pôsobiacej na hrot na jeho posune.

Bezprostredne pred každým meraním bol zisťovaný drift zariadenia, ktorého vplyv bol odčítaný od nameraných dát. Samotný pohyb hrotu a prevodníka v dôsledku ich tepelnej rozťažnosti zavádza veľkú chybu do indentačných meraní. Pri meraní driftu pôsobila na hrot konštantná malá sila ($2 \mu\text{N}$) po dobu 120 sekúnd, pričom sa zaznamenával posun hrotu. Na základe posledných 100 sekúnd tejto časovej závislosti bola spočítaná rýchlosť driftu, podľa ktorej sa namerané výsledky skorigovali. Rýchlosť driftu sa pohybovala okolo $0,05 \text{ nm/s}$.

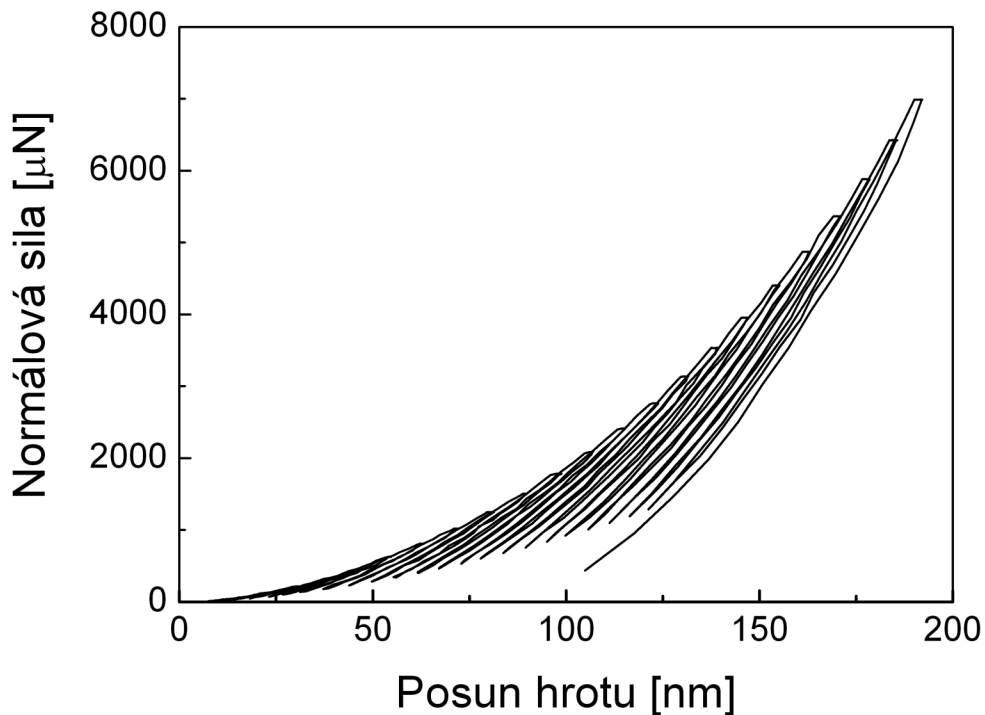
Výstupom indentačného merania je indentačná krivka (na obr. 42 vpravo) ukazujúca závislosť medzi silou a posunom hrotu pri jeho zaťažovaní a odťažovaní. Horná počiatočná časť odťažovacej krivky je podrobená analýze metódou Olivera & Pharra (kap. 2.3.1.2). Software *TriboScan* po analýze okrem redukovaného modulu a tvrdosti vzorky, čo sú hlavné výstupy, zobrazí aj kontaktnú hĺbku, tuhosť a kontaktnú plochu hrotu pri danej hĺbke.

Jednoduchá indentácia bola používaná prakticky len pri kalibrácii kontaktnej plochy hrotu na vzorke taveného kremeňa. Pri skúmaní mechanických vlastností u vzoriek tenkých vrstiev bol v práci kladený dôraz na získanie ich hĺbkového profilu, čo by pri použití jednoduchých indentácií bolo časovo náročné. S výhodou bola využitá možnosť preskúmať profil modulu a tvrdosti za pomoci cyklickej nanoindentácie, teda opakovanej nanoindentácie s čiastočným odťažovaním. Používaná zaťažovacia funkcia je vyobrazená na obr. 43.



Obr. 43: Ukážka zaťažovacej funkcie používanej pre cyklickú nanoindentáciu (25 cyklov).

Pri cyklickej nanoindentácii nie je hrot odťažený úplne, ale pri určitom podiele odťažovania (nastaviteľný parameter *Unloading fraction* – v tomto prípade 80 %) dôjde k opätovnému vniknutiu hrotu do ešte väčšej hĺbky, ako činila v predchádzajúcom indente. Strmosť nárastu stropných síl čiastkových indentov je riadená parametrom *Displacement Exponent*, ktorý udáva stupeň exponenciálnej krivky, ktorou je možné preložiť stropné sily jednotlivých indentov v zaťažovacej funkcii. Zaťažovacia funkcia používaná v tejto práci (obr. 43) má tento parameter rovný 2. Bol zvolený počet cyklov 25 a dĺžka trvania segmentov čiastkových indentov je zhodná s jednoduchým prípadom indentácie, teda 5 sekúnd.



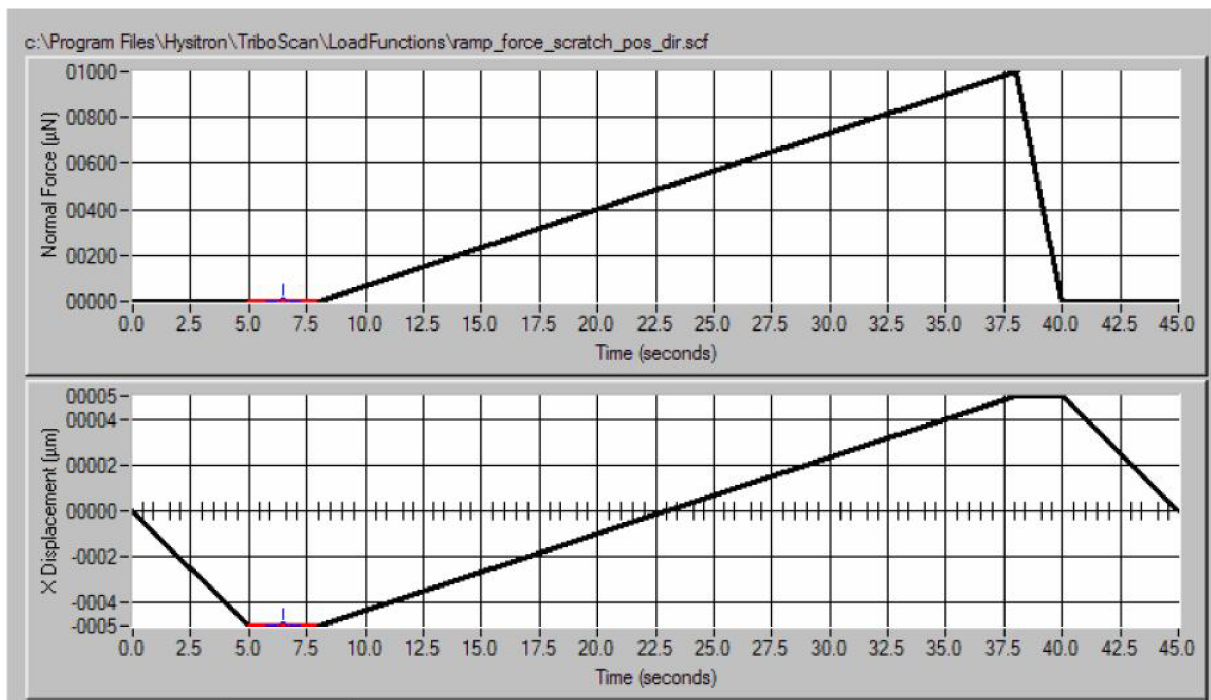
Obr. 44: Indentačná krivka pozostávajúca z 25 cyklov.

Jednotlivé indenty boli analyzované klasicky programom podľa metódy Olivera & Pharra, tak ako v prípade jednoduchých indentácií. Výstupom analýzy je závislosť modulu a tvrdosti na kontaktnej hĺbke, teda hĺbkový profil mechanických vlastností. Ich hodnoty sa mierne líšia od hodnôt získaných jednoduchými indentáciami pri zvolenej sile. Spravidla bývajú nižšie, čo je dané iným typom záťaže vyvolanej na vzorke, ktorá má dynamickejší charakter, a poťažmo inou odozvou materiálu na mechanické napätia v ňom vznikajúce.

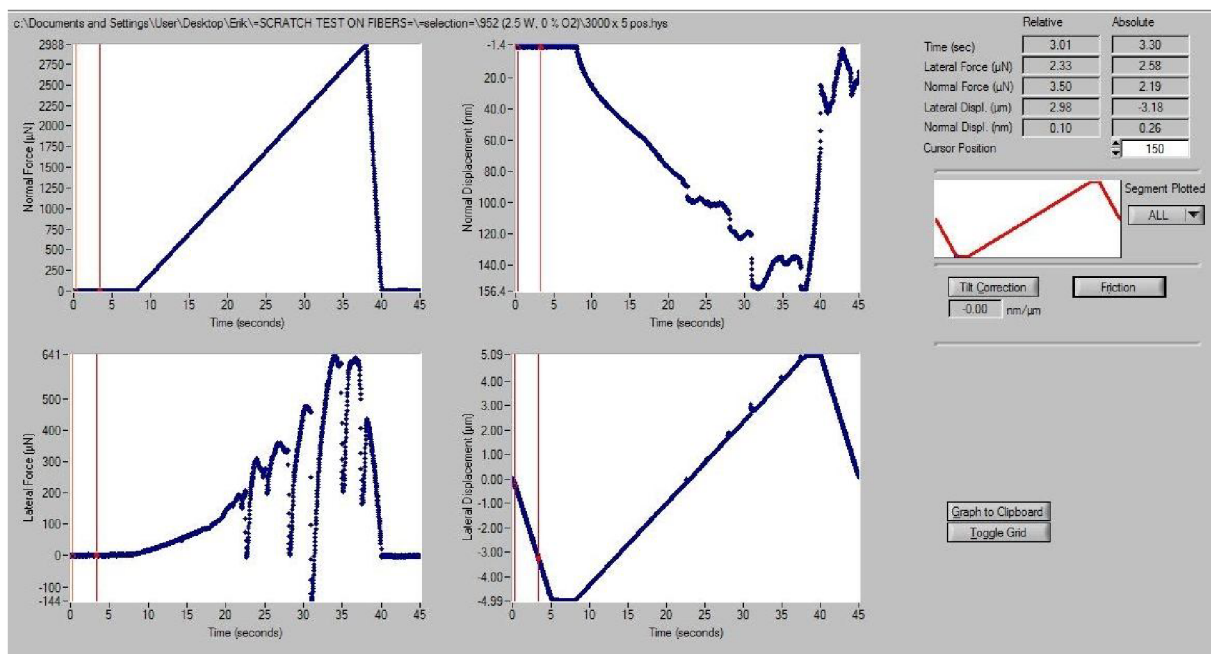
3.2.2.3 Vrypová skúška

Pri vrype dochádza okrem zahĺbovania hrotu do vzorky aj k jeho laterálnemu posunu pozdĺž povrchu. Preto pri vrypoch je nutné vykonať kalibráciu na vzduchu v oboch osiach pohybu, ktoré prevodník vykonáva. Na rozdiel od indentácie, ktorá poskytuje kvantitatívne výsledky, je vrypový test zameraný na posúdenie adhézie vrstvy k substrátu skôr semikvantitatívny, štandardizovaný model pre vyhodnocovanie príľnavosti vrstvy neexistuje. Určuje sa kritická sila, pri ktorej dôjde ku zlyhaniu integrity vrstvy alebo oddeleniu od substrátu, a pomocou tohoto parametru je možné zrovnávať rozdielne vzorky.

Kroky k vykonaniu vrypovej skúšky programom *TriboScan* sú v zásade rovnaké ako u indentačných meraní. Pred zahájením merania na vopred preskenovanej ploche $50 \times 50 \mu\text{m}$ je treba vybrať predprogramovanú zaťažovaciu funkciu, ktorej parametre je možné upravovať. Príklad zaťažovacej funkcie používanej v tejto práci k vyhodnoteniu miery adhézie je na obr. 45. Vryp podľa takejto funkcie prebieha nasledovne. Hrot sa z východzej pozície presunie o $5 \mu\text{m}$ smerom do bodu, odkiaľ bude začínať vlastný vryp. Ten je zahájený po 2,5 sekundách, pričom sila je plynulo kontinuálne zdvíhaná až k nastavenej stropnej hodnote *Peak force*. Doba vlastného vrypu je 30 sekúnd a jeho dĺžka činí $10 \mu\text{m}$. Po dosiahnutí koncového bodu vrypu prístroj počas 2 sekúnd hrot úplne odťaží a potom ho presunie do východzieho bodu. Celý experiment tak trvá 45 sekúnd.



Obr. 45: Zaťažovacia funkcia pre vrypový test s plynulo narastajúcou normálovou silou (výrez z programu TriboScan).



Obr. 46: Grafický výstup vrypovej skúšky v programe TriboScan.

Jedná sa o základné nastavenia obslužného programu. Okrem stropnej sily je možné meniť smer vrypu, čas trvania jednotlivých segmentov zaťažovacej funkcie a ich dĺžku (laterálny posun). Tým je možné meniť podmienky pri vrypovom teste ovplyvnením rýchlosti, akou je vyvolávaná deformácia. Teoreticky je možné vykonať vryp s dĺžkou až 50 µm. Základné programové nastavenia pre parametre vrypovej skúšky sa javili ako postačujúce, tak ako to

bolo zistené už počas tvorby diplomovej práce. Každému meraniu predchádzalo vyhodnotenie rýchlosti driftu popisované v predošlej kapitole. Po vykonaní vrypu zobrazí program časové závislosti normálovej sily, laterálnych síl, a normáloveho a laterálneho posunu hrotu. Dodatočne je možné zobrazit' časový priebeh frikčného koeficientu skúmaného povrchu (pomer normálovej a laterálnej sily).

3.2.2.4 Mapovanie modulu

Táto technika bola využitá pri skúmaní materiálového kontrastu na rozhraní vlákno/matrica u vzoriek polymerných kompozitov na bázi polyesterovej živice a sklenených vlákien. Merania prebiehali na prístroji TriboIndenter TI950 od firmy Hysitron na pracovisku Českej technickej univerzity v Prahe. Zariadenie obsahuje modul nanoDMA III schopný vykonávať dynamickú mechanickú analýzu za účelom charakterizácie viskoelastických vlastností materiálu. Počas testu sa skenuje s indentačným hrotom po povrchu ako pri získavaní snímku topografie. Pri skenovaní však hrot vykonáva sinusoidálny oscilačný pohyb so špecifickou frekvenciou a amplitúdou. Výsledný signál prevodníka je analyzovaný za účelom stanovenia amplitúdy výchylky a fázového posunu kmitania v každom bode skenu. Software zobrazuje dáta v oddelených obrázkoch, a po dokončení skenu sú tieto použité pre stanovenie dynamického a stratového modulu v každom bode [42].

Za účelom dynamickej analýzy bol použitý Berkovichov diamantový hrot s polomerom zakrivenia okolo 100 nm. Ten pri skenovaní tlačil na vzorku normálovou silou 15 μN , ktorá sa kombinovala s amplitúdou dynamickej sily 5 μN , tak aby amplitúda kmitavého pohybu hrotu o frekvencii 220 Hz počas *in-situ* skenovania bola udržiavaná na hodnote cca 4 nm [42].



Obr. 47: Nanoindentačné zariadenie TriboIndenter TI950 [43].

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Plazmové polyméry pripravené z TVS monoméru

4.1.1 Vrstvy pripravené v kontinuálnom režime plazmového výboja

V tomto režime, pri ktorom sa plazma zapáli a nechá bez prerušenia horieť až do ukončenia vlastnej depozície, bolo na plošných kremíkových substrátoch pripravených niekoľko vzoriek vrstiev pri rôznych výkonoch výboja. Analýze morfológie a mechanických vlastností bolo podrobených päť vrstiev deponovaných pri výkonoch 10, 20, 25, 50 a 70 W. Vrstvy mali hrúbku približne 1 μm . Vrypová skúška pre charakterizáciu adhézie vrstvy k substrátu bola vykonaná na vrstvách, ktorých hrúbka činila okolo 100 nm. Tieto boli pripravené pri výkonoch 10, 25, 50 a 70 W. Depozícia prebiehala v aparátúre A3 pracujúcej s kapacitne viazanou plazmou podľa postupu popísaného skôr v práci (kap. 3.1.3.2). Nastavený prietok TVS pri depozícii činil 3,7 sccm a nameraný tlak v reaktore bol $1,3 \pm 0,3$ Pa. Hrúbka vrstvy bola kontrolovaná *in-situ* pomocou spektroskopickéj elipsometrie.

4.1.1.1 Morfológia vrstiev

Charakter povrchu vrstiev bol študovaný v semikontaktnej móde AFM. Pri skenovaní boli použité hroty NSG10. Namerané topografické mapy o veľkosti skenovanej plochy 5×5 μm poskytli predstavu o tom, ako vyzerá povrch pripravených plazmových polymérov, a zároveň slúžili ako podklad pre analýzu laterálnych rozmerov povrchových útvarov a určenie drsnosti povrchu.

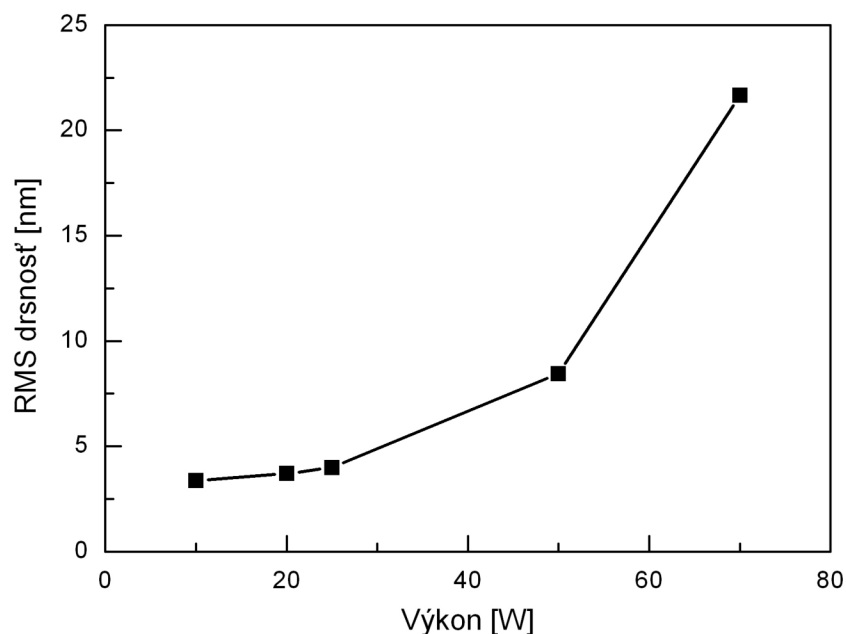
Pomocou obslužného software Nova použitého AFM mikroskopu bola spočítaná RMS drsnosť povrchu z naskenovaných snímok. RMS drsnosť je dnes štandardne používaný parameter pre určovanie a porovnávanie drsnosti povrchov. Dá sa popísať ako stredný kvadratický priemer výškových odchýlok profilu od stredovej línie zaznamenaný v určenom rozsahu dĺžky. Počíta sa podľa vzorca:

$$Rq = \left[(1/L) \int_0^L Z(x)^2 dx \right]^{1/2}, \quad (18)$$

kde L je dĺžka, na ktorej sa Rq vyhodnocuje, a $Z(x)$ je výšková funkcia profilu [44]. RMS drsnosť bola zmeraná z piatich rôznych oblastí na povrchu vrstvy.

Sumárny graf ukazujúci drsnosť vrstiev v závislosti na výkone plazmového výboja je na obr. 48. Vo vzťahu k depozičnému výkonu je u drsnosti patrný plynulo stúpajúci trend. RMS drsnosť sa u vrstiev nadeponovaných pri nižších výkonoch do 25 W pohybovala na úrovni 3 - 4 nm. Menší skok potom predstavuje vrstva deponovaná pri 50 W, kde hodnota drsnosti činila približne 7,5 nm. Výrazne sa drsnosť zmenila až u poslednej vrstvy pripravenej pri najvyššom výkone, kde sa pohybovala na hodnote okolo 23 nm.

V súvislosti s popisom zmeny drsnosti je potrebné pozrieť sa na AFM snímky, z ktorých bola drsnosť určená. Snímky vrstiev sú na obr. 49, a sú zoradené vzostupne podľa výkonov, pri ktorých boli pripravené. Prakticky u všetkých snímok je možné rozoznať typickú zrnovitú štruktúru vrstvy. Pomocou modulu obslužného software Nova pre zrnovú analýzu boli vyhotovené grafy početnosti zrn v závislosti na ich veľkosti (obr. 49).

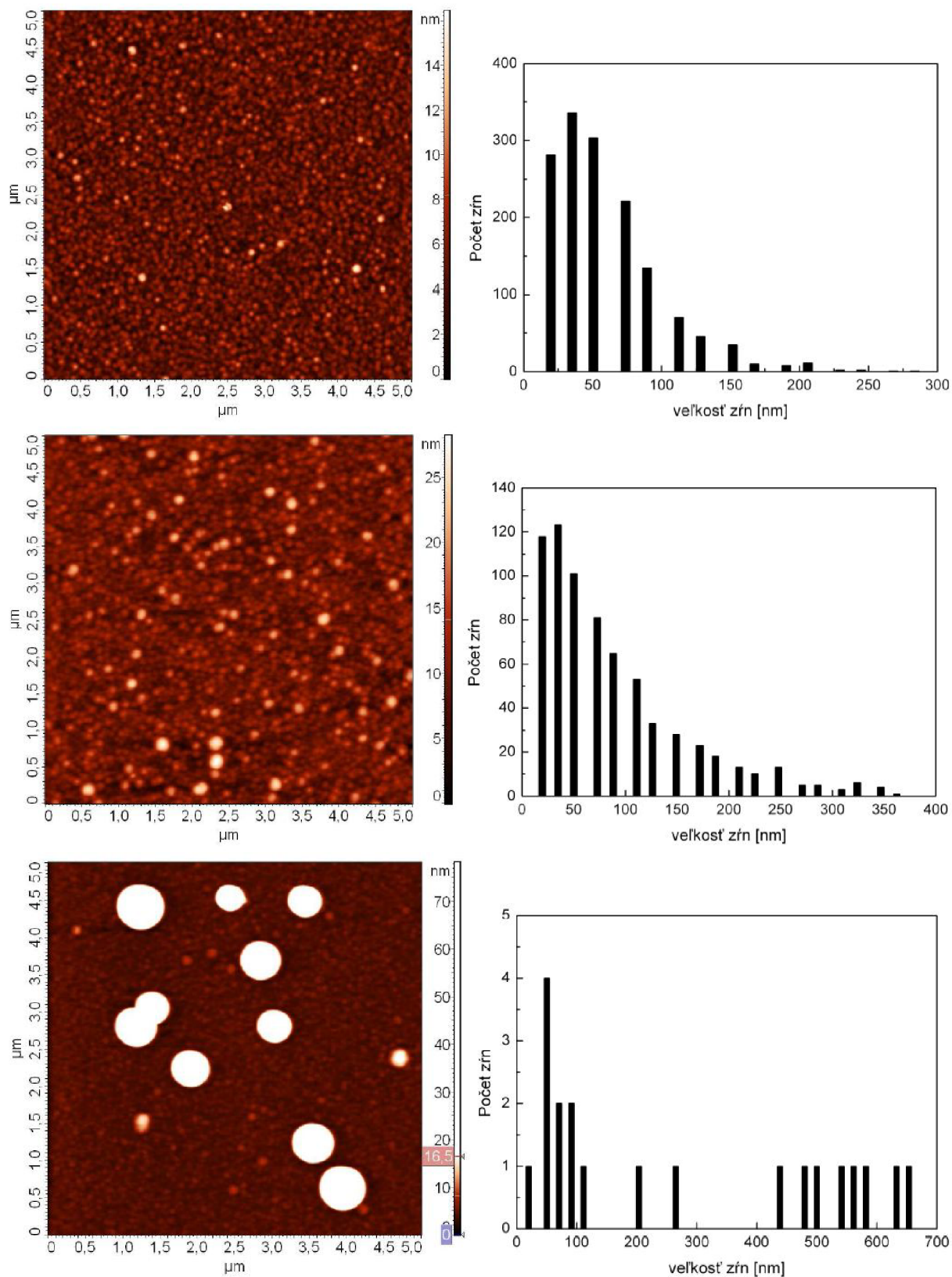


Obr. 48: Závislosť RMS drsnosti povrchov pp-TVS vrstiev na použitom výkone výboja.

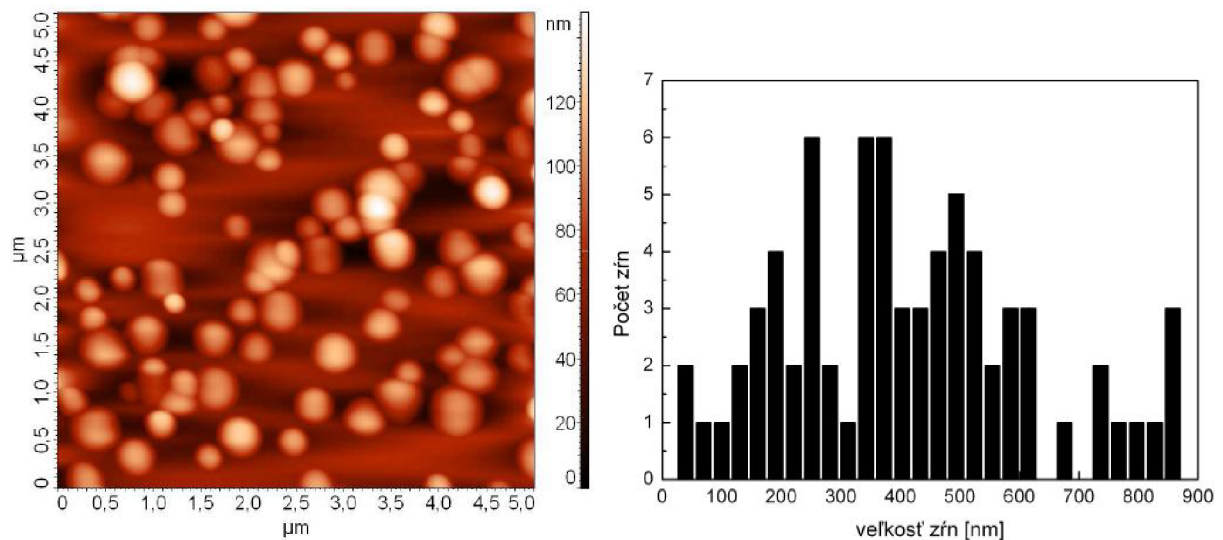
Na základe týchto histogramov je možné kvantifikovať, ako veľké zrná vo vrstve prevládajú. Súdiac podľa AFM snímky možno povedať, že vrstva pripravená pri 10 W je čo sa týka veľkosti či priemeru zrn relatívne uniformná, len niekoľko zrn na skenovanej ploche vybočuje výraznejšie, čo poznať hlavne podľa ich väčšej výšky (svetlejšie bodky v obrázku). Histogram ukazuje, že prevládajú zrná s priemerom okolo 30 až 35 nm, pričom najvyššie z nich dosahujú výšku 16 nm. U vrstiev pripravených pri 20 a 25 W boli topografické snímky a následne grafy početnosti zrn prakticky nerozoznateľné, obr. 49 teda na ukážku ponúka len vrstvu nadeponovanú pri 25 W. Na tejto typickej snímke vidno väčšie zastúpenie väčších zrn, ktorých výška dosahovala okolo 27 nm. Toto dobre vidno aj na priloženom histograme, ktorý ukazuje bohatšie zastúpenie zrn o priemere 80 – 250 nm, i keď znova prevládajú zrná s priemerom približne 35 nm.

Pri študovaní povrchu vrstvy deponovanej pri 50 W boli objavené zrná podstatne väčšieho priemeru, ako mali zrná tvoriace ich okolie. Podľa AFM snímky prevyšujú okolie o asi 70 nm, a sú v relatívne malej koncentrácii roztrúsené uniformne po celom povrchu vrstvy, súdiac podľa rozľahlejších skenovaných oblastí (napr. 50 x 50 μm). Pre porovnávacie účely (drsnosť a zrnová analýza) bola vybratá skenovaná plocha 5 x 5 μm ako u iných vzoriek. Podľa histogramu možno súdiť, že najpočetnejšie zrná sa s výkonom veľkostne mierne posunuli, a to k priemeru dosahujúcemu hodnotu 50 nm. Histogram zároveň ukazuje výskyt zrn s priemerom nad 450 nm, čo odpovedá veľkým zrnám.

Posledná vrstva pripravená pri 70 W vykazovala hustý výskyt veľkých zrn, ktoré sú navyše v drvivej väčšine prípadov spolu zrastené. Je nutné podotknúť, že histogram zrnovej analýzy je v tomto prípade značne skreslený. Podľa neho najpočetnejšia skupina zrn má priemer 350 - 400 nm, ďalej sa tu nachádza nezanedbateľný počet zrn s priemerom okolo a nad 500 nm. To sedí na veľké zrná a ich zoskupenia viditeľné na AFM snímke, ale počet malých zrníek s priemerom okolo 50 nm by mal byť približne 4,5-krát nižší. Pri pohľade na AFM snímku však oblasť s malými zrnami tvorí asi polovicu skenovanej plochy.



Obr. 49: Topografické AFM snímky vrstiev pripravených v kontinuálnom režime. Vľavo sú zhora nadol postupne snímky vrstiev 10, 25, 50 a 70 W (nasledujúca strana). Vpravo sú odpovedajúce histogramy zrnovej analýzy. Vzorka deponovaná pri 20 W nie je zahrnutá, keďže snímka aj histogram vyzerali prakticky rovnako ako v prípade 25 W.



Obr. 49, pokračovanie: Snímka a histogram vrstvy deponovanej pri 70 W.

