

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Juraj Čechvala

Studium nanostrukturovaných vrstev

Katedra makromolekulární fyziky

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

Studijní program: Fyzika, Fyzika kondenzovaných soustav
a materiálů, Fyzika reálných povrchů

2010

Rád by som sa tu poďakoval všetkým, ktorí mi pomohli s vytvorením tejto práce a to hlavne vedúcemu tejto práce Mgr. Jaroslavovi Kousalovi Ph.D. za moje zasvätenie do tajov elipsometrie a za pevné nervy pri dohliadaní na vznik tohoto textu.

Ďalej by som chcel poďakovať Ing. Andreyovi Shukurovovi Ph.D., Mgr. Martinovi Drábikovi, RNDr. Ondřejovi Kyliánovi Ph.D. a Mgr. Oleksandrovi Polonskému za prípravu a neelipsometrické merania charakterizovaných vzoriek.

Nakoniec chcem poďakovať Kataríne Baxovej a Milanovi Kurillovi za gramatické korektúry.

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

V Praze dne

Juraj Čechvala

Obsah

1	Úvod	5
2	Teoretická časť	6
2.1	Spektroskopická elipsometria s premenlivým uhlom	6
2.1.1	Šírenie svetla	6
2.1.2	VASE meranie	12
2.1.3	Analýza elipsometrických dát	14
2.1.4	Modely závislosti optických vlastností na vlnovej dĺžke	16
2.2	Iné charakterizačné metódy tenkých vrstiev	25
2.2.1	AFM	25
2.2.2	XPS	26
2.2.3	WCA	26
2.2.4	QCM	27
2.3	Optické vlastnosti vybraných druhov tenkých vrstiev	27
2.3.1	Plazmové polyméry	27
2.3.2	Optické vlastnosti plazmových polymérov	31
2.3.3	Nanokompozitné vrstvy	31
2.3.4	Optické vlastnosti nanokompozitov kov/plazmový polymér	31
3	Experimentálne prevedenie	33
3.1	Príprava vzoriek	34
3.1.1	C:H	34
3.1.2	ppNylon	35
3.1.3	ppPTFE	36
3.1.4	Au/ppPEO	37
3.2	Charakterizácia vzoriek	38
4	Spracovanie výsledkov a ich diskusia	40
4.1	Charakterizácia C:H vrstvy	40
4.2	Bobtnanie naprašovaného nylonu	43
4.3	Určovanie drsnosti ppPTFE vrstiev	46
4.4	Kompozit Au/ppPEO	50
5	Záver	54
	Literatúra	55

Název práce: Studium nanostrukturovaných vrstev
Autor: Bc. Juraj Čechvala
Katedra (ústav): Katedra makromolekulární fyziky
Vedoucí diplomové práce: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.
e-mail vedoucího: jarda@kmf.mff.cuni.cz

Abstrakt: V tejto práci sú študované optické vlastnosti plazmových polymérov za použitia spektroskopickéj elipsometrie. Sú popísané základné princípy elipsometrie. Je porovnávaná vhodnosť rôznych elipsometrických modelov na modelovanie tenkých vrstiev plazmových polymérov. Je študovaná stabilita vrstiev naprašovaného nylonu. Je charakterizovaný vplyv depozičných podmienok na optické vlastnosti vrstiev uhlovodíkových plazmových polymérov. Je otestovaná použiteľnosť elipsometrickej drsnosti na charakterizáciu nanoštrukturovaných hydrofóbných vrstiev. Je určené plnenie kompozitov kov/plazmový polymér a porovnané s inými metódami určovania plnenia.

Klíčová slova: spektroskopická elipsometria, plazmový polymér, kompozit kov/plazmový polymér

Title: Study of nanostructured layers
Author: Bc. 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 this thesis the optical properties of the plasma polymers are studied using the spectroscopic ellipsometry. The basic principles of ellipsometry are described. The suitability of various ellipsometric models for the modelling of plasma polymer thin films is compared. The stability of films prepared by sputtering of nylon is studied. The influence of the deposition conditions on the optical properties of hydrocarbon plasma polymer film is characterized. Usability of the ellipsometric roughness for the characterization of the nanostructured hydrophobic surfaces is tested. The filling factor of metal/plasma polymer nanocomposites is determined and compared with another methods of filling factor determination.

Keywords: spectroscopic ellipsometry, plasma polymer, metal/plasma polymer composite

Kapitola 1

Úvod

Tenke vrstvy plazmových polymérov sú cielene pripravované od polovice 20. storočia [22]. Ich použitie je veľmi široké (ochranné vrstvy, optika, mikroelektronika, bio-aplikácie a iné) pretože plazmovou polymerizáciou je možné pripraviť širokú škálu materiálov [4, 3]. V súčasnosti je jedným z výskumných smerov ako ďalej zlepšiť vlastnosti tenkých organických vrstiev a kompozitov s nimi modifikácia ich štruktúry na submikrónovej úrovni.

Štruktúra materiálu, rovnako ako jeho chemické zloženie sa prejavujú na jeho optických vlastnostiach. Pre materiály vo forme tenkých vrstiev je veľmi vhodným spôsobom ich charakterizácie metóda spektroskopickéj elipsometrie. Katedra makromolekulárnej fyziky na UK v Prahe, ktorá je riešiteľovým školiacim pracoviskom, sa mimo iné dlhodobo zaoberá štúdiom a optimalizáciou procesov plazmovej polymerizácie, čo zahŕňa charakterizáciu týmito procesmi pripravených vrstiev.

Riešiteľ sa tejto problematike venoval už vo svojej bakalárskej práci, kde študoval infračervené spektrá plazmových polymérov. Problematike optických vlastností týchto materiálov sa riešiteľ venuje aj v predloženej diplomovej práci. Tu však za použitia metódy spektroskopickéj elipsometrie.

Vedľajším cieľom tejto práce bolo vypracovať v teoretickej časti stručný popis tejto metódy, ktorý by uľahčil jej osvojenie ďalšími študentami a pracovníkmi.

Kapitola 2

Teoretická časť

2.1 Spektroskopická elipsometria s premenlivým uhlom

Elipsometria je optickou diagnostickou metódou, založenou na meraní zmeny polarizácie svedného lúča pri odraze od skúmanej vzorky alebo pri priechode vzorkou pri definovanom uhle dopadu a vlnovej dĺžke svetla. Metóda je nedeštruktívna, rýchla (meranie je vďaka výpočtovej technike možné robiť v reálnom čase) a v súčasnosti na úrovni, kedy aj nešpecializované elipsometrické prístroje dosahujú veľkú presnosť merania. Nevýhodou tejto metódy je zložitosť analýzy dát. Zmena polarizácie svetla vypovedá o množstve vlastností skúmanej vzorky iba nepriamo a na ich získanie je potrebné vytvoriť model skúmanej vzorky, z ktorého sa potom regresiou z nameraných dát určujú jej vlastnosti. Hodnoverný model musí byť založený na predtým získaných informáciách o vzorke, ako je približné chemické zloženie, elektrické vlastnosti, anizotropia a najmä geometrická štruktúra. V praxi býva jedna vzorka meraná odrazom pod niekoľkými rôznymi uhlami a s použitím časti spektra elektromagnetického žiarenia. Použité spektrum sa najčastejšie pohybuje vo viditeľnej až UV oblasti, časťami sú aj merania v infračervenom obore. Takto rozšírené meranie (viac uhlov a vlnových dĺžok) sa označuje ako VASE - Varied Angle Spectroscopic Ellipsometry alebo spektroskopická elipsometria s premenlivým uhlom (ďalej len skrátene SE - spektroskopická elipsometria). Súhrnnými publikáciami na tému elipsometrie, z ktorých čerpala aj táto práca, sú [15, 36].

