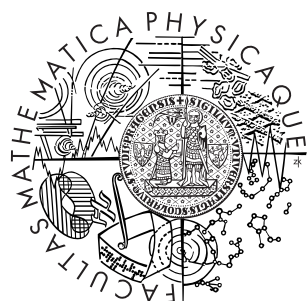


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Juraj Čechvala

Infračervená spektroskopie nanokompozitních vrstev kov/plazmový polymer

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.

Studijní program: Fyzika - Obecná fyzika

2008

Na tomto mieste chcem poďakovať celej výskumnej skupine prof. Biedermana za pomoc a radu pri písaní tejto práce, menovite Olexanderovi Polonskimu za prípravu vzoriek a najviac môjmu vedúcemu práce Jaroslavovi Kousalovi za trpezlivosť a ochotu pomôcť.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 24.7.2008

Juraj Čechvala

Obsah

1	Úvod	5
2	Fourierovská infračervená spektroskopia (FTIR)	6
2.1	Optická vibračne-rotačná spektroskopia	6
2.2	Základné princípy FTIR	8
2.3	Experimentálne techniky absorpčnej FTIR spektroskopie	9
3	Nanokompozitné vrstvy kov/plazmový polymér	12
3.1	Plazmové polyméry	12
3.2	Príprava plazmových polymérov magnetrónovým naprašovaním . . .	13
3.3	Nanokompozitné vrstvy	15
4	Experiment	16
4.1	Popis depozičnej aparatury	16
4.2	Depozičné podmienky	17
4.3	Prehľad nadeponovaných vzoriek	17
4.4	Meracia aparatura a spracovanie spektier	18
4.5	IČ spektrá nameraných vzoriek a ich interpretácia	21
5	Záver	24
	Literatúra	25

Název práce: Infračervená spektroskopie nanokompozitních vrstev kov/plazmový polymer

Autor: Juraj Čechvala

Katedra (ústav): Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.

e-mail vedoucího: jarda@kmf.mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci jsou studovány nanokompozitní vrstvy vzniklé současným magnetronovým naprašováním hliníku a polypropylenu. Na stěny depoziční komory byly proti sobě umístěny dva planární magnetrony a do středu komory rotující válcový držák na substráty - tak se docílilo rovnoměrné depozice z obou magnetronů. Na prvním magnetronu byl umístěn polypropylenový terč. Tento magnetron pracoval v RF režimu. Druhý magnetron pracoval v DC režimu a byl vybaven hliníkovým terčem. U vybraných vzorků byla v rámci práce změřena IČ spektra, dále byla u vzorků změřena tloušťka a XPS spektrum. Matrice má složení odpovídající plazmovému polymeru připravenému magnetronovým naprašováním. Bylo zjištěno, že prakticky všechen nadeponovaný hliník podléhá oxidaci. Při vyšším obsahu Al ve vzorcích dochází k výraznému vázání -OH skupin do oxidu.

Klíčová slova: Fourierovská infračervená spektroskopie, nanokompozitní vrstvy, magnetronové naprašování, plazmová polymerace, oxid hlinitý

Title: Infrared Spectroscopy of Nanocomposite Layers Metal/Plasma Polymer

Author: Juraj Čechvala

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.

Supervisor's e-mail address: jarda@kmf.mff.cuni.cz

Abstract: In the present work the nanocomposite films are studied, prepared by simultaneous magnetron sputtering of aluminium and polypropylene. Two planar magnetrons were placed on deposition chamber walls facing each other and cylindrical rotating substrate holder was placed in the centre of the chamber - thus the homogenous deposition from both magnetrons was achieved. A polypropylene target was placed on the first magnetron. This magnetron worked in the RF mode. The second magnetron worked in the DC mode and it was equipped with an aluminium target. As a part of the present work the IR spectra of the selected samples were measured and thickness and XPS spectra of the samples were obtained. The matrix has a composition adequate for a plasma polymer prepared by a magnetron sputtering. It was discovered that generally all of the deposited aluminium is oxidized. At higher aluminium concentrations in the samples a strong bonding of -OH groups into the oxide occurs.

Keywords: Fourier transform infrared spectroscopy, Nanocomposite films, Magnetron sputtering, Plasma polymerization, Alumina

Kapitola 1

Úvod

Jednou z úloh súčasnej fyziky je príprava a skúmanie materiálov s netradičnými vlastnosťami. Nanokompozitné vrstvy kov/plazmový polymér sú relatívne novým druhom materiálu, a preto v súčasnosti prebieha ich intenzívny výskum. V rámci výskumného zámeru KAN101120701 bolo úlohou tejto práce venovať sa výrobe a štúdiu vlastností nanokompozitnej vrstvy vytvorenej súčasným magnetrónovým naprašovaním hliníka a polypropylénu. Vlastnosti nanokompozitných vrstiev boli v práci študované Fourierovskou infračervenou spektroskopiou (FTIR). Okrem vlastného výskumu bolo účelom práce aj oboznámiť jej autora s prípravou nanokompozitných vrstiev kov/plazmový polymér a s metódou FTIR.

Autor, okrem teoretického oboznámenia sa s technikou prípravy vzoriek, sa osobne podieľal na príprave niektorých z nich. Všetky merania a spracovania spektier vykonal autor samostatne a tiež sa aktívne zapojil do ich interpretácie. V rámci oboznamovania sa s metódou plazmovej polymerizácie asistoval autor aj pri ďalších experimentoch, ktoré sú mimo rozsah tejto práce.

Kapitola 2

Fourierovská infračervená spektroskopia (FTIR)

2.1 Optická vibračne-rotačná spektroskopia

Optická spektroskopia je oblasťou fyziky zaoberajúcou sa analýzou spektier elektromagnetického žiarenia. Za optickú oblasť elektromagnetického spektra sa bežne považuje oblasť od ďalekej infračervenej (1000–50 μm) až po vákuovú ultrafialovú oblasť spektra (200–10 nm). Z interakcie elektromagnetického žiarenia s látkou sa dajú učiť niektoré z jej vlastností.

Vibračne-rotačná spektroskopia skúma interakciu žiarenia s látkou. Základný model popisujúci túto interakciu považuje molekuly látky za kvantový systém, ktorý sa môže nachádzať len v určitých stavoch s diskretnými hodnotami energie. Preto je látka schopná absorbovať resp. emitovať iba elektromagnetické žiarenie s konkrétnymi frekvenciami. Pri prechode z nižšej energetickej hladiny na vyššiu sa žiarenie absorbuje (excitácia), naopak, pri prechode z vyššej hladiny na nižšiu sa žiarenie emituje (deexcitácia). Medzi zmenou energie $\Delta E = E_2 - E_1$ a frekvenciou ν absorbovaného resp. emitovaného žiarenia platí vzťah:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

kde h je Planckova konštanta ($h = 6,626\,069 \cdot 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$). V praxi používa infračervená spektroskopia na charakterizovanie elektromagnetického žiarenia veličinu nazvanú vlnčet, čo je prevrátená hodnota vlnovej dĺžky žiarenia a jej bežnou jednotkou je reciproký centimeter (cm^{-1}). V experimentálnej časti nebude robený rozdiel medzi frekvenciou a vlnčtom a budú značené rovnako.