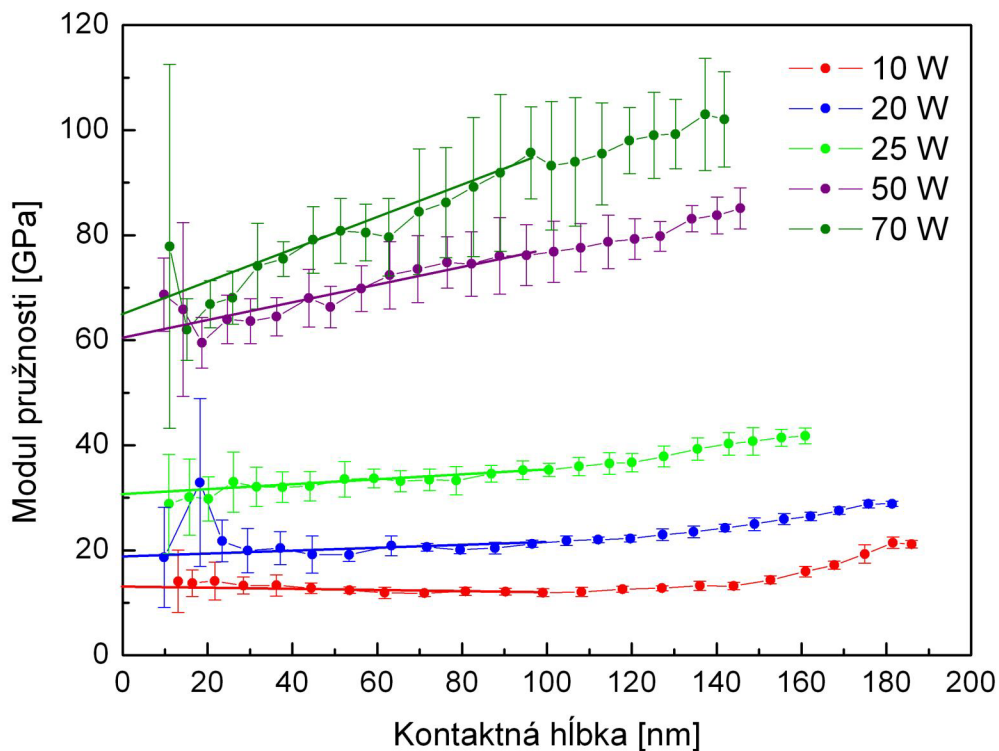
Dá sa povedať, že početnosť týchto malých zrn bude podobne ako v prípade predošlej vrstvy vyššia ako početnosť veľkých zrn, avšak rozdiel nebude tak markantný. Zrnová analýza sa v software Nova robí aplikáciou “masky”, ktorá od určitej výšky ohraničí a zvýrazní zrná, a následne sú počítané množstvá zrn o danom priemere. Nie vždy je však výsledok analýzy relevantný, navyše vždy platí, že priemer zrn odčítaný z grafu je o čosi menší ako ten skutočný.

Je vidieť, že drsnosť vrstiev sa mení ako dôsledok zmeny ich štruktúry pri čoraz vyššom výkone plazmového výboja použitého pri depozícii. Vrstvy pripravené pri 10, 20 a 25 W sa, čo sa drsnosti týka, líšia len minimálne, v štruktúre prevládajú malé zrnká, pričom priemer časti z nich sa s výkonom zvyšuje. Veľké zrná nachádzajúce sa vo vrstve deponovanej pri 50 W zvýšia drsnosť, ale kvôli ich relatívne nízkemu zastúpeniu je nárast u tejto štatistickej veličiny ešte pomerne malý. Veľký počet veľkých zrn a ich zoskupenia u vrstvy deponovanej pri 70 W sú príčinou oveľa väčšej drsnosti ako u vrstiev predošlých. Pri zvyšovaní výkonu pri plazmovej polymerácii však dochádza aj k zintenzívneniu ablačných procesov, čo môže mať za následok zvýšenie drsnosti povrchu výsledného polyméru [45]. Dá sa predpokladať, že vrstvy by so vzrastajúcim výkonom vykazovali zvýšenie drsnosti aj bez výskytu veľkých zrn.

Ako už bolo uvedené, popísaná zrnová štruktúra sa zdá byť typickou pre tento typ materiálu. S ohľadom na výskyt veľkých zrn u vyšších výkonov sa dá predpokladať stĺpcový valcovitý až kónický charakter zrn smerom do vnútra vrstvy. Takýto model vnútornej štruktúry vrstvy bol navrhnutý Messierom a kolektívom [46]. Podľa neho nukleačné zárodky vrstvy na substráte rastú fraktálne v tvare kužela. Ako sa kužely rozširujú smerom k povrchu vrstvy, stretávajú sa, a niektoré kužely prerastú a prípadne zabrzdia v raste ostatné. Kuželovitá štruktúra bola pozorovaná u príbuznej polysilikónovej vrstvy pripravenej metódou depozície z plynnej fázy (CVD) [19].

4.1.1.2 Mechanické vlastnosti

Youngov modul pružnosti a tvrdosť vrstiev boli zmerané metódou cyklickej nanoindentácie s použitím Berkovichovho hrotu o polomere krivosti 150 nm. Detaily experimentu sú popísané v kapitole 3.2.2.2 o obslužnom programe TriboScan. U vrstiev obsahujúcich veľké zrná boli merania uskutočnené v oblasti medzi nimi (jej drsnosť a štruktúra približne odpovedala tej, akú mala vrstva pripravená pri 10 W). Hĺbkové profily modulu pružnosti a tvrdosti sú znázornené na obr. 50 a 51.

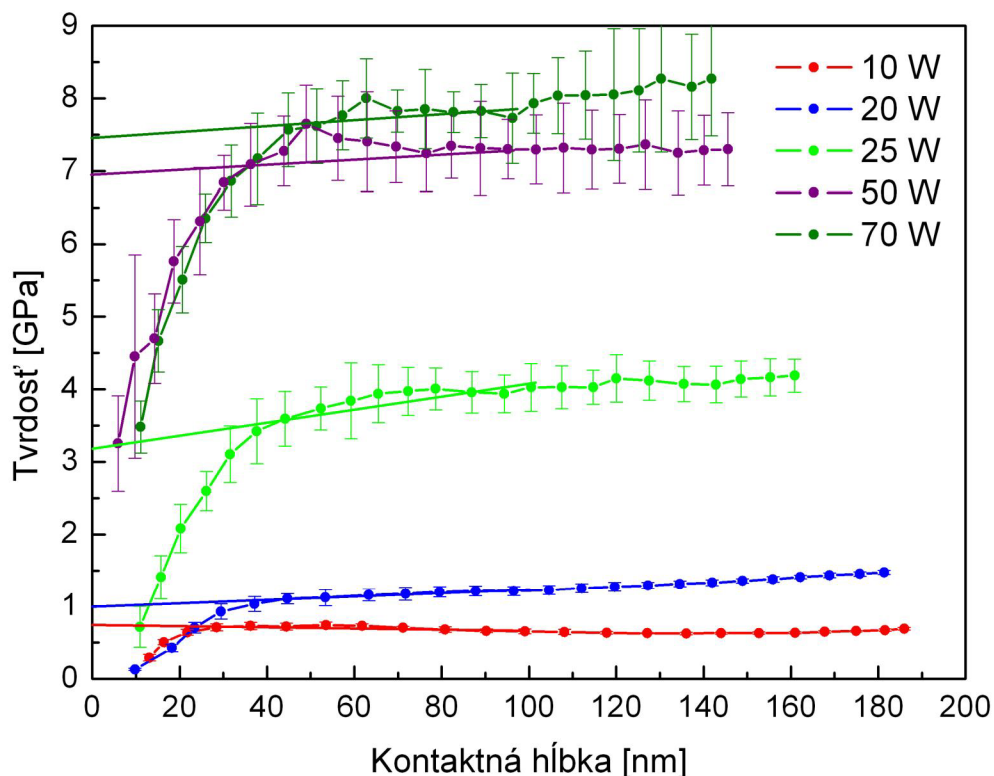


Obr. 50: Hĺbkové profily modulu pružnosti vzoriek vrstiev pripravených v kontinuálnom režime.

U všetkých meraní bola použitá stropná maximálna sila pre nanoindentáciu tak, aby kontaktná hĺbka po vyhotovení profilu pomocou software dosiahla aspoň 1,5-násobok kontaktnej hĺbky vhodnej pre určenie jednej výslednej hodnoty mechanického parametru pre vrstvu, rešpektujúc pritom všeobecne uznávané pravidlo 10 % (v 10 % hrúbky vrstvy by mechanické parametre ešte nemali byť ovplyvnené vlastnosťami substrátu). U uvedených vrstiev s hrúbkou 1 μm by sa teda vplyv substrátu nemal prejavovať v hĺbkach okolo 100 nm. Na obr. 50 a 51 vidno, že maximálna kontaktná hĺbka sa pohybuje v rozmedzí 140 – 190 nm. Takto bolo pre každú vzorku vyhotovených päť meraní z rôznych oblastí na vrstve, pričom následne vypočítané hodnoty modulu a tvrdosti v jednotlivých hĺbkach boli spriemerované a vynesené do grafov aj so smerodajnou odchýlkou.

U závislosti modulu pružnosti nameraných pre vrstvy pripravené pri 10, 20 a 25 W možno vidieť časť profilu pre hĺbky od cca 20 do 120 nm, kde sa hodnoty modulu prakticky nemenia. Hodnoty sa začínajú zdvíhať pozvoľna od hornej hranice uvedeného rozsahu, čo sa dá prisúdiť práve vplyvu kremíkového substrátu ($E = 170 \text{ GPa}$). U dvoch najvyšších výkonov potom táto konštantná časť profilu chýba. Vrstvy vykazujú vyšší modul pružnosti, sú tuhšie,

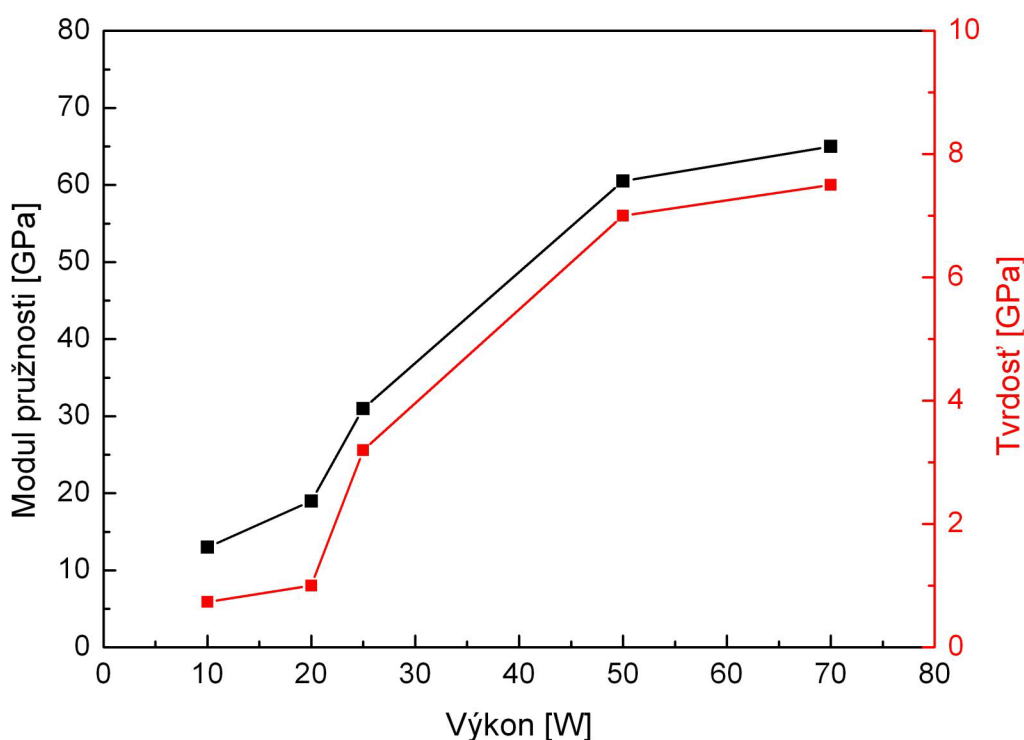
a vplyv substrátu sa tu prejavuje výraznejšie už od kontaktných hĺbok hlboko pod tou, ktorá by mala byť smerodajná pri určení jednej hodnoty modulu pružnosti charakterizujúceho vrstvu pri použití pravidla 10 %. Kvôli jej získaniu tak bola navrhnutá iná metóda, pri ktorej sa výsledná jedna hodnota získa extrapoláciou nameraných dát z oblasti kontaktných hĺbok 30 – 100 nm k nulovej kontaktnej hĺbke. V obr. 50 je extrapolácia naznačená priamkou, ktorá prekladá dáta v uvedenom rozsahu a pretína y -osu. Takto získaná hodnota by mala byť charakteristická pre vrstvu bez vplyvu substrátu. Spodný rozsah hĺbok vybraných pre extrapoláciu je 30 nm preto, lebo v menších hĺbkach sa výsledky často rozchádzajú, značne tu zvykne narastať smerodajná odchýlka vyplývajúca z chybného určenia mechanického parametru kvôli nedostatočne skalibrovannej kontaktnej ploche hrotu [47].



Obr. 51: Hĺbkové profily tvrdosti vzoriek vrstiev pripravených v kontinuálnom režime.

Podobný prístup bol zvolený aj pri určení jednej hodnoty pre tvrdosť vrstvy z jej hĺbkových profilov. Hodnoty tvrdosti však zaznamenávajú výrazný prepád od kontaktných hĺbok v rozsahu od 40 do 50 nm, ktoré pri extrapolácii k nulovej kontaktnej hĺbke neboli brané do úvahy. Prepád hodnôt tvrdosti je normálny jav, ktorý nastáva približne v hĺbke rovnajúcej sa tretine polomeru krivosti použitého indentačného hrotu (Berkovich, 150 nm), kvôli nedostatočne vyvinutej plastickej zóne v materiáli [28]. Z obr. 51 je možné si povšimnúť, že vplyv substrátu je u dvoch najtuhších vrstiev na profile menej badateľný ako v prípade závislosti modulu pružnosti, profil má relatívne konštantný charakter. Vo všeobecnosti sa zdá, že v profiloch tvrdosti sa substrát prejavuje až vo väčších hĺbkach. Zaujímavosťou je, že vzorka pripravená pri 25 W je približne 3-krát tvrdšia ako tá deponovaná pri 20 W, pričom moduly sa líšia len asi 1,5-násobne. Drsnosť a morfológia týchto dvoch vrstiev je pritom takmer zhodná.

Zhruba sa dá povedať, že v navrhnutom rozsahu kontaktných hĺbok, v ktorom sa určuje jedna charakteristická hodnota mechanického parametru (modul pružnosti a tvrdosť) pre vrstvu sú vlastnosti konštantné, prípadne čiastočne ovplyvnené substrátom, pokiaľ sa jedná o tuhšie vrstvy. Výsledky meraní modulu pružnosti a tvrdosti pre jednotlivé vrstvy deponované pri rôznych výkonoch sú zosumarizované v grafe na obr. 52. Je patrný vzostupný trend mechanických vlastností v závislosti na použítom výkone výboja. Modul pružnosti rastie v rozsahu od 13 do 64 GPa a tvrdosť sa pohybuje od 0,8 do 7,8 GPa. Vzrast mechanických vlastností so stúpajúcim výkonom sa dá vysvetliť tak, že väčší výkon spôsobí väčšiu fragmentáciu monoméru a následne väčšiu hustotu väzieb vo výslednom polymérom materiáli vrstvy, tým pádom sa materiál javí tuhší [48].

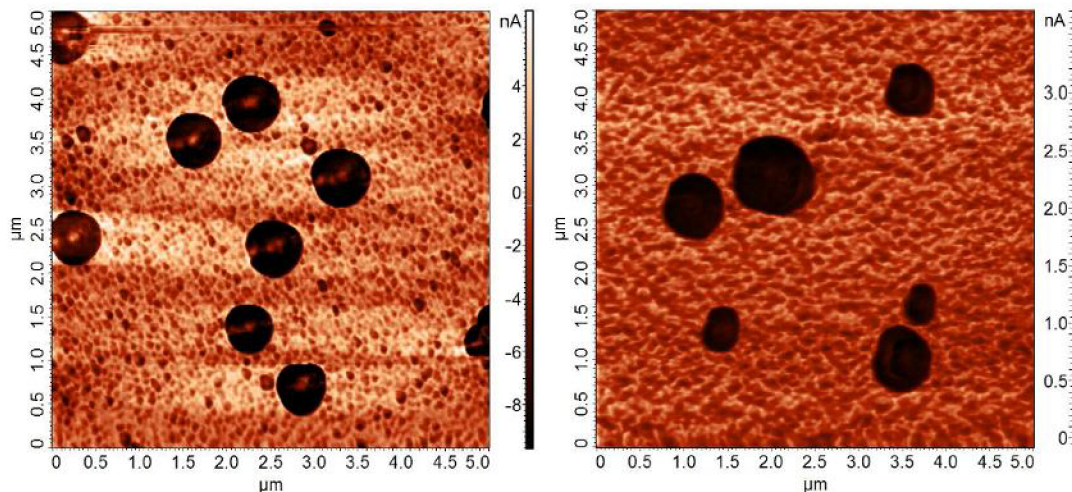


Obr. 52: Závislosť modulu pružnosti a tvrdosti na výkone použitého výboja pre vrstvy pripravené v kontinuálnom režime.

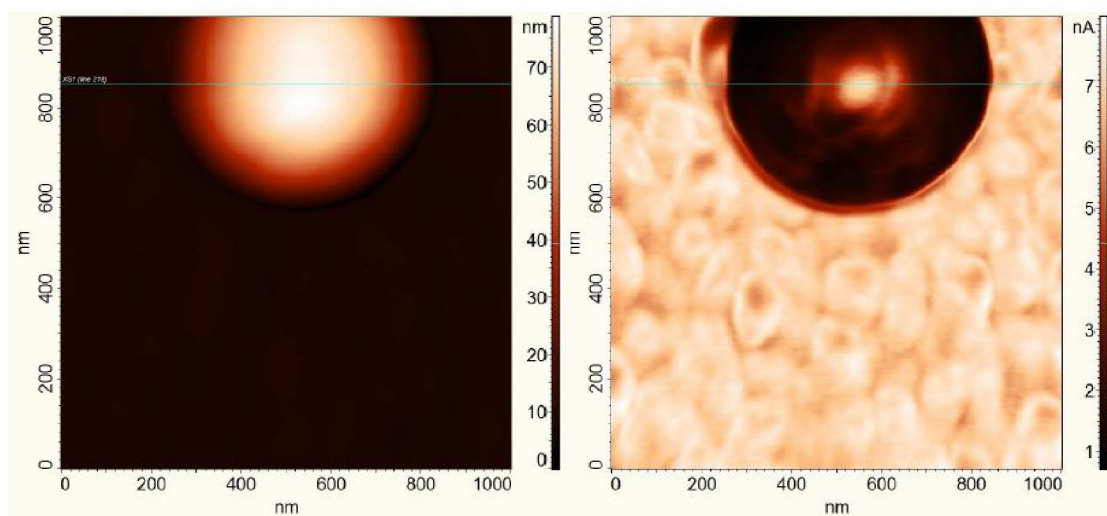
Akustická mikroskopia atomárnych síl (AFAM)

Pri testovaní mechanických vlastností pomocou nanoindentácie u vrstiev pripravených pri 50 a 70 W sa zistilo, že modul a tvrdosť namerané na veľkých zrnách môžu byť až o polovicu menšie, ako keď boli namerané v oblasti medzi zrnami. Pre porovnanie boli tieto vrstvy skúmané aj technikou akustickej mikroskopie atomárnych síl, ktorá je citlivá na zmeny elastických vlastností materiálu. Na obr. 53 vľavo je vyobrazená AFAM snímka vrstvy deponovanej pri 50 W o ploche 5 x 5 μm. Je patrný odlišný kontrast medzi veľkými zrnami a oblasťou medzi nimi, čo by bolo v súhlase s indentačnými meraniami. Naznačovalo by to odlišnosť vnútornej štruktúry veľkých zrn a okolitého materiálu, a poťažmo jeho hybridný charakter. Veľké zrná sú tmavšie ako ich okolie, čo pri danom nastavení AFAM znamená, že veľké zrná majú menšiu tuhosť. Popisovaná organosilikonová vrstva javila, čo sa morfológie týka, podobnú štruktúru ako vrstva kremíku, ktorú na rovnakom substráte pripravili na pracovisku v Prahe. Podľa RTG difrakčných meraní však v tomto prípade zrná tvorili

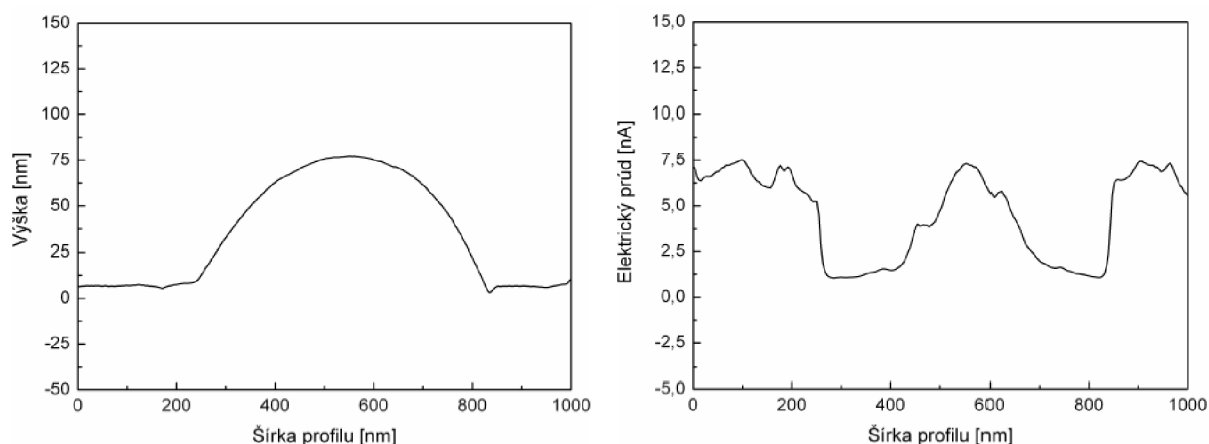
kryštalickú fázu obklopenú fázou amorfnou. Vzhľadom k tomu, že zrná sú kryštalické, mali by mať väčšiu tuhosť ako ich okolie. Podľa AFAM snímku na obr. 53 vpravo je ale situácia podobná ako u polymérovej organosilikónovej vrstvy, kde bol zistený amorfný charakter ako veľkých zrn, tak aj malých zrníčkoch tvoriacich ich okolie. V tomto prípade technika AFAM v rozlišovaní oblastí s rozdielnymi materiálovými vlastnosťami zlyháva, pretože nedokáže spoľahlivo zobrazit' kontrast na zakrivených povrchoch kvôli zmene kontaktnej plochy skenovacieho hrotu s povrchom. Kontrast na veľkých zrnách teda pravdepodobne vzniká v dôsledku neudržania dostatočného kontaktu hrotu s neustále sa meniacim povrchom zaobleného útvaru, jedná sa teda o artefakt. V detaile na obr. 54 vidno svetlý bod uprostred zrna, ktorý má rovnakú farbu ako okolie zrna. Tento bod pravdepodobne nie je až tak zaťažený artefaktom plynúcim zo zakrivenia povrchu, keďže na vrchlíku je zakrivenie najmenšie (vid' profily na obr. 55). Svetlé body vidieť aj na obr. 53 hlavne u polymérovej vrstvy vľavo. Z tohto sa dá usudzovať, že technika AFAM sa dá vhodne použiť len na veľmi hladkých povrchoch s minimálnymi výškovými rozdielmi.



Obr. 53: Vľavo AFAM snímka pp-TVS vrstvy (50 W), vpravo AFAM snímka vrstvy Si.



Obr. 54: Detail pp-TVS vrstvy (50 W) so zrnom. Vľavo je výšková mapa, vpravo AFAM snímka.



Obr. 55: Bočné profily línií naznačených na obr. 54. Vľavo výškový profil, vpravo profil AFAM signálu elektrického prúdu.

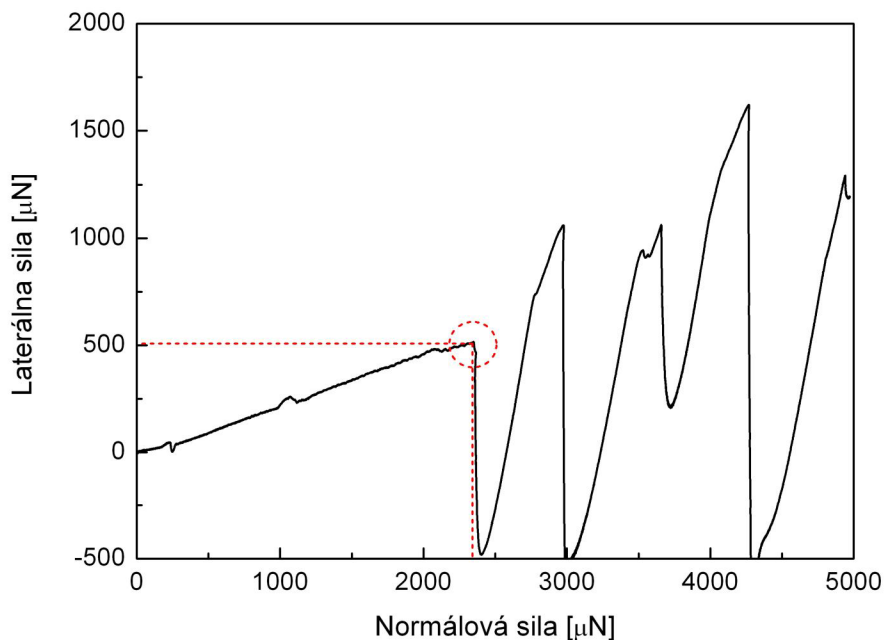
4.1.1.3 Adhézia vrstiev

Adhézia vrstiev ku kremíkovému substrátu bola charakterizovaná pomocou vrypovej skúšky. Bol použitý ten istý indentačný hrot ako pri testovaní mechanických vlastností, čiže typu Berkovich o polomere krivosti 150 nm. Pre potreby vrypovej skúšky boli pri rôznych výkonoch pripravené štyri vrstvy o hrúbke asi 100 nm, keďže táto hrúbka dobre vyhovovala silovým možnostiam použitého prístroja TriboScope tak, aby bol indentor schopný dostať sa cez vrstvu až na substrát pri postupnom zvyšovaní normálovej sily (max. 10 mN). Na každej vrstve bolo vykonaných desať vrypov. Po uskutočnení vrypu (parametre uvedené v kap. 3.2.2.3) boli získané závislosti laterálnych síl (síl pôsobiacich na hrot počas jeho posuvného pohybu po povrchu) na normálovej sile vloženej na indentačný hrot vyhodnocované za účelom nájdania kritickej normálovej sily, parametru, ktorý je mierou adhézie tenkej vrstvy k substrátu. Posúdenie adhézie pomocou tohto parametru je len semikvantitatívne, postačuje pre porovnávacie účely. Kritická normálová sila je okrem adhézie medzi vrstvou a substrátom aj funkciou polomeru krivosti hrotu, rýchlosti zaťažovania, mechanických vlastností povrchu aj hrotu, hrúbky vrstvy, vnútorného napätia vo vrstve, trenia medzi hrotom a vrstvou a veľkosti a distribúcie defektov na rozhraní vrstvy a substrátu [49].

Charakter nameraných závislostí na normálovej sile bol pre všetky štyri vrstvy veľmi podobný. Preto je na obr. 56 ako príklad zobrazený priebeh laterálnej sily v závislosti na normálovej sile len pre vrstvu deponovanú pri 70 W. Možno pozorovať pozvoľné stúpanie laterálnej sily (pôsojacej proti smeru pohybu hrotu naprieč vrstvou) na kontinuálne sa zvyšujúcej normálovej sile. Menšie odchýlky pri cca 200 a 1000 μN boli pravdepodobne spôsobené prechodom hrotu cez mierne vyvýšenú oblasť. Pri normálovej sile okolo 2400 μN a odpovedajúcej laterálnej sile 500 μN dochádza k náhlej zmene priebehu závislosti, kedy signál laterálnej sily razantne poklesne. V tomto bode došlo k zlyhaniu adhézie vrstvy, teda k jej oddeleniu od substrátu. Indentačný hrot sa v tomto bode náhle dotkne povrchu materiálu substrátu (kremík), do ktorého sa okamžite zaborí. Tento jav je dobre viditeľný na grafe závislosti normáloveho posunu hrotu na normálovej sile pre tú istú vrstvu (obr. 57). Na obr. 56 vidieť, že signál laterálnej sily v bode zlyhania adhézie poklesne až do záporných hodnôt. Môže to byť spôsobené jednak tým, že pri odstránení vrstvy zo substrátu dôjde k uvoľneniu energie, ktorá sa nakumulovala v hrote prechodom a trením o materiál vrstvy, a

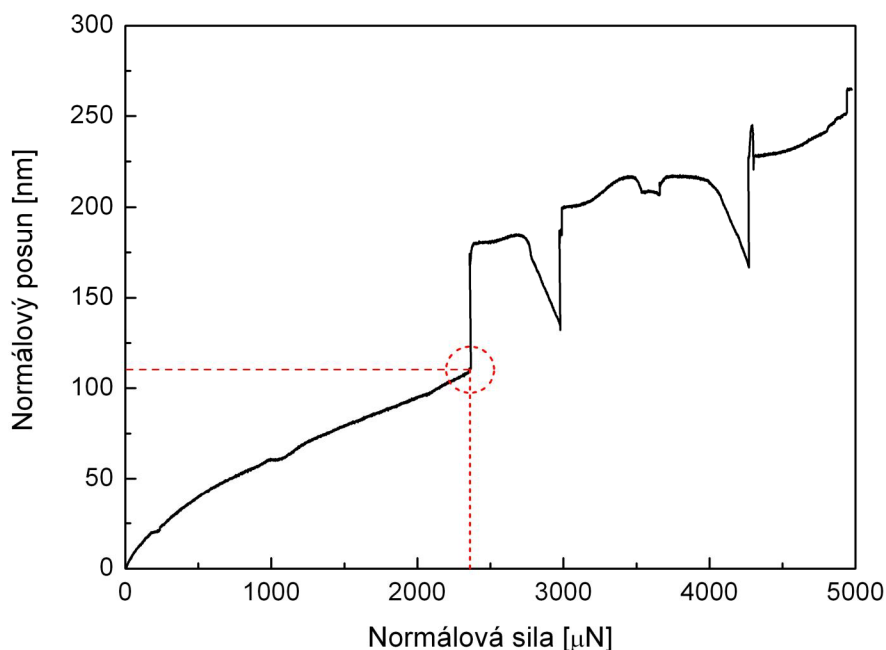
hrot trocha “povystrelí” smerom dopredu (záporný odpor), pričom elektronika prístroja sa ho hneď snaží dostať v danom bode do polohy odpovedajúcej nastaveniu zaťažovacej funkcie vrypu. Iným vysvetlením môže byť, že v bode zlyhania adhézie vrstvy a následnom okamžitom zaborení hrotu do materiálu substrátu na chvíľu vypadne zaznamenávanie laterálnej sily, jednalo by sa teda o nestíhanie elektroniky prístroja, a signál by bol zaťažený artefaktom.