2.1.1 Šírenie svetla

Meracím médiom elipsometrie je svetlo. Pre potreby elipsometrických meraní je použité svetlo chápané ako rovinná harmonická elektromagnetická vlna, ktorej magnetickú časť neuvažujeme (tú je možné dorátať z Maxwellových rovníc a na šírenie vlny má v bežných prostrediach zanedbateľný vplyv). Rovinnú harmonickú elektromagnetickú vlnu šíriacu sa vo vákuu v smere osi z popíšeme výrazom:

$$\mathbf{E}(z, t) = E_0 \exp[i(\omega t - Kz + \delta)] = \tilde{E}_0 \exp[i(\omega t - Kz)] \quad (2.1)$$

kde $\mathbf{E}(z, t)$ je vektor elektrického poľa kolmý na smer šírenia ($\mathbf{E}_z = 0$). E_0 je amplitúda elektrického poľa, ω je kruhová frekvencia vlny, K je vlnový vektor (pre smer šírenia totálny s osou z sa redukuje na skalár), δ sa nazýva počiatočnou fázou, ktorá určuje hodnotu $\mathbf{E}(0, 0)$ a i je imaginárna jednotka. Výraz $(\omega t - Kz + \delta)$ sa nazýva vlnovou fázou. $\tilde{E}_0 = E_0 \exp[i\delta]$ je komplexná amplitúda vlny a bude ďalej v práci označovaná iba ako amplitúda. Vzťahy medzi ω , K a základnými charakteristikami harmonickej vlny vo vákuu c_0, λ, ν (rýchlosť svetla, vlnová dĺžka, frekvencia) sú:

$$\omega = 2\pi\nu \quad K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad c_0 = \lambda\nu$$

Výraz (2.1) je komplexný, skutočnú vlnu popisuje jeho reálna časť:

$$\operatorname{Re}\{\tilde{E}_0 \exp[i(\omega t - Kz)]\} = E_0 \cos[\omega t - Kz + \delta] \quad (2.2)$$

Výraz (2.2) sa z praktických dôvodov nepoužíva, pretože pre ďalšie výpočty je (2.1) výhodnejší.

V látke sa svetlo šíri rýchlosťou $c < c_0$, zachováva frekvenciu a mení svoju vlnovú dĺžku. Látku preto popisujeme veličinou nazývanou index lomu $n \equiv \frac{c_0}{c}$. V látke môže tiež dochádzať k absorpcii svetla, preto bol popis látky rozšírený o extinkčný koeficient k . Z reálneho indexu lomu n sa tak stane komplexný index lomu

$$N = n - ik \quad (2.3)$$

Rovnica šírenia svetla v látke má potom tvar:

$$\mathbf{E}(z, t) = \tilde{E}_0 \exp[i(\omega t - KNz)] = \tilde{E}_0 \exp[-Kkz] \exp[i(\omega t - Knz)] \quad (2.4)$$

Výraz $\tilde{E}_0 \exp[-Kkz]$ ukazuje exponenciálny pokles amplitúdy elektrického poľa s postupom vlny v látke. Ďalej v práci bude veličina N nazývaná jednoducho index lomu. V praxi sa často meria intenzita svetelnej vlny v látke, ktorá sa riadi Beerovým zákonom $I = I_0 \exp[-\alpha d]$, kde d je hĺbka vniku svetla do látky, α je absorpčný koeficient, pre ktorý platí:

$$\alpha = 2Kk = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.5)$$

Svetelné vlny s rôznymi vlnovými dĺžkami majú v tej istej látke rôzne N , ktoré je teda funkciou vlnovej dĺžky. Pre nehomogénnu látku je N taktiež funkciou polohy a pre látku anizotropnú nie je skalárom, ale tenzorom.

Dielektrická funkcia

S indexom lomu látky úzko súvisí veličina ε , nazývaná dielektrická konštanta alebo relatívna permitivita. Dielektrická konštanta ε udáva vzťah medzi elektrickým poľom \mathbf{E} a elektrickou indukciou \mathbf{D} :

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_p} = \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (2.6)$$

kde ε_p je permitivita prostredia a ε_0 je permitivita vákuu, $\varepsilon = \varepsilon_p/\varepsilon_0$. Pretože elektromagnetické žiarenie sa riadi pri interakcii s látkou Maxwellovými rovnicami, je ε

dôležitou vlastnosťou látok. Permittivita rôznych materiálov je odlišná od permittivity vákua ε_0 kvôli polarizácii \mathbf{P} (súčet dipólových momentov v látke) vznikajúcej pri pôsobení elektrického poľa vychýlením elektrických nábojov z ich rovnovážnych pozícií, ktorá toto pole zároveň oslabuje:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{D} - \mathbf{P}}{\varepsilon_0} \quad (2.7)$$

Spojením rovníc (2.6) a (2.7) vyplýva vzťah medzi ε a \mathbf{P} :

$$\varepsilon = 1 + \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} \quad (2.8)$$

Z Maxwellových rovníc sa dá ukázať [15, str. 349], že existuje vzťah medzi indexom lomu N a ε :

$$\varepsilon = N^2 \quad (2.9)$$

Dôsledkom (2.9) je, že ε je komplexné číslo a platí:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n^2 - k^2) - i2nk \quad (2.10)$$

Vzťahy (2.8) a (2.10) takto spájajú optické vlastnosti látky s jej dielektrickou polarizáciou. Ako bude ukázané neskôr, toto spojenie nám umožňuje z elektrónovej štruktúry látky odvodiť jej optické vlastnosti. Tak ako N , je aj ε funkciou vlnovej dĺžky dopadajúceho svetla. Túto funkciu nazývame dielektrickou funkciou danej látky. Veličiny N a ε nazývame optickými konštantami materiálu. Spektroskopická elipsometria pracujeme najmä s modelmi dielektrických funkcií.

Kramers-Kronigove relácie (KK relácie)

KK relácie sú dôsledkom teórie lineárnej odozvy systému na pôsobenie vonkajšej sily. Sú vyjadrením kauzality - vlastnosť systému reaguje na vonkajšie pôsobenie vždy oneskorene. Aplikáciou KK relácii na interakciu látky s elektromagnetickým žiarením zistíme, že reálna a imaginárna časť dielektrickej funkcie nie sú navzájom nezávislé, ale spĺňajú nasledujúce rovnice:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.12)$$

Výraz \mathcal{P} má význam hlavnej hodnoty integrálu:

$$\mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \equiv \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\delta} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^\infty d\omega' \right) \quad (2.13)$$

Podobné vzťahy ako (2.11) a (2.12) platia aj medzi n a k .