Každá molekula má množstvo vnútorných energetických stavov. Pre vibračne-rotačnú spektroskopiu sú najdôležitejšie energetické stavy zodpovedajúce rotácii molekuly ako celku a stavy zodpovedajúce vibráciám atómových jadier. Rotačné stavy majú oproti vibračným stavom rádovo menšie energetické rozdiely medzi susednými hladinami, takže detekcia týchto prechodov je náročnejšia. V kondenzovaných sústavách, ako sú kvapaliny a najmä pevné látky, je rotácia molekúl obmedzená alebo úplne znemožnená, vtedy sa hovorí o vibračných spektrách.

Vibračné spektrum molekuly závisí na jej štruktúre, zložení a na prostredí, v ktorom sa molekula nachádza (obzvlášť na interakciách so susednými molekulami). Každá molekula pozostávajúca z N atómov je v kvantovomechanickom modeli chápaná ako sústava $3N - 6$ nezávislých (s vlastným kvantovým číslom) jednorozmerných kvantových oscilátorov a akýkoľvek zložitý kmitavý pohyb je popísateľný kombináciou ich kmitov, teda každý možný vibračný stav molekuly je charakterizovaný $3N - 6$ kvantovými číslami. Oscilátory sú anharmonické a podľa potreby ich aproximujeme, buď oscilátormi harmonickými (najjednoduchší prípad), alebo rozvojom potenciálu do vyššieho člena ako kvadratického. Aby bol popis kmitov molekuly názornejší, používajú sa namiesto kartézkej sústavy súradníc tzv. valenčné silové súradnice, medzi ktoré patria ľahko predstavitelné parametre molekuly ako dĺžka väzby (stretch vibrácie) alebo veľkosť valenčného uhla (rôzne typy deformačných vibrácií) [9].

Podľa hodnôt jednotlivých kvantových čísel charakterizujúcich daný vibračný stav, rozdelíme vibračné stavy do skupín [9]:

Základná všetky kvantové čísla sú nulové, molekula je v stave s najmenšou energiou.

Raz excitovaná jedno kvantové číslo je rovné jednej, ostatné sú nulové. Frekvencie zodpovedajúce prechodu zo základnej hladiny na túto hladinu nazývame fundamentálne a sú pre účely spektroskopie najdôležitejšie.

Vrchná harmonická jedno kvantové číslo je väčšie od jednej, ostatné sú nulové. Podľa hodnoty nenulového kvantového čísla označujeme konkrétnu hladinu ako druhú harmonickú, tretiu harmonickú, atď. Frekvencie prechodu zo základnej na vrchnú harmonickú hladinu sa tiež nazývajú vrchné harmonické.

Kombinačná viac ako jedno kvantové číslo je nenulové. Prechodu zo základnej na kombinačnú hladinu prislúcha kombinačná frekvencia, frekvencie prechodov medzi kombinačnými hladinami navzájom sa nazývajú diferenčné.

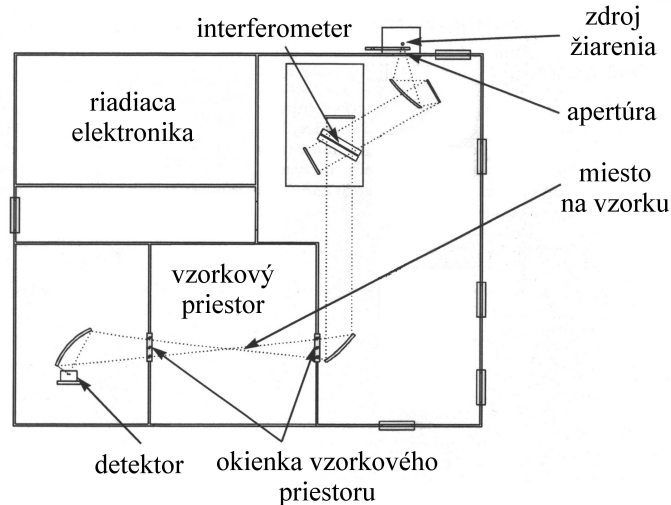
Spektrum molekuly každej chemickej zlúčeniny je jedinečné, ale pre zložitejšie molekuly je jeho výpočet veľmi náročný a miesto neho sa používa na identifikáciu molekuly porovnávanie jej spektra s už nameranými a tabelovanými spektrami známych zlúčenín a chemických skupín.

Z hľadiska pôvodu analyzovaného spektra, rozlišujeme tri hlavné druhy vibračnej spektroskopie:

Absorpčná vibračná spektroskopia Látka je ožiarená vonkajším zdrojom žiarenia a zisťuje sa, na akých frekvenciách absorbuje žiarenie.

Emisná vibračná spektroskopia Analyzuje sa vlastné vyžarovanie skúmaného objektu.

Ramanova spektroskopia Skúma sa v nej posun frekvencie žiarenia pri nepružnom rozptyle na molekulách látky.



Obr. 2.1: Zjednodušená schéma spektrometra použitého v tejto práci v jeho bežnom nastavení. Upravené a prevzaté podľa [4].

2.2 Základné princípy FTIR

FTIR (alebo infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou) je dnes najrozšírenejšou metódou vibračnej spektroskopie. Nepoužíva na získanie spektra disperzné prvky (mriežka, hranol) ale interferometer (napr. Michelsonov) a následné získanie spektra svetelného lúča z interferogramu Fourierovou transformáciou (pomocou počítača). Príklad konštrukcie spektrometra je na Obr. 2.1.

Získanie spektra z interferogramu funguje v prípade Michelsonovho interferometra nasledovne (podľa [8]):. Monochromatická rovinná vlna prechádza interferometrom a výsledná intenzita dopadajúca na detektor (teda interferogram) má tvar

$$I(\delta) = B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta, \quad (2.2)$$

kde δ je dráhový rozdiel ramien interferometra a ν je frekvencia vlny. Funkcia $B(\nu)$ v sebe spája od frekvencie závislé, ale časovo nemenné veličiny ako sú žiarivý tok zdroja, charakteristiky optiky interferometra, citlivosť detektora, vplyv atmosféry a v neposlednom rade skúmanú vzorku. Je to práve zistenie závislosti $B(\nu)$, ktoré je hlavnou úlohou, pretože $B(\nu)$ obsahuje informáciu o absorpcii žiarenia vo vzorke. Bežne používané tepelné zdroje infračerveného žiarenia nevyžarujú monochromatické vlny, ale spojité spektrum. Potom je treba výraz pre výslednú intenzitu upraviť na

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta d\nu, \quad (2.3)$$

čo je výraz pre reálnu časť Fourierovej transformácie funkcie $B(\nu)$. Tú môžeme preto získať spätnou Fourierovou transformáciou zmeraného interferogramu (opäť iba reálnu časť).

$$B(\nu) = \int_0^{\infty} I(\delta) \cos 2\pi\nu\delta d\delta. \quad (2.4)$$

Reálne meranie sa od vyššie uvedeného modelu líši v niekoľkých dôležitých bodoch:

- Dráhový rozdiel δ je možné realizovať iba na konečnom intervale, čo vytvorí vo výslednom spektre rad vedľajších maxim. Tento problém sa rieši softvérovou, prenasobením interferogramu tzv. apodizačnou funkciou, čo je funkcia monotónne klesajúca do nuly smerom od bodu $\delta = 0$ na celom obore integrácie. Apodizačných funkcií existuje mnoho druhov, ale odstránenie vedľajších maxim týmto spôsobom znižuje rozlíšenie spektrometra.
- Zdroj žiarenia má konečné rozmery, a preto vlna prechádzajúca interferometrom nie je dokonale rovinná, ale obsahuje aj „šikmé“ zložky od bodov zdroja, ktoré neležia na optickej osi apertúry. Tieto zložky potom vytvárajú (v prípade monochromatického zdroja) po transformácii efekt, akoby boli v spektre zastúpené ešte ďalšie frekvencie. Nedostatok sa rieši softvérovou opravou a vhodnou geometriou vstupnej apertúry a optiky kolimátora.
- Detektorom neregistrujeme spojité spektrum, ale množinu diskretných bodov a Fourierov integrál tak prejde na konečný Fourierov rad, čo je vždy periodická funkcia. Jej periódu určuje frekvencia vzorkovania interferogramu a je dôležité, aby táto perióda bola dostatočne veľká, inak by došlo ku sčítavaniu reálneho spektra s jeho obrazom pre záporné frekvencie a s periodickými replikami oboch. Minimálna veľkosť periódy je dvojnásobok skúmaného spektrálneho oboru.
- Z dôvodu rôznych nedokonalostí aparatury dochádza k nesymetrii interferogramu. Pri použití len jednostranného interferogramu ($\delta > 0$) a kosínovej časti Fourierovej transformácie je výsledné spektrum chybné. K eliminácii tohoto javu sa použije softvérová korekcia - urobí sa komplexná Fourierova transformácia, ale je nutné premerať aj malú časť interferogramu pre $\delta < 0$.

2.3 Experimentálne techniky absorpčnej FTIR spektroskopie

Pretože spektroskopicky skúmané vzorky existujú v rôznorodých podobách líšiacich sa množstvom, skupenstvom, mechanickými a inými vlastnosťami, vzniklo mnoho experimentálnych usporiadaní na efektívne a pohodlné získanie ich infračervených spektier. Nasleduje prehľad väčšiny techník používaných v absorpčnej FTIR spektroskopii [13]:

Transmisná spektroskopia skúma vzorky priamym meraním priepustnosti $T(\nu)$ definovanej ako

$$T(\nu) = \log \frac{I}{I_0},$$

kde I je veľkosť intenzity žiarenia po priechode vzorkou a I_0 je intenzita žiarenia dopadajúceho na vzorku. Podobne je zavedená absorbančia $A(\nu)$ ako

$$A(\nu) = \log \frac{I_0}{I}.$$

Ak predpokladáme platnosť Lambert-Beerovho zákona o exponenciálnom poklese intenzity žiarenia s jeho prejdenou dráhou, môžeme zaviesť absorpciu aj ako

$$A(\nu) = b(\nu) \cdot x,$$

kde x je optická dráha (hrúbka vzorky) a $b(\nu)$ je absorpčný koeficient. Medzi konkrétne techniky transmisnej spektroskopie patria:

Priame transmisné techniky - najpriamejšia metóda s najkvalitejšími výslednými spektrami. Používa sa na samonosné filmy polymérov, tenké monokryštály, roztoky alebo taveniny a plyny.

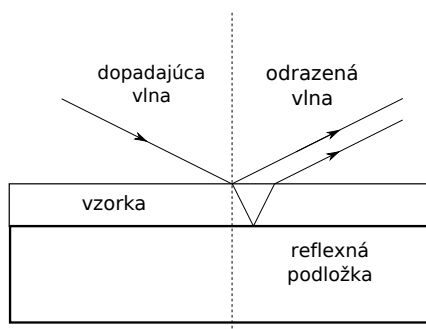
Technika lisovania tablet - skúmaná látka sa homogénne premieša s vhodným optickým materiálom (napr. KBr) a z tejto zmesi sa vylisuje samonosná tableta, ktorej spektrum sa potom meria.

Technika suspenzií - skúmaná pevná látka sa suspenduje v silne viskóznjej látke a zmeria sa spektrum kapilárnej vrstvy tejto suspenzie medzi okienkami z vhodného optického materiálu.

Reflexne absorpčná spektroskopia Na rozdiel od transmisných techník, neprechádza lúč priamou dráhou cez vzorku, ale sa od nej nejakým spôsobom odráža, konkrétne realizácie sa metódu od metódy líši. Absorpcia priamo vo vzorke prebieha rovnako ako pri transmisných technikách, ale je nutné brať do úvahy aj javy nastávajúce pri odraze, ten je v každej metóde realizovaný inak.

Technika zrkadlovej reflexie (SR) - je to metóda na skúmanie tenkých vrstiev na zrkadliacich povrchoch, najmä kovových (napr. Au). Najdôležitejším parametrom tejto metódy je uhol dopadu infračerveného lúča. Podľa veľkosti uhla dopadu delíme SR na

- Reflexia-absorpcia pre malé uhly, žiarenie dopadá na vzorku pod uhlom $20\text{--}60^\circ$, prejde vzorkou a po odraze na reflexnej podložke prejde vzorkou druhýkrát. Žiarenie sa odráža aj od rozhrania vzduch-vzorka, ale tento odraz je v porovnaní s odrazom od podložky omnoho menší. Výsledné spektrum je takmer analogické transmisnému spektru vrstvy s dvojnásobnou hrúbkou.
- Reflexia-absorpcia pod tupým uhlom (grazing angle), žiarenie dopadá na vzorku pod uhlom $60\text{--}85^\circ$. Princíp je rovnaký ako pri malých uhloch, ale absorpcia je veľmi zosilnená tesne pri reflexnej vrstve, čo umožňuje skúmanie aj veľmi tenkých filmov (hrúbka niekoľkých molekúl).



Obr. 2.2: Schéma fungovania metódy RAS

Technika difúznej reflexie (DRIFTS) - metóda sa používa na meranie pevných, najmä práškových vzoriek. Pri odraze žiarenia od povrchu pevnej látky sa časť žiarenia zrkadlovo odráža (spekulárna reflexia) a časť vniká do vzorky a opäť z nej vystupuje (difúzna reflexia). Celá aparátúra je zostavená tak, aby optimalizovala difúznu zložku a potláčajú reflexnú. Difúzne žiarenie nesie v sebe informáciu o absorpcii vo vzorke a je smerované optikou na detektor.

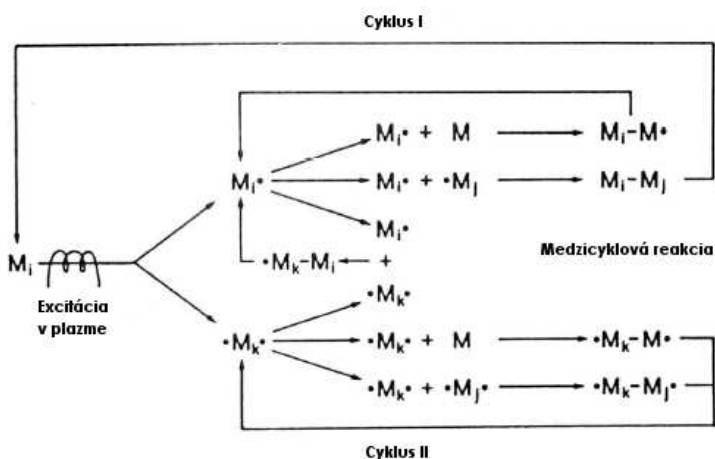
Technika zoslabenej totálnej reflexie (ATR) - táto technika je najvhodnejšia na meranie silne absorbujúcich vzoriek a vzoriek, pri ktorých nás zaujíma iba ich povrchová vrstva. Jej podstatou je totálny odraz žiarenia vo vnútri hranola s veľkým indexom lomu. Vo vzorke, ktorá je v tesnom kontakte s týmto hranolom vzniká exponenciálne tlmená tzv. evanescentná vlna v oblasti absorpcie. Energia tejto vlny potom chýba v žiarení, ktoré vystúpi z hranola, a tak vzniká analógia transmisného spektra.