Po prvotnom prepade signálu laterálnej sily začne tento prakticky hneď prudko stúpať. Indentor pred sebou teraz tlačí materiál substrátu, nadeponovanú vrstvu, a časť vrstvy, ktorá sa už oddelila. Na zahĺbený indentor je teda v krátkej dobe vyvíjaná vysoká laterálna sila, postupne sa vynára k povrchu, a keď dosiahne rozhranie medzi substrátom a vrstvou, oddelí sa ďalšia časť vrstvy. Hrot sa potom zahĺbi ešte viac do substrátu, odpovedajúco vyššej normálovej sile v danom okamihu. Tento priebeh sa opakuje do ukončenia vrypovej skúšky, teda do dosiahnutia nastavenej maximálnej (stropnej) hodnoty normálovej sily.



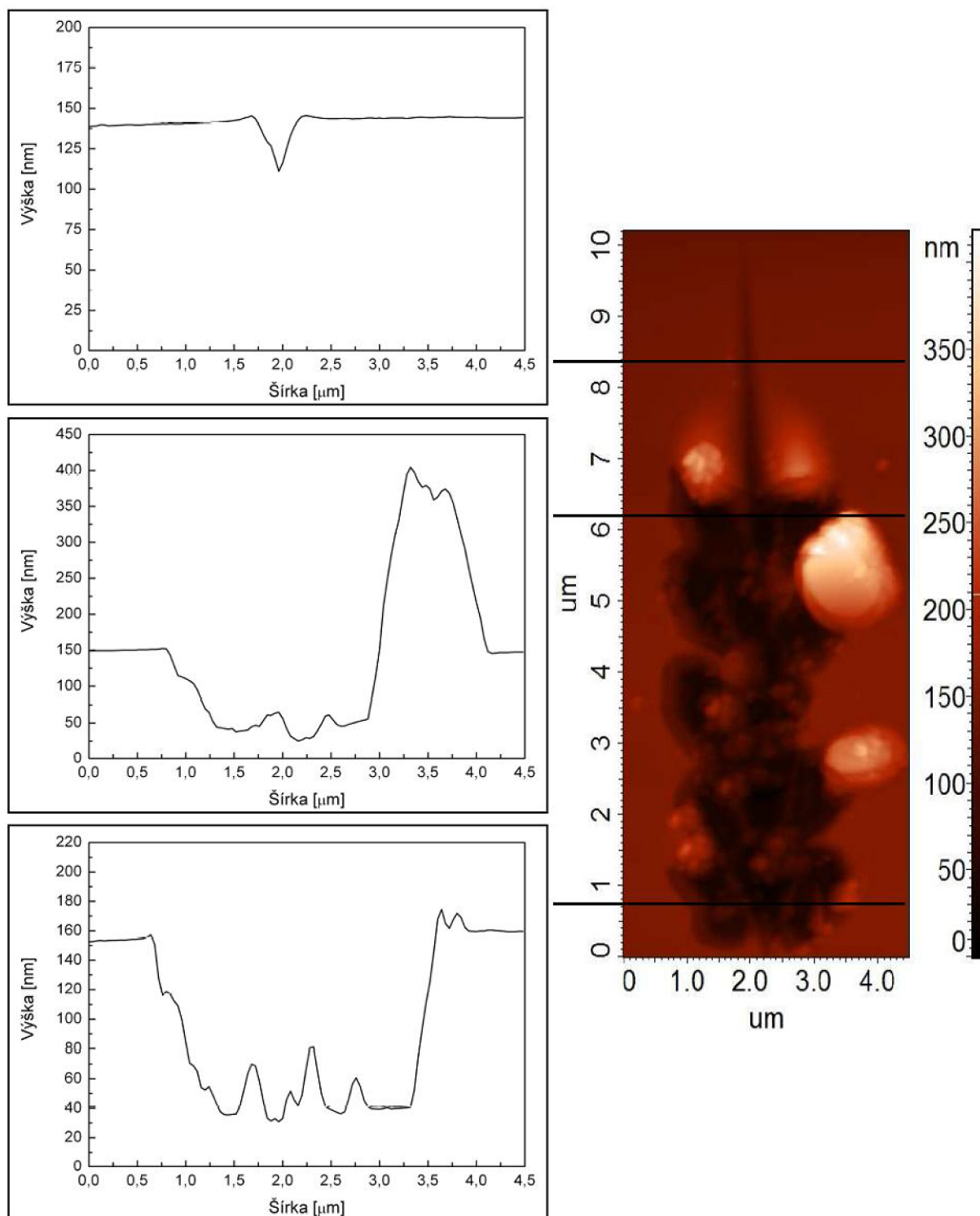
Obr. 56: Závislosť laterálnej sily na normálovej sile pri vrypovej skúške na vrstve deponovanej pri 70 W. Červeným krúžkom je naznačený bod zlyhania adhézie vrstvy.

Bod zlyhania adhézie vrstvy možno odčítať aj z už spomenutej závislosti normáloveho posunu hrotu na normálovej sile (obr. 57). Ukazuje hĺbku, v ktorej došlo k oddeleniu vrstvy, a ktorá v drvivej väčšine prípadov odpovedala hrúbke vrstvy (teda okolo 100 nm). Dá sa teda povedať, že vrypová skúška môže orientačne slúžiť pre kontrolu hrúbky vrstvy. Z tohto grafu sa dá navyše vyčítať, do akej hĺbky v substráte sa hrot dostal po prvotnom oddelení vrstvy. V tomto prípade sa jednalo o hĺbku približne 50 nm. Je však štandardom u vyhodnocovania kritickej normálovej sily, že sa táto odčíta zo závislostí laterálnej sily na sile normálovej. Náhle prepady signálu laterálnej sily bývajú spravidla výraznejšie ako diskontinuity v závislostiach normáloveho posunu hrotu, takže sa dá dobre odhaliť kritický bod aj v prípade, že nedôjde k razantnému zahĺbeniu hrotu do substrátu.

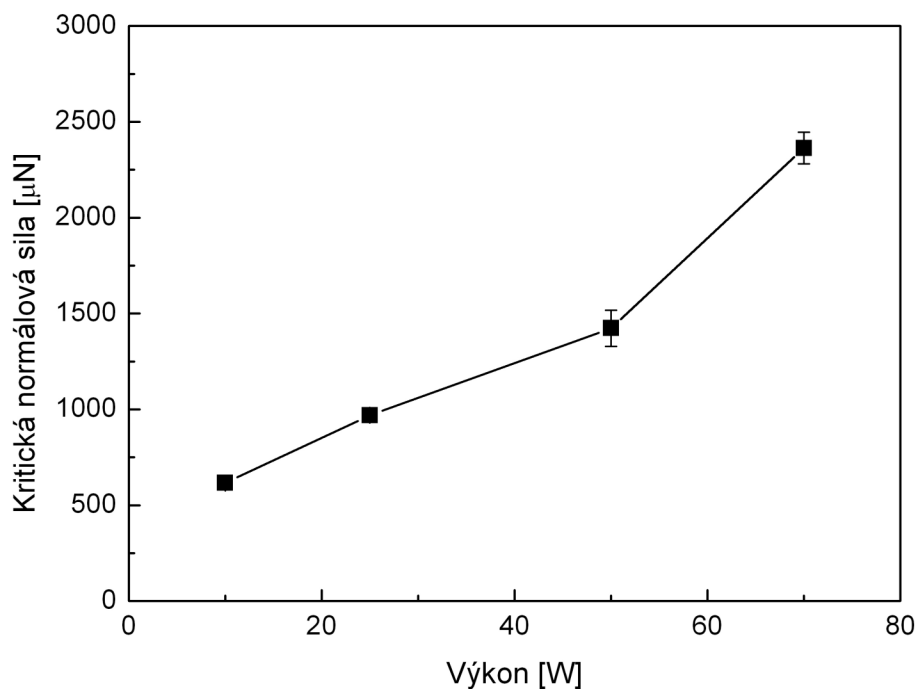


Obr. 57: Závislosť normálového posunu hrotu na normálovej sile pri vrypovej skúške na vrstve deponovanej pri 70 W. Červeným krúžkom je naznačený bod zlyhania adhézie vrstvy.

Vybrané vrypy na jednotlivých vzorkách boli zobrazené pomocou semikontaktného módu AFM. Príklad vrypu aj s výškovými profilmi pre vzorku s vrstvou deponovanou pri 70 W je na obr. 58. Vryp je zobrazený v celej dĺžke jeho viditeľnej časti, ktorá činí približne 10 μm . Táto dĺžka ale nie je vlastnou dĺžkou vrypu, ktorá je síce tiež 10 μm , avšak úplný začiatok dráhy vrypu nie je vidieť kvôli elastickej obnove materiálu vrstvy, na ktorú bola vyvíjaná príliš nízka normálová sila, aby zanechala stálu deformáciu. Viditeľná časť vrypu je na konci predĺžená o asi 0,5 μm ako dôsledok odlúpnutia vrstvy. Pred bodom zlyhania adhézie je dráha vrypu charakterizovaná kanálom postupne sa zväčšujúcej plastickej deformácie vrstvy, pričom po stranách tohto kanálu sa asi od polovice materiál vrstvy navyšuje. Začiatok navyšovania je badateľný aj na priloženom priečnom profile. Hĺbka vrypu v týchto miestach činí asi 40 nm. V tejto časti vrypu nie je badať nejaké zlomy alebo náznaky potrhania vrstvy, čo poukazuje na dobrú súdržnosť (kohéziu) materiálu vrstvy. Stredový profil potom ukazuje vryp v oblasti, kde došlo ku zlyhaniu adhézie vrstvy. Hĺbka na okraji vrypu predstavuje cca 100 nm, čo odpovedá hrúbke vrstvy. V strede je ešte hlbší odtlačok indentačného hrotu v tvare trojuholníka, s hĺbkou okolo 40 nm. Na kraji vrypu sa potom nachádza kus odstránenej vrstvy. V ďalšej časti vrypu dochádzalo k opakovanému odlupovaniu vrstvy, v dráhe vrypu vidno otláčky po hrote a zvyšky vrstvy, prípadne nabok odvrhnutého materiálu substrátu. Posledný spodný profil ukazuje poškodené dno vrypu, kde dochádzalo k značnej deformácii substrátu. Je vidieť, že po presiahnutí kritického bodu došlo k pomerne výraznému poškodeniu vrstvy, kedy boli v dráhe vrypu odlúpené (delaminované) rôzne veľké plochy vrstvy. Takýto typ poničenia je charakteristický pre vrstvy, ktoré voči substrátu vykazujú nízku adhéziu [49].



Obr. 58: Vpravo je AFM snímka vrypu u vzorky s vrstvou deponovanou pri 70 W. Vľavo sú priečne výškové profily v oblastiach vrypu naznačených čiernou čiarou.



Obr. 59: Závislosť kritickej normálovej sily na výkone použitom pri depozícii v kontinuálnom režime.

Všetky vrstvy v tejto sérii vykazovali podobný charakter vrypu, čo je v súhlase s nameranými závislosťami laterálnych síl. Z obr. 59 je vidieť, že hodnota kritickej normálovej sily má s rastúcim výkonom vzostupný trend a pohybovala sa v rozsahu od približne 550 do 2400 μN . S rastúcim výkonom stúpa tuhosť materiálu, čo bolo ukázané u nanoindentačných meraní. Tým pádom sa bude zvyšovať aj kohézia vrstvy, ktorá má dopad na hodnotu kritickej normálovej sily (musí sa vynaložiť viac úsilia na pretlačenie hrotu tuhším materiálom). Nedá sa teda úplne jednoznačne prehlásiť, že by v tomto prípade adhézia vrstvy bola vyššia pri vyšších depozičných výkonoch. Kritická normálová sila bude odrážať príspevok kohézie aj adhézie vrstvy. Ak aj adhézia stúpa, na základe AFM snímkov možno tvrdiť, že nie je optimálna ani pri vyšších výkonoch.

4.1.2 Vrstvy pripravené v pulznom režime plazmového výboja

Aparatúra A3 pracujúca s kapacitne viazanou plazmou bola využitá aj na depozíciu vrstiev plazmových polymérov na báze čistého TVS s využitím pulzného režimu. V pulznom režime (stručný popis je v kap. 3.1.3, rovnica (16)) je možné dosiahnuť vyšších efektívnych výkonov ako v režime kontinuálnom kvôli stabilnejšiemu plazmovému výboju. Za účelom charakterizácie topografie a mechanických vlastností bolo pripravených šesť sérií vzoriek s vrstvami o hrúbke približne 1 μm pri rôznych hrubých (P_{RF}) a efektívnych (P_{eff}) výkonoch. Ich prehľad udáva tab. 3. Prietok monoméru činil 3,8 sccm a depozičný tlak sa pohyboval v rozsahu od 2 do 2,7 Pa v závislosti na konkrétnej depozícii. Celkom bolo takto nachystaných osemnásť polymérnych vrstiev.

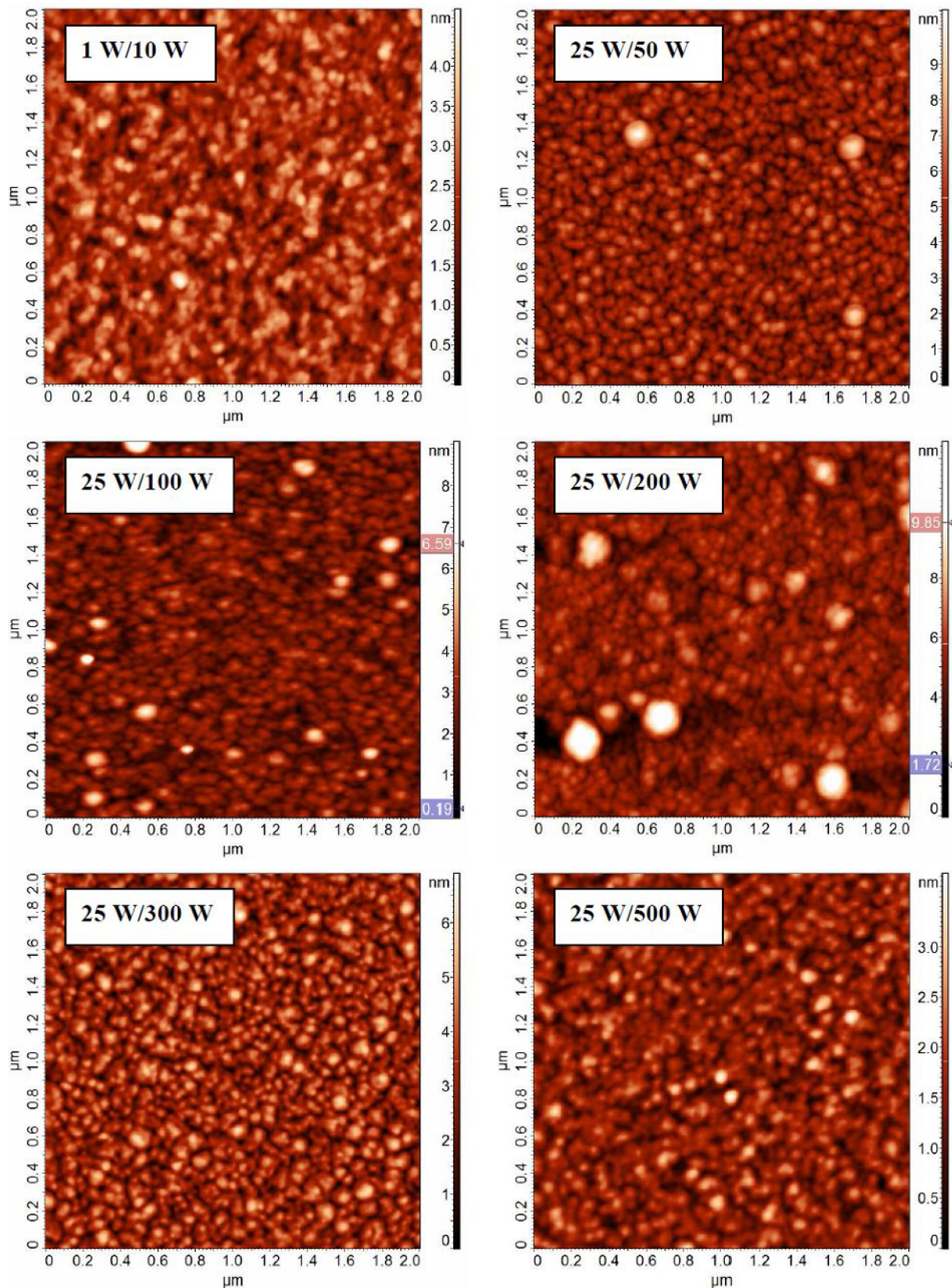
Tab. 3: Prehľad výkonov výboja, pri ktorých boli deponované vrstvy o hrúbke 1 μm v pulznom režime. Stĺpec vľavo udáva pomer časov, pri ktorých plazma striedavo horela a nehorela.

$t_{\text{on}}:t_{\text{off}}$ [ms]	P_{RF} [W]	P_{eff} [W]
1:99 1:9	10	0,1 1
1:49 1:1	50	1 25
1:9 1:3 1:1	100	10 25 50
1:19 1:7 1:3 1:1	200	10 25 50 100
1:11 1:1	300	25 150
1:49 1:19 1:9 1:4	500	10 25 50 100

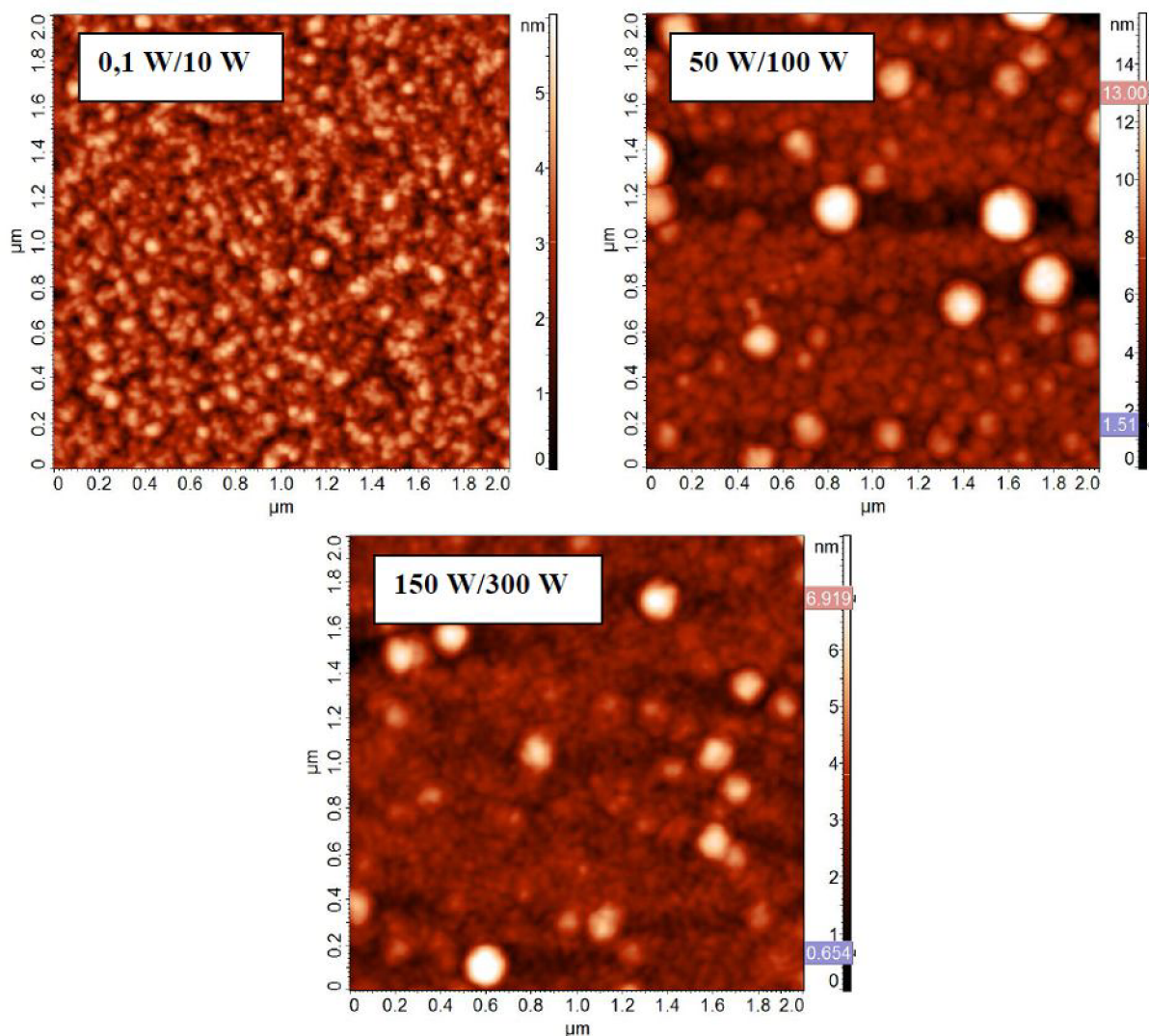
Ďalšie pripravené vzorky vrstiev o hrúbke asi 100 nm boli podrobené vrypovej skúške za účelom posúdenia adhézie vrstvy k substrátu. Jednalo sa o vrstvy pripravené pri efektívnych výkonoch postupne 150 W (hrubý výkon bol 300 W), 100 W (500 W), 50 W (500 W), 25 W (500 W), 10 W (500 W), 1 W (10 W) a konečne 0,1 W (10 W). Prietok TVS bol pri týchto depoziáciach 3,8 sccm a tlak sa znova pohyboval od 2 do 2,7 Pa.

4.1.2.1 Morfológia vrstiev

Topografia vrstiev bola študovaná štandardnou konfiguráciou AFM mikroskopu s univerzálnou meracou hlavou s hrotmi NSG10 a spodným skenerom. Dôraz bol kladený na určenie drsnosti RMS a porovnanie výsledkov s tými, ktoré boli získané na vrstvách deponovaných v kontinuálnom režime. Na obr. 60 sú výškové mapy o veľkosti 2 x 2 μm ukazujúce vrstvy pripravené pri efektívnom výkone 25 W, ale rozličných hrubých výkonoch. Výnimkou je prvá snímka vrstvy pripravenej pri efektívnom výkone 1 W z hrubého výkonu 10 W, keďže v tejto sérii pochopiteľne výkon 25 W chýbal. Z obrázkov je patrná zrnovitá štruktúra vrstiev plazmových polymérov, ktorá bola charakteristická pre všetky vrstvy deponované v pulznom režime. Je podobná štruktúre vrstiev pripravených v kontinuálnom režime pri výkonoch 10 a 25 W (obr. 49). Možno tu pozorovať malé zrnká, ktoré sú naskladané nahusto vedľa seba, ale potom tu vidno aj väčšie povrchové útvary, ktoré sa však na základe AFM snímkov nezdáajú byť samostatnými veľkými zrnami, ale skôr zhlukmi malých zrn, ich aglomerátmi. Tieto zhluky môžu dosahovať priemer do 200 nm (napr. vrstva 25 W/200 W v obr. 60) a zdá sa, že ich pravdepodobnosť výskytu a počet stúpa so zvyšujúcim sa efektívnym výkonom, čo možno vidieť na obr. 61.



Obr. 60: Topografia vrstiev pripravených v pulznom režime. Z každej série predstavujúcej iný hrubý výkon bola na ukážku vybraná snímka rovnakého efektívneho výkonu 25 W (okrem prvej, kde hrubý výkon je pod 25 W).



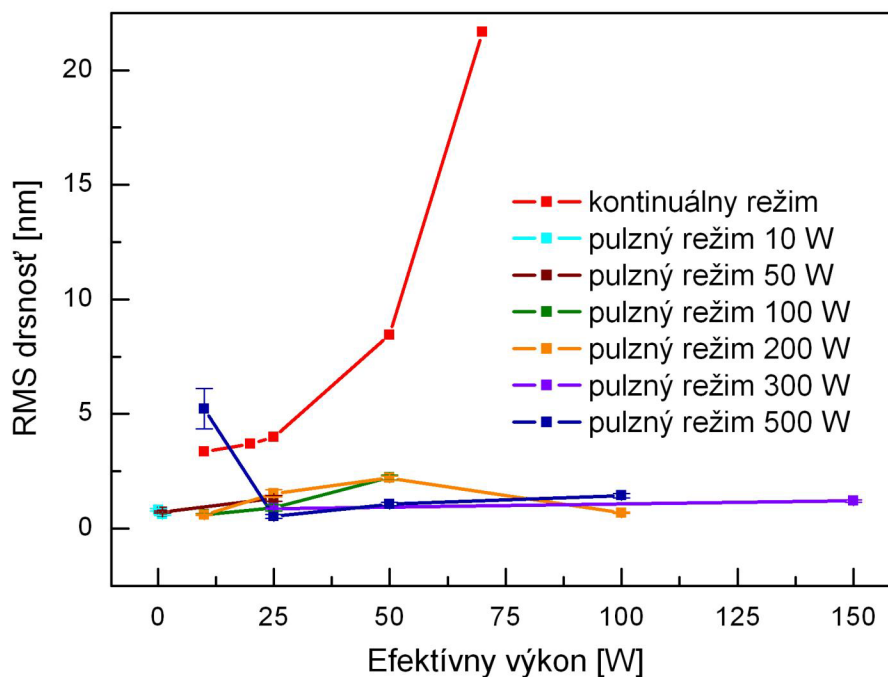
Obr. 61: Ukážka topografie vrstiev pripepravených pri rozličných efektívnych (a hrubých) výkonoch.

Zrnové aglomeráty môžu vznikáť z rastových zárodočných centier vrstvy na substráte. Fragmenty monoméru sa spájajú aj v priestore reakčnej komory, pričom vytvoria zrnká, ktoré sa môžu ďalej zhlukovať, a tieto zhluky dopadajú na povrch substrátu alebo vrstvy. Počas depozície sa zhluk ešte môže chemicky vyviazať s okolitou podložnou vrstvou, prípadne je prekrytý ďalšou vrstvou polyméru, a stane sa tak štruktúrnou súčasťou nadeponovanej tenkej vrstvy.

Napriek výskytu rozmernejších útvarov sa tieto kvôli ich nízkej výške výraznou mierou nepodieľajú na zdrsnení povrchu. Maximálna výška odčítaná z AFM snímok činí v priemere 8 - 10 nm. Závislosť RMS drsnosti na efektívnom výkone spolu s porovnaním s výsledkami vrstiev z kontinuálneho režimu je na obr. 62. Vidieť, že drsnosť vrstiev pripepravených v pulznom režime je bez ohľadu na efektívny výkon nižšia ako drsnosť vrstiev pripepravených v režime kontinuálnom. Pohybuje sa v rozsahu od 1 do 2,5 nm. Iba v jednom prípade drsnosť presiahla hranicu 5 nm (10 W/500 W) a hodnotovo sa teda dostala nad odpovedajúcu vrstvu pripepravenú v kontinuálnom režime. Drsnosť vrstiev z pulzného režimu sa teda drží na nízkych

hodnotách bez ohľadu na výkon a nie je patrný ani významnejší vzrast hodnôt pri zvyšujúcom sa výkone tak, ako tomu bolo u vrstiev z kontinuálneho režimu.

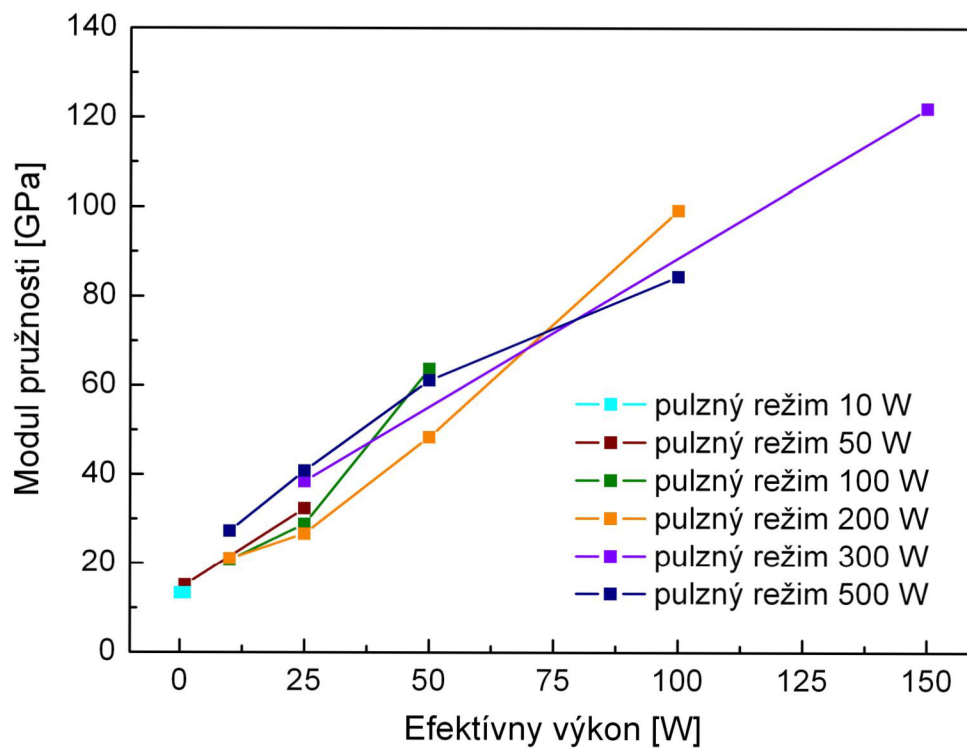
Podľa meraní sa všetky popisované vrstvy z pulzného režimu (teda bez ohľadu na výkon) podobajú morfológicky na vrstvy z kontinuálneho režimu pripravené do výkonu 25 W. Toto tvrdenie sa odráža od vizuálneho zhodnotenia AFM snímok. Čo sa týka drsnosti, vychádzajú vrstvy z pulzného režimu ako ešte o niečo hladšie. U vrstiev v pulznom režime nebol pri efektívnych výkonoch vyšších ako 50 W pozorovaný výskyt veľkých a vysokých zŕn ako tomu bolo v kontinuálnom režime. U kontinuálneho režimu tieto zŕná prevyšovali svoje okolie z malých zŕn a ich prípadných zhlukov o 80 -100 nm a významnou mierou sa podieľali na zdrsnení povrchu vrstiev (hlavne v prípade výkonu 70 W).