Polarizácia svetla

Polarizácia svetla je vlastnosť svetelnej vlny, ktorá popisuje orientáciu jej kmitov v priestore. Vzťah (2.1) hovorí, že vektor elektrického poľa je kolmý na smer šírenia vlny, ale jeho správanie v rovine kolmej na smer šírenia (rovina xy) nepopisuje. Pre zúplnenie popisu rovinnej vlny rozpišeme $\mathbf{E}(z, t)$ do zložiek $\mathbf{E}_x(z, t)$ a $\mathbf{E}_y(z, t)$:

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(z, t) &= \tilde{E}_{0x} \exp[i(\omega t - Kz)]\mathbf{x} + \tilde{E}_{0y} \exp[i(\omega t - Kz)]\mathbf{y} \\ &= E_{0x} \exp[i(\omega t - Kz + \delta_x)]\mathbf{x} + E_{0y} \exp[i(\omega t - Kz + \delta_y)]\mathbf{y}\end{aligned}\quad (2.14)$$

kde \mathbf{x} a \mathbf{y} sú jednotkové vektory v smere súradnicových osí. Na popis polarizácie takejto vlny nepotrebuje poznať absolútne hodnoty \tilde{E}_{0x} , \tilde{E}_{0y} , ale postačuje ich pomer:

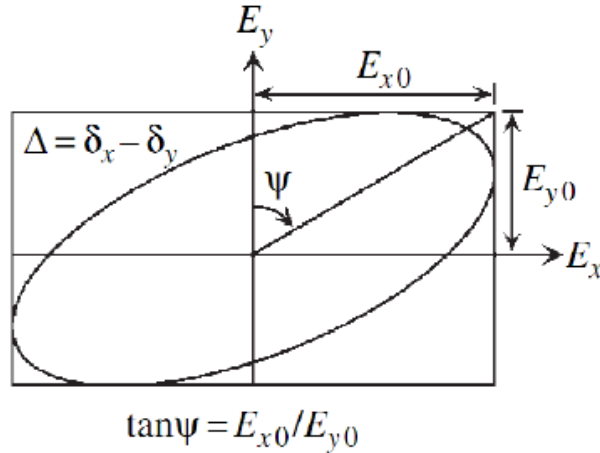
$$\frac{\tilde{E}_{0x}}{\tilde{E}_{0y}} = \frac{E_{0x}}{E_{0y}} \exp[i(\delta_x - \delta_y)] = \tan \Psi \exp[i\Delta] \quad (2.15)$$

Pomocou (2.15) je v elipsometrii zavedený systém dvoch súradníc popisujúcich polarizáciu svetla:

$$\Psi = \tan^{-1} \frac{E_{0x}}{E_{0y}} \quad (0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ) \quad (2.16)$$

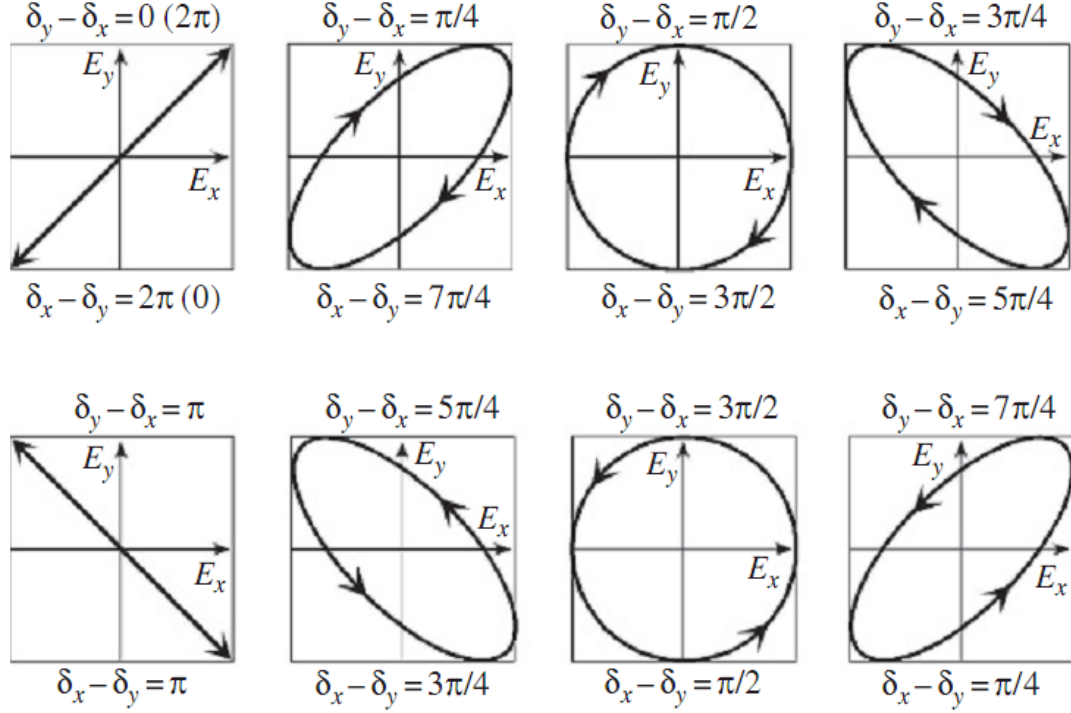
$$\Delta = \delta_x - \delta_y \quad (0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ) \quad (2.17)$$

Na Obr. 2.1 je ukážka trajektórie $\mathbf{E}(z, t)$ v rovine xy a geometrická interpretácia Ψ a Δ . Pre $\Delta = 0$ alebo $\Delta = \pi$ je svetlo polarizované lineárne - $\mathbf{E}(z, t)$ kmitá na



Obr. 2.1: Interpretácia Ψ a Δ v trajektórii $\mathbf{E}(z, t)$. Uhol Δ nemá zjavnú geometrickú interpretáciu. Prevzané podľa [15].

jedinej priamke v rovine xy , v ostatných prípadoch je polarizácia svetla eliptická - $\mathbf{E}(z, t)$ opisuje v rovine xy elipsu. V špeciálnom prípade ak $E_{0x} = E_{0y}$ a $\Delta = \frac{\pi}{2}$ alebo $\Delta = \frac{3}{2}\pi$ je polarizácia svetla kruhová - $\mathbf{E}(z, t)$ opisuje v rovine xy kružnicu. Na Obr. 2.2 sú ukázané prípady polarizácie, ktoré môžu nastať.



Obr. 2.2: Možné druhy polarizácie v závislosti na Δ . V ukázaných prípadoch platí $E_{0x} = E_{0y}$. Aj keď majú dva vektory elektrického poľa rovnaké tvary trajektórie stále sa môžu líšiť v smere rotácie (pravotočivá/ľavotočivá). Prevzané podľa [15].

Svetlo na rozhraní dvoch prostredí

Okrem popisu svetelnej vlny vo vákuu a v látke je pre elipsometriu dôležité popísať aj správanie sa svetelnej vlny na rozhraní dvoch prostredí. Uvažujeme rovinnú harmonickú vlnu dopadajúcu pod uhlom θ_i z prostredia s indexom lomu N_i na rovinné rozhranie s prostredím s indexom lomu N_t . Časť vlny sa odrazí pod uhlom θ_r a časť vstúpi do druhého prostredia pod uhlom θ_t . Uhol odrazu sa riadi jednoduchým zákonom odrazu (2.18) a uhol lomu sa riadi Snellovým zákonom (2.19):

$$\theta_r = \theta_i \quad (2.18)$$

$$N_i \sin \theta_i = N_t \sin \theta_t \quad (2.19)$$

Vzťahy medzi amplitúdami elektrických polí dopadajúcej, odrazenej a lomenej vlny odviedol z Maxwellových rovníc Fresnel. Dôležité je, že inak sa správa zložka elektric-

kého poľa rovnobežná s rovinou dopadu E_p a inak zložka kolmá na rovinu dopadu E_s :

$$r_p \equiv \frac{\tilde{E}_{rp}}{\tilde{E}_{ip}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (2.20a)$$

$$r_s \equiv \frac{\tilde{E}_{rs}}{\tilde{E}_{is}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (2.20b)$$