Kapitola 3

Nanokompozitné vrstvy kov/plazmový polymér

3.1 Plazmové polyméry

Polyméry sú definované ako látky zložené z molekúl, ktoré majú veľkú molekulovú hmotnosťou (tzv. makromolekúl - hmotnosť rádovo aspoň 10^4 Au/mol) a základnú štruktúru reťazca. Drvivá väčšina polymérov sú organické zlúčeniny, teda pozostávajú najmä z uhlíka, vodíka, kyslíka a dusíka. Proces prípravy polymérov je nazývaný polymerizácia. Ide o spájanie sa reaktantov (nazývaných aj monoméry) s nízkou molekulovou hmotnosťou do stále väčších molekúl s veľkou molekulovou hmotnosťou. Pri väčšine vyrábaných polyméroch sa polymerizácia uskutočňuje v roztoku rozpúšťadla a reakcia monomérov je inicializovaná chemicky alebo ožiarením UV svetlom.



Obr. 3.1: Schéma radikálovej plazmovej polymerizácie. Prevzaté podľa [16].

V tejto práci bude pojmom plazmový polymér (a podobne plazmová polymerizácia) označovaný každý polymér, ktorý vznikol z plazmou aktivovaných reaktantov a plazmou bude myslená plazma tlejivého výboja za nízkeho tlaku. V plazme sa po-

hybujúce elektróny a ióny zrážajú s normálne málo reaktívnymi a neutrálnymi molekulami monoméru a vytvárajú z nich takto voľné radikály (väčšina) a ióny, ktoré už sú reaktívne. Takto aktivované molekuly kondenzujú na podložke (substráte), kde navzájom reagujú a vytvárajú polymérny film.

Plazmové polyméry sa podľa [3, 10] od bežných polymérov okrem spôsobu prípravy odlišujú aj v rade iných vlastností:

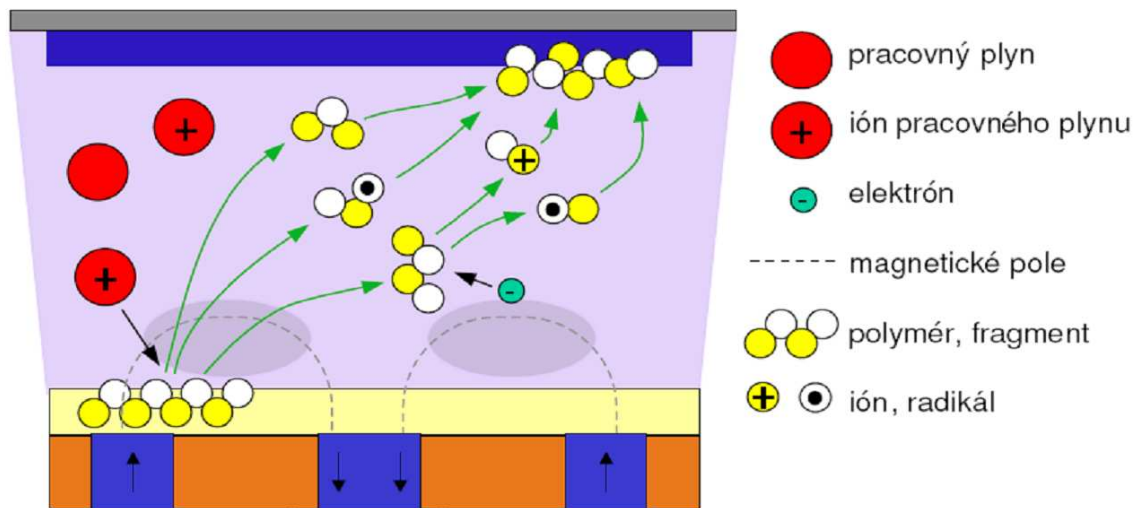
- sú pripravované len v malých množstvách, najmä ako tenké filmy na úpravu povrchov a bez použitia rozpúšťadiel
- plazmová polymerizácia vytvára (kvôli fragmentácii vo výboji) málo usporiadané, zosieťované a silne rozvetvené štruktúry
- vďaka aktivácii výbojom je prakticky každá organická zlúčenina použiteľná ako vstupný reaktant
- jednoduchou zmenou depozičných podmienok je pre rôzne monoméry možné vytvoriť tenké vrstvy s veľmi podobnou štruktúrou alebo naopak, z jedného monoméru vytvoriť vrstvy s veľmi odlišnými vlastnosťami

3.2 Príprava plazmových polymérov magnetróno- vým naprašovaním

Jednou z metód výroby tenkých vrstiev je naprašovanie. Východisková látka sa v tomto prípade neaktivuje rozptýlená v plazme, ale je ako jeden súvislý blok (terč) umiestnená do plazmy na povrch elektródy. Na elektródu je privedené záporné napätie, čo spôsobí, že terč je bombardovaný iónmi pracovného plynu, ktoré sú nabité kladne. Dopadajúce ióny následne vyrážajú svojou hybnosťou z terča fragmenty pôvodného materiálu. Fragmenty sú buď samy reaktívne alebo sa môžu aktivovať prechodom plazmou. Naprašovanie sa nepoužíva len na výrobu tenkých polymérnych vrstiev, pretože naprašovať je za vhodných podmienok možné ľubovoľnú látku. To, nakoľko sa líši nadeponovaná vrstva od pôvodnej látky v terči, závisí v prvom rade od látky samej - naprašovaním ušľachtileho kovu získame opäť vrstvu ušľachtileho kovu, menej ušľachtilé kovy podliehajú počas naprašovania oxidácii. Štruktúrne jednoduché polyméry (polyetylén, polypropylén) môžu za vhodných podmienok vytvoriť vrstvu veľmi podobnú pôvodnému polyméru, ale vždy dôjde k zvýšeniu miery neusporiadanosti a zosieťovania.

Dvomi hlavnými metódami naprašovania, podľa frekvencie zdrojového napätia, sú naprašovanie v režime jednosmerného prúdu (DC) alebo v režime vysokofrekvenčného napätia (RF - obvyklý rozsah frekvencií 5–30 MHz). V každom z týchto režimov stoja za vytvorením výboja odlišné mechanizmy, podrobnejšie popísané v [15]. Aby sa zabránilo nabíjaniu terča (teda katódy) v prípade DC režimu, je potrebné, aby terč bol vodivý. Toto robí DC režim ideálnym na naprašovanie kovov. V RF režime nie je nabíjanie terča problémom, takže je možné ho vyrábať aj z nevodivých materiálov. Preto sú polyméry naprašované práve v RF režime.

Podľa [15]: „Tlejivé výboje sú relatívne neefektívne iónové zdroje. Iba zopár percent atómov plynu v tlejivom výboji je ionizovaných. Na zvýšenie efektivity ionizácie nejakým spôsobom bolo vyvinutých niekoľko techník.“ Medzi tieto techniky patrí aj využitie magnetických polí v planárnych (rovinných) magnetrónoch. Ako je načrtnuté na Obr. 3.2, planárny magnetrón je iba rovinnou elektródou s pridaným magnetickým obvodom. Magnetické pole vytvorí v blízkosti elektródy elektrónovú pascu, v ktorej sú elektróny nútené sa nejaký čas pohybovať a tak ionizovať atómy plynu. Pod touto pascou dochádza k najintenzívnejšiemu bombardovaniu a odprašovaniu terča. Táto oblasť na terči sa nazýva erózna dráha.