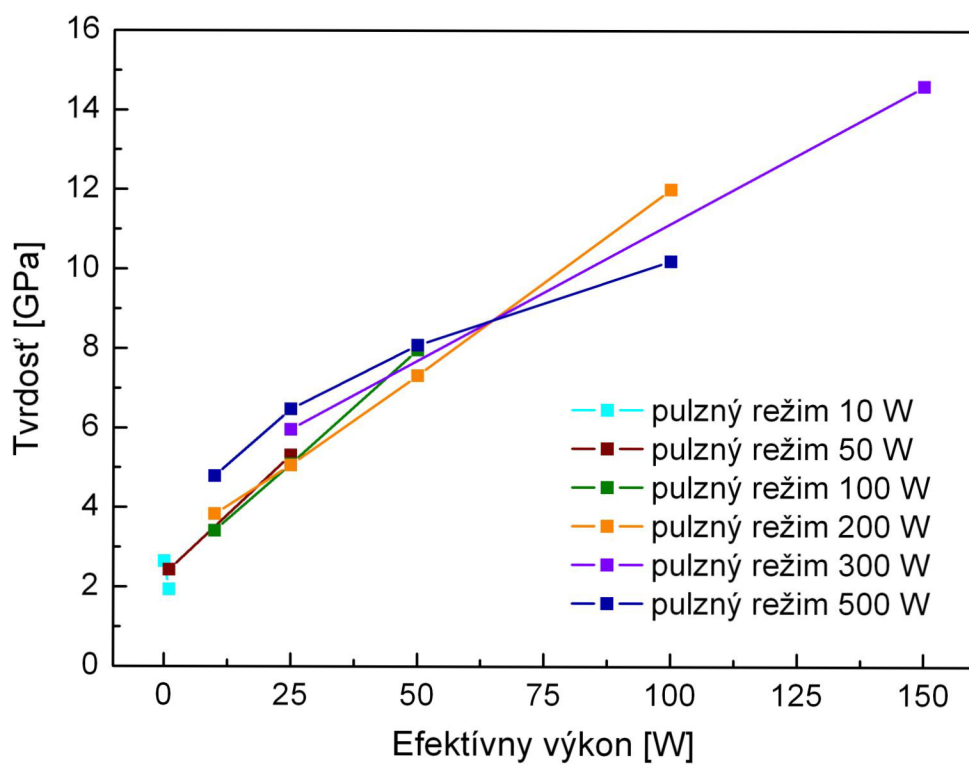
Obr. 62: Závislosť RMS drsnosti od efektívneho výkonu vzoriek vrstiev z pulzného režimu pre všetky série hrubých výkonov. Pre porovnanie je vložená aj závislosť pre vzorky vrstiev z kontinuálneho režimu.

4.1.2.2 Mechanické vlastnosti

Modul pružnosti a tvrdosť vrstiev sa znova vyhodnocovali z hĺbkových profilov získaných pomocou cyklickej nanoindentácie. Použitý hrot bol typu Berkovich s polomerom zakrivenia 150 nm. Na každej vzorke bolo vykonaných päť meraní na rôznych miestach, pričom bola snaha vyhnúť sa znovým aglomerátom. Voľba stropnej sily a štýl vyhodnocovania hĺbkových profilov boli rovnaké ako v prípade meraní na vrstvách pripravených v kontinuálnom režime. Aj charakter týchto hĺbkových závislostí bol odpovedajúci – profily pozostávali z konštantných hodnôt modulu pružnosti a tvrdosti do kontaktných hĺbok rovných zhruba 10 % hrúbky vrstvy samotnej, pričom nad touto hranicou začali mierne stúpať kvôli vplyvu substrátu, a u tuhších vrstiev bol vzrast hodnôt mechanických vlastností zrejmy takmer od povrchu vrstvy. Grafy na obr. 63 a 64 uvádzajú závislosti získaných hodnôt modulu pružnosti a tvrdosti na použítom efektívnom výkone pre všetky série hrubých výkonov.



Obr. 63: Závislosť modulu pružnosti na efektívnom výkone pre vrstvy pripravené v pulznom režime. Výkon v legende je hrubý výkon použitý v danej sérii vzoriek.



Obr. 64: Závislosť tvrdosti na efektívnom výkone pre vrstvy pripravené v pulznom režime.

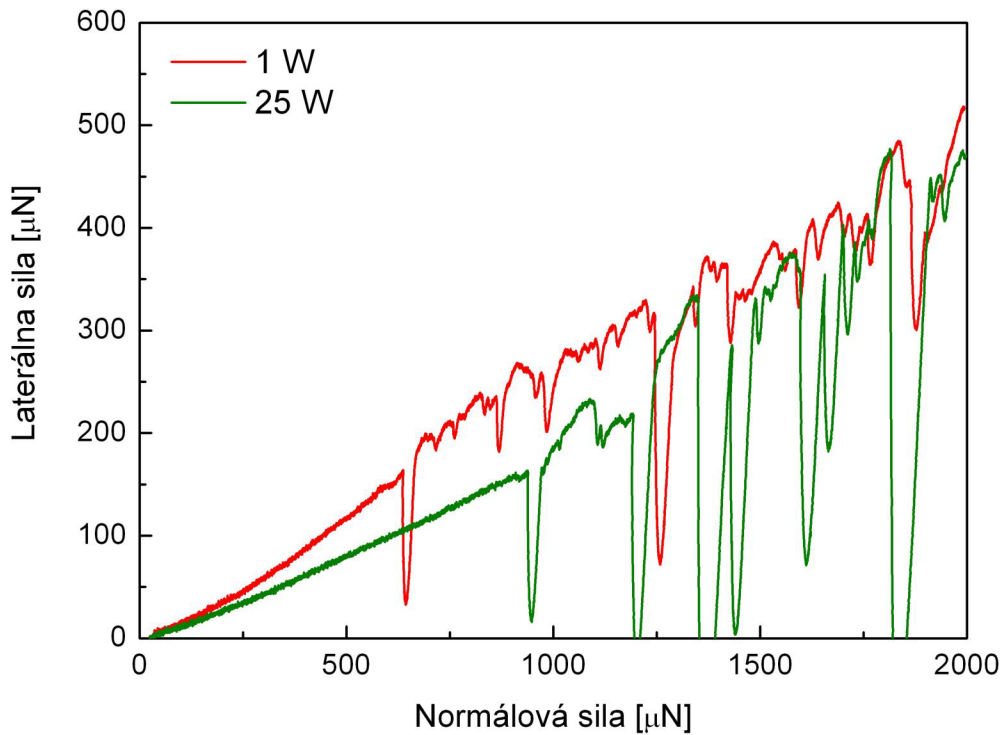
Podobne ako u vrstiev pripravených v kontinuálnom režime, aj pri týchto vrstvách je zrejmy vzostupný trend oboch mechanických vlastností v závislosti od efektívneho výkonu. Z výsledkov nebolo vyzozorované, že by sa vlastnosti menili podľa nejakého trendu pri jednom efektívnom výkone, dosiahnutom ale z rôznych hrubých výkonov. Určité prelínanie hodnôt ako modulu, tak aj tvrdosti, možno badať u nižších efektívnych výkonov 10 a 25 W. Dá sa teda očakávať, že použitý hrubý výkon pri depozícii môže ovplyvniť výsledné mechanické vlastnosti, pokiaľ budeme chcieť pripraviť vrstvu v pulznom režime pri nízkom efektívnom výkone. Vo všeobecnosti by ale nemalo veľmi záležať na hrubom výkone, pri posudzovaní mechanických vlastností vrstiev deponovaných v pulznom režime bude smerodajným údajom efektívny výkon.

Modul pružnosti vzoriek vrstiev sa v závislosti od výkonu pohyboval v rozsahu od 12 do 120 GPa, tvrdosť bola v rozsahu od 2 do 14 GPa. Pre vrstvy deponované pri 50 W mechanické vlastnosti odpovedajú tým, ktoré boli pre rovnaký výkon namerané pre vrstvu v kontinuálnom režime (modul cca 55 GPa, tvrdosť 7 GPa). Podobné výsledky vyšli aj pre vrstvu pripravenú pri 25 W. V kontinuálnom aj pulznom režime sa teda získali vrstvy podobných mechanických vlastností. Vďaka vyššej stabilite a kontrolovateľnosti výboja pri použití vyšších výkonov je pulzný režim vhodnejší pre prípravu tuhších vrstiev s $E > 60$ GPa. O príčine vzrastu mechanických vlastností so stúpajúcim výkonom bolo pojednané v kap. 4.1.1.2.

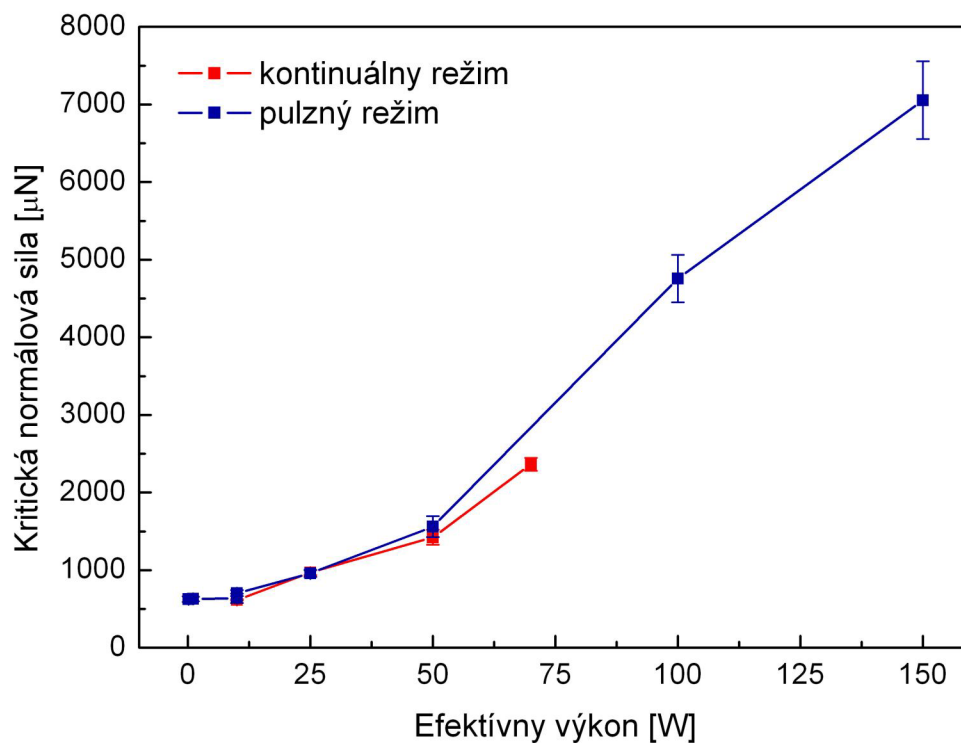
4.1.2.3 Posúdenie adhézie vrstiev

Podobne ako u vrstiev z kontinuálneho režimu bola aj na vzorkách vrstiev z pulzného režimu vykonaná vrypová skúška s cieľom charakterizovať ich adhéziu k plošnému kremíkovému substrátu. Na každej vzorke bolo vykonaných desať vrypov na rôznych miestach, a následne bola z priebehov laterálnych síl na sile normálovej vyhodnocovaná kritická normálová sila pre zlyhanie adhézie. Namerané závislosti, čo sa charakteru týka, boli rovnaké u všetkých vrstiev. Na obr. 66 sú uvedené príklady pre vrstvy pripravené pri efektívnych výkonoch 1 a 25 W. Bod zlyhania adhézie vrstvy je patrný z prvého náhleho prepady signálu laterálnej sily. V oboch prípadoch možno pozorovať aj ďalšie následné prudšie prepady laterálnej sily, ktoré sa často striedajú iba s malými diskontinuitami.

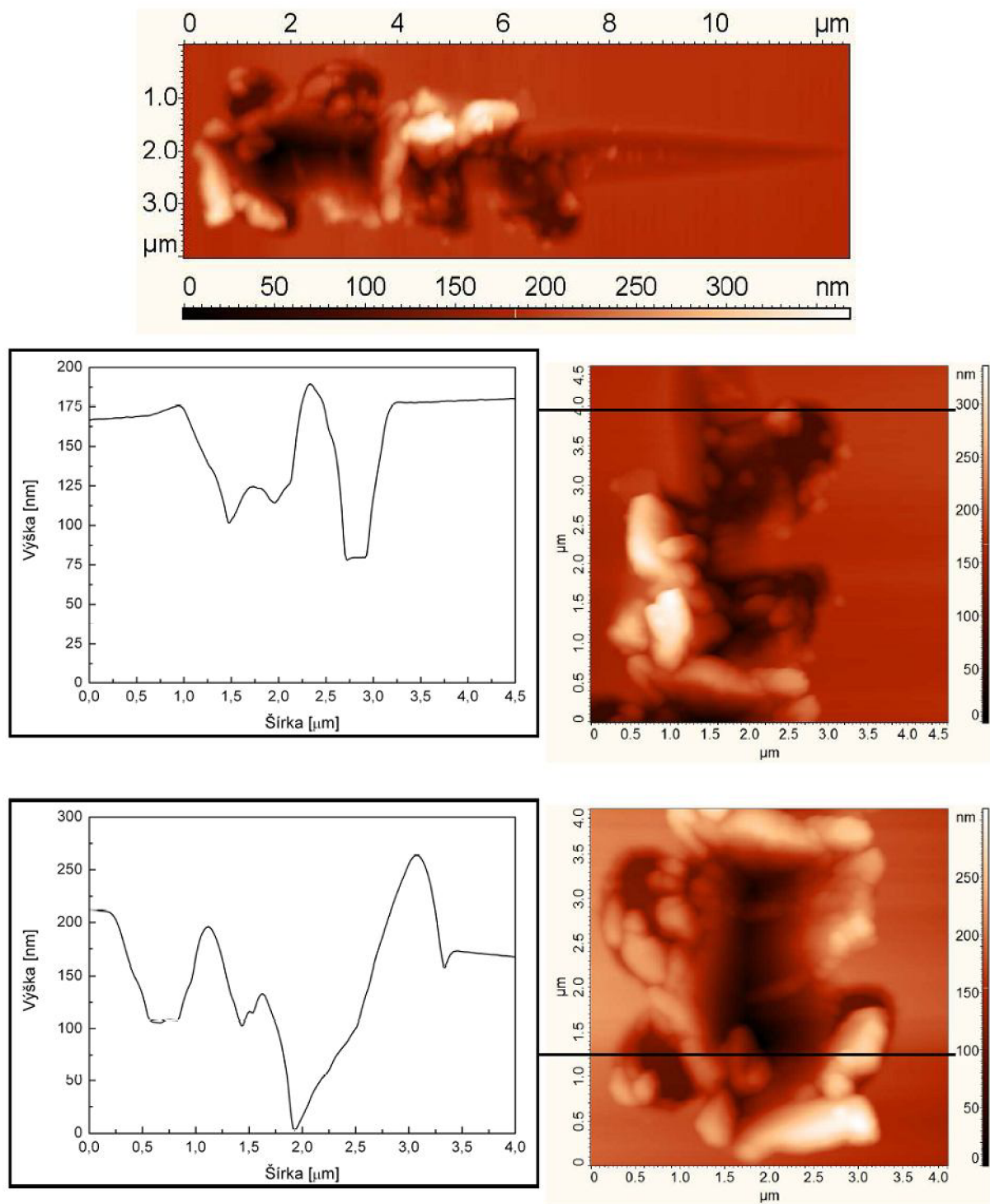
Príklad AFM snímky vrypu vykonaného na vrstve deponovanej pri 25 W efektívneho výkonu je na obr. 68. Prvou časťou vrypu je kanálik plasticke zdeformovanej vrstvy, ktorý sa postupne rozširuje vplyvom zväčšujúcej sa pôsobiacej normálovej sily. Od miesta zlyhania adhézie ďalej po dráhe vrypu možno pozorovať miesta po odlúpnutých častiach vrstvy, ktoré sa nachádzajú buď len na jednej alebo na oboch stranách vrypového kanálu. Po stranách kanálu sú pozorovateľné aj nánosy odlúpnutej vrstvy, respektíve materiálu vrstvy, ktorý nebol odlúpnutý, ale odhmutý nabok z dráhy indentora. Z profilov, ktoré sú priložené k snímkam detailov vrypu na obr. 68 možno zistiť hĺbku v jednotlivých častiach vrypu. Tam, kde došlo k odlúpnutiu vrstvy, je hĺbka približne 100 nm, čo odpovedá hrúbke zmeranej vopred pomocou spektroskopickéj elipsometrie. Celkovo, podľa AFM obrázka k delaminácii nedochádza v takej miere, ako tomu bolo k videniu na príkladovom obrázku pre vrstvu deponovanú v kontinuálnom režime (obr. 58). Okrem odlupovania materiálu vrstvy dochádza aj k jeho rozhrňaniu, ktoré by mohlo byť v záznamoch laterálnej sily manifestované práve menšími diskontinuitami medzi náhlymi prepady signálu.



Obr. 66: Príkladové závislosti laterálnej sily na normálovej sile pre vzorky vrstiev deponovaných v pulznom režime pri efektívnych výkonoch 1 a 25 W.



Obr. 67: Závislosť kritickej normálovej sily pre zlyhanie adhézie na efektívnom výkone. Porovnanie pulzného a kontinuálneho režimu.



Obr. 68: Hore je celkový pohľad na vryp vo vzorke s vrstvou deponovanou v pulznom režime pri 25 W. Obrázky dole vpravo sú detaily strednej a koncovej časti vrypu, vľavo sú priečne profily oblastí naznačených v obrázku čiernou úsečkou.

Zistené hodnoty kritických normálových síl boli vynesené do grafu v závislosti na efektívnom výkone. Graf je znázornený na obr. 67. Podobne ako v prípade kontinuálneho režimu aj tu dochádza k postupnému zvyšovaniu kritickej sily pri zvyšovaní výkonu použitého pri depozícii. Pre odpovedajúce si výkony ich hodnoty vyšli podobne. Ak by bolo možné v kontinuálnom režime pripraviť spoľahlivo vrstvy aj pri vyšších výkonoch, dá sa predpokladať, že by hodnoty kritických normálových síl nasledovali trend, ktorý udáva závislosť získaná na vzorkách z pulzného režimu. Znovu treba pripomenúť, že parameter kritickej sily neodráža len adhéziu, ale okrem iného aj kohéziu danej vrstvy, za vysoké hodnoty do značnej miery teda môže vyšší modul pružnosti u vrstiev pripravených pri vyšších výkonoch. Na základe AFM snímok ale možno predpokladať vyššiu adhéziu vrstiev k substrátu ako tomu bolo v kontinuálnom režime, pretože vrypky preukazovali menšiu mieru celkového odlupovania (delaminácie) na úkor rozrytia materiálu vrstvy po stranách vrypovej dráhy.

4.2 Plazmové polyméry pripravené zo zmesí TVS/Ar, TVS/O₂

Argón a kyslík boli používané pri každej depozícii vrstvy. Jedná sa o pomocné plyny, ktoré sa využívajú z dôvodu aktivácie povrchu substrátu alebo čistenia priestoru reakčnej komory (len argón). V doteraz diskutovaných prípadoch sa ale nezúčastňovali vlastného depozičného procesu, kedy sa vytvárala tenká vrstva. Jediným plynom v reakčnej komore počas tvorby vrstvy bol čistý TVS. V tejto kapitole budú popisované tenké vrstvy, pri depozícii ktorých boli do reaktoru privádzané zmesi TVS s rôznym obsahom argónu, príp. kyslíku. Pri ich charakterizácii bol kladený dôraz na posúdenie vplyvu obsahu uvedených dvoch plynov na mechanické vlastnosti vzniknutých vrstiev.

Od oboch typov plynných zmesí boli nachystané tri výkonové série, ktoré sa odlišovali percentuálnym obsahom druhého plynu (Ar, O₂). Celkový prietok plynnej zmesi pri depozícii bol 3,9 sccm. Prietok argónu (kyslíku) v jednotlivých sériách predstavoval 2,0 sccm (52 % plynu v zmesi), 3,0 sccm (78,5 %) a 3,5 sccm (91,7 %). V každej sérii boli v pulznom režime nadeponované vrstvy pri efektívnych výkonoch P_{eff} postupne 2 W (hrubý výkon P_{RF} predstavoval 10 W), 10 W ($P_{\text{RF}} = 50$ W), 25 W ($P_{\text{RF}} = 200$ W), 75 W ($P_{\text{RF}} = 300$ W) a 150 W ($P_{\text{RF}} = 300$ W). Tlak pri depozícii bol 2,7 Pa. Tieto vrstvy majú hrúbku okolo 1 μm boli podrobené analýze pomocou AFM mikroskopu a nanoindentačným meraniam.

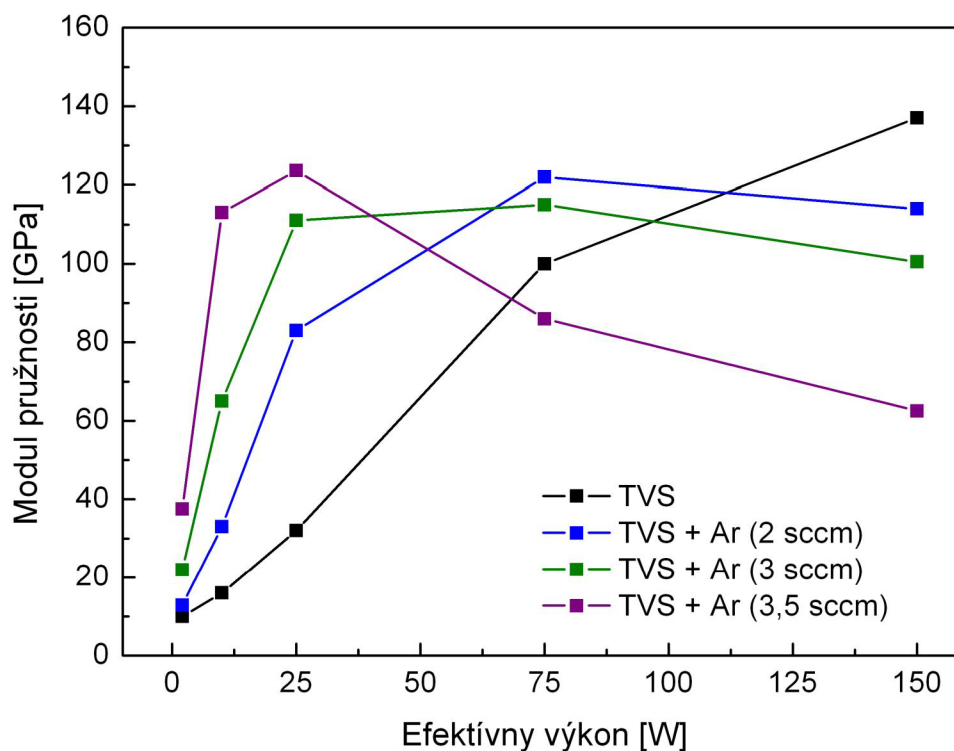
Od sérií s obsahom argónu alebo kyslíku 91,7 % boli ďalej pri uvedených výkonoch nadeponované vzorky vrstiev s hrúbkou približne 100 nm. Ostatné depozičné parametre spomínané vyššie zostávajú nemenné. Tieto vzorky poslúžili k popisu adhézie vrstiev charakterizovanej vrypovou skúškou.

Pre porovnávacie účely bola v pulznom režime navyše znovu nachystaná výkonová séria, pri depozícii ktorej sa použil len čistý TVS, a to s hrúbkou vrstiev 1 μm . Použité efektívne výkony sú zhodné s predošlými sériami, prietok TVS počas depozície bol 3,9 sccm, a tlak činil 2,7 Pa.

4.2.1 Hĺbkové profily modulu pružnosti a tvrdosti vrstiev

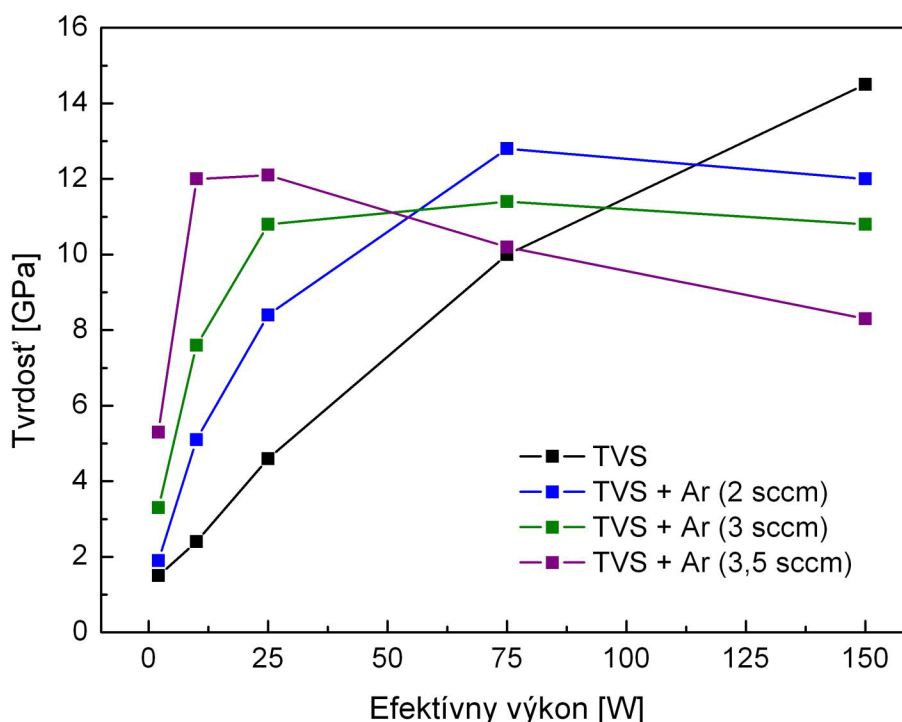
Hĺbkové profily boli zmerané pomocou cyklickej nanoindentácie s použitím Berkovichovho hrotu s polomerom krivosti 50 nm. Opäť, na každej vrstve bolo vykonaných päť meraní na rôznych miestach vrstvy, ktoré boli spriemerované do jednej výslednej závislosti modulu a tvrdosti na kontaktnej hĺbke. Z týchto priemerných závislostí boli extrapoláciou získané charakteristické hodnoty pre danú vrstvu, ktoré boli vynesené do grafu v závislosti na efektívnom výkone.

Graf na obr. 69 predstavuje závislosť modulu pružnosti na efektívnom výkone pre všetky série, kde bol použitý v reakčnej zmesi argón. Obsahuje aj závislosť pre čistý TVS (čierna farba), ktorá manifestuje nárast modulu v rozsahu od cca 15 GPa do 130 GPa so vzrastajúcim výkonom, čo je v dobrom súhlase s hodnotami zistenými na starších sériach vzoriek pripravených v pulznom režime, popisovanými v predchádzajúcej kapitole 4.1.2. Plazmové polyméry, kde pri ich depozícii bol okrem TVS použitý aj argón v rôznej koncentrácii, vykazujú zaujímavé priebehy modulu pružnosti. Hodnota modulu sa pri danom výkone zvyšuje so stúpajúcim množstvom Ar pri depozícii. Toto platí pre oblasť výkonov do 25 W. Pri výkonoch 2 a 10 W je nárast oproti čistému TVS tým prudší, čím vyšší podiel argónu depozičná zmes obsahovala. Pri výkone 25 W je potom situácia opačná, zdá sa, že zvyšovaním obsahu argónu v zmesi modul pružnosti výslednej vrstvy narastá čoraz menej. Najvyššia hodnota modulu pružnosti bola získaná práve pre vzorku s vrstvou deponovanou pri 25 W a prietokom argónu 3,5 sccm (odpovedalo 91,7 % Ar v zmesi). Pri výkone 75 W má maximálny modul vrstva, kde bol prietok argónu 2 sccm. Pri tomto výkone modul klesá so stúpajúcim obsahom argónu v zmesi. Vzorka, kde bol použitý prietok 3,5 sccm má dokonca nižší modul pružnosti ako vzorka vrstvy deponovaná len s použitím čistého TVS.



Obr. 69: Závislosť modulu pružnosti na použitom efektívnom výkone pre sériu vzoriek, kde bol pri depozícii použitý TVS v zmesi s argónom.