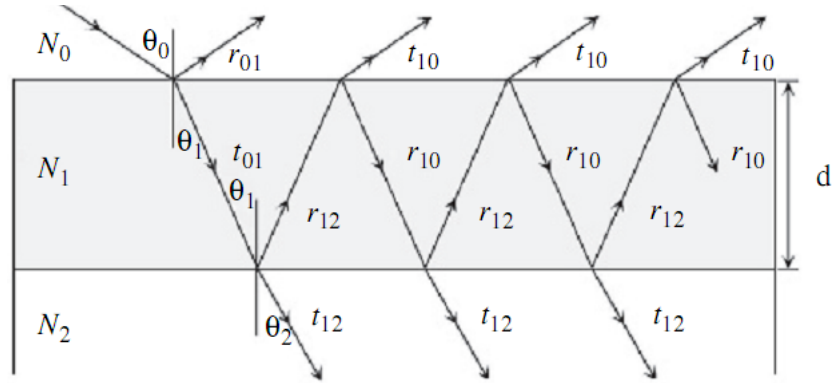
$$t_p \equiv \frac{\tilde{E}_{tp}}{\tilde{E}_{ip}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (2.20c)$$

$$t_s \equiv \frac{\tilde{E}_{ts}}{\tilde{E}_{is}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (2.20d)$$

Veličiny r a t sa nazývajú amplitúdový koeficient odrazu a amplitúdový koeficient priechodu. Koeficient r resp. t je pomerom odrazenej a dopadajúcej amplitúdy elektrického poľa resp. lomenej a dopadajúcej amplitúdy elektrického poľa. Z (2.20) vyplývajú vzťahy pre dve špeciálne hodnoty θ_i :

$$\tan \theta_B = \frac{N_t}{N_i} \quad \sin \theta_{\text{tot}} = \frac{N_t}{N_i} \quad (2.21)$$

Pre θ_B (Brewsterov uhol) je odrazená zložka elektrického poľa rovnobežného s rovinou dopadu nulová ($r_p = 0$) a pre θ_{tot} nastáva totálny odraz ($t_p = t_s = 0$). Ak je látka uzporiadaná do niekoľkých vrstiev, aplikujú sa (2.20) postupne na každé rozhranie a započíta sa aj interferencia vln medzi jednotlivými rozhraniami rozhraniami (Obr. 2.3). Pri odraze polarizovaného svetla od rozhrania látky sa jeho polarizácia



Obr. 2.3: Náčrt interferencie svetelnej vlny dopadajúcej zo vzduchu na vrstvu hrúbky d položenú na substráte. Na každom rozhraní nastáva zároveň odraz aj lom. Lúče, ktoré vstúpia do substrátu sa už naspäť neodrazia. Prevzaté podľa [15].

zmení podľa vzťahov pre r_p a r_s v (2.20). Vhodnou voľbou súradnicovej sústavy môžeme stotožniť \tilde{E}_{0x} s \tilde{E}_{pi} a \tilde{E}_{0y} s \tilde{E}_{si} . Rovnice (2.20) platia aj pre priechod rozhraním s použitím t_p a t_s .

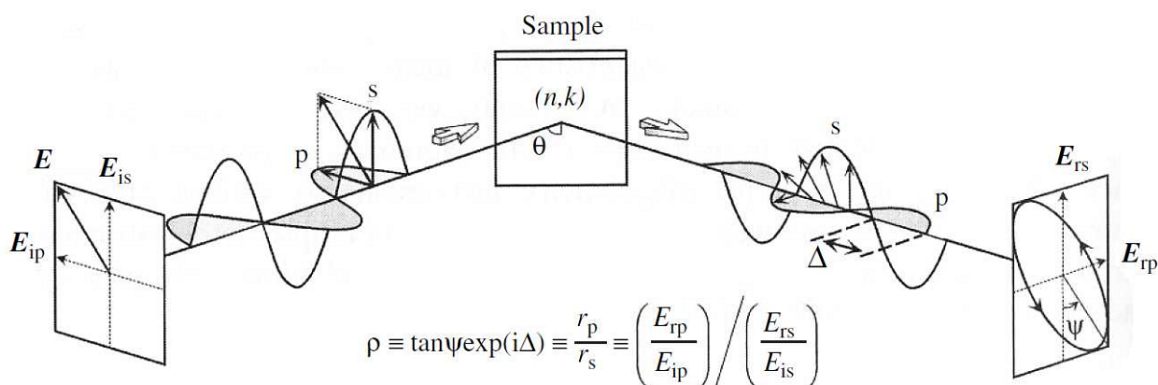
Okrem svetla polarizovaného, existuje aj svetlo nepolarizované. $\vec{E}(z, t)$ v prípade nepolarizovaného mení svoj smer v rovine xy náhodne. Kombináciou polarizovaného a nepolarizovaného svetla vzniká svetlo čiastočne polarizované.

2.1.2 VASE meranie

Prístroj na elipsometrické merania sa nazýva elipsometer. Podľa usporiadanie experimentu delíme merania na dva základné typy. Prvým a najčastejším typom je meranie odrazom svetelného lúča od vzorky, tzv. reflexné meranie. Druhým typom je meranie prechodom svetelného lúča vzorkou, tzv. transmisné meranie. Dôležité je, aby svetlo po prechode resp. odraze od vzorky bolo stále aspoň čiastočne polarizované. Základná myšlienka elipsometrického merania je načrtnutá na Obr. 2.4. Nezávisle na usporiadaní meria každý elipsometer veličinu ρ :

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \exp[i\Delta] \quad (2.22)$$

Platnosť (2.22) pre reflexné merania vyplýva z (2.15) a definícií r_p a r_s v (2.20).



Obr. 2.4: Princíp elipsometrických meraní - na vzorku dopadá svetlo polarizované lineárne so sklonom 45° voči rovine dopadu a odráža sa do detektora, ktorý zmeria novú polarizáciu. Obrázok prevzatý z [15, str. 82] s dovolením John Wiley & sons, Ltd.

Pre transmisné merania sa dá tiež ukázať, že $\rho = \frac{t_p}{t_s}$. Zo vzťahu (2.22) vyplýva, že najlepšiu kontrast medzi r_p a r_s sa získa v okolí Brewsterovho uhla θ_B (2.21), kde sa r_p pohybuje v okolí nuly.

Základom každého elipsometrického experimentu je usporiadanie:

zdroj polarizovaného svetla \rightarrow vzorka \rightarrow detektor polarizácie svetla

Rôzne elipsometre sa líšia v spôsobe, ako je zrealizovaný zdroj a hlavne detektor polarizovaného svetla. Všetky elipsometre ale používajú spoločnú sadu optických prvkov:

Zdroj polarizovaného svetla

Zdroj nepolarizovaného svetla - lampa svietiaci v požadovanom spektrálnom obore, napr. sodíková výbojka, deutériová lampa, atď.

Depolarizátor - súčiastka meniaci polarizované svetlo na nepolarizované. Niektoré svetelné zdroje produkujú čiastočne polarizované svetlo, čo ovplyvňuje výsledky merania. Depolarizátor odstráni túto čiastočnú polarizáciu.