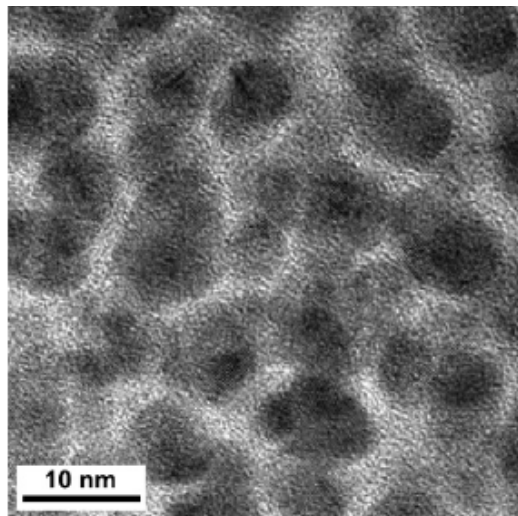
Obr. 3.2: Zjednodušená schéma magnetrónového naprašovania. Prevzaté podľa [10].

3.3 Nanokompozitné vrstvy

Ako kompozit býva označovaná pevná látka s heterogénnym zložením, tvorená dvomi a viac rôznymi chemickými látkami. Medzi zložkami kompozitu je zvyčajne jasná hranica. Ak si zložky kompozitu zachovávajú svoju identitu aj na nanoškále, hovorí sa o nanokompozite. Nanokompozity sú intenzívne skúmanými materiálmi, pretože v sebe kombinujú materiály s veľmi odlišnými charakteristikami (tvrdosť, vodivosť, zmáčavosť, . . .), čím získavajú funkčné vlastnosti nevyskytujúce sa v čistých materiáloch.

Jedným z druhov nanokompozitných materiálov sú kompozity plazmového polyméru a anorganickej látky. Plazmový polymér v tomto prípade slúži anorganickej zložke ako matrica - spojité médium do ktorého sú zabudované oddelené ostrovčeky anorganickej zložky [11]. Takéto usporiadanie je dobre ilustrované na Obr. 3.3.

Matrica je najčastejšie vytvorená plazmovou polymeráciou prípadne naprašovaním *n*-hexánu, polypropylénu, polyetylénu, dusíkatých derivátov uhlovodíkov alebo teflonu. Ako anorganická zložka sú najpoužívanejšie čisté kovy (Au, Ag, . . .) alebo rôzne oxidy (SiO_x , TiO_x , . . .) [2].



Obr. 3.3: HRTEM snímka nanokompozitu Ag/C:H, čierne oblasti sú inklúzie Ag, okolie tvorí plazmový polymér. Prevzaté podľa [7].

Kapitola 4

Experiment

4.1 Popis depozičnej aparatóry

Depozičná aparatóra, ktorá bola použitá na prípravu nanokompozitných vrstiev, pozostávala z približne 40 l nerezovej valcovej depozičnej komory, čerpaceho systému, regulátora prívodu pracovného plynu, rotačného držiaka na vzorky, dvoch planárnych magnetrónov umiestnených na opačných stranách komory a meracích zariadení.

Čerpací systém sa skladal zo systému ventilov, rotačnej olejovej vývevy a difúznej vývevy. Pracovným plynom bol Ar, jeho prívod bol regulovaný manuálne – ihlovým ventilom. Na meranie tlaku v aparatóre, ako aj prietoku pracovného plynu a prietoku netesnosťami slúžil baratrón na meranie tlakov vyšších ako 1 Pa a ionizačný merač tlaku na meranie tlakov menších ako 1 Pa.

Držiak na vzorky bol uzemnený, mal valcovitý tvar a bol umiestnený zvislo do stredu komory medzi dva magnetróny. Držiak bol vybavený elektromotorčekom, ktorý umožňoval jeho plynulú rotáciu okolo stredovej osi, a tak zabezpečoval rovnomerný rast kompozitnej vrstvy po celom jeho povrchu. Meranie hrúbky nadeponovanej vrstvy zabezpečovali dva, na opačných stranách držiaka umiestnené kremíkové kryštálové merače hrúbky (QCM). Substrátom pre účely IČ spektroskopie bola sklenená podložka potiahnutá vo vákuu napareným zlatým filmom.

Pre prípravu nanokompozitných vrstiev Al/PP a Al_xO_y /PP bola táto aparatóra nastavená tak, že jeden magnetrón bol vybavený hliníkovým (Al) terčom a druhý polypropylénovým (PP) terčom. Magnetrón s Al terčom pracoval v DC režime so zdrojom jednosmerného napätia Advanced Energy MDX 500, generátor pracoval v režime konštantného prúdu. Priemer magnetrónu bol 120 mm a priemer Al terča bol 90 mm. Magnetrón s PP terčom pracoval v režime RF (13,56 MHz). Zdrojom vysokofrekvenčného napätia bol zdroj Cesar Dressler 136, pripojený k magnetrónu cez ladiacu jednotku. Priemer elektródy RF magnetrónu bol 80 mm. Najkratšia vzdialenosť substrát-magnetrón bola približne 6 cm.



Obr. 4.1: Fotografia depozičnej aparatúry za chodu. Naľavo RF magnetrón s PP terčom a napravo DC magnetrón s Al terčom. Žiariace oblasti označujú erózne dráhy.

4.2 Depozičné podmienky

V depozičnej aparatúre sa medzný tlak (najnižší dosiahnuteľný tlak) pohyboval v rozmedzí od $5 \cdot 10^{-4}$ Pa do $9 \cdot 10^{-4}$ Pa. Pracovný tlak bol pri príprave vzoriek udržiavaný na hodnote 2 Pa. Prietok Ar (pracovného plynu) bol udržiavaný na $20 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{min}^{-1}$, zatiaľ čo natekanie vzduchu do aparatúry netesnosťami sa držalo pod úrovňou $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{min}^{-1}$. Pomer natekania vzduchu ku pracovnému plynu teda neprekročil 0,5 %.

Držiak so vzorkami rotoval vždy s frekvenciou 1 Hz, okrem vzoriek ktoré boli naprašované iba z jedného magnetrónu: PP_01 a Al_05. Pri ich príprave bola rotácia vypnutá a ony boli staticky umiestnené pred príslušným magnetrónom. Magnetrón s Al terčom bol pod napätiami 210 V až 280 V, prechádzajúci prúd bol z intervalu od 0,03 A do 0,1 A a príkony sa pohybovali v rozmedzí 7 W až 30 W. Príkony magnetrónu s PP terčom boli približne 30 W jeho prepätie v rozmedzí -190 V až -210 V pre vzorky označené Al/PP, pri naprašovaní vzoriek označených PP bol použitý príkon aj prepätie vyššie.

Po skončení každej depozičie boli vzorky vždy ešte ponechané vo vákuu približne po dobu 30 min. Takto mohli zreagovať zvyšné voľné radikály vo vzorkách bez kontaminácie vzduchom (najmä kyslíkom).