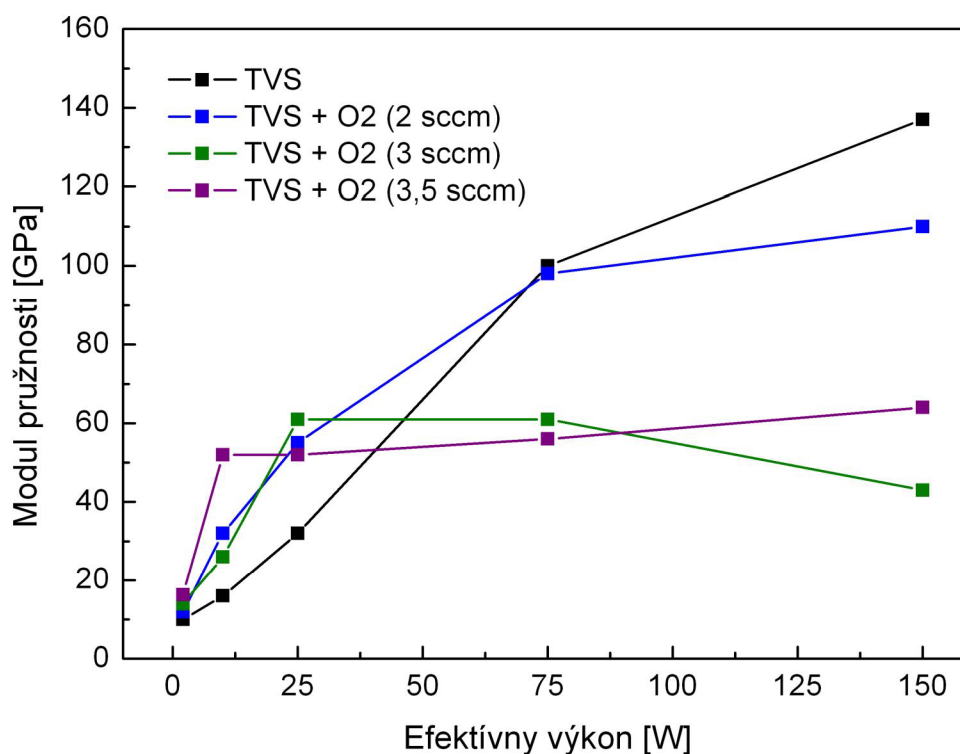
Pri výkone 150 W potom všetky vrstvy, ktoré sa deponovali s prímiesou argónu majú nižší modul ako tie z čistého TVS, a to tým viac, čím vyšší bol podiel dodávaného argónu. Sériá s 3,5 sccm argónu má teda svoje maximum modulu pružnosti (122 GPa) už pri 25 W, potom nastáva značný pokles k 75 W a miernejší pokles ku vrstve deponovanej pri 150 W. Sériá s 3 sccm argónu nadobúda maximálnej tuhosti v oblasti výkonov 25 – 75 W (okolo 110 GPa), ďalej nastáva s výkonom len malý pokles bez väčšieho významu. U série s 2 sccm argónu má modul maximum až pri 75 W (120 GPa), a znova, podobne ako u predošlej série, nasleduje len nevýznamný pokles tuhosti vrstvy. Pri použití čistého TVS pri depozícii v meranom rozsahu výkonov závislosť nevykazuje žiadne maximum. Popísané trendy prakticky v takej istej miere možno vidieť aj na závislosti tvrdosti na efektívnom výkone, ktorá je na nasledujúcom obr. 70.



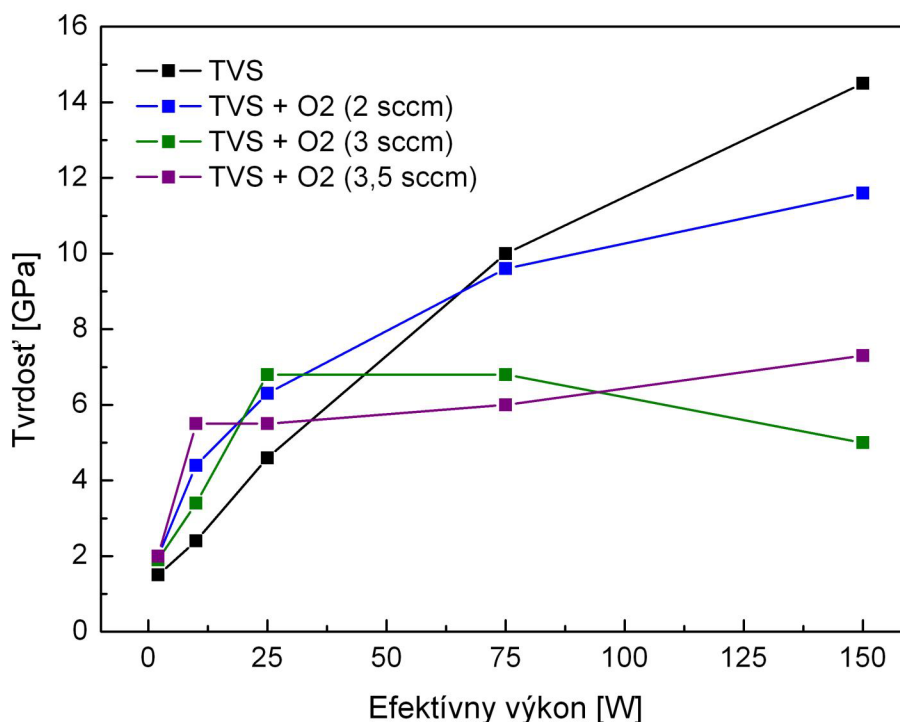
Obr. 70: Závislosť tvrdosti na použitom efektívnom výkone pre série vzoriek, kde bol pri depozícii použitý TVS v zmesi s argónom.

Z uvedeného vyplýva, že obsah argónu v depozičnej zmesi má značný vplyv na mechanické vlastnosti vrstiev plazmových polymérov. Zhruba sa dá povedať, že pri použití vhodného množstva tohto plynu, ktorý je pridaný k hlavnému pracovnému plynu TVS, je možné pripraviť vrstvy vysokých mechanických vlastností ($E = 100$ GPa, $H = 10$ GPa) pri podstatne nižšom výkone ako pri použití len samotného TVS. Argón je inertným plynom, teda sa nepredpokladá, že by sa v nezanedbateľnej miere účastnil plazmatických reakcií a zabudovával sa do štruktúry vrstvy. Pravdepodobne ale s jeho zvyšujúcim sa obsahom v zmesi dochádza k zintenzívneniu fragmentácie monoméru, a hustá polymérna sieť sa teda vytvorí už pri nižšom výkone. Naopak pri vyšších výkonoch sa môže podieľať na väčšej frekvencii ablačných procesov, ktoré vrstvu narušujú, a mechanické vlastnosti sa znižujú. Dá sa očakávať znižovanie alebo aspoň stagnácia mechanických vlastností vplyvom ablácie aj u vrstiev z čistého TVS, ale pri výkonoch vyšších ako 150 W.

Grafy na obr. 71 a 72 predstavujú závislosti modulu pružnosti a tvrdosti na efektívnom výkone pre vrstvy, pri depozícii ktorých bola použitá zmes TVS s rôznym obsahom kyslíku. Trendy v závislostiach sú opäť takmer totožné u modulu aj tvrdosti tak, ako tomu bolo v prípade sérií vzoriek, kde bol použitý argón. Pri výkone 2 W nedochádza s použitím kyslíku k významnému zvýšeniu mechanických vlastností oproti vrstve pripravenej z čistého TVS. Pri ďalších výkonoch 10 a 25 W dochádza k zvýšeniu, pričom najprudší vzrast bol zaznamenaný pri výkone 10 W pri použití 3,5 sccm kyslíku, čo odpovedalo 91,7 % kyslíku v reakčnej zmesi. Všetky kyslíkové série vykazovali od výkonu 75 W nižšie mechanické vlastnosti ako mali vrstvy pripravene z čistého TVS. U série s 3,5 sccm kyslíku dochádza k rapídному nárastu modulu pružnosti pri nízkych výkonoch (do 10 W), a to od 18 do 50 GPa, potom hodnoty s výkonom len veľmi mierne stúpajú, a závislosť dosahuje maximum pri výkone 150 W, a to približne 64 GPa. Z oboch grafov je možné si povšimnúť, že výkonové závislosti pre nižšie obsahy kyslíku javia tendenciu približovať sa tvarovo k spomínanej závislosti pre prietok 3,5 sccm tým viac, čím väčší podiel kyslíku reakčná zmes obsahovala. Pri nižších výkonoch do 25 W teda s použitím tohto plynu dosiahneme vyššie mechanické vlastnosti, ako keby sa použil len samotný TVS. Tie však nie sú tak vysoké, ako vo vrstvách, kde sa pri depozícii použil argón. Pri vyšších výkonoch sú potom vlastnosti vždy nižšie, v prípade použitia zmesi s 3,5 sccm kyslíku podstatne nižšie (až o cca 66%). Mechanické vlastnosti vrstvy pripravenej z čistého TVS sa približujú k dolnej hranici hodnôt nameraných na DLC vrstvách [50, 51].



Obr. 71: Závislosť modulu pružnosti na použitom efektívnom výkone pre série vzoriek, kde bol pri depozícii použitý TVS v zmesi s kyslíkom.

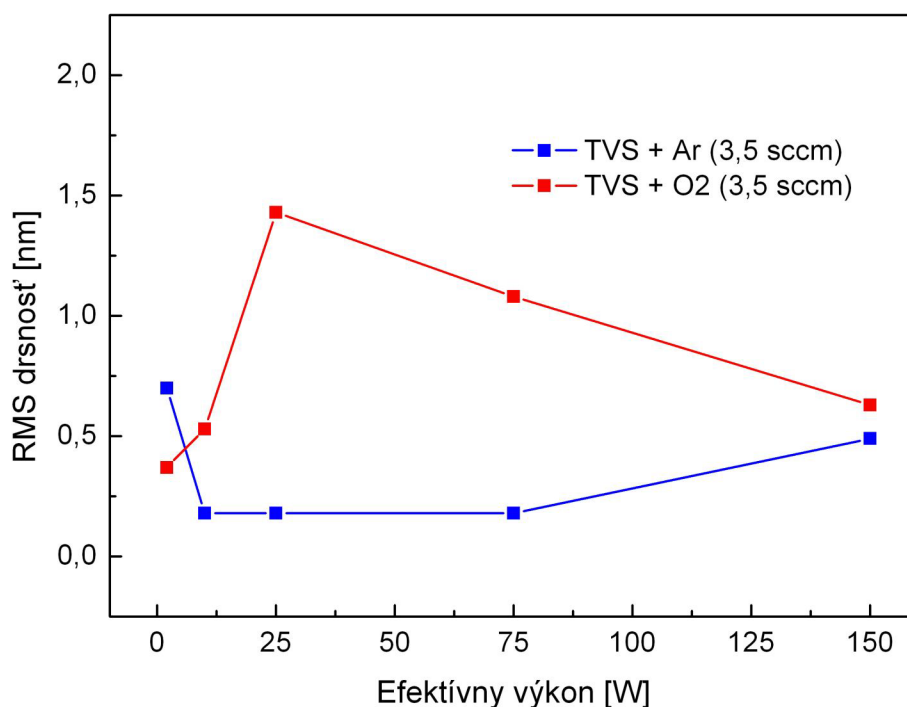


Obr. 72: Závislosť tvrdosti na použitom efektívnom výkone pre série vzoriek, kde bol pri depozícii použitý TVS v zmesi s kyslíkom.

Podobne ako argón aj kyslík v zmesi vo významnej miere ovplyvňuje mechanické vlastnosti nadeponovanej vrstvy. Avšak na rozdiel od argónu sa značne podieľa na reakciách v plazme, čím dochádza k zmene chemickej štruktúry výsledného plazmového polyméru v porovnaní s vrstvami z čistého TVS, prípadne jeho zmesi s argónom. Uvedený fakt bol dokázaný analýzou pomocou infračervenej spektroskopie a fotoelektrónovej spektroskopie [52]. Vrstvy pripravené zo zmesi TVS a argónu sú prevažne organického charakteru (vysoký obsah uhlíka), kremík je zastúpený len v malom množstve a kyslík sa vyskytuje len v dôsledku postoxidačných reakcií. Vrstvy pripravené zo zmesi TVS a kyslíka podľa nameraných spektier vykazujú zvyšovanie obsahu kremíka a hlavne kyslíka na úkor uhlíka so zvyšujúcim sa použitým efektívnym výkonom. Podiel väzbových skupín typu C=O, Si-O-Si, Si-O-C stúpa, a postupne sa zvyšuje anorganický charakter plazmového polyméru. Vrstva, kde bol pri depozícii spolu s TVS použitý kyslík s prietokom 3,5 sccm pripravená pri 150 W, mala FTIR spektrum prakticky zhodné so spektrom SiO₂. Podobnosť s SiO₂ preukazujú aj namerané mechanické vlastnosti tejto vrstvy ($E = 64$ GPa, $H = 7$ GPa), ktoré sú blízke hodnotám pre kremeň ($E = 69$ GPa, $H = 9$ GPa).

4.2.2 Analýza morfológie vrstiev

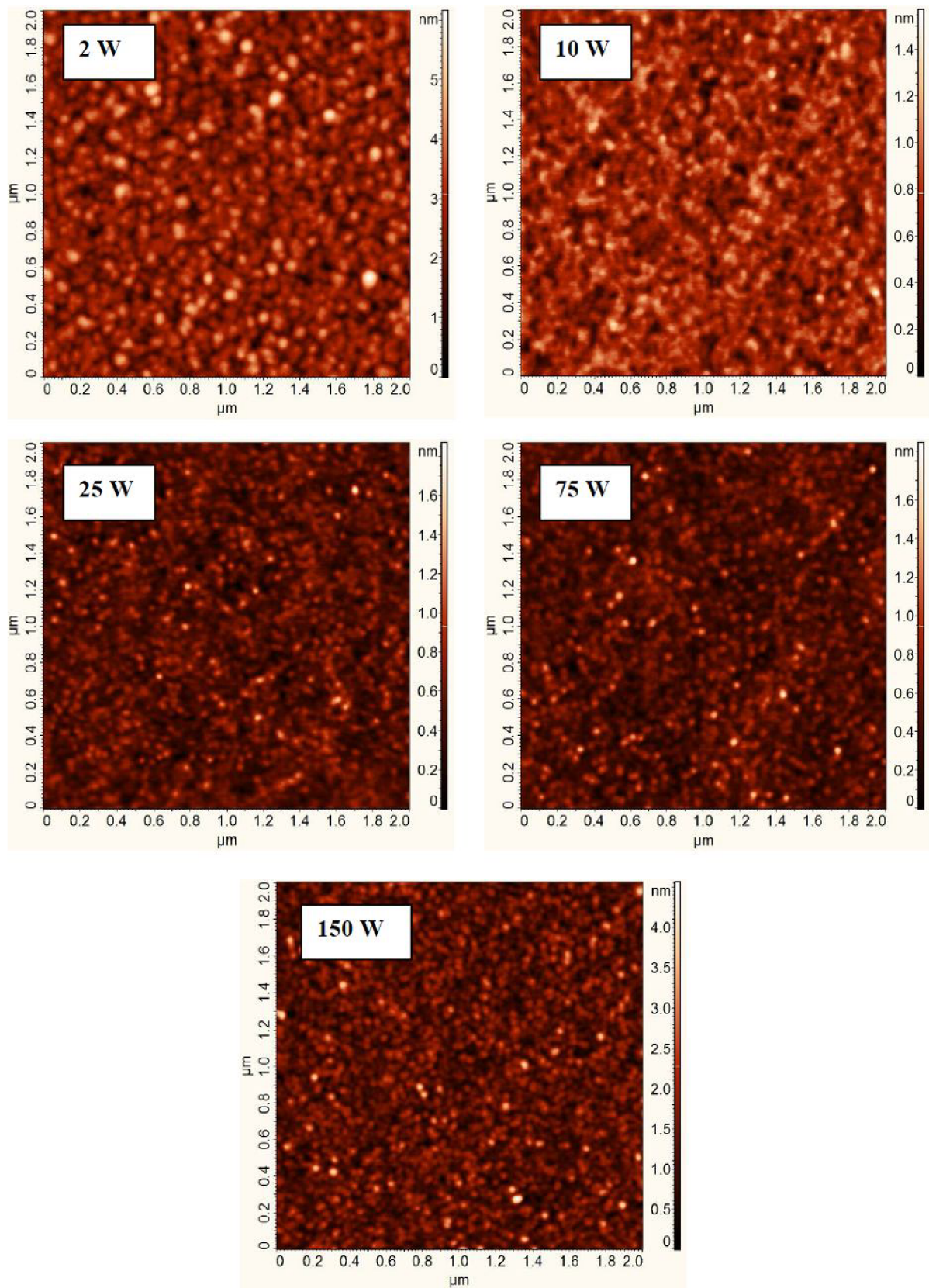
Mikroskopia atomárnych síl v semikontaktnom móde bola použitá pre zobrazenie povrchu vrstiev, pri depozícii ktorých bol v zmesi s TVS aj argón, alebo kyslík o prietoku 3,5 sccm. Skenovalo sa hrotmi NSG03. Boli vyhotovené topografické mapy vrstiev o ploche $2 \times 2 \mu\text{m}$, z ktorých bola určená RMS drsnosť. Závislosť drsnosti od efektívneho výkonu pre obe série s 3,5 sccm druhého pracovného plynu je na nasledujúcom obr. 73.



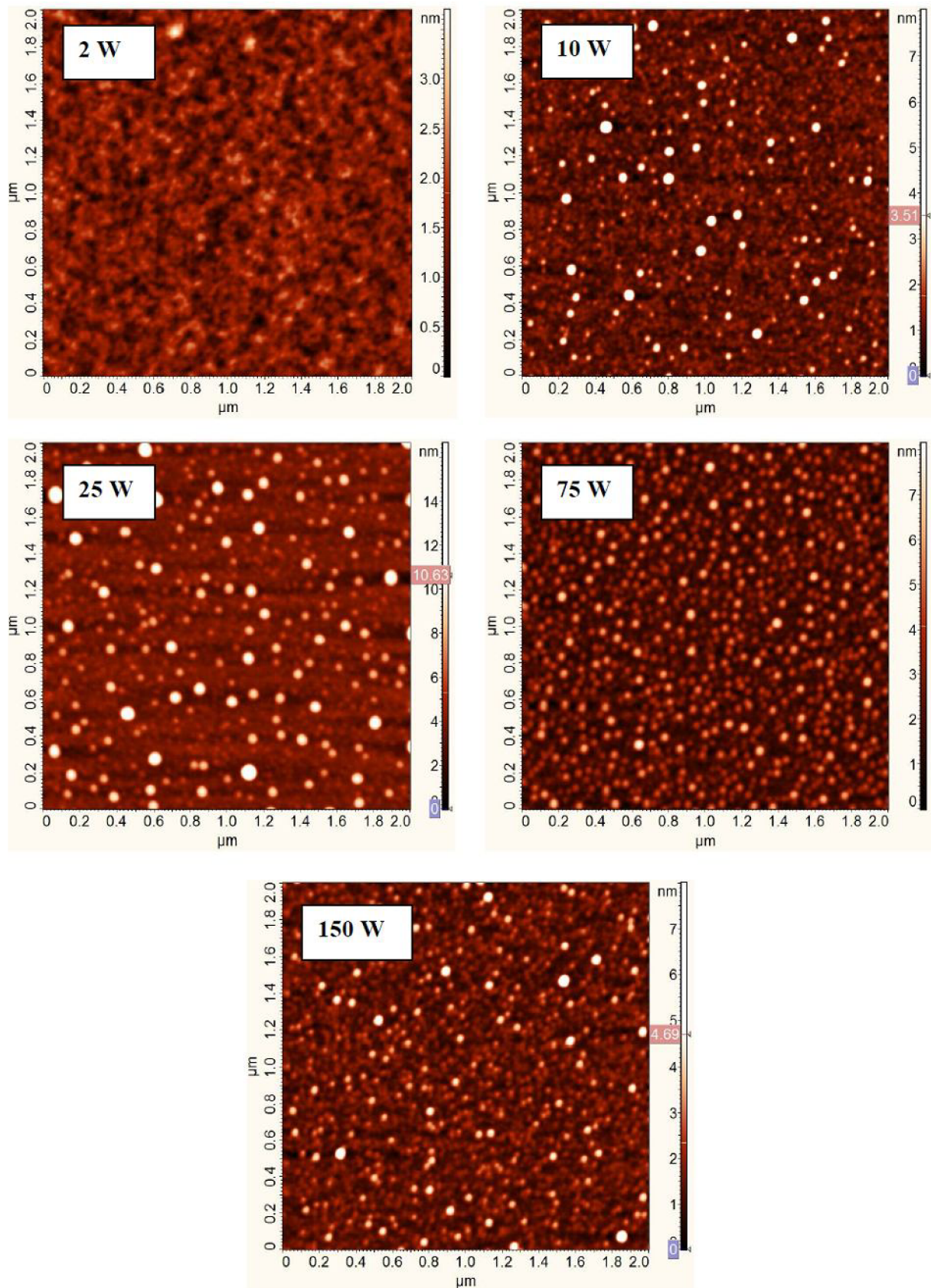
Obr. 73: Závislosť RMS drsnosti od efektívneho výkonu pre vzorky vrstiev nadeponované zo zmesi TVS a argónu (kyslíku). Prietok druhého plynu bol 3,5 sccm.

Drsnosť v oboch sériách vychádza veľmi nízko, v priemere ešte nižšie ako drsnosť vrstiev pripravených z čistého TVS v pulznom režime (graf na obr. 62 v kap. 4.1.2.1), kde sa pohybovala od 0,5 do 2 nm. Maximum drsnosti v argónovej sérii je u vzorky deponovanej pri 2 W, ktorá činila takmer 0,75 nm. Pri ďalších výkonoch sa drsnosť drží na hodnotách pod 0,25 nm, pričom mierne narastie pri výkone 150 W na hodnotu 0,5 nm. Všetky vrstvy v tejto sérii sú veľmi hladké, rozdiely medzi nimi sú prakticky zanedbateľné. V takomto prípade môžu byť malé odlišnosti v drsnosti spôsobené chybou merania. Hladkosť povrchu možno vidieť na AFM snímkach, ktoré sú v obr. 74. Zrnitá štruktúra sa postupne zjemňuje v rozsahu výkonov od 2 do 25 W. Od tohto výkonu vyššie sú potom topografické snímky v podstate na nerozoznanie. Na rozdiel od vrstiev z čistého TVS chýbajú zrnivé zhluky alebo väčšie zrná, je možné, že argón v zmesi spôsobuje ich rozpadanie, prípadne nevznikajú vôbec.

U kyslíkovej série spočiatku drsnosť stúpa, kde pri výkone 25 W dosahuje maximum, od ktorého potom drsnosť miernejšie klesá. Znova sa však jedná o nízke hodnoty, ktoré sa kryjú s hodnotami nameranými u vrstiev z čistého TVS. Vzrast drsnosti pri nižších výkonoch do 25 W môže súvisieť so štrukturálnymi zmenami, kedy sa do vrstvy začína viac zabudovávať Si a O₂, ako bolo poznamenané v kapitole o mechanických vlastnostiach. Na obr. 75 sú topografické AFM snímky zachytávajúce povrch jednotlivých vrstiev z kyslíkovej série. Vrstva pripravená pri 2 W sa javí veľmi jemnozrná, vrstvy z 10 a 25 W depozície obsahujú väčšie častice, u ktorých ťažko rozhodnúť, či sa jedná o samostatné útvary alebo zhluky menších zrníčok. U 25 W vrstvy je ich hustota väčšia. U vyšších výkonov potom väčšie častice dominujú, i keď sa zdá, že ich priemer poklesol. Výskyt týchto častíc koreluje so vzrastom mechanických vlastností v sérii s 3,5 sccm O₂ a pravdepodobne bude tiež odrazom zmien v chemickej štruktúre vrstvy. Ich presný charakter nie je známy, čo bude vyžadovať ďalší výskum.



Obr. 74: Výškové mapy o ploche $2 \times 2 \mu\text{m}$ vrstiev pripravených zo zmesi TVS a argónu (3,5 sccm).

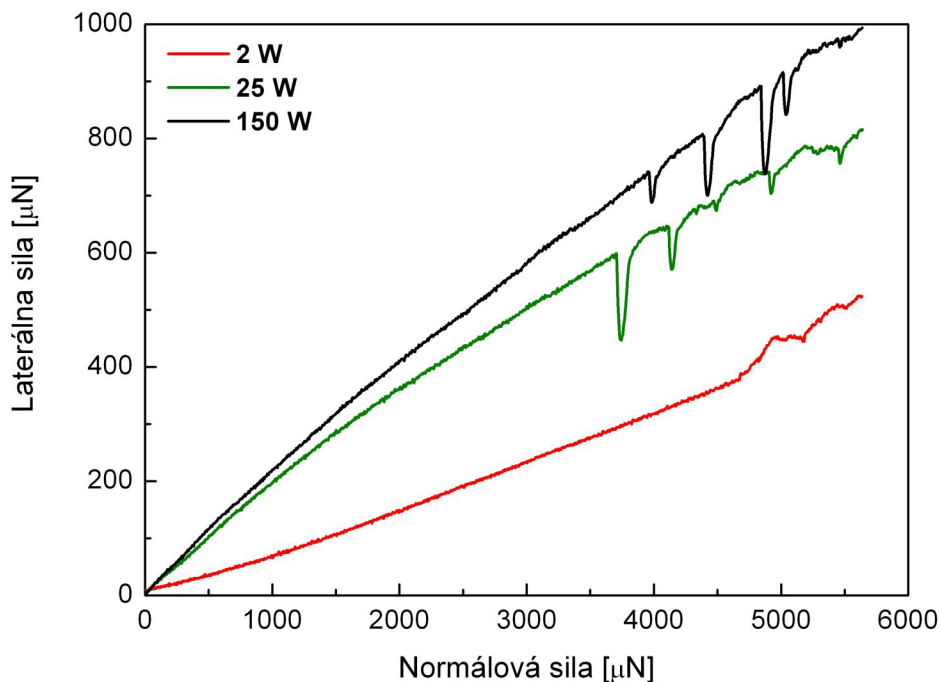


Obr. 75: Výškové mapy o ploche 2 x 2 μm vrstiev pripravených zo zmesi TVS a kyslíku (3,5 sccm).

4.2.3 Vrypová skúška

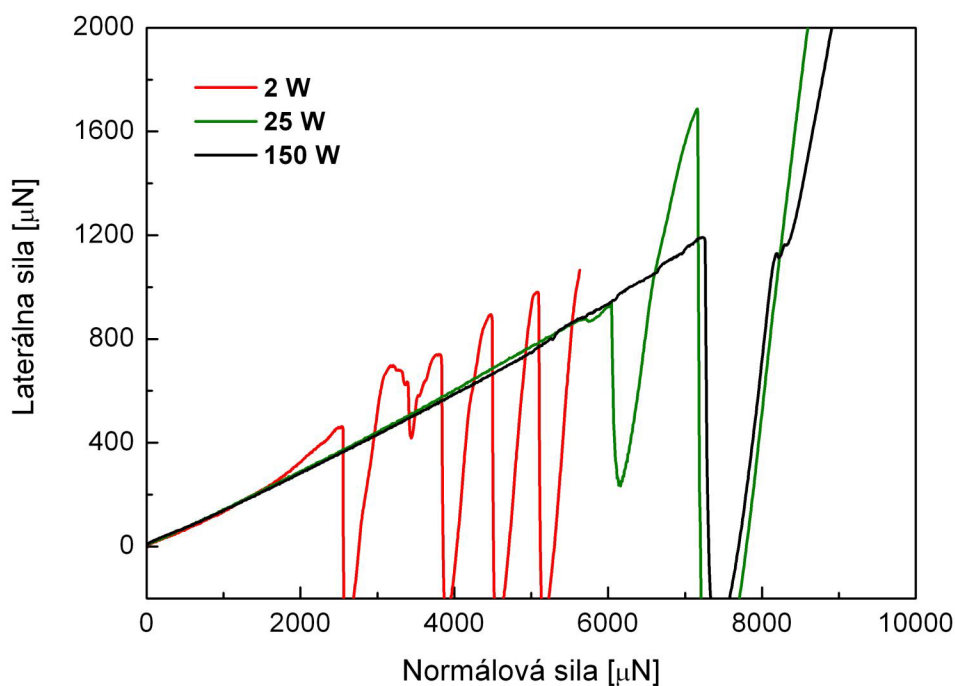
Pre vrypovú skúšku boli vybrané 100 nm vzorky zo sérií, kde prietok argónu (alebo kyslíku) predstavoval 3,5 sccm. Vrypy boli vykonávané s použitím konosférického hrotu o polomere krivosti 1 μm . Namerané závislosti laterálnych síl na normálovej sile boli vyhodnocované za účelom nájdenia parametru kritického normáloveho zaťaženia pre zlyhanie adhézie vrstvy.

Graf na obr. 76 predstavuje príklady záznamov vrypovej skúšky pre vybrané vzorky vrstiev z argónovej série deponované pri výkonoch 2, 25 a 150 W. Použitá stropná sila pre vrypy bola 6 mN. Bohužiaľ, neboli vyhotovené snímky vrypov pomocou AFM, keďže nebolo možné nájsť vrypové stopy pod optickým mikroskopom (to platí aj pre vzorky z kyslíkovej série).



Obr. 76: Závislosti laterálnych síl na normálovej sile pre vzorky vrstiev zo série TVS/Ar 3,5 sccm pre efektívne výkony 2, 25 a 150 W.

Z grafu je vidieť, že laterálna sila so stúpajúcim výkonom stúpa, teda frikčné vlastnosti vrstiev sa zväčšujú. To nemožno tvrdiť o kritickej normálovej sile, teda sile, kedy dochádza k prvým diskontinuitám prezentovaných závislostí. Najväčšia hodnota vychádza pre vrstvu pripravenú pri 2 W, a to okolo 4,6 mN. Zaujímavosťou je, že tu nedochádza k očakávanému prepadu signálu laterálnej sily, ako tomu bolo doteraz v práci uvádzaných závislostiach laterálnych síl na normálovej sile, ale k miernemu rastu signálu. Celkovo po kritickom bode nasleduje len mierna fluktuácia hodnôt laterálnych síl, čo by mohlo odpovedať mechanizmu poškodenia vrstvy, kedy nedochádza k odlupovaniu kúskov vrstvy, ale k jej rozhrňaniu. Ďalšie dve prezentované závislosti majú nižšiu hodnotu kritickej normálovej sily. Prvotný jav zlyhania adhézie je charakterizovaný typickým náhlym prepadom signálu laterálnej sily. Potom v závislosti nasledujú miernejšie výchylky spolu s ďalšími náhlymi prepadmi signálu, vrypy by teda mohli mať podobný charakter ako tie získané na vrstvách, pri depozícii ktorých bol použitý len TVS (obr. 68). Sumárny graf závislostí zistených kritických normálových síl na výkone je na obr. 78.