Polarizátor (P)- optický prvok prepúšťajúci iba svetlo lineárne polarizované pod jedným konkrétnym uhlom. Polarizátor vyrobí z nepolarizovaného svetla lampy lineárne polarizované svetlo so žiadaným uhlom polarizácie (45° voči rovine dopadu).

Detektor polarizovaného svetla

Kompenzátor (C)- kompenzátor podľa uhla svojho natočenia zmení rozdiel fáz \tilde{E}_{0x} a \tilde{E}_{0y} (teda Δ). Kompenzátor dokáže z lineárne polarizovaného svetla vyrobiť elipticky polarizované a naopak. Je to opticky jednoosý anizotropný kryštál, v ktorom sa jedna zložka polarizácie šíri rýchlejšie ako druhá.

Fotoelastický modulátor (PEM)- je to iný druh kompenzátora, kde je anizotropia indukovaná aplikáciou mechanického napätia na opticky izotropnú látku. Veľkosť mechanického napätia určuje mieru anizotropie.

Analyzátor (A)- ide o obyčajný polarizátor, ktorého účelom nie je polarizovať nepolarizované svetlo, ale prepustiť k detektoru vždy len časť intenzity už polarizovaného svetla.

Spektrálny detektor - detektor zaznamenávajúci intenzitu dopadajúceho žiarenia rôznych vlnových dĺžok. Pretože detektor zaznamenáva len celkovú intenzitu a nerozlišuje polarizáciu, je pre detekciu polarizácie potrebné, aby bola pred ním umiestnená nejaká kombinácia C, A a PEM, ktorá určí, akú konkrétnu polarizáciu detektor práve meria.

Usporiadania elipsometrov

Podľa rôznych usporiadaní vzorky (S), C, PEM a A sa dnes existujúce elipsometre rozdeľujú na: elipsometre s rotujúcim analyzátorom (PSA_R), elipsometre s kompenzátorom a rotujúcim analyzátorom ($PSCA_R$), elipsometre s rotujúcim kompenzátorom (PSC_RA) a elipsometre s fotoelastickým modulátorom ($PS(PEM)A$). Rotujúcim prvkom sa určuje polarizácia svetla dopadajúceho na detektor. Pretože detekované je len polarizované svetlo, sú elipsometrické merania necitlivé na bežné rozptýlené svetlo, ktoré je nepolarizované, takže k meraniu netreba zatemnený priestor.

2.1.3 Analýza elipsometrických dát

Pre známe optické konštanty materiálu (N, ε) a štruktúru skúmanej vzorky (hrúbky vrstiev, tvar rozhraní) nám teória popísaná v 2.1.1 umožňuje s veľkou presnosťou určiť výslednú polarizáciu odrazeného svetla. Pri analýze elipsometrických dát je úloha formulovaná opačne. Z nameraných hodnôt Ψ a Δ sa snažíme určiť vlastnosti vzorky, ktoré sa do Ψ a Δ premietajú. Táto úloha nemá jednoznačné riešenie bez predchádzajúcej znalosti aspoň najzákladnejších vlastností vzorky (počet vrstiev, druh materiálu). Aj keď sú niektoré údaje o vzorke známe, získať žiadané informácie o vzorke analyticky vzhľadom na Ψ a Δ nie je možné. Pri spracovaní elipsometrických dát sa preto využíva regresná analýza.

Zo známych údajov sa zostaví model vzorky parametrizovaný veličinami, ktoré chceme získať. Počítačový program potom hľadá také hodnoty parametrov modelu, ktoré dajú pri výpočte teoretických hodnôt Ψ a Δ najlepšiu zhodu s nameranými dátami. Tento proces sa nazýva fitovanie. Na Obr. 2.5 je ukážka z programu na zostavovanie modelu pre analýzu elipsometrických meraní. Hovoríme, že parametre modelu sú nafitované na namerané dáta. Aby bolo možné považovať takto získané veličiny za vierohodné, musí model vzorky spĺňať niekoľko podmienok.

Include Surface Roughness = ON Roughness = 1.00 nm (fit)
Layer # 1 = Cauchy Thickness # 1 = 21.77 nm (fit)
A = 1.527 (fit) B = 0.01117 (fit) C = -0.00027644 (fit)
k Amplitude = 0.06483 (fit) Exponent = 0.430 (fit)
Band Edge = 3.100 eV
Intermix Thickness = 0.00 nm (fit)
Substrate = SI_JAW

Obr. 2.5: Príklad modelu v programe CompleteEase. Ide o tenkú, mierne drsnú, málo absorbujúcu vrstvu na Si substráte „nekonečnej“ hrúbky (žiadny spätný odraz) s prechodovou vrstvou medzi substrátom a vlastnou vrstvou. Dielektrická funkcia Si je tabulková, dielektrická funkcia vrstvy je fitovaná Cauchy-Urbachovým modelom.

Model musí vychádzať z fyzikálnych poznatkov o vzorke. Známa by mala byť aspoň trieda materiálov, z ktorých je vzorka zložená (dielektrikum, polovodič, kov), jej rádová hrúbka, približná morfológia (drsná, hladká, heterogénna, atď.) a iné vlastnosti, ktoré by mohli mať zásadný vplyv na polarizáciu odrazeného svetla. Taktiež získané hodnoty parametrov musia byť fyzikálne prípustné.

Základným kvantitatívnym ukazovateľom akosti fitu, je veličina MSE (Mean Squared Error), definovaná ako:

$$\text{MSE} = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right]} \quad (2.23)$$

V (2.23) je N počet nameraných dvojíc Ψ, Δ (pre rôzne vlnové dĺžky), M je počet voľných parametrov v modeli, $(\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}})$ a $(\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}})$ sú rozdiely medzi modelovanými a nameranými hodnotami Ψ, Δ a $\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}, \sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}$ sú chyby merania, ktoré tu slúžia ako váhy rozdielov nameraných a modelovaných hodnôt. MSE je teda funkciou fitovaných parametrov a program vykonávajúci fitovanie hľadá minimum tejto funkcie v priestore možných hodnôt parametrov. Absolútna hodnota MSE je dobrým porovnávacím kritériom medzi rôznymi hodnotami parametrov alebo medzi podobnými modelmi. Inak absolútna hodnota MSE o kvalite modelu veľa nevytvára. Extrémne vysoké hodnoty MSE (>100) napovedajú, že model nepopisuje namerané hodnoty postačujúco, naopak extrémne nízke hodnoty MSE (<1) môžu indikovať, že model má priveľa voľných parametrov (alebo je málo nameraných hodnôt na ich určenie).