4.3 Prehľad nadeponovaných vzoriek

Podľa predchádzajúceho popisu nadeponovaná nanokompozitná vrstva bola okrem IČ spektroskopie podrobená skúmaniu aj inými metódami, aby sa získal ucelený obraz o jej vlastnostiach. Veľkou pomocou pri interpretácii IČ spektier sú výsledky získané rentgenovou fotoelektrónovou spektroskopiou (XPS). Táto podáva informá-

ciu o relatívnom atómovom zastúpení jednotlivých chemických prvkov vo vzorkách (okrem H a He). Navyiac umožňuje zistiť aj stavy atómových obalov týchto prvkov, a teda nepriamo aj to, na akej chemickej väzbe sa podieľajú. Ďalej boli zmerané pomocou surfometra a AFM hrúbky vrstiev. Z týchto doplnkových meraní bolo zistené toto:

- hrúbky nadeponovaných vrstiev sa pohybujú v rozmedzí od 15 nm do 85 nm
- **všetok hliník vo vrstve sa nachádza v zoxidovanom stave, takže skutočne vyrobeným nanokompozitom je Al_xO_y/PP**

Kyslík, ktorý oxiduje hliník na Al_xO_y pochádza z niekoľkých zdrojov. Jednak sú to zbytkové plyny v aparátúre, pretože dosiahnuté vákuum nie je dokonalé (nie je možné odčerpať všetok vzduch z komory, plyny nasorbované v stenách komory sa po jej odčerpaní začnú desorbovať, permanentne dochádza k natekaniu malého množstva vzduchu do aparátúry), a najmä je to voda naviazaná na PP terč, ktorá sa z neho pri naprašovaní uvoľňuje. Prípadný nezoxidovaný hliník nakoniec môže zoxidovať po vystavení vzorky vzdušnému kyslíku.

Aj keď k prezentovaným vzorkám nebola k dispozícii technika, ktorá by jasne určila, či/kedy sa skutočne jedná o nanokompozit alebo len homogénnu zmes, sú vzorky nazývané nanokompozitmi. Vychádza sa pri tom z chovania neskorších sérií vzoriek. Prehľad vzoriek spracovaných v tejto práci a ich základné charakteristiky sú uvedené v Tabuľke 4.1.

Tabuľka 4.1: Najdôležitejšie charakteristiky vzoriek.

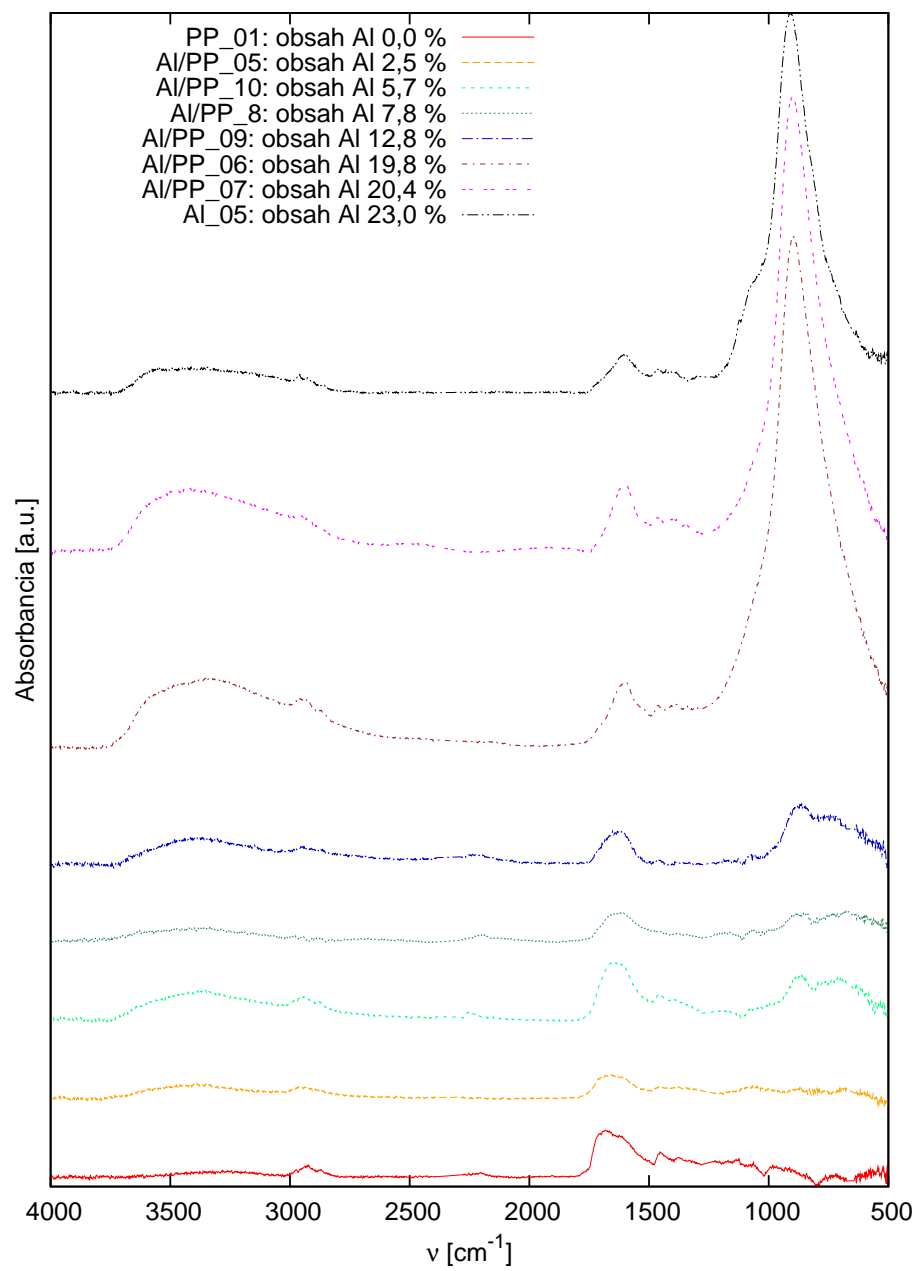
Názov	DC magnetrón			RF magnetrón		Hrúbka nm	Depozičná rýchlosť nm/min	Údaje z XPS			
	Prúd	Výkon	Napätie	Príkon	Predpätie			C	O	N	Al
	A	W	V	W	V			%	%	%	%
PP_01	-	-	-	35	-220	60	3,00	75,2	18,8	4,2	0,0
Al/PP_05	0,07	18	210	30	-205	20	0,50	63,8	26,3	5,3	2,5
Al/PP_10	0,04	13-14	230-270	30	-190	40	0,67	57,7	26,9	5,2	5,7
Al/PP_08	0,05	16	235-259	30	-230	15	0,30	52,3	28,7	5,4	7,8
Al/PP_09	0,05	16-17	250-278	30	-205	25	0,50	43,1	37,0	2,8	12,8
Al/PP_06	0,10	30-28	250	30	-205	85	1,70	18,2	55,0	4,0	19,8
Al/PP_07	0,06	20	265-240	30	-210	65	1,08	19,6	55,0	0,8	20,4
Al_05	0,05	15	226-231	-	-	60	1,50	18,2	48,8	1,0	23,0

4.4 Meracia aparátúra a spracovanie spektier

Na uvedených nanokompozitných vrstvách boli následne zmerané ich IČ spektrá. IČ spektrá boli zmerané spektrometrom EQUINOX 55 od firmy Bruker Optics a spracovávané programom OPUS dodávaným spolu so spektrometrom. Použitá metóda bola reflexne-absorpčná spektroskopia, žiarenie dopadalo na vzorku pod uhlom 80° . Získané spektrá udávajú závislosť pomeru intenzít detekovaného lúča pred a po vložení vzorky na vlnočte, čo je analógia transmisného spektra. Každé meranie pozostávalo z 250 skenov a každá vzorka bola zmeraná dvakrát, tak ako aj referenčné

spektrum. Nastavené rozlíšenie bolo 2 cm^{-1} . Pokiaľ sa meralo viac vzoriek, bolo referenčné spektrum zmerané medzi dvoma meraniami vzoriek samých, ak sa merala iba jedna vzorka, bolo referenčné spektrum zmerané ako prvé.