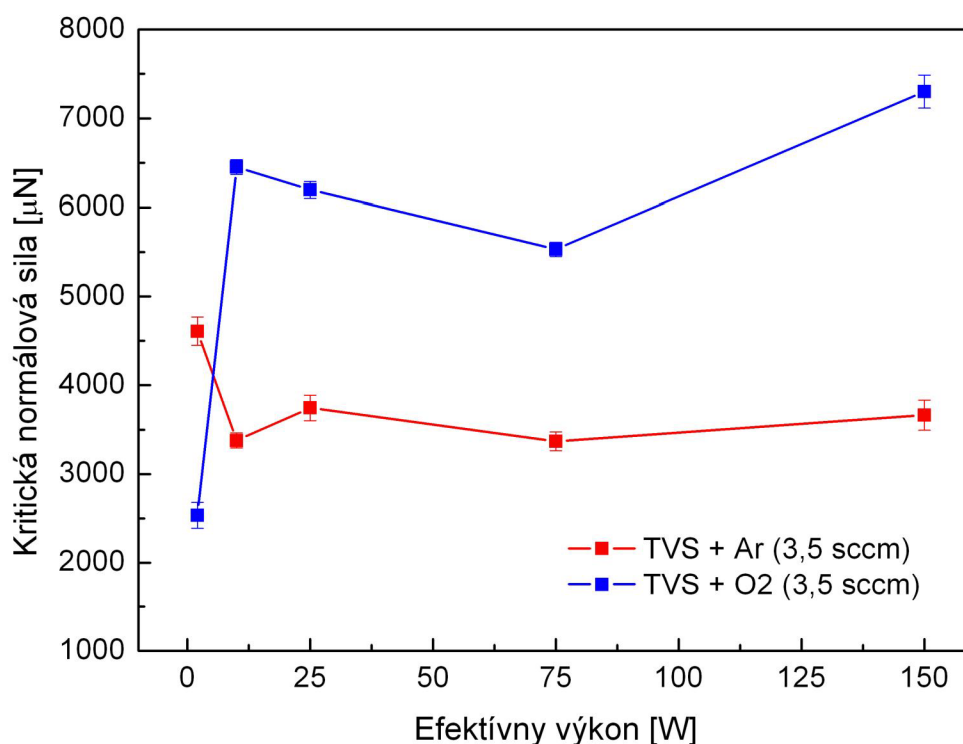


Obr. 77: Závislosti laterálnych síl na normálovej sile pre vzorky vrstiev zo série TVS/O₂ 3,5 sccm pre efektívne výkony 2, 25 a 150 W.

Až na prvú hodnotu 4,6 mN sa hodnota kritickej normálovej sily pohybuje okolo 3,5 mN u všetkých ďalších vrstiev zo skúmanej argónovej série bez ohľadu na efektívny depozičný výkon. Odchýlky medzi jednotlivými vrstvami budú pravdepodobne spôsobené chybou merania. Pokiaľ výsledky porovnáme s tými, ktoré sú k dispozícii pre sériu vrstiev z čistého TVS (obr. 67), môžeme usúdiť, že k vyšším hodnotám kritických normálových síl charakteristických pre výkony okolo 75 W u čistého TVS dochádza u argónovej série už pri výkonoch od 2 do 25 W. To je v súhlase s predpokladom väčšieho zosietenia plazmového polyméru deponovaného s použitím argónu za nižších výkonov ako bez jeho použitia. Pri výkonoch nad 25 W tuhosť vrstiev z čistého TVS stúpa, a takisto stúpa aj kritická normálová sila pre zlyhanie adhézie. U skúmanej argónovej série tuhosť vrstiev klesá výrazne pod úroveň vrstiev z TVS, ale kritická normálová sila sa drží na tých istých hodnotách ako pri výkonoch pod 25 W. S ohľadom na predpokladaný charakter vrypov je možné tvrdiť, že obsah argónu v depozičnej zmesi priaznivo ovplyvňuje adhéziu výsledného plazmového polyméru ku kremíkovému substrátu.

Obr. 77 predstavuje príkladové závislosti laterálnych síl pre vrstvy pripravené zo zmesi TVS/O₂, kde prietok kyslíku činil 3,5 sccm. Jedná sa o výkony 2, 25 a 150 W. Priebeh závislostí je značne odlišný od tých, ktoré boli uvedené pre zmesi s argónom, ale aj tých, čo boli charakteristické pre vrstvy z čistého TVS. Od miesta zlyhania adhézie možno pozorovať veľké prepady signálu laterálnych síl, ktoré sa opakujú do ukončenia vrypovej skúšky. Stropná sila u vrypu pre vrstvu deponovanú pri 2 W predstavovala 6 mN, u ďalších dvoch vrstiev to bolo až 10 mN. Okrem vzorky z 2 W depozičie sú hodnoty kritických normálových síl vyššie ako tie z argónovej série (obr. 78), a už od výkonu 10 W sú blízke hodnotám kritických síl, ktoré boli namerané u vrstiev z čistého TVS pri najvyšších výkonoch do 150 W. Prudký vzrast kritickej normálovej sily u vrstvy z 10 W depozičie dobre súhlasí

s prudkým vzrastom modulu pružnosti a tvrdosti zisteným u tejto série vrstiev. Celkovo tvar závislosti kritickej normálovej sily na výkone približne odpovedá výkonovej závislosti mechanických vlastností. Pravdepodobne sa teda aj tu bude prejavovať postupný prechod k anorganickému charakteru vrstvy, ktorý kulminuje pri 150 W vrstvou predstavujúcou podľa FTIR spektra SiO_2 [52]. Vrstvy zo študovanej kyslíkovej série teda vykazovali s výnimkou najnižšieho výkonu vysoké hodnoty kritickej normálovej sily v rozmedzí 5,5 až 7,5 mN. Aj na základe faktu, že vrstvy obsahujú vyšší podiel väzieb medzi kremíkom, kyslíkom a uhlíkom by sa dalo tvrdiť, že adhézia ku substrátu bude dobrá. Záznamy laterálnych síl od bodu zlyhania adhézie však vypovedajú o rozsiahlom poškodení vrstvy, pri ktorom by sa mali odlupovať, delaminovať väčšie kusy vrstvy z vrypovej dráhy, čo je v rozpore s predpokladanou dobrou adhéziou. Vrstvy pravdepodobne obsahujú uzavreté bublinky CO_2 a vody, ktoré vznikajú pri depozícii, a tieto spôsobujú krehkosť vrstiev [52].



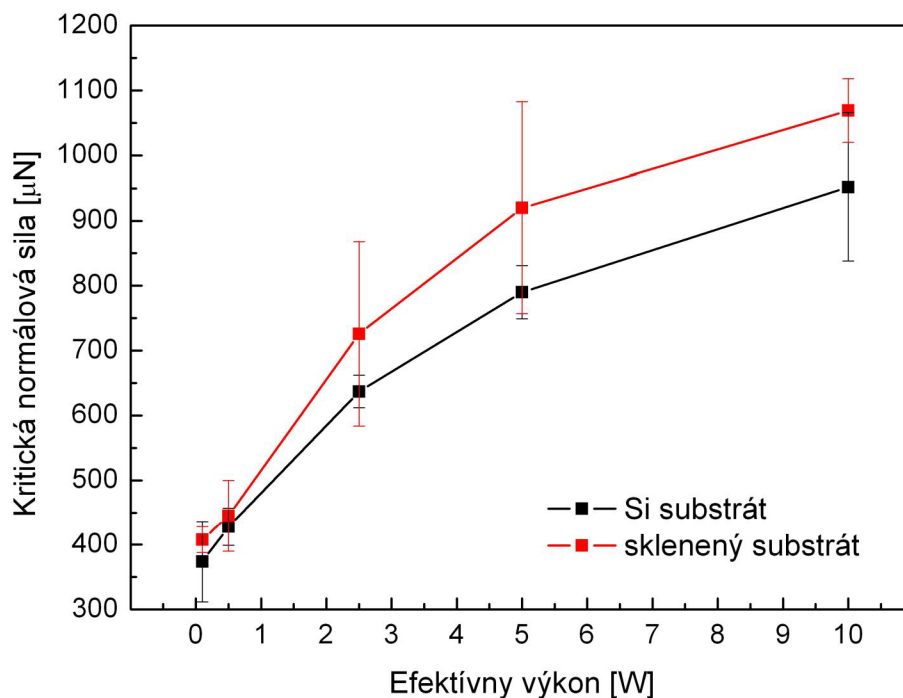
Obr. 78: Závislosť kritickej normálovej sily pre zlyhanie adhézie od efektívneho výkonu pre série vrstiev pripravených zo zmesí TVS/Ar a O_2 .

4.3 Polyméry pripravené v indukčne viazanej plazme

Vrstvy, ktoré budú popisované v tejto kapitole, boli pripravené v aparátúre A2 pracujúcej s indukčne viazanou plazmou (ICP, kap. 3.1.3.1). Táto aparátúra má inú geometriu reakčnej komory ako doteraz uvádzaná A3, a je usporiadaná pre depozíciu na vláknové substráty. Série vzoriek vrstiev o hrúbke 100 nm pripravených v pulznom režime na kremíkových a sklenených plošných substrátoch boli podrobené vrypovej skúške pre posúdenie adhézie. Nasledoval experiment s vykonaním vrypovej skúšky na samotnom sklenenom vlákne s vrstvou plazmového polyméru.

4.3.1 Vrypová skúška na vrstvách z TVS monoméru

Z čistého TVS bolo nadeponovaných päť rôznych vrstiev pri efektívnych výkonoch postupne 0,1; 0,5; 2,5; 5 a 10 W. Hrubý výkon pri každej depozícii predstavoval 50 W. Prietok pracovného plynu činil 0,8 sccm a depozičný tlak sa pohyboval v rozsahu od 0,7 Pa (pri depozícii pri $P_{\text{eff}} = 10$ W) do 1,35 Pa ($P_{\text{eff}} = 0,1$ W). Modul pružnosti a tvrdosť vrstiev sa s výkonom menili v rozsahu od 8 do 17 GPa (modul), a od 0,7 do 3 GPa (tvrdosť), ako bolo zistené na vzorkách vrstiev v staršej štúdii [47]. Ako vždy, na každej vrstve bolo na rôznych miestach vykonaných desať vrypov pomocou Berkovichovho hrotu o polomere krivosti 150 nm. Z vrypových skúšok zistené kritické normálové sily boli vynesené do grafu v závislosti na efektívnom výkone, ktorý je na obr. 79.

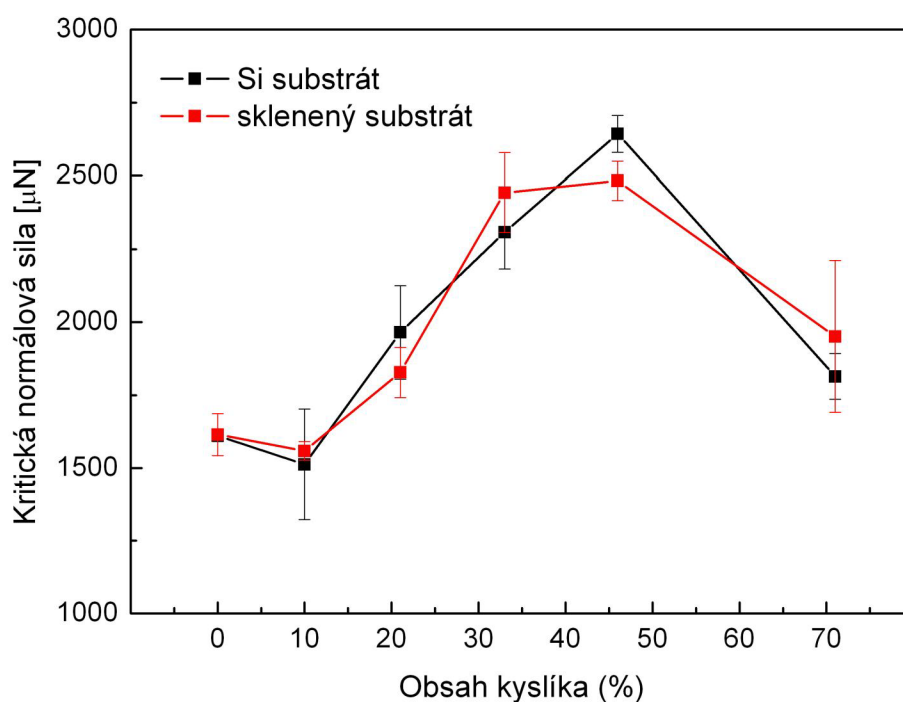


Obr. 79: Závislosť kritickej normálovej sily pre zlyhanie adhézie na efektívnom depozičnom výkone pre vzorky vrstiev pripravených z čistého TVS.

Z grafu je patrný vzostupný trend pre parameter kritickej normálovej sily v závislosti od výkonu pre oba skúmané typy substrátov. Vyššie priemerné hodnoty kritickej normálovej sily boli namerané na sklenenom substráte, avšak hodnoty sú zaťažené väčšou smerodajnou odchýlkou. Sklenená doštička nemá tak dobre definovaný povrch ako kremíkový wafer, obsahuje početné množstvo nerovností a rôzne hlbokých rýh. Pomerne veľký rozptyl hodnôt kritickej normálovej sily môže byť preto spôsobený práve touto skutočnosťou. Na druhú stranu vyššie priemerné hodnoty zaznamenané na sklenenom substráte by mohli mať pôvod práve vo vyššej drsnosti skla, ktorá prispieva k lepšiemu mechanickému zakotveniu nadeponovanej vrstvy. Typická závislosť laterálnej sily na normálovej sile získaná z vrypu vo vrstve pripravenej pri 2,5 W na skle je na obr. 82. Z nej a z AFM snímky vrypu na sklenenom substráte (obr. 84 hore) možno posúdiť charakter vrypu, kde sa vo väčšej miere uplatňuje odlupovanie (delaminácia) vrstvy oproti jej vyhrňovaniu, čo poukazuje na nedostatočnú adhéziu.

4.3.2 Vrypová skúška na vrstvách zo zmesí TVS/O₂

Ďalej bol skúmaný vplyv obsahu kyslíku pridávaného do reakčnej zmesi spolu s monomérom TVS na hodnoty kritických normálových síl. Za týmto účelom bolo nachystaných na oboch substrátoch šesť vrstiev (celkom teda dvanásť vzoriek) pri efektívnom výkone 2,5 W (hrubý výkon 50 W), kde percentuálny obsah kyslíku pri depozícii činil postupne 0, 10, 21, 33, 46 a 71 %. Celkový prietok pracovného plynu bol cca 0,8 sccm tak, ako tomu bolo v prípade predchádzajúcej výkonovej série. Depozičný tlak sa so zvyšujúcim sa obsahom kyslíku menil od hodnoty 1 Pa do 0,6 Pa. Vrypové skúšky boli uskutočnené s použitím konosférického hrotu o polomere krivosti 1 μm . Závislosť kritických normálových síl na obsahu kyslíku v zmesi je prezentovaná na nasledujúcom obr. 80.

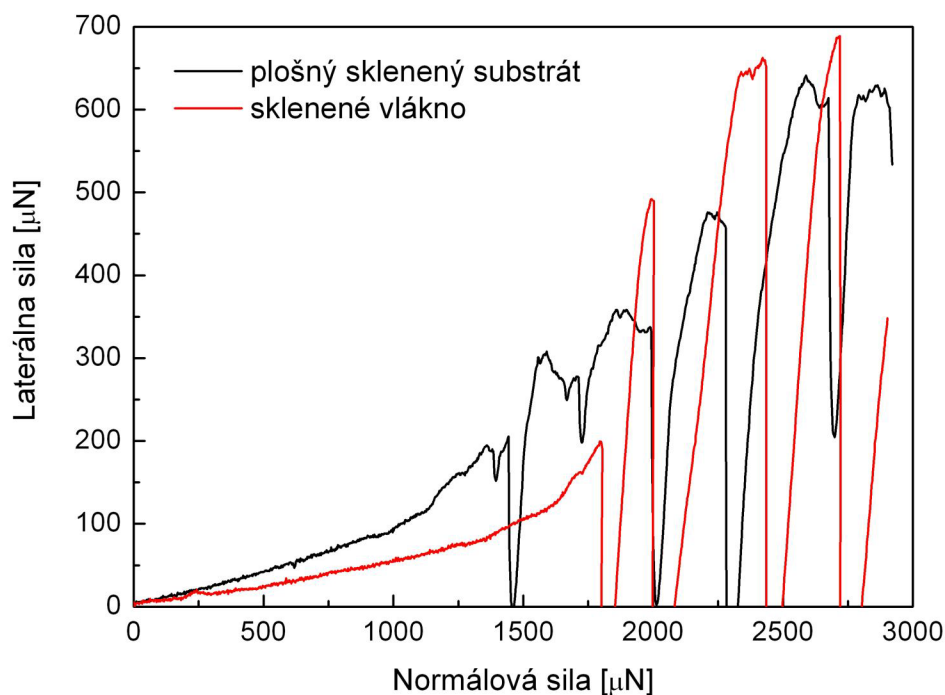


Obr. 80: Závislosť kritickej normálovej sily pre zlyhanie adhézie na obsahu kyslíku v reakčnej zmesi s TVS. Všetky vrstvy v tejto sérii boli pripravené pri efektívnom výkone 2,5 W.

Od obsahu kyslíku 10 % začínajú hodnoty kritických normálových síl pomerne prudko stúpať. Maximum dosahujú pri 46 % a potom s obsahom kyslíku klesajú. Trendy sú podobné ako pre kremíkové, tak pre sklenené substráty. U skla sa však maximálnych hodnôt dotýka aj vrstva nadeponovaná s 33 % kyslíku v depozičnej zmesi. Všetky vrypy v sledovanej sérii vrstiev mali tiež taký charakter, ako ukazuje závislosť laterálnej sily na normálovej sile v obr. 82 pre plošný sklenený substrát. Trend v kritických normálových silách bude pravdepodobne odrážať zmeny v chemickej štruktúre deponovanej vrstvy, ktoré sa prejavajú po dosiahnutí 46, prípadne už 33 % O₂ v zmesi s TVS. Toto tvrdenie doložené výsledkami z FTIR spektroskopie bolo diskutované už v kapitole 4.2.3. Na základe dát získaných z výkonovej a kyslíkovej série možno tvrdiť, že adhézia posudzovaná na základe kritickej normálovej sily by na skle mala byť aspoň tak kvalitná ako na definovanom kremíkovom substráte.

4.3.3 Vrypová skúška vrstvy na izolovanom sklenenom vlákne

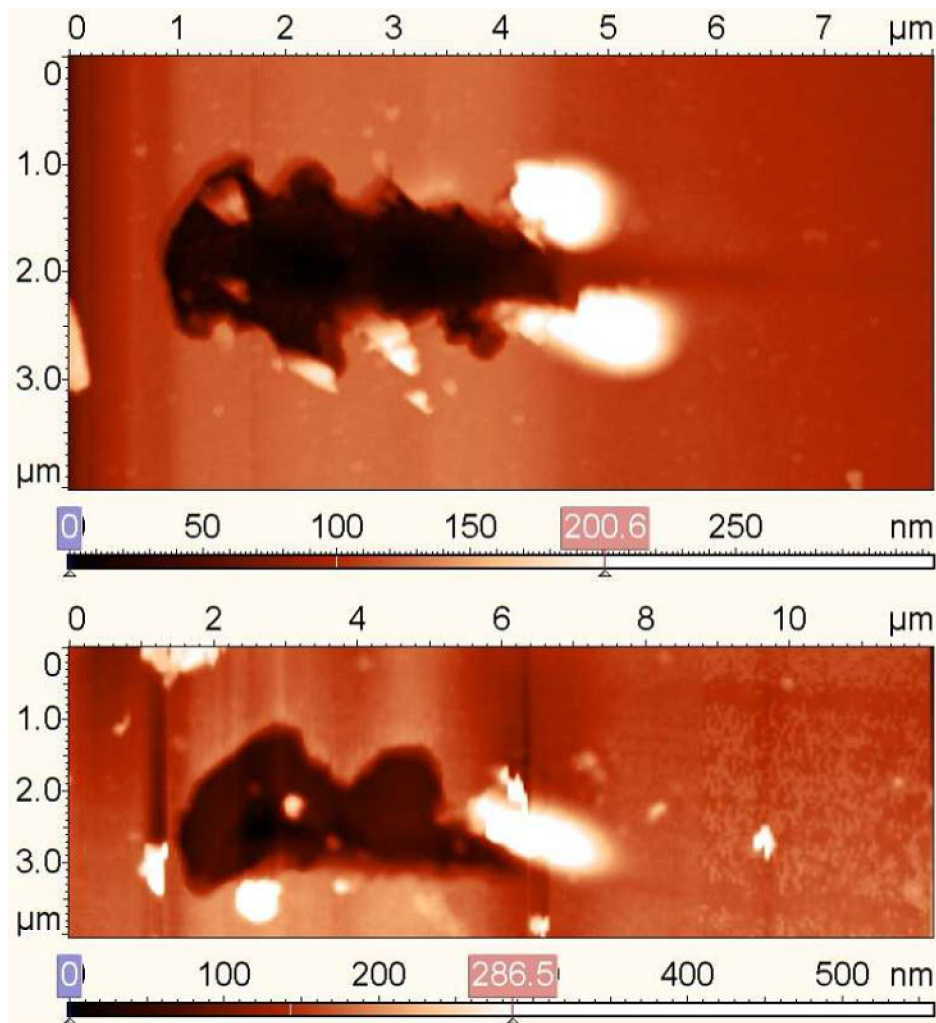
Pre experiment s uskutočnením vrypovej skúšky na samotnom sklenenom vlákne boli na jednotlivé vlákna nadeponované tenké vrstvy plazmového polyméru o hrúbke asi 100 nm. V prvej depozícii sa deponovalo len z čistého TVS pri efektívnom výkone 2,5 W. Iné vlákno bolo povlakované zo zmesi TVS/O₂, kde podiel kyslíku predstavoval 46 %. Efektívny výkon tu zostal zachovaný, a to 2,5 W. Po depozícii boli z každého vlákna pomocou skalpelu oddelené tri krátke vzorky vlákien (asi 0,5 cm), ktoré boli pomocou špeciálneho manipulátoru prenesené na plochý kremíkový substrát a zoradené približne vodorovne vedľa seba pomocou pinzety. Na vrypovú skúšku bol použitý konosférický hrot (polomer krivosti 1 μm). S použitím lupy bolo možné nastaviť vzorku pod hrot tak, že tento po počítačovo riadenom priblížení stolčeka so vzorkou pristál na povrchu vlákna. Vlákna neboli uchytené na plošnom substráte pomocou obojstrannej pásky. Vzhľadom k nemožnosti priameho pozorovania miesta styku hrotu so vzorkou pomocou optickej mikroskopie by tak v prípade použitia pásky hrozilo, že by hrot pristál na nej a uľpelo by na ňom lepidlo z pásky, ktoré by ho znehodnotilo. Vrypy boli orientované v smere dĺžky vlákna.



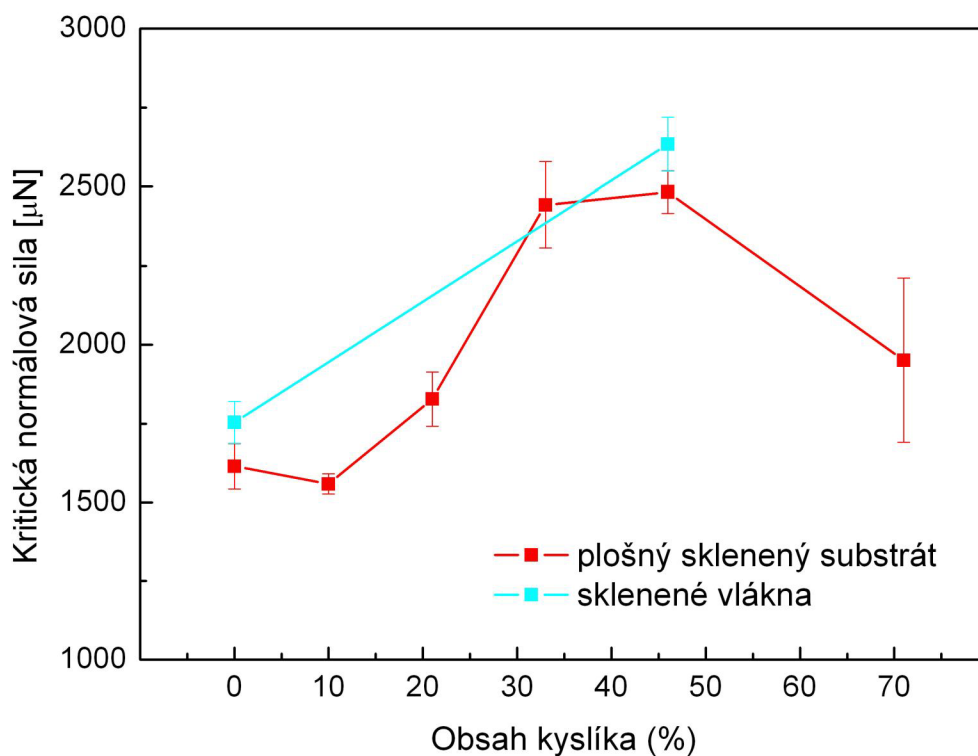
Obr. 82: Závislosť laterálnych síl na normálovej sile z vrypovej skúšky na vrstvách deponovaných z čistého TVS pri 2,5 W na plošnom sklenenom substráte a sklenenom vlákne.

Na každom kúsku vlákna bolo urobených päť vrypov. Typická odozva laterálnych síl je v grafe na obr. 82 v porovnaní s tou, ktorá bola získaná na plošnom sklenenom substráte. Ich priebeh je podobný, v prípade vlákna sú výraznejšie náhle prepady signálu laterálnej sily súvisiace pravdepodobne s intenzívnejšou delamináciou. Na obr. 83 dole je na ukážku topografická AFM snímka vrypu vo vzorke vrstvy na vlákne deponovanej z čistého TVS. Na základe AFM snímok v tomto prípade možno povedať, že charakter vrypu sa prechodom z plošného na vláknový substrát príliš nemení. Graf na obr. 84 potom ukazuje porovnanie výsledkov kritickej normálovej sily v závislosti od depozičného výkonu pre vlákna

a kyslíkovú sériu na plošných sklenených substrátoch. Priemerné hodnoty kritických síl vychádzajú o niečo vyššie u vlákien, takisto smerodajná odchýlka je malá. Z praktického hľadiska sa však nedá jednoznačne tvrdiť, že by adhézia nadeponovaných polymérov na vláknach bola lepšia ako na plošných substrátoch. Náhle prepady laterálnej sily viditeľné v grafe na obr. 82, a teda väčšia miera delaminácie vrstvy, môžu súvisieť s neuniformnou hrúbkou vrstvy, a takisto s väčším vnútorným pnutím vrstvy na vlákne ako na plochom sklíčku. Experiment ukázal, že je možné na izolovanom vlákne uskutočniť vrypovú skúšku pomocou nanoindentačného zariadenia, pričom miera adhézie vrstiev zhruba odpovedá tej na plošných substrátoch.



Obr. 83: Hore je AFM snímka vrypu vo vrstve deponovanej z čistého TVS pri 2,5 W na plošnom sklenenom substráte, dole je ukážka vrypu v takej istej vrstve, ale na vláknovom substráte.

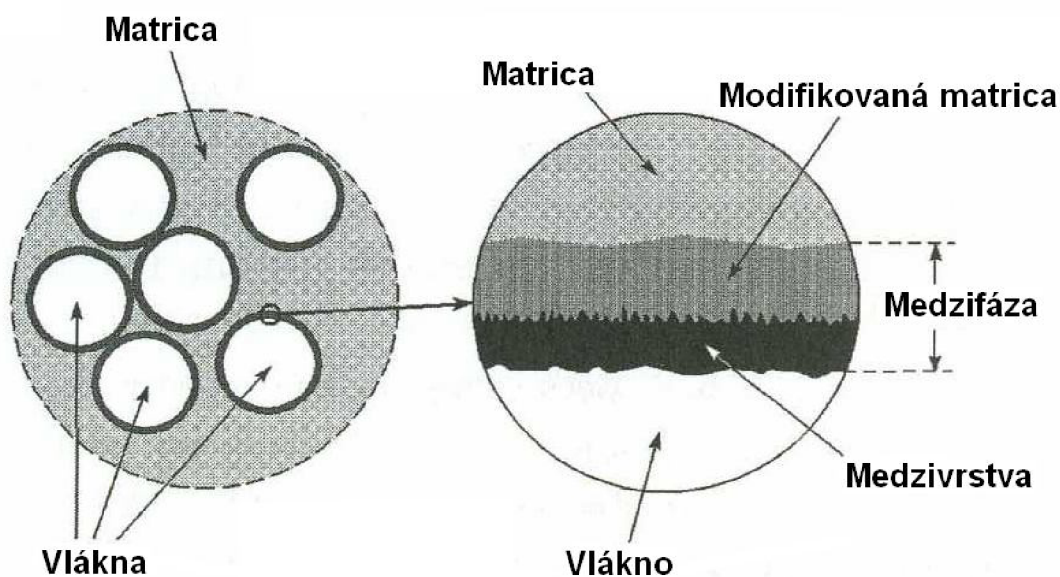


Obr. 84: Závislosť kritickej normálovej sily na obsahu kyslíku v depozičnej zmesi pre vrstvy nadeponované na plošný a vláknový substrát.

4.4 Štúdium kompozitných vzoriek technikami rastrovacej sondovej mikroskopie

V tejto kapitole popíšem charakterizáciu povrchových vlastností modelovej vzorky vláknového kompozitu (kap. 3.1.4) pomocou techník AFM (topografia, fázový kontrast a kontrast laterálnych síl) a dynamického mapovania modulu za účelom identifikácie a popísania medzifázy medzi polymérou maticou a sklenenými vláknami.