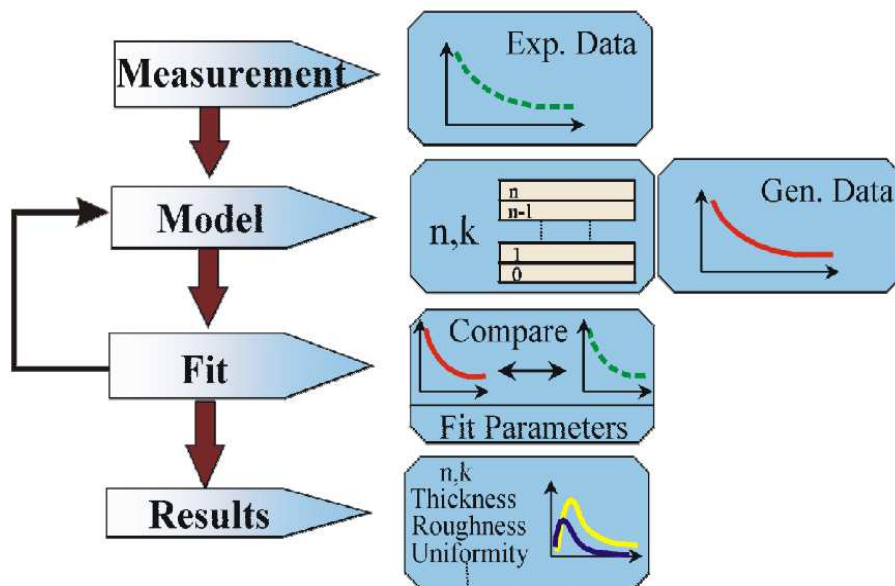
Dôležitou otázkou je tiež jedinečnosť (uniqueness) získaných parametrov. Fitovací algoritmus nedokáže rozlíšiť medzi lokálnym a globálnym minimom MSE a je preto možné, že existuje sada parametrov, ktoré namerané dáta popisujú lepšie. Jediným nástrojom na nájdenie globálneho minima je prehľadávanie celého priestoru parametrov, čo je však výpočtovo veľmi náročné. Inak je užívateľ odkázaný na vlastné skúsenosti s daným typom vzoriek a dobrú voľbu počiatočných parametrov.

Ďalšou vlastnosťou dobrého modelu je malá korelácia (vzájomná závislosť) fitovaných parametrov. Fitovacie programy okrem minimalizácie MSE spočítajú aj korelačnú maticu, v ktorej sú zaznamenané korelácie medzi všetkými fitovanými parametrami. Korelácia parametrov nadobúda hodnoty od 0 (úplne nezávislé) do 1 (úplne závislé). Korelácia nad 0,92 [35] je už veľká a treba model prehodnotiť.

Pokiaľ niekoľko zvažovaných modelov porovnateľne vyhovuje z hľadiska MSE, jedinečnosti aj korelácií, je vhodné dať prednosť jednoduchšiemu modelu (s menším počtom parametrov).

Fitovacie programy uvádzajú pri hodnotách parametrov aj ich interval istoty σ (napr. $n = \bar{n} \pm \sigma_n$). V tomto intervale by mala skutočná hodnota parametra ležať s pravdepodobnosťou p . Zvyčajná hodnota p je 90% [9, 16]. Ide o čisto matematickú veličinu, reálna presnosť parametrov býva nižšia. Ak je interval istoty veľký voči vlastnej hodnote parametra, znamená to, že parameter kvalitu fitu neovplyvňuje a pravdepodobne je silne korelovaný s iným parametrom.

Po vykonaní fitu je treba výsledky podrobiť skúmaniu podľa spomenutých kritérií a primerane upraviť model. Postup sa opakuje, pokiaľ výsledný model nie je vyhovujúci a výsledky fitu dôveryhodné. Schéma celého postupu je na Obr. 2.6. Na KMF sa na analýzu dát používajú programy špecializované na elipsometrické merania - CompleteEASE a WVase32 od fitmy J.A.Woollam Co., Inc.. Oba používajú na fitovanie Levenberg-Marquardtov algoritmus (bežne používaný aj inými programami). Riešiteľ pracoval na analýzach v programe CompleteEASE. Jednou z funkcií programu je možnosť zavedenia drsnosti (roughness) do modelu vrstvy. Ide o prechodnú vrstvu



Obr. 2.6: Tento diagram prevzatý z [35] zobrazuje proces analýzy dát od ich namerania (exp. data), cez rozbor generovaných dát (gen. data) až po získanie dôveryhodných výsledkov (optické konštanty, drsnosť, hrúbka, ...)

na rozhraní medzi vzduchom a najvrchnejšou vrstvou látky v modeli. Jej zloženie je v program zafixované na 50% vzduchu, 50% látky a je modelovaná Bruggemannovou EMT. Hrúbka tejto vrstvy je ďalej v práci nazývané elipsometrickou drsnosťou.

2.1.4 Modely závislosti optických vlastností na vlnovej dĺžke

Cauchy-Urbachov model (C-U)

Cauchyho model [15, Kap. 5.2] bol vytvorený pre materiály neabsorbujúce pri použítom spektre žiarení, imaginárna časť permitivity aj indexu lomu je rovná nule. Modelovaná je reálna časť indexu lomu, model sa nezaobrá priamo dielektrickou funkciou. Index lomu má tvar:

$$n_C = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (2.24)$$

Ide teda neukončený o rozvoj a je na užívateľovi, koľko členov rozvoja zahrnie do analýzy. Fitovanými parametrami sú koeficienty A, B, C, \dots . Zvyčajne sa berú do úvahy prvé 3 členy rozvoja. Aby sa zlepšila použiteľnosť modelu v prípade slabo absorbujúcich polymérnych a iných amorfných materiálov, bol do modelu indexu lomu zahrnutý Urbachov absorpčný člen:

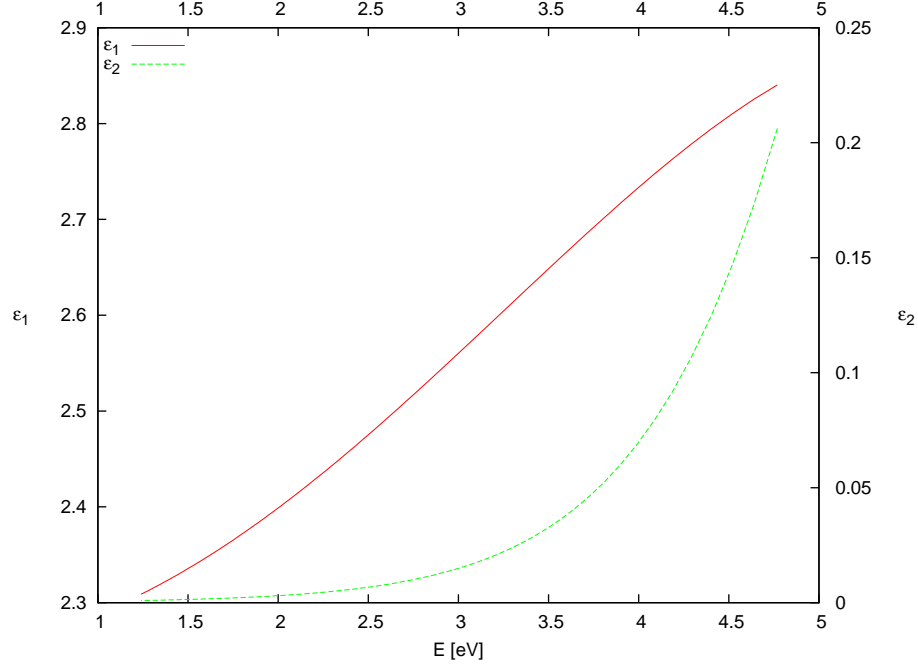
$$k_U = k_{amp} e^{A(E-E_B)} \quad (2.25)$$

kde k_{amp} , A , E a E_B sa v tomto poradí nazývajú amplitúda absorpcie, exponenciálny koeficient, energia dopadajúceho žiarenia a absorpčná hrana. Plazmové polyméry

mávajú zvyčajne exponenciálny tvar absorpcie, aký popisuje (2.25). Spojením oboch výrazov získame model často používaný pre slabo absorbujúce alebo veľmi tenké vrstvy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} - ik_{amp}e^{A(E-E_B)} \quad (2.26)$$

Cauchy-Urbach model má navzájom nezávislé reálnu a imaginárnu zložku indexu lomu a preto implicitne nespĺňa KK relácie.