Spektrá vzoriek boli následne podelené referenčnými spektrami, čím by malo vzniknúť spektrum samotnej vzorky, ale kvôli premenlivému obsahu vodných pár a CO_2 v meracom priestore spektrometra obsahovali tieto spektrá stále výrazné stopy absorpčných pásov vodných pár a CO_2 . Preto bol urobený aj podiel dvoch rôznych spektier tej istej vzorky, aby sa získalo iba spektrum zmeny vodných pár a CO_2 . Všetky spektrá boli následne prevedené z transmitancie do absorbancie. Spektrum zmeny obsahu vodných pár a CO_2 bolo vo svojom vhodnom násobku odčítané od spektra vzorky, ktoré ešte obsahovalo stopy vody. Takto boli zo spektra takmer úplne eliminované absorpčné pásy vody. Absorpčné pásy CO_2 zostali, ale pretože sa v ich okolí nenachádzali žiadne charakteristické absorpčné pásy, boli zo spektier vymazané a nahradené úsečkou. Poslednou korekciou spektier bolo ručné vyrovnanie základnej čiary, tzv. baseline, pomocou programu OPUS. Celkový prehľad a porovnanie spektier je na Obr. 4.2.



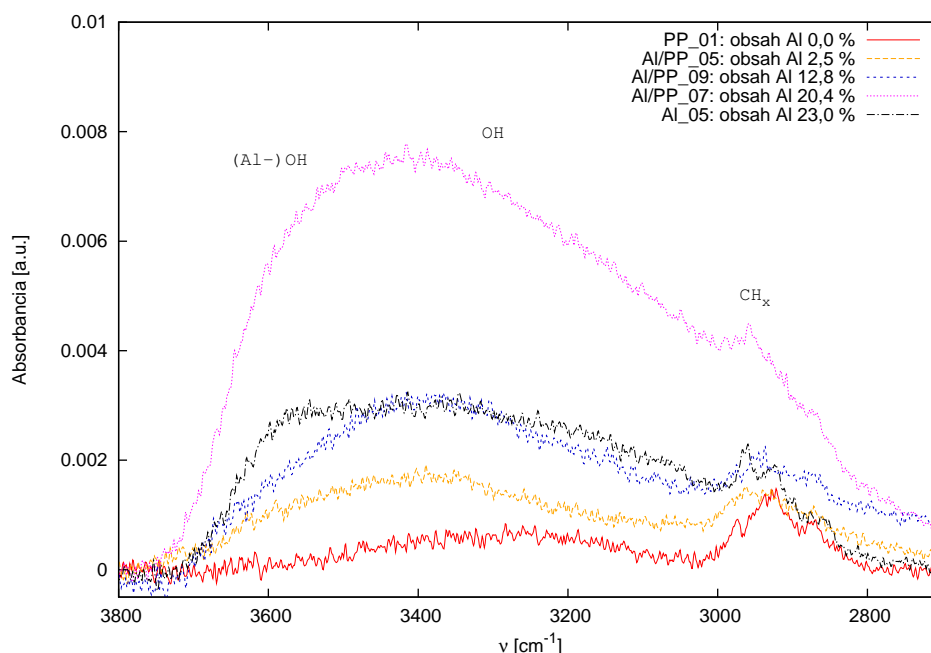
Obr. 4.2: Úplný prehľad IČ spektier všetkých premeraných nanokompozitných vrstiev.

4.5 IČ spektrá nameraných vzoriek a ich interpretácia

V IČ spektrách nanokompozitov Al_xO_y/PP sú pozorovateľné 3 dôležité oblasti:

3800–2700 cm^{-1} (Obr. 4.3)

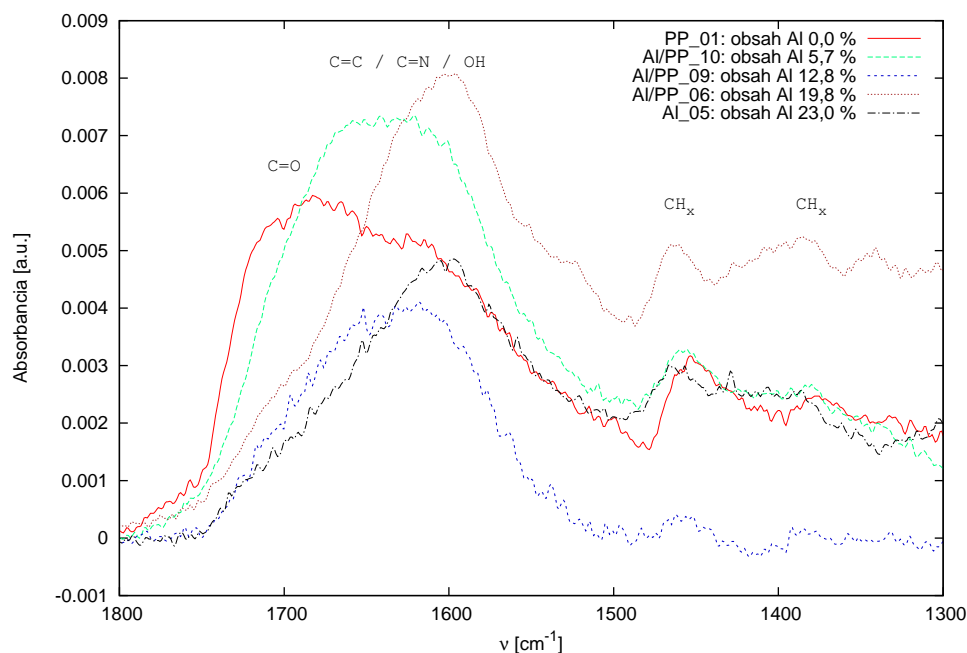
Od 3000 cm^{-1} do 2800 cm^{-1} sa nachádzajú peaky od stretch vibrácií CH_x skupín. Široký peak (3700–2700 cm^{-1}) patrí stretch vibráciám -OH skupín. Peak -OH skupín má dve rozpoznateľné zložky. Jednou je peak v okolí 3300 cm^{-1} , ktorého pôvod je hlavne v stretch vibráciách -OH skupín naviazaných na polymérnu maticu [10]. Druhou zložkou je peak na 3600 cm^{-1} od -OH skupín zabudovaných do Al_xO_y a tvoriacich tak $Al(OH)_3$ [1, 5, 14].



Obr. 4.3: Oblasť 3800–2700 cm^{-1} z IČ spektier vybraných vzoriek nanokompozitov.

1800–1300 cm^{-1} (Obr. 4.4)

V okolí 1450 cm^{-1} a 1380 cm^{-1} sa nachádzajú peaky deformačných vibrácií CH_x skupín polymérnej matrice. Dobre identifikovateľným peakom je peak približne na 1700 cm^{-1} , patriaci stretch vibráciám väzieb C=O. Peak v okolí 1650 cm^{-1} môže náležať stretch vibráciám niektorých z väzieb C=C, C=N alebo deformačné vibrácie -OH [10].