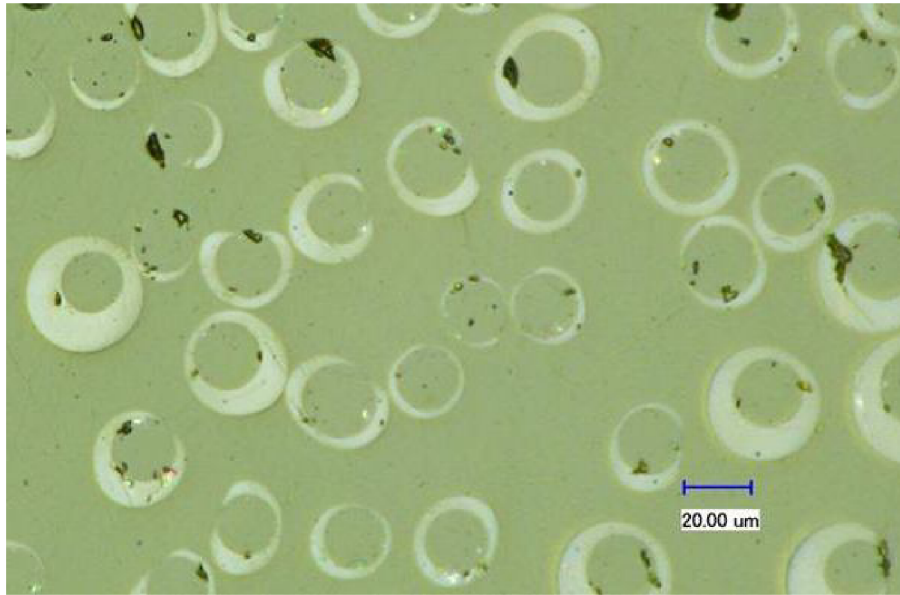
Medzifázou v kompozitnom materiáli sa rozumie trojdimenzionálna oblasť medzi vláknom a maticou. Nezahrňuje len plošnú 2D oblasť kontaktu medzi spomenutými zložkami kompozitu, ale aj región o určitej koncovej hrúbke, ktorý zasahuje do oblasti ako vlákna, tak hlavne matrice [53]. Schéma prierezu kompozitu s naznačenou medzifázou je na obr. 87. Tá v tomto prípade pozostáva z funkčnej medzivrstvy a časti matrice ovplyvnenej prítomnosťou povlakovaného vlákna. Z obrázku môžeme rozlíšiť tri plošné rozhrania, a to medzi vláknom a medzivrstvou, medzivrstvou a modifikovanou maticou a nakoniec medzi maticou a jej modifikovanou časťou. Úlohou medzivrstvy je zvýšiť kompatibilitu medzi vláknom a maticou a zabezpečiť silné a pevné spojenie medzi oboma fázami [54].



Obr. 85: Rez modelovým kompozitom (vľavo) so znázornenou medzifázou (vpravo) [53].

V minulosti boli v rámci štúdia medzifázy uskutočnené pokusy o jej zobrazenie a určenie hrúbky u rôznych kompozitných systémov. Využité techniky zahrňovali FTIR mikroskopiu [55], nanoindentáciu, vrypovú skúšku [56, 57], a meranie tepelnej kapacity [57]. V tu popisovanej štúdii boli technikami rastrovacej sondovej mikroskopie pozorované kompozitné systémy obsahujúce neupravené, komerčne upravené a plazmovým polymérom upravené sklenené vlákna v polyesterovej živici.

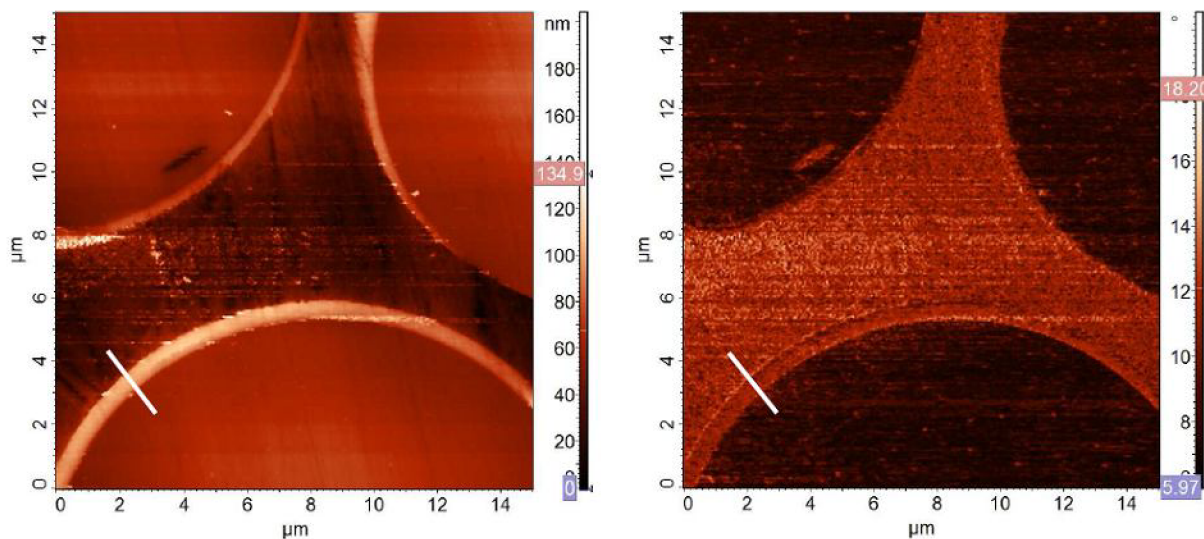
Na zväzok neupravených sklenených vlákien bola nadeponovaná vrstva plazmového polyméru na báze TVS o hrúbke v rozsahu od niekoľko nm do asi 10 μm . Vrstvy boli pripravené v aparátúre A2 s indukčne viazanou plazmou v pulznom režime pri efektívnom výkone 2,5 W. Prietok TVS činil 0,8 sccm pri tlaku 1,3 Pa. Vrstva bola na vláknach vo vnútri zväzku oveľa tenšia ako na vláknach na jeho okraji (obr. 86). Vonkajšie vlákna bránili dostatočnej difúzií voľných radikálov do stredu zväzku a depozičná rýchlosť radiálne klesala [42].



Obr. 86: Optický mikrograf povrchu vláknového kompozitu s plazmaticky nadeponovanou vrstvou. Hrúbka vrstvy je značne neuniformná.

4.4.1 Technika fázového kontrastu

Vlákná s funkčnou polymérou medzivrstvou boli skúmané technikou fázového kontrastu v semikontaktnom móde AFM. Snímky fázového kontrastu o ploche $15 \times 15 \mu\text{m}$ boli získané zároveň s výškovými snímkami ukazujúcimi topografiu daného miesta. Príklad takejto dvojice snímok je na obr. 87.

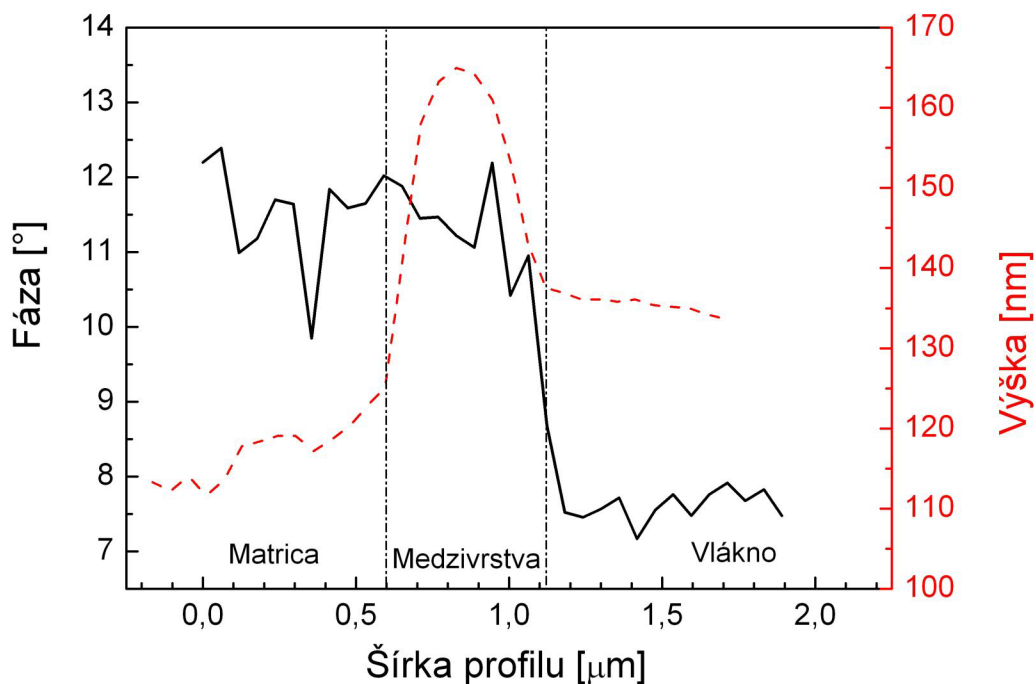


Obr. 87: Vľavo je topografia plochy $15 \times 15 \mu\text{m}$ ukazujúca vlákna upravené polymérou vrstvou umiestnené v matrici, vpravo je odpovedajúca mapa fázového kontrastu.

Medzivrstva je na výškovom obrázku ľahko rozpoznateľná, tvorí jasný lem po obvode vlákien, keďže dosahuje najväčšiu výšku. Takisto je vidieť, že hrúbka vrstvy je na všetkých troch vláknach rôzna pravdepodobne kvôli spomínanému tieniacemu efektu. Vlákna sú mierne vyvýšené nad okolitú maticu. Snímka topografie jasne rozlišuje jednotlivé fázy

kompozitu kvôli ich rozdielnym mechanickým vlastnostiam, ktoré ovplyňujú tvar lešteného prierezu vzorky. Z ťahových skúšok vyplynulo, že modul pružnosti polyesterovej matrice je približne 3 GPa a vlákna 60 GPa. Modul pružnosti vrstvy plazmového polyméru bol charakterizovaný na plošnom sklenenom substráte statickými nanoindentáčnymi meraniami a činil 17 GPa [42].

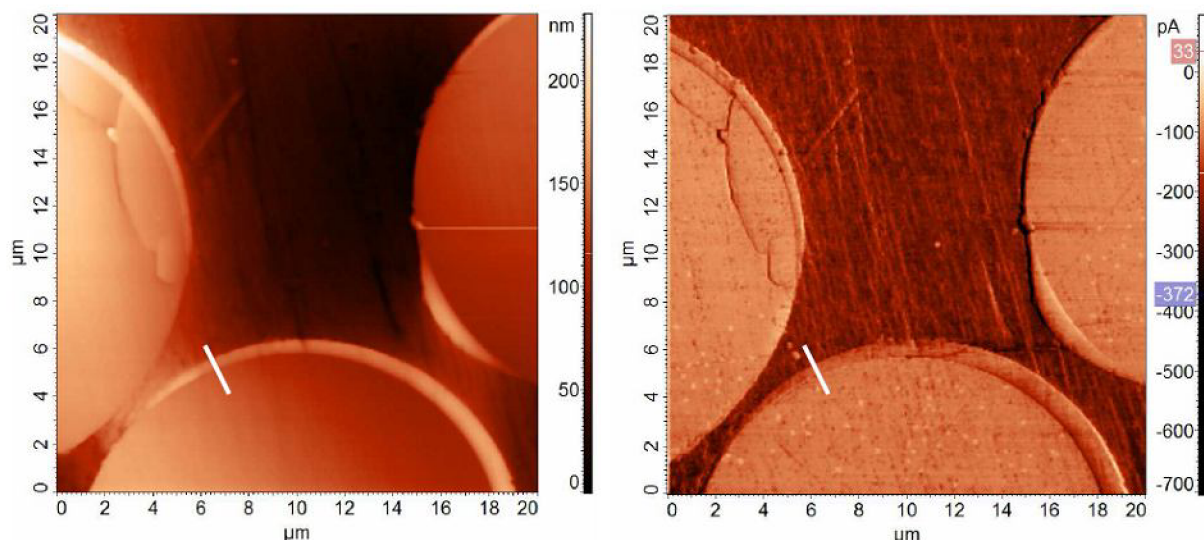
Metóda fázového kontrastu rozlišuje v skenovanom povrchu fázy s odlišnou tuhosťou. Na obr. 87 vpravo je vidno jasný prechod medzi vláknom a medzivrstvou. Tieto fázy sú dobre rozlíšené kvôli rozdielu v ich hodnotách modulu pružnosti. Ten je značne vyšší ako medzi medzivrstvou a matricou, takže tu je rozhranie len málo nápadné a mierne zašumené. V obrázku fázového kontrastu je medzivrstvu možné odlíšiť od matrice podľa viditeľnej hranice, ktorá je pravdepodobne artefaktom plynúcim z náhleho výškového rozdielu, a nie je vždy prítomná. Táto hranica by mala byť aj na rozhraní vlákno – medzivrstva, avšak silný kontrast medzi týmito fázami tento artefakt prevyšuje. Na obr. 88 je zobrazený graf profilu vyznačeného v obr. 87 bielou úsečkou. Medzivrstva je ohraničená vyvýšeninou vo výškovom profile. Fáza je na rozhraní matrice a vrstvy prakticky bez zmeny a z profilu nemožno rozlíšiť ani ich hranicu. Rozhranie vlákna a medzivrstvy je charakterizované prudkou zmenou fázy, ktorá sa udeje v rozsahu asi 100 – 200 nm. Metódou fázového kontrastu nebol potvrdený výskyt modifikovanej matrice vo vzorke s plazmatickou úpravou vláken.



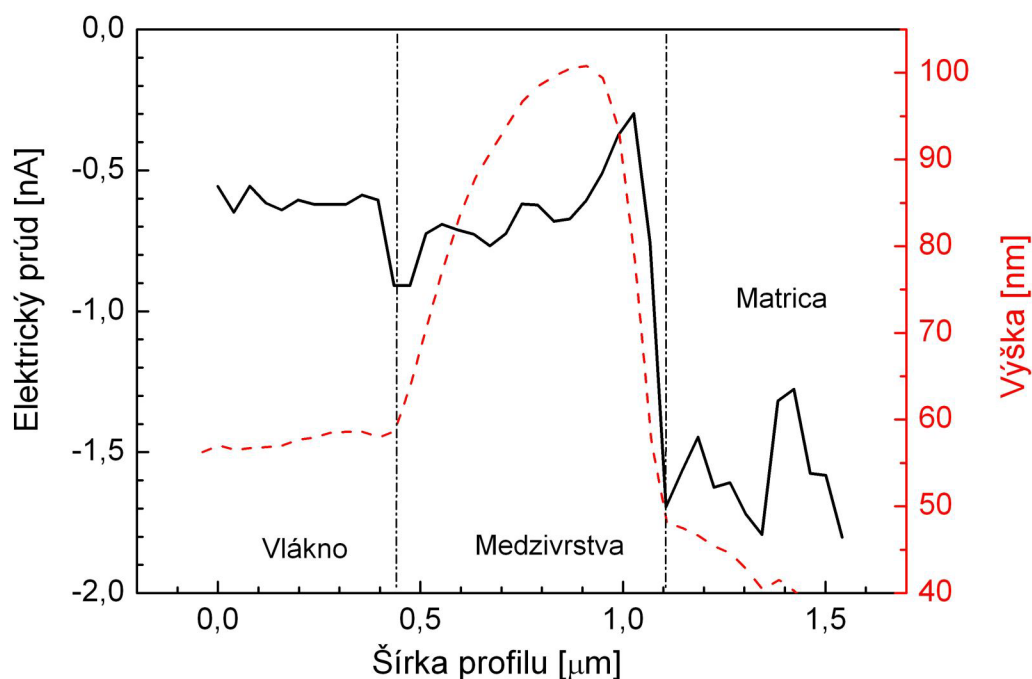
Obr. 88: Kombinovaný výškový a fázový profil miesta označeného v obr. 87 bielou úsečkou.

4.4.2 Mikroskopia laterálnych síl

Podobné dvojice snímok ako v prípade fázového kontrastu boli na vzorkách s plazmovo polymerizovanými vrstvami zmerané technikou mikroskopie laterálnych síl (LFM) v kontaktnom móde AFM. Táto technika je schopná na základe merania torzie hrotu pri skenovaní odlíšiť časti nehomogénneho materiálu podľa rozdielu ich trecích (frikčných) charakteristík plynúcich z odlišných mechanických vlastností. Príklad dvojice snímok o ploche 20 x 20 μm je na obr. 89.



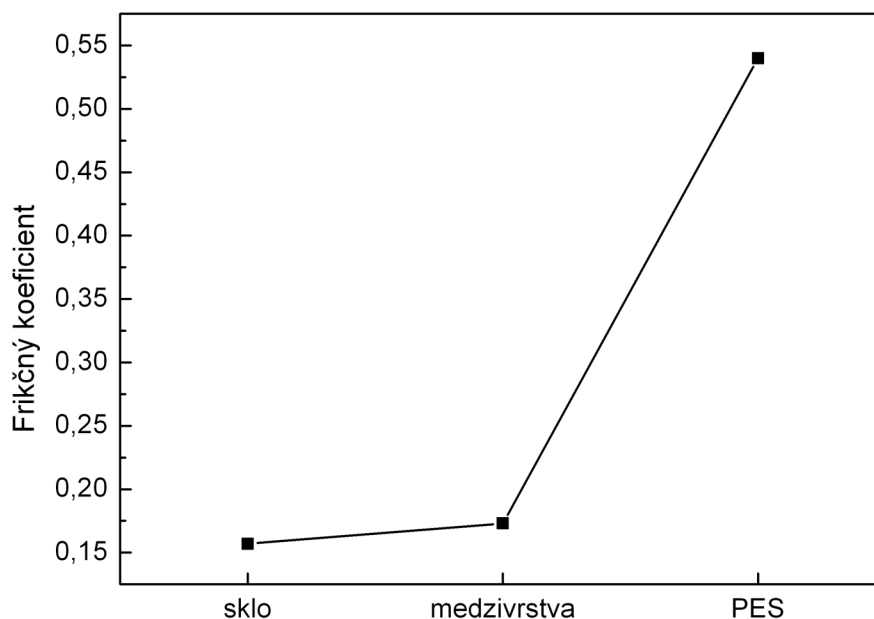
Obr. 89: Vľavo je topografia plochy 20 x 20 μm ukazujúca vlákna upravené polymérnou vrstvou umiestnené v matrici, vpravo je odpovedajúca mapa rozloženia laterálnych síl pôsobiacich na skenujúci hrot.



Obr. 90: Bočný profil miesta označeného v obr. 89 bielou úsečkou.

V tomto prípade sa dá pozorovať ostrý prechod na rozhraní medzivrstvy a matrice. Menej patrný prechod sa nachádza na rozhraní medzivrstvy a vlákna, znova pravdepodobne len kvôli artefaktu plynúcemu zo zmeny topografie. Trecie sily v obrázku a profile reprezentuje elektrický prúd. Je to prúd generovaný v optickom detekčnom systéme a odpovedá pohybu hrotu do strán (skrutu, torzii). Ten sa náhle mení len na rozhraní matrice a vrstvy, prechod má dĺžku okolo 100 nm, teda podobnú ako v prípade fázového kontrastu, ale na opačnom rozhraní. Trecie charakteristiky funkčnej medzivrstvy a polyesterovej matrice vyzerajú byť teda podobné.

V návaznosti na skenovanie kompozitnej vzorky technikou LFM bolo pre porovnávacie účely uskutočnené meranie frikčného koeficientu pomocou vrypového testu s konštantným zaťažením. Vrypy boli vykonané pri sile 750 μN na matici kompozitnej vzorky, vzorke vrstvy plazmového polyméru na plošnom sklenenom substráte (1 x 1 cm) a čistom sklenenom substráte. Frikčný koeficient bol spočítaný ako pomer aktuálnej laterálnej a normálovej sily zo stredovej oblasti vrypu, ktorá vykazovala konštantnú hĺbku (dochádzalo k poklesu hĺbky hlavne zo začiatku vrypu). Výsledky prezentované v grafe na obr. 91 sú v zhode s výsledkami mikroskopie laterálnych síl.

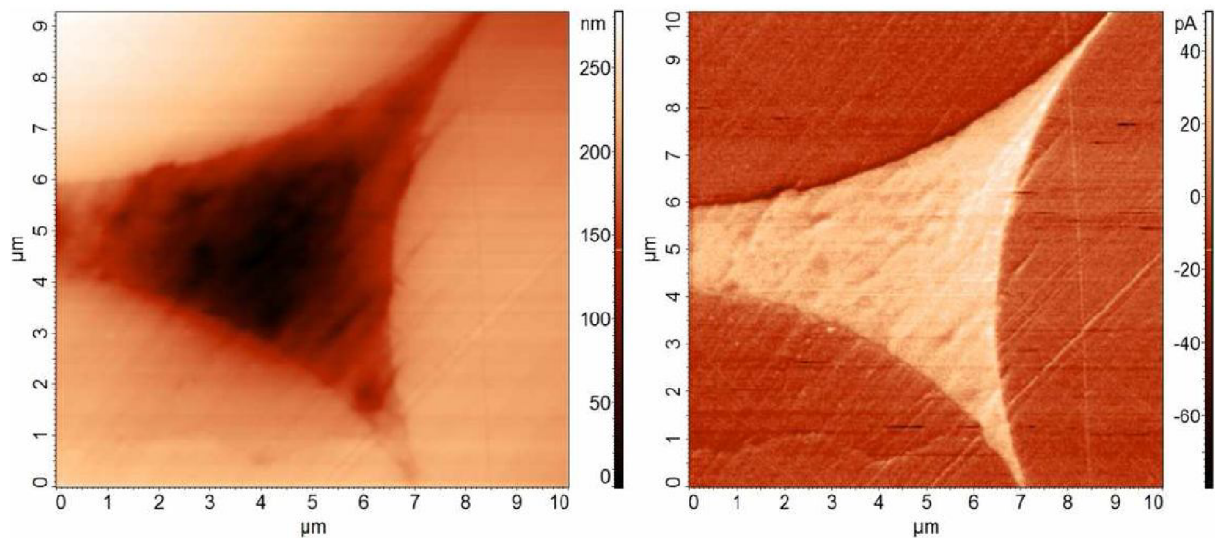


Obr. 91: Frikčný koeficient jednotlivých fází kompozitu.

4.4.3 Ostatné techniky

Akustická mikroskopia atomárnych síl (AFAM)

Technika akustickej mikroskopie atomárnych síl bola využitá pri pozorovaní rozhrania u vzorky obsahujúcej čisté vlákna bez povrchovej úpravy v polyesterovej živici. Príklad snímok o ploche 10 x 10 μm je na obr. 92. Obrázok amplitúdového AFAM kontrastu bol získaný simultánne s výškovým obrázkom topografie povrchu. Kontrast medzi vláknami a maticou v AFAM obrázku je kvôli ich elastickej anizotropii [42]. U výškového obrázku je vidieť, že výška matrice pozvoľne klesá od hraníc s vláknami. V takomto prípade by sa u AFAM obrázku nemal prejaviť vplyv topografie, ktorý by ho skresloval. Rozhranie medzi vláknami, ktoré sú tmavšej farby, a maticou je ostré. Ostré rozhranie sa u tohto kompozitného systému dá predpokladať kvôli očakávanej nízkej medzifázovej adhézii.



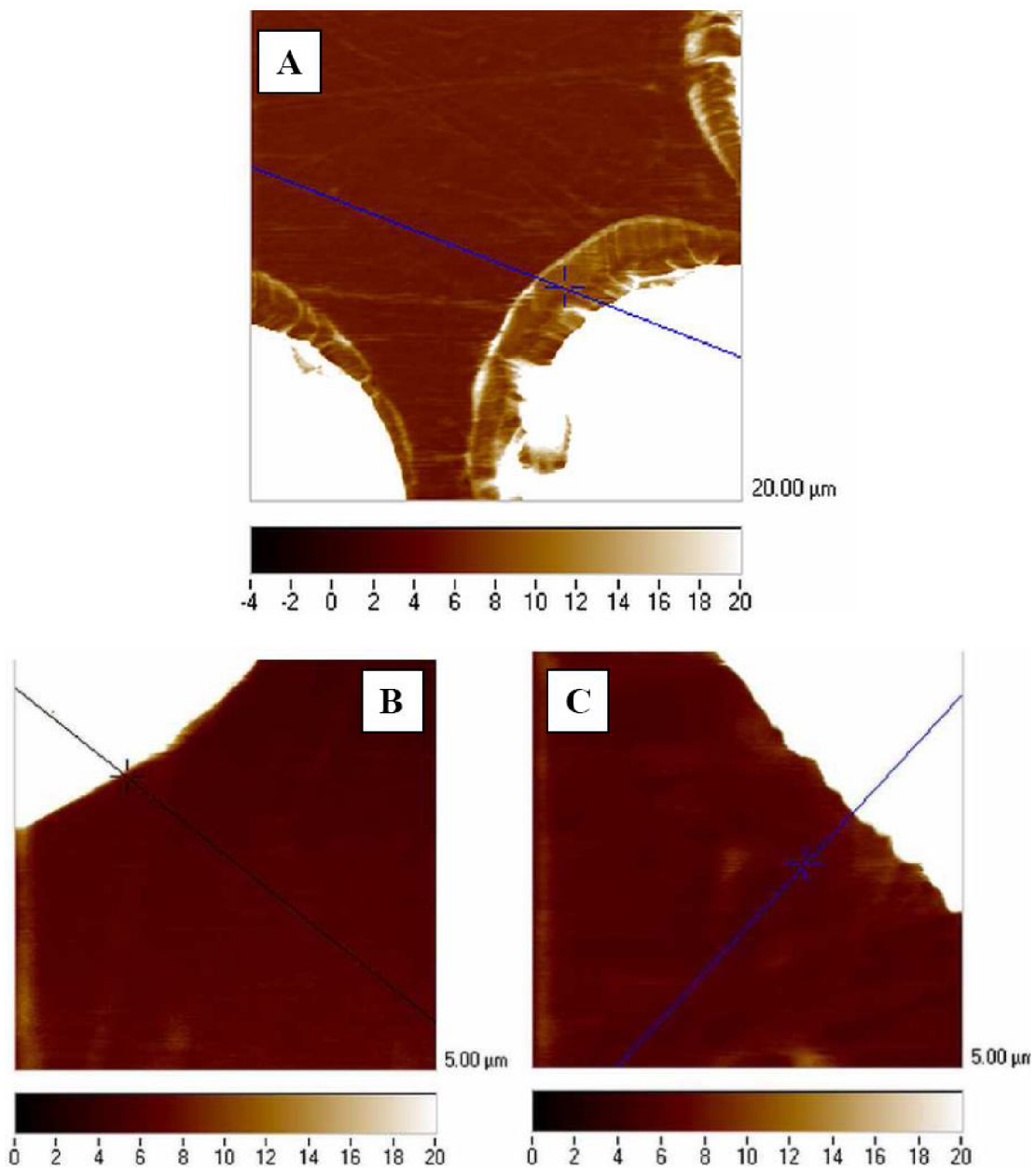
Obr. 92: Vľavo je výšková mapa výrezu kompozitu o ploche 10 x 10 μm obsahujúceho vlákna bez úpravy, vpravo je príslušná mapa amplitúdového AFAM kontrastu.

Mapovanie modulu

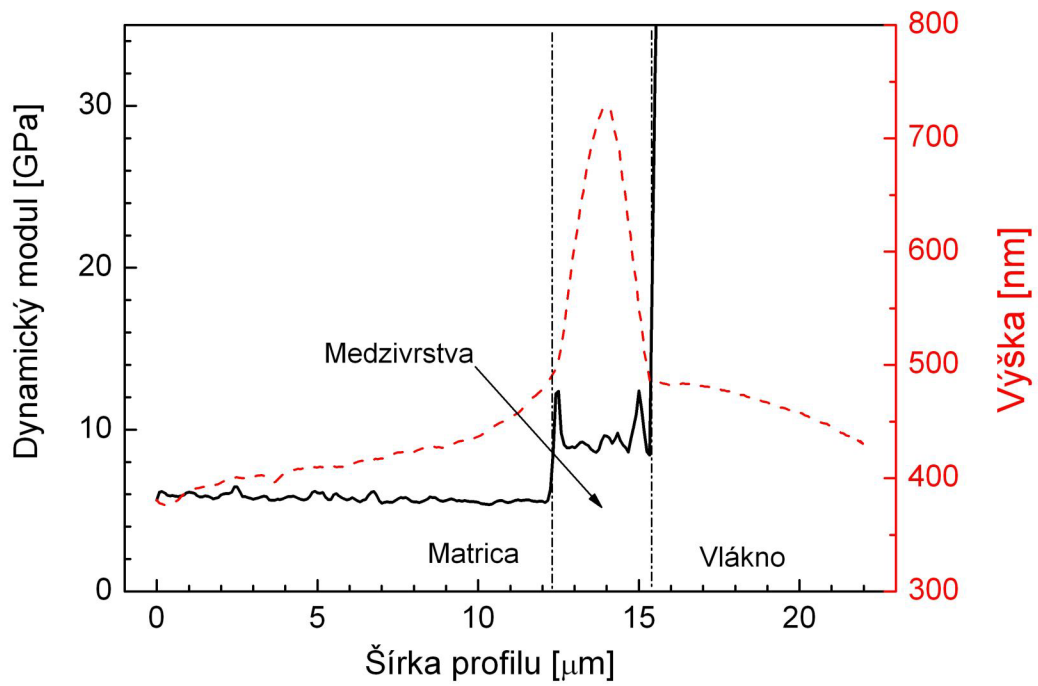
Táto technika je vhodná pre vzorky, kde sa modul mení v rozsahu nanometrov, ako napr. multifázové materiály typu polymérnych kompozitov. Mapa dynamického modulu pre kompozit s vláknami povlakovanými vrstvou plazmového polyméru je na obr. 93A. Kombinovaný profil línie naznačenej tenkou modrou čiarou je znázornený na obr. 94. Dynamický modul vrstvy, ktorý je mierne vyšší ako v prípade matrice, má hodnotu okolo 9 GPa. V profile modulu sú na okrajoch medzivrstvy vyvýšeniny. Znovu sú to artefakty kvôli náhlejšiemu zmenám topografie (viď profil výšky). Podobne ako v predchádzajúcich použitých technikách tento artefakt zväčšuje hranicu medzivrstvy v naskenovaných obrázkoch. Obe rozhrania v tomto kompozitnom systéme sú ostré, a nie je vidno oblasť nejakej plynulejšej zmeny dynamického modulu, ktorá by mohla odpovedať modifikovanej matici v blízkosti rozhrania medzivrstva-matrica. Mapy stratového modulu, ktoré sú ďalším výstupom tejto techniky, boli veľmi zašumené a znemožňovali tak charakterizáciu medzifázového regiónu [42].

Na obr. 93B je znázornená mapa modulu pre kompozit s vláknami bez úpravy a na obr. 95 je profil odpovedajúci modrej čiare. Takisto v tomto prípade nie je badať z profilu dynamického modulu oblasť, kde by sa mala vyskytovať modifikovaná matrica. Profil modulu nevyzerá byť zaťažený artefaktom, napriek tomu, že tu dochádza k razantnému nárastu výšky pri prechode z matrice na vlákno.

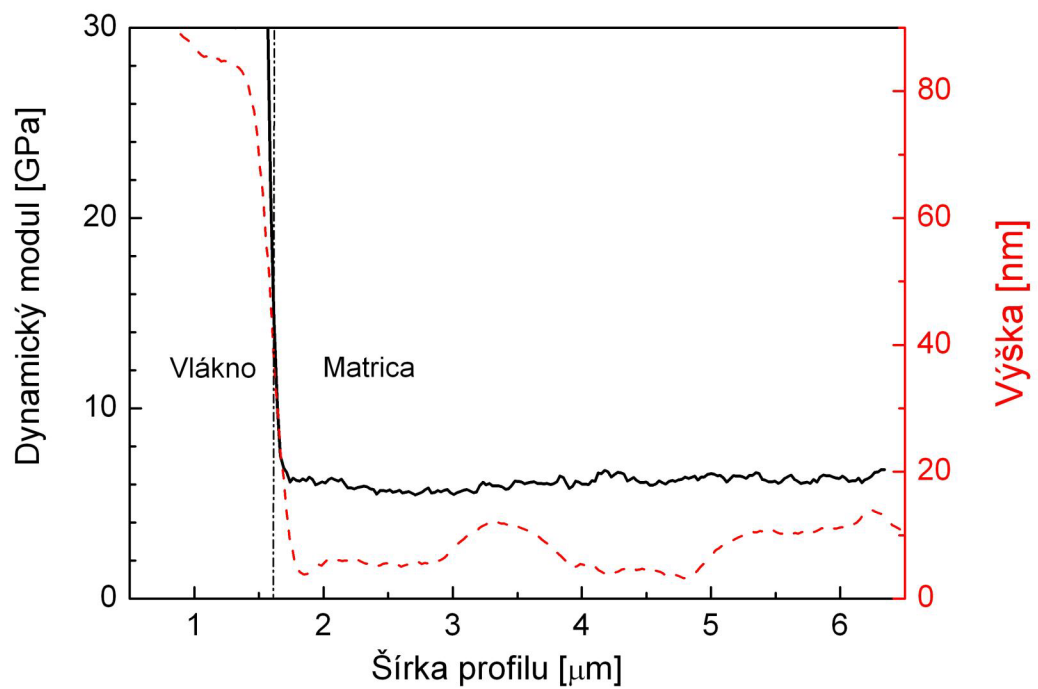
V poslednom prípade, znázornenom na obr. 93C (snímka) a 96 (profil) je kompozitná vzorka obsahujúca vlákna s komerčnou silánovou úpravou zabudované v polyesterovej živici. Tu sa na rozhraní matrice a vlákna nachádza oblasť s dĺžkou asi 0,5 μm , kde sa dynamický modul zmení zo 6 na 8 GPa smerom k vláknu. Mohlo by to indikovať práve modifikovanú matricu, ktorej výskyt je tu podmienený lepšou adhéziou vlákna k matrici vplyvom silánového činidla. Dá sa ale predpokladať, že tento prechod bude zaťažený artefaktom plynúcim z náhlejšiemu zmenám topografie, ako vidno na obr. 96.



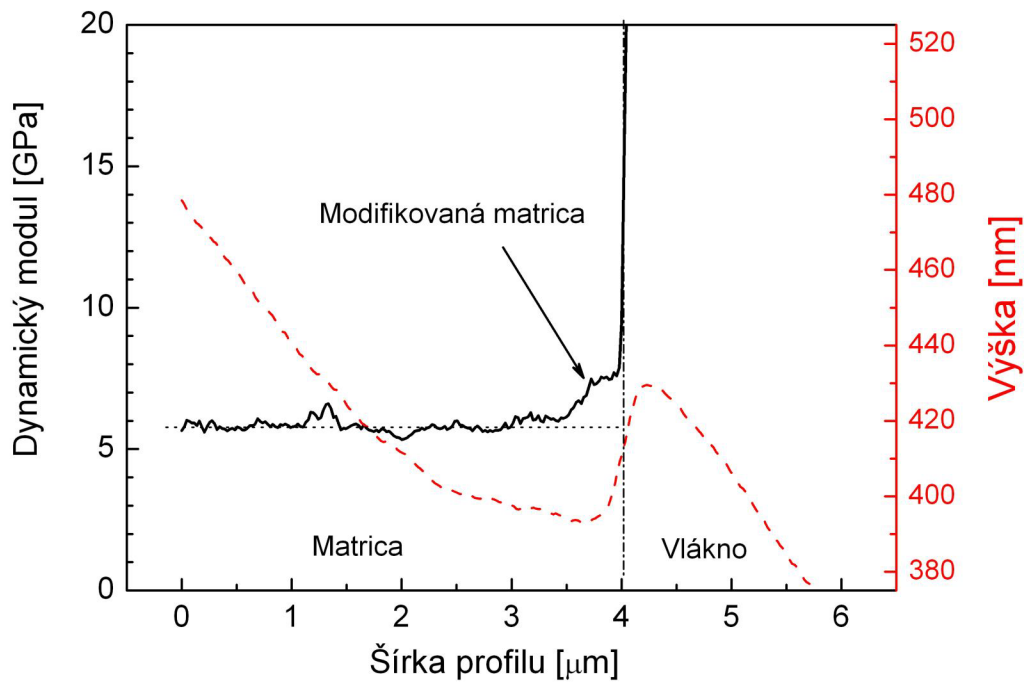
Obr. 93: Mapy dynamického modulu získané technikou mapovania modulu pre kompozit s plazmovo upravenými vláknami (A), s vláknami bez povrchovej úpravy (B), a s komerčnou úpravou vlákien (C).



Obr. 94: Kombinovaný profil pre vzorku kompozitu s plazmatickou úpravou vlákien.



Obr. 95: Kombinovaný profil pre vzorku kompozitu bez povrchovej úpravy vlákien.



Obr. 96: Kombinovaný profil pre vzorku kompozitu s komerčnou úpravou vlákien.

5 ZÁVER

V rámci experimentálnej práce boli pomocou mikroskopie atomárnych síl a nanoindentácie študované povrchové a mechanické vlastnosti tenkých vrstiev plazmových polymérov na bázi tetra vinylsilánu, ktoré boli nadeponované na substrátoch z kremíku, prípadne skla. Vzorky vrstiev určené pre štúdium morfológie a mechanických vlastností mali štandardne hrúbku 1 μm . Pri tejto hrúbke bolo možné spoľahlivo stanoviť mechanické parametre (modul pružnosti a tvrdosť) tak, aby namerané hodnoty neboli ovplyvnené vlastnosťami substrátu. Nanoindentačné zariadenie bolo využité aj za účelom posúdenia adhézie vrstiev k substrátu pomocou vrypovej skúšky. Silové možnosti prístroja umožňovali vykonať vrypovú skúšku na vrstvách o hrúbke približne 100 nm. Zistené vlastnosti jednotlivých vrstiev sa odvíjali od depozičných podmienok použitých pri ich príprave. Mikroskopia atomárnych síl bola využitá aj pre charakterizáciu medzifázového rozhrania sklenenými vláknami vystuženého polymérneho kompozitu.

Väčšina z popisovaných vrstiev vznikla v aparátúre pracujúcej s kapacitne viazanou plazmou. Tá umožňuje depoziáciu v kontinuálnom aj v pulznom režime. Pre potreby charakterizácie morfológie a mechanických vlastností vzniklo v kontinuálnom režime päť vrstiev pri výkonoch 10, 20, 25, 50 a 70 W. Z naskenovaných AFM snímok týchto vrstiev bola patrná typická zrnovitá štruktúra. Priemerná veľkosť zrn bola okolo 35 nm, od výkonu 50 W veľkosť najpočetnejších zrn mierne narástla na hodnotu približne 50 nm. V tejto vrstve sa začali objavovať veľké zrná s priemerom takmer 0,5 μm , pričom pri výkone 70 W bol výskyt veľkých zrn už značný, dochádzalo aj k ich zrastaniu. Z AFM snímok bola zistená drsnosť vrstiev, ktorá vykazovala vzostupný trend v závislosti od depozičného výkonu. Pohybovala sa v rozsahu od 3 do 23 nm. K výraznému zvýšeniu drsnosti však dochádza až u vrstvy deponovanej pri 70 W, kde nárast oproti vrstve deponovanej pri 50 W je prakticky trojnásobný. Za takto prudký nárast môže práve vysoké množstvo veľkých zrn a ich zrastov.

Mechanické vlastnosti vrstiev pripravených v kontinuálnom režime boli zistené z ich hĺbkových profilov extrapoláciou k nulovej kontaktnej hĺbke. Obe skúmané vlastnosti, modul pružnosti aj tvrdosť, stúpali so zvyšujúcim sa výkonom, a to, na rozdiel od drsnosti, pomerne rovnomerne. Modul pružnosti sa pohyboval v rozsahu 13 – 64 GPa a tvrdosť 0,7 – 7,8 GPa. Nárast mechanických vlastností s výkonom sa dá vysvetliť tak, že pri vyššom výkone dochádza k intenzívnejšej fragmentácii monoméru na menšie radikály, a následne k vytvoreniu hustejšej polymérnej siete na povrchu substrátu.

Vrstvy obsahujúce veľké zrná (deponované pri 50 a 70 W) boli podrobené aj analýze technikou akustickej mikroskopie atomárnych síl (AFAM), ktorá dokáže odlišiť fázy o odlišnej tuhosti. Bol nameraný kontrast medzi veľkými zrnami a oblasťou medzi nimi. Na základe detailnejšej analýzy snímok a poznania štruktúry materiálu nebolo dokázané, že by sa veľké zrná materiálovo odlišovali od oblasti medzi nimi zloženej z malých zrn. Odlišný kontrast na zrnách je pravdepodobne artefaktom spôsobeným z neudržania kontaktu hrotu pri skenovaní zakriveného povrchu.

Vrypová skúška bola vykonaná na vrstvách pripravených pri výkonoch 10, 25, 50 a 70 W. Adhézia bola posudzovaná z AFM snímok vrypov a na základe charakteru nameraných závislostí laterálnych síl na normálovej sile, z ktorých bola následne vyhodnocovaná hodnota parametru kritickej normálovej sily pre zlyhanie adhézie. Takáto analýza je len semikvantitatívna, ale poslúži na porovnávacie účely. Kritická normálová sila pomerne rovnomerne stúpa s depozičným výkonom. Všetky vrypy v sérii mali ten istý charakter.

Po kritickom bode dochádzalo k značnému odlupovaniu (delaminácií) väčších kúskov vrstvy pozdĺž vrypovej dráhy, čo naznačuje, že vrstvy k substrátu vykazujú slabšiu adhéziu.

Ďalej boli charakterizované morfológia a mechanické vlastnosti 1 μm hrubých vrstiev pripravených v pulznom režime z čistého TVS. V tomto režime bolo možné dosiahnuť vyšších výkonov kvôli stabilnejšiemu plazmovému výboju oproti kontinuálnemu režimu. Pri hrubých výkonoch 10, 50, 100, 200, 300 a 500 W boli nachystané vrstvy pri dvoch až štyroch rôznych efektívnych výkonoch. Pre všetky takto pripravené vrstvy bola znova charakteristická zrnovitá štruktúra, ktorá sa podobala tej, ktorú mali vrstvy pripravené v kontinuálnom režime pri 10 až 25 W. U žiadnej z vrstiev z pulzného režimu neboli pozorované veľké zrná a ich aglomeráty. Drsnosť sa s výkonom prakticky nemenila a pohybovala sa v hodnotách od 1 do 2,5 nm, čiže menej ako tomu bolo v kontinuálnom režime. Čo sa mechanických vlastností týka, znova, modul pružnosti aj tvrdosť vykazujú vzostupný trend v závislosti od depozičného výkonu. Pri posudzovaní a navrhovaní mechanických vlastností bude určujúcim parametrom efektívny výkon, na použitom hrubom výkone veľmi nezáleží, hlavne pokiaľ chceme pripraviť vrstvu vyšších mechanických vlastností. V kontinuálnom aj v pulznom režime sa získajú vrstvy podobných mechanických vlastností pri použití rovnakých depozičných výkonov. V pulznom režime bolo možné deponovať pri efektívnom výkone 150 W a dosiahnuť tak vyšších mechanických vlastností. Vrstva takto pripravená mala modul pružnosti 120 GPa a tvrdosť 14 GPa.

Pre potreby vrypovej skúšky boli z rôznych hrubých výkonov nadeponované 100 nm vrstvy, kde efektívne depozičné výkony pokrývali rozsah 0,1 – 150 W. Parameter kritickej normálovej sily opäť stúpala so zvyšujúcim sa depozičným výkonom. Z nameraných závislostí laterálnych síl a AFM snímkov vrypov vyplynulo, že nedochádza k odlupovaniu v takej miere ako u vrstiev z kontinuálneho režimu, ale dochádza aj k odhrňaniu vrstvy zo substrátu. Adhézia vrstiev pripravených v pulznom režime sa zdá byť lepšia ako u vrstiev z kontinuálneho režimu.

Okrem vrstiev z čistého TVS boli skúmané vrstvy pripravené zo zmesi TVS s argónom a TVS s kyslíkom. Pre tri obsahy argónu a kyslíku postupne 52; 78,5 a 91,7 % v zmesi boli pripravené výkonové série pokrývajúce rozsah depozičných výkonov 2 – 150 W. Bol skúmaný vplyv obsahu argónu a kyslíku na priebeh závislostí modulu pružnosti a tvrdosti na použitom efektívnom výkone. Oba plyny majú značný vplyv na výsledné mechanické vlastnosti vrstvy. Čím vyšší obsah argónu zmes obsahuje, tým prudšie s výkonom vlastnosti stúpajú. Na rozdiel od výkonovej série s čistým TVS, ktorá nedosahuje maxima a najvyššie mechanické vlastnosti (modul pružnosti takmer 140 GPa a tvrdosť 14 GPa) sa dosiahli pri najvyššom použitom výkone 150 W, série s argónom dosahujú maximum a to tým skôr, čím viac argónu depozičná zmes obsahovala. Najvyšší modul pružnosti dosiahnutý pri depozičii s argónom činil približne 122 GPa, čo je síce menej ako v prípade série s čistým TVS, avšak dosahuje sa už pri 25 W. Pri použití argónu sa dajú pripraviť vrstvy vyšších mechanických vlastností pri podstatne nižších výkonoch ako len s čistým plynom TVS.

Pri použití kyslíku v zmesi s TVS tiež dochádza k zvýšeniu mechanických vlastností vrstiev pripravených pri nižších výkonoch. Toto zvýšenie však nie je tak markantné ako v prípade argónu. Čím viac kyslíku zmes obsahuje, tým viac sa dokonca so stúpajúcim depozičným výkonom mechanické vlastnosti výrazne prepadávajú pod hodnoty získané na vrstvách deponovaných z čistého TVS. Uvedené pravdepodobne súvisí so zmenou chemickej štruktúry vrstvy. S väčším podielom kyslíka vrstva postupne mení svoj charakter z organického na anorganický. Podľa FTIR spektra vrstva pripravená z depozičnej zmesi s obsahom 91,7 %

kyslíka pri výkone 150 W predstavuje takmer čistý SiO₂, čomu odpovedajú aj namerané mechanické vlastnosti (modul pružnosti 64 GPa a tvrdosť najmenej 7 GPa).

Morfológia vrstiev pripravených zo zmesi TVS s argónom a kyslíkom bola posudzovaná zo vzoriek pripravených s použitím 91,7 % Ar/O₂. Zrnovitá štruktúra vrstiev z argónovej série bola podobná tej, ktorá bola pozorovaná na vrstvách z čistého TVS. Drsnosť sa pohybovala okolo hodnoty 0,5 nm, čo je ešte menej ako vrstiev z čistého TVS. O niečo vyššie hodnoty vyšli v sérii s kyslíkom, ktoré sú ale zase menšie ako v prípade čistého TVS.

100 nm vrstvy pripravené s použitím 91,7 % argónu alebo kyslíku v zmesi s TVS boli podrobené vrypovej skúške s cieľom posúdiť adhéziu vrstiev ku plošnému kremíkovému substrátu. U skúmanej argónovej série nebola kritická normálová sila závislá od výkonu. U kyslíkovej série došlo k prudkému vzrastu pri výkone 10 W, a vysoké hodnoty kritických normálových síl sa následne menili s výkonom len málo. Všetky vrstvy obsahujúce kyslík vykazovali v závislostiach laterálnych síl značné prepady naznačujúce intenzívne odlupovanie vrstvy od substrátu. Naprotitomu u argónovej série možno pozorovať prepady striedajúce sa len s miernou fluktuáciou signálu laterálnej sily, u vrstvy pripravenej pri 2 W sa dokonca prepady nevyskytujú vôbec, čo naznačuje, že by vrstvy pripravené s použitím argónu mohli mať dobrú adhéziu.

Dá sa zhrnúť, že v pulznom režime sa dajú pripraviť vrstvy podobných mechanických vlastností ako v kontinuálnom režime, na rozdiel od tých však budú mať výrazne menšiu drsnosť, budú hladšie. Zdá sa, že adhézia vrstiev pripravených v pulznom režime je lepšia. S použitím argónu v zmesi s TVS možno v pulznom režime pripraviť vrstvy vysokých mechanických vlastností pri podstatne nižších výkonoch ako len so samotným TVS. Argón takisto prispieje k lepšej adhézii vzniknutej vrstvy. Pri zavedení kyslíku dôjde k zmene štruktúry vrstvy, mechanické vlastnosti sa znížia, výsledná vrstva postupne stratí organický charakter a začne sa podobať na SiO₂.

Menšia štúdia bola vykonaná na vrstvách pripravených v pulznom režime z čistého TVS a jeho zmesi s kyslíkom na aparátúre pracujúcej s indukčne viazanou plazmou. Cieľom bolo charakterizovať adhéziu týchto vrstiev na plošných kremíkových a sklenených substrátoch a potom vyskúšať vrypovú skúšku na vrstve deponovanej priamo na sklenenom vlákne. Séria nachystaná z čistého TVS pokrývajúca výkony 0,1 – 10 W ukázala plynulý vzostupný trend kritických normálových síl podobne ako vrstvy pripravené na predošlom type aparátúry. Adhézia vrstiev na skle sa zdá byť aspoň tak dobrá ako na kremíkovom substráte. Ďalej bola zameraná závislosť kritických normálových síl od obsahu kyslíka v depozičnej zmesi. Deponovalo sa pri jednotnom efektívnom výkone 2,5 W. Závislosť pre kremíkový a sklenený plošný substrát má v podstate rovnaký priebeh a vykazuje maximum pri obsahu kyslíka 46 %. Priebeh tejto závislosti bude mať pravdepodobne súvis so zmenou štruktúry vrstvy, ktorá zaznamenáva prechod k anorganickému charakteru. Úspešne bola vykonaná vrypová skúška na posúdenie adhézie vrstvy na izolovanom sklenenom vlákne. Úroveň adhézie odpovedá tej získanej na plošných sklenených substrátoch.

Techniky mikroskopie atomárnych síl (zobrazenie topografie, fázového kontrastu, distribúcie laterálnych síl, amplitúdového kontrastu akustickej mikroskopie atomárnych síl) a mapovania modulu boli využité za účelom charakterizácie medzifázového rozhrania sklenenými vláknami vystužených polymérnych kompozitov s neupravenými vláknami, vláknami s komerčnou povýrobnou úpravou, a vláknami povlakovanými funkčnou vrstvou z plazmového polyméru na bázi tetravinylsilánu. Pre analýzy boli použité leštené pričné rezy kompozitných vzoriek. Snímky topografie jasne rozlišujú jednotlivé fázy kompozitu kvôli ich

rozdielnym mechanickým vlastnostiam, ktoré ovplyňujú tvar lešteného prierezu vzorky. Režim fázového kontrastu bol vhodnejší pre zobrazenie rozhrania medzivrstva-vlákno ako rozhrania medzivrstva-matrica, pravdepodobne kvôli väčšiemu rozdielu v module pružnosti medzi vláknom a medzivrstvou. Presne opačne to bolo pri použití zobrazenia pomocou distribúcie laterálnych síl, ktoré zobrazilo rozhranie medzivrstva-matrica. Frikčné vlastnosti medzivrstvy a vlákna sa teda zdajú byť podobné, čo dokázali aj merania pomocou vrypovej skúšky s konštantným zaťažením. Technika mapovania modulu odhalila oblasť o dĺžke asi $0,5 \mu\text{m}$ predstavujúcu možnú modifikovanú maticu u kompozitnej vzorky s komerčne upravenými vláknami. Okrem tejto výnimky boli všetky rozhrania v študovaných kompozitných systémoch relatívne ostré s ohľadom na prudkú zmenu mechanických vlastností na rozhraní v dĺžke približne $0,1 \mu\text{m}$. Pre dosiahnutie vyšších užitočných vlastností kompozitu je potrebné v rámci medzifázy zabezpečiť plynulejší prechod mechanických vlastností od matrice k vláknu a zefektívniť tak proces prenosu napätia z matrice do vlákna. Toho je možné dosiahnuť aplikáciou riadenej multivrstvy s postupne sa meniacimi mechanickými charakteristikami.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] N. Inagaki: *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [2] H. Yasuda: *Plasma polymerization*. Academic Press Inc., New York, 1985. ISBN 0-12-768760-2.
- [3] R. Li, L. Ye, Y.W. Mai, *Composites Part A*, 28A (1996) 78.
- [4] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K. H. Shoenbach, (Eds.): *Low Temperature Plasma Physics. Fundamental Aspects and Applications*. Wiley-VCH, 2001. ISBN 3-527-28887-2.
- [5] D.T. Williams, M.W. Hayes, *Nature* 209 (1966) 769.
- [6] I. Haller, D. White, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1748.
- [7] L. F. Thompson, K.G. Mayhan, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2291.
- [8] A.R. Denaro, P.A. Dwens, A. Crawshaw, *Eur. Polym. J.* 4 (1968) 93; 5 (1969) 471.
- [9] H. Kobayashi, A.T. Bell, M. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 885; *Macromolecules*, 7 (1974) 277.
- [10] H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 16 (1981) 199.
- [11] H. Yasuda, C.R. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 23 (1985) 87.
- [12] H. Yasuda, M.O. Burngarner, J.J. Hillman, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 531.
- [13] H. Yasuda, T. Hirotsu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16 (1973) 743.
- [14] S. Gaur, G. Vegason, Proc. 43rd Annual Tech. Conf. Proc., Denver (2000) 267.
- [15] R. Wilber, M. Falz, B. Bucken, H.U. Poll, *J. Soc. Vac. Coat.* 314 (1997) 56.
- [16] P. Favia, R. D'Agostino, F. Fracassi, *J. Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 1373.
- [17] V. Čech, *Composite Interfaces* 14 (4) (2007) 321.
- [18] J. P. Heath: *Dictionary of Microscopy*. Chichester, 2005. ISBN 978-0-470-01199-7.
- [19] M. Ohring: *Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure*. Department of Materials Science and Engineering, Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey: Academic Press, 2002. ISBN 0-12-524975-6.
- [20] V.L. Mironov: *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. The Textbook for Students of the Senior Courses of Higher Educational Institutions*. 1st Edition, The Russian Academy of Sciences, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [21] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57.
- [22] B. Bhushan: *Handbook of Nanotechnology*. Springer, Heidelberg (2004).
- [23] H. Bubern, H. Jenett (Eds.): *Surface and Thin Film Analysis. A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications*. Wiley-WCH, Weinheim, 2002. ISBN 3-527-30458-4.
- [24] P.K. Hansma, J. Tersoff, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) R1.
- [25] J.S. Barash, *Science* (1988) 123.
- [26] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger, *J. Appl. Phys.* 86 (9) (1999) 5245.
- [27] NT-MDT. *Performing measurements. AFM and STM measurements, Spectroscopy, Many-pass techniques, Lithography*. Zelenograd, Moscow, Russia, 2006.
- [28] Hysitron Inc. *TriboScope User Manual*. Minneapolis, 2006.
- [29] A.C. Fisher-Cripps: *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Fisher-Cripps Laboratories Pty Ltd, Forestville, 2005. ISBN 0-9585525-4-1.
- [30] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [31] X. Li, B. Bhushan, *Scripta Mater.* 42 (2000) 929.

- [32] R. Lacombe: *Adhesion Measurements Methods. Theory and Practice*. CRC Press, 2006. ISBN 0-8247-5361-5.
- [33] U. Rabe et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35 (20) (2002) 2621.
- [34] U. Rabe et al., *Ultrasonics* 38 (1-8) (2000) 430.
- [35] D.C. Hurley, M. Kopycinska-Müller, A.B. Kos, *JOM* 59 (2007) 23.
- [36] V. Cech, A. Knob, H.-A. Hosein, A. Babik, P. Lepcio, F. Ondreas, L.T. Drzal, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 58 (2014) 84.
- [37] NTEGRA Aura. Information bulletin, NT-MDT, 2010.
- [38] NT-MDT Tips. *NT-MDT: Integrated Solutions for Nanotechnology* [online]. 2014 [cit. 2014-03-18]. Dostupné z: <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/nsg03>.
- [39] NT-MDT. *Nova SPM Software*. Zelenograd, Moscow, Russia, 2006.
- [40] M. Vůjtek, R. Kubínek, M. Mašláň: *Nanoskopie*. 1. vyd., Olomouc, Univerzita Palackého, 2012, 122 s. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [41] NT-MDT. *NTEGRA Probe Nanolaboratory. Acoustic Force Atomic Microscopy. Instruction Manual*. Zelenograd, Moscow, Russia, 2009.
- [42] V. Cech, E. Palesch, J. Lukes, *Composite Science and Technology*, 83 (2013) 22.
- [43] *TI 950 TriboIndenter Information Sheet*. Dostupné z: http://hysitron.com/Portals/0/Updated%20Address/TI950SS_SAM-0065-A.pdf [cit. 26.3. 2014].
- [44] Ra & RMS: Calculating Surface Roughness. HARRISON ELECTROPOLISHING. [online]. 2014 [cit. 2014-08-09]. Dostupné z: <http://www.harrisonep.com/electropolishing-ra.html>.
- [45] V. Cech, L. Xu, J. Vanek, L.T. Drzal, *Japanese J. of Appl. Phys.* 45 (2006) 8440.
- [46] R. Messier, *J. Vac. Sci. Technol.* A4 (1986) 490.
- [47] R. Trivedi, L. Hoferek, V. Cech, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 470.
- [48] V. Cech, J. Studynka, N. Conte, V. Perina, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5512.
- [49] SURESH, Kuiry. Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings. In: [online]. 2012. vyd. [cit. 2014-08-11]. Dostupné z: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/TMT/Webinars/Advanced-Scratch-Testing-for-Evaluation-of-Coatings-Slides.pdf.
- [50] N. Dwivedi, S. Kumar, H. K. Malik, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 9953.
- [51] J.F. Zhao, P. Lemoine, Z.H. Liu, J.P. Quinn, P. Maguire, J.A. McLaughlin, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1070.
- [52] SADÍLEK, Jakub. *Plasma-enhanced chemical vapor deposition using TVS/Ar and TVS/O2 mixtures*. 2013. 122 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [53] L.T. Drzal, M.J. Rich, P.F. Lloyd, *J. Adhes.*, 16 (1983) 1.
- [54] J.K. Kim, Y.W. Mai, *Compos. Sci. Technol.*, 41 (1991) 333.
- [55] N. Ikuta, A. Yanagawa, Y. Suzuki, S. Ochiai, *Compos. Interfaces* 7 (2000) 511.
- [56] A. Hodzic, Z.H. Stachurski, J.K. Kim, *Polymer* 41 (2000) 6895.
- [57] J.K. Kim, M.L. Sham, J. Wu, *Composites: Part A* 32 (2001) 607.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

AC – striedavý prúd, striedavý elektrický signál
AES – spektroskopia Augerovských elektrónov
AFAM – akustická mikroskopia atomárnych síl
AFM – mikroskopia atomárnych síl
CCP – kapacitne viazaná plazma
CVD – depozícia z plynnej fázy
DC – jednosmerný prúd, jednosmerný elektrický signál
DFL – deflection, signál odchýlky ramienka od nastavenej vertikálnej polohy
DLC – diamantu podobný uhlík
EFC – elektrostatická silová konštanta
EFM – mikroskopia elektrických síl
FB – feedback, spätná väzba
FS – systém spätnej väzby
FTIR – infračervená spektroskopia s Fourierovskou transformáciou
HMDSO – hexametyldisiloxán
ICP – indukčne viazaná plazma
KPM – mikroskopia Kelvinovskou sondou
LF – laterálne, trecie sily
LFM – mikroskopia laterálnych síl
MFM – mikroskopia magnetických síl
OM – optická mikroskopia
PE-CVD – plazmochemická depozícia z plynnej fázy
pp - plazmovo polymerizovaný
PT – piezokeramický prevodník (skener)
RBS – Rutherfordov spätný rozptyl
RF – rádiové frekvencie, rádiový frekvenčný
RMS – stredný kvadratický priemer
RTG – röntgen
SCM – skenovacia kapacitná mikroskopia
SEM – skenovacia elektrónová mikroskopia
SIMS – hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov
SNOM – optická mikroskopia blízkeho poľa
SPM – skenovacia sondová mikroskopia
STM – skenovacia tunelovacia mikroskopia
TAF – Threshold Adhesion Failure, prahové zlyhanie adhézie
TVS – tetra vinylsilán
UHV – ultra vysoké vákuum
VTES – vinyltriethoxysilán
XPS – fotoelektrónová spektroskopia