Obr. 2.7: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) a imaginárneho (ε_2) priebehu náhodnej dielektrickej funkcie Cauchyho modelu (2.26).

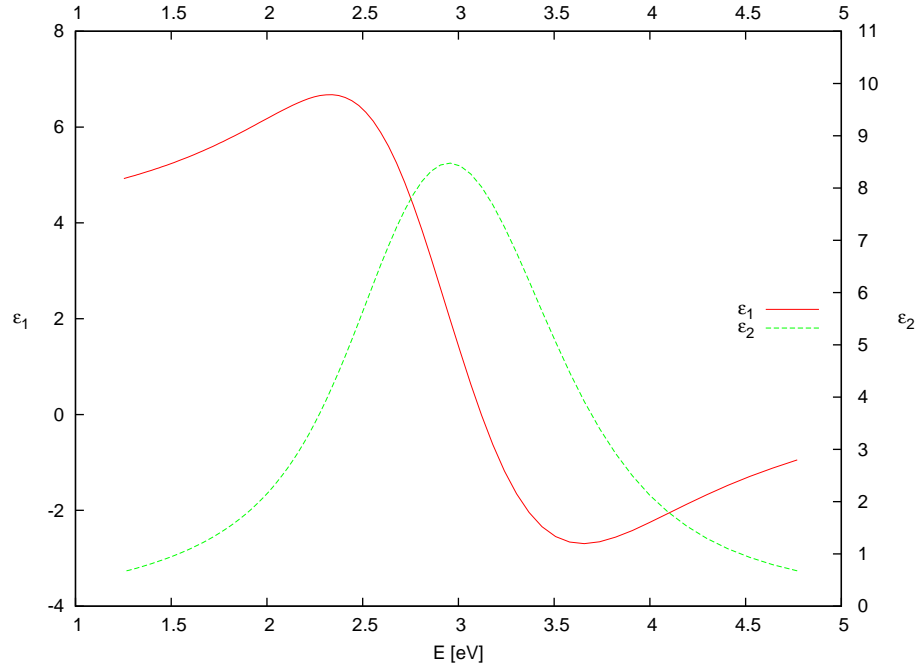
Lorentzov oscilátor (L)

Lorentzov model [15, Kap. 5.2] považuje látku za súbor klasických lineárnych elektromagnetických oscilátorov a dopadajúce svetlo za harmoickú elektromagnetickú vlnu. Pod oscilátormi rozumieme najmä elektróny obiehajúce okolo jadier, ktoré sú vychyľované zo svojich rovnovážnych polôh elektrickým poľom dopadajúcej svetelnej vlny. Pomocou Newtonovho druhého zákona je zostavená rovnica interakcie harmonického monochromatického elektromagnetického žiarenia s tlmeným lineárnym oscilátorom:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -m_e \Gamma \frac{dx}{dt} - m_e \omega_0 x - eE_0 \exp(i\omega t) \quad (2.27)$$

kde $m_e, \Gamma, \omega_0, e, E_0, \omega$ sú v tomto poradí hmotnosť elektrónu, koeficient tlmenia, vlastná kruhová frekvencia oscilátora, náboj elektrónu, amplitúda elektrického poľa

dopadajúcej vlny, kruhová frekvencia dopadajúcej vlny. Dosadením riešenie tejto



Obr. 2.8: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) a imaginárneho (ε_2) priebehu dielektrickej funkcie funkcie jediného Lorentzovho oscilátora (2.29) s parametrami $\varepsilon_\infty = 1$, $E_0 = 3$ eV, $B = 1$ eV, $A = 10$.

rovnice do výrazu pre dielektrickú polarizáciu látky $P = eN_e x(t)$ (N_e počet elektrónov v jednotkovom objeme) a ten do výrazu pre elektrickú permitivitu látky (2.8), získame matematické vyjadrenie Lorentzovho modelu:

$$\varepsilon = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (2.28)$$

Pri analýze konkrétnych dát je vo fitovacích programoch dielektrická funkcia modelovaná Lorentzovým modelom uvedená ako suma niekoľkých Lorentzovských oscilátorov, kruhové frekvencie sú prevedené na energie žiarenia. Fitovaná funkcia má tvar:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{A_j}{E_0 j^2 - E^2 - iB_j E} \quad (2.29)$$

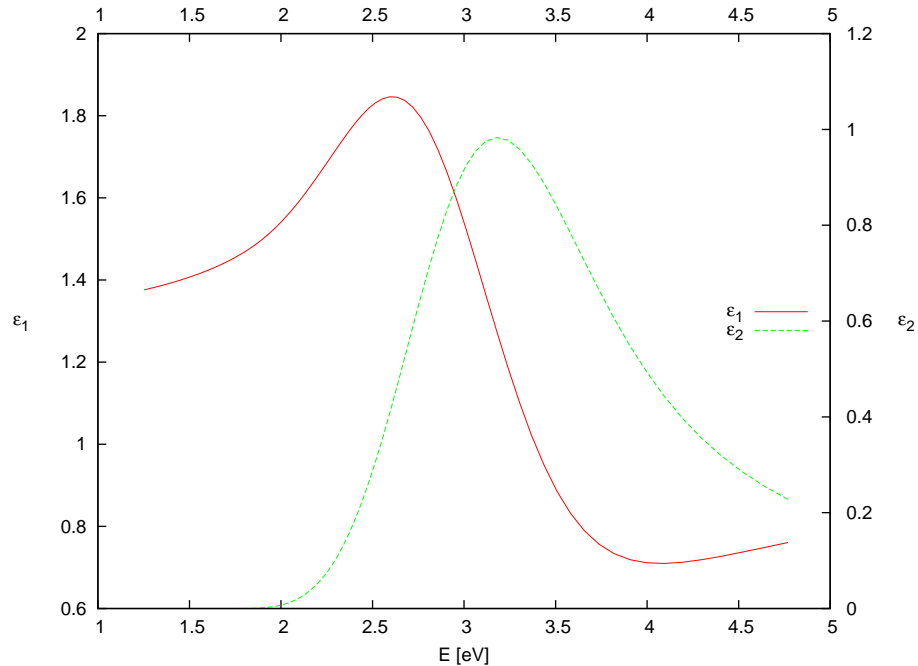
Koeficient A_j sa nazýva amplitúda oscilátora, B_j šírka peaku a ε_∞ je parameter posúvajúci celú reálnu časť permitivity o konštantnú hodnotu, fyzikálne ide o permitivitu látky pre vysokofrekvenčné žiarenie. Fitovacími parametrami sú ε_∞ , A_j , $E_0 j$ a B_j . Existuje aj kvantovomechanický Lorentzov model vychádzajúci z kvantového elek-

tromagnetického oscilátora, ktorý má však v princípe rovnaký tvar:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \frac{A_{kvant,j} E_{0j}}{E_{0j}^2 - E^2 - iB_j E} \quad (2.30)$$

Lorentzov model je základný oscilátorový model. Je vhodný na modelovanie dielektrík a vysvetľuje základné javy interakcie látky so svetlom. V elipsometrii polymérov a plazmových polymérov sú väčšinou uprednostňované iné modely.

Tauc-Lorentzov oscilátor (T-L)



Obr. 2.9: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) a imaginárneho (ε_2) priebehu dielektrickej funkcie funkcie jediného Tauc-Lorentzovho oscilátora (2.32) s parametrami $\varepsilon_{\infty} = 1$, $E_0 = 3$ eV, $B = 1$ eV, $A = 10$, $E_g = 2$ eV.

Tento model [19] je upravením Lorentzovho modelu za účelom presnejšieho popisu dielektrických funkcií amorfných materiálov. Lorentzov model vytvára symetrické absorpčné peaky. Táto vlastnosť Lorentzovho modelu je veľkým nedostatkom pri použití na amorfné dielektriká, ktorých absorpčné peaky sú vo všeobecnosti nesymetrické. Taucov model zavádza do imaginárnej časti člen:

$$\varepsilon_{Tauc} = A_{Tauc} \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \quad (2.31)$$

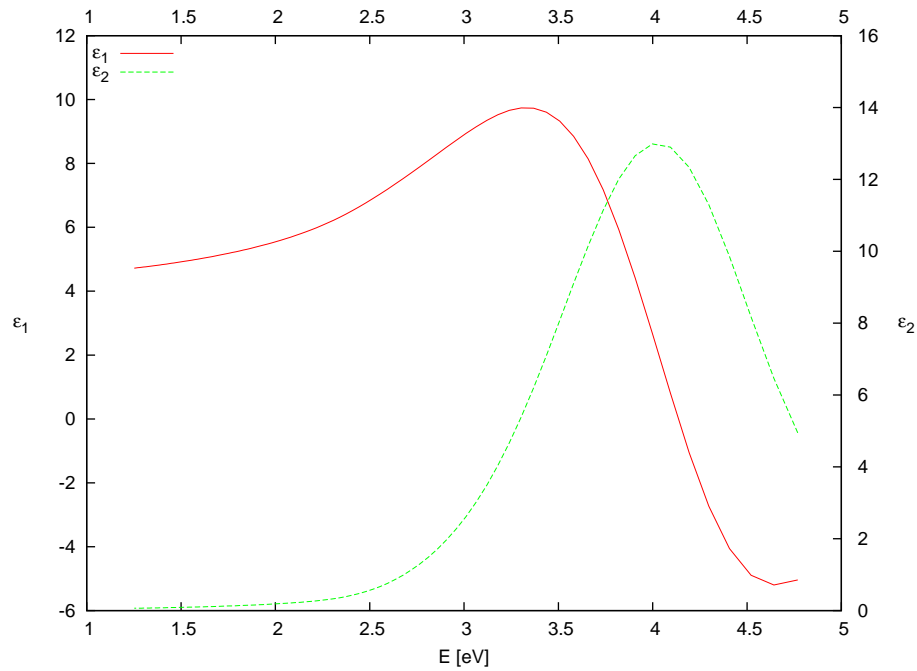
E je energia žiarenia, E_g je energia gapu a A_{Tauc} je koeficient závislý od druhu materiálu. Výsledná imaginárna časť permitivity má potom tvar:

$$\varepsilon_2 = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 - C^2E^2} \frac{1}{E} \quad E \geq E_g \quad (2.32a)$$

$$\varepsilon_2 = 0 \quad E < E_g \quad (2.32b)$$

Reálna časť permitivity sa dopočíta KK reláciami a má zložitý tvar.

Cody-Lorentzov oscilátor (C-L)



Obr. 2.10: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) a imaginárneho (ε_2) priebehu dielektrickej funkcie funkcie jediného Cody-Lorentzovho oscilátora (2.33) s parametrami $\varepsilon_\infty = 1$, $E_0 = 3$ eV, $B = 1$ eV, $A = 10$, $E_g = 2$ eV, $E_p = 0,5$ eV, $E_\mu = 0,5$ eV, $E_t = 0,25$ eV.

Cody-Lorentz model [8] je iným rozšírením Lorentzovho modelu a podobne ako Tauc zavádza ďalší člen do Lorentzovej imaginárnej časti permitivity, aby zahrnul do modelu aj gap E_g . Navyše opoti T-L zavádza aj prechodovú energiu E_t , pod ktorou prejde C-L priebeh absorpcie do exponenciálneho (Urbachovského), preto C-L model

dovoľuje absorpciu aj pre $E \leq E_g$.

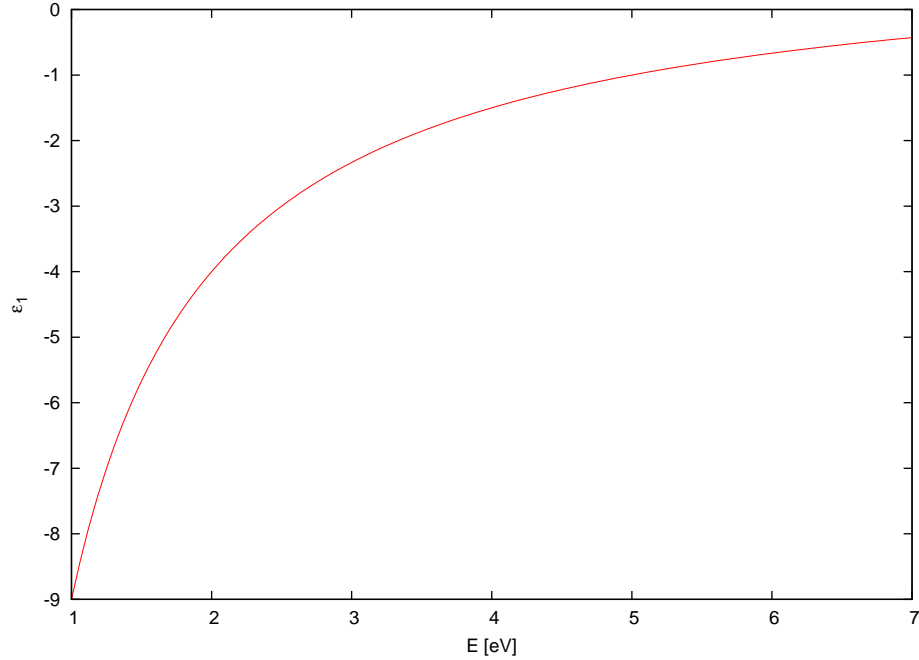
$$\varepsilon_2 = \frac{E_1}{E} \exp\left(\frac{E - E_t}{E_\mu}\right) \quad 0 < E \leq E_t \quad (2.33a)$$

$$\varepsilon_2 = G(E) \frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 - \Gamma^2 E^2} \quad E > E_t \quad (2.33b)$$

$$G(E) = \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p^2} \quad (2.33c)$$

E_p je energia, pri ktorej sa tvar krivky mení z Codyovského na Lorentzovský, E_μ riadi šírku Urbachovskej časti funkcie. Reálna časť permitivity sa doráta KK reláciami.

Pole oscilátor (P)



Obr. 2.11: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) priebehu dielektrickej funkcie jedného pole oscilátora (2.34) s parametrami $\varepsilon_\infty = 1$, $E_0 = 0$ eV, $A = 10$.

Pole oscilátor je netlmený harmonický oscilátor, ktorého príspevok k dielektrickej funkcii má tvar [9]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{A}{E_0^2 - E^2} \quad (2.34)$$

Z (2.34) je vidieť, že zmena dielektrickej konštanty je iba reálna. Tento model sa využíva na fitovanie reálnej časti dielektrickej funkcie, ale hodnota E_0 musí ležať mimo