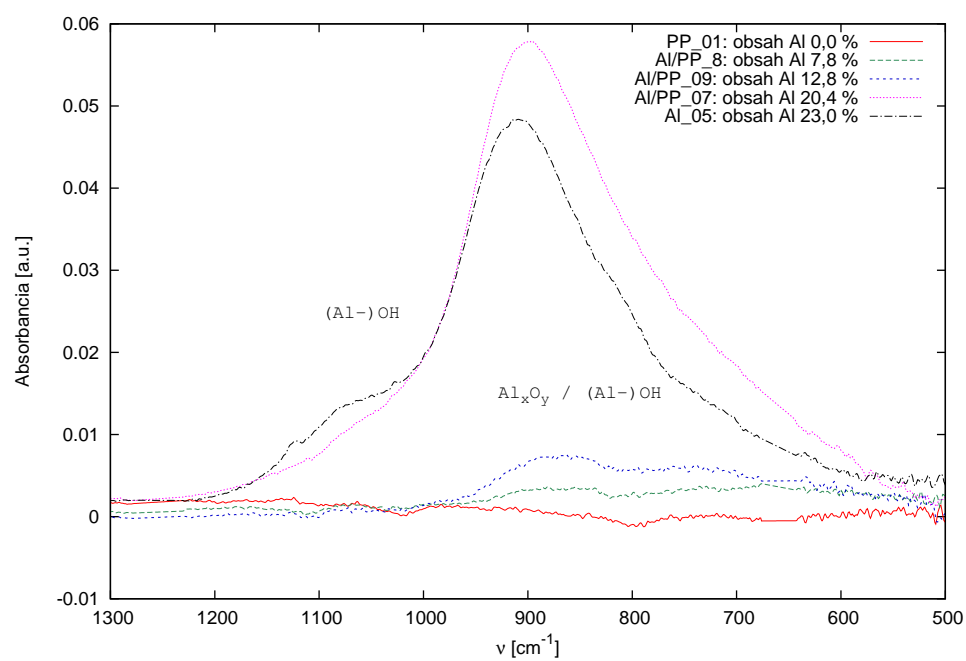


Obr. 4.4: Oblasť 1800–1300 cm^{-1} z IČ spektier vybraných vzoriek nanokompozitov.

1300–500 cm^{-1} (Obr. 4.5)

V oblasti vidieť peaky od väzieb s Al. Konkrétne deformačné vibrácie (Al)-OH v okolí 1060 cm^{-1} , a pravdepodobne vibrácie (Al)-OH a Al_xO_y od 900 cm^{-1} do 730 cm^{-1} [12, 6].

Z rozboru IČ spektier je možné urobiť tieto závery. Polymérna matrica je typickým „mäkkým“ plazmovým polymérom, teda obsahuje dostatok CH_x skupín. Je zoxidovaná, čo vidno z prítomnosti absorpčných pásov pre -OH a C=O väzby. So stúpajúcim obsahom Al vo vzorkách stúpa aj intenzita absorpčných pásov -OH väzieb medzi 3700–2700 cm^{-1} , avšak tieto z veľkej časti patria -OH skupinám viazaným na Al_xO_y [1]. Vo vzorkách s väčšou koncentráciou Al dochádza naopak k zoslabeniu absorpčného pásu C=O väzby. Je veľmi pravdepodobné, že Al sa oxiduje prednostne, čo naznačujú aj údaje z XPS, pretože spolu s podielom Al stúpa aj podiel O, ale XPS spektrá matrice nevykazujú jej zvýšenú oxidáciu. So stúpajúcim podielom Al vo vzorkách stúpa i intenzita peaku medzi 1300–500 cm^{-1} , čo zodpovedá stúpajúcemu podielu obsahu oxidov a hydroxidov Al. Z vývoja tvaru tohoto peaku je možné usúdiť, že k výraznejšej väzbe -OH skupín na oxid dochádza najmä vo vzorkách s viac ako 13% obsahom Al.



Obr. 4.5: Oblasť 1300–500 cm^{-1} z IČ spektier vybraných vzoriek nanokompozitov.

Kapitola 5

Záver

V tejto práci boli metódou FTIR (s podporou údajov z XPS) skúmané tenké vrstvy nanokompozitov vyrobené simultánnym magnetrónovým naprašovaním z hliníkového a polypropylénového terča. Bolo zistené, že výsledná vrstva nie je nanokompozit Al/plazmový polymér, ale Al_xO_y /plazmový polymér resp. $\text{Al}(\text{OH})_x$ /plazmový polymér. Matrica vykazuje bežný stupeň oxidácie, Al sa oxiduje prednostne.

Autor sa pri práci zoznámil s metódou FTIR a metódami prípravy nanokompozitných vrstiev, pričom osobne meral a spracovával spektrá pripravených vrstiev. Výsledky práce boli využité pri riešení výskumného zámeru KAN101120701.

Ďalším krokom bude urobenie podobného experimentu v aparátúre s in situ diagnostikou, za účelom lepšieho pochopenia procesov prebiehajúcich pri depozícii.

Literatúra

- [1] H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian: FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir*, 19:31–347, 2003.
- [2] H. Biederman, L. Martinů: Plasma polymer–metal composite films. In: R. d'Agostino, editor: *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*, Boston: Academic Press, 1990.
- [3] H. Biederman, Y. Osada: *Plasma Polymerization Processes*, zväzok 3 z *Plasma Technology*, Elsevier, 1992, editor L. Holland.
- [4] Bruker Optics: *Equinox 55, Equinox 55/S User's Manual*, Bruker Analytische Messtechnik GMBH, 1996.
- [5] P.A. Dokhale, N.D. Sali, P.M. Kumar, S.V. Bhoraskar, V.K. Rohatgi, V.N. Bhoraskar, S.K. Date, S. Badrinarayanan: Enhanced surface activity in nanocrystalline alumina as studied by neutron activation analysis, X-ray photoelectron and infrared spectroscopy. *Materials Science and Engineering*, B49:18–26, 1997.
- [6] R.L. Frost, J. Klopogge, S.C. Russell, J.L. Szetu: Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium. *Thermochimica Acta*, 329:47–56, 1999.
- [7] J. Hanuš, M. Drábik, P. Hlídaek, H. Biederman, G. Radnóczy, D. Slavínská: Some remarks on Ag/C:H composite films. *Vacuum*, v tlači, 2008.
- [8] P. Hlídaek: *Fourierovská infračervená spektroskopie*, Fyzikální ústav UK, 2003.
- [9] M. Horák, D. Papoušek: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, 1976.
- [10] J. Kousal: *Diagnostika procesu plazmové polymerace*, dizertačná práca, Univerzita Karlova v Praze, 2006.
- [11] Y. Pihosh: *Composite Multicomponent Films Prepared by Plasma Polymerization and Related Processes*, dizertačná práca, Univerzita Karlova v Praze, 2005.
- [12] J.M. Saniger: Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. *Material Letters*, 22:109–113, 1995.

- [13] M. Trchová: *Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru*, Spektroskopická společnost J.M. Marci, 2000.
- [14] H. Vigù, P. Quintard, T. Merle-Mèjean, V. Lorenzelli: An FT-IR study of the chlorination of γ -alumina surfaces. *Journal of European Ceramic Society*, 18:305–309, 1998.
- [15] J.L. Vossen, W. Kern: *Thin Film Processes*, Academic Press, 1978.
- [16] H. Yasuda: *Plasma Polymerization*, Academic Press, 1985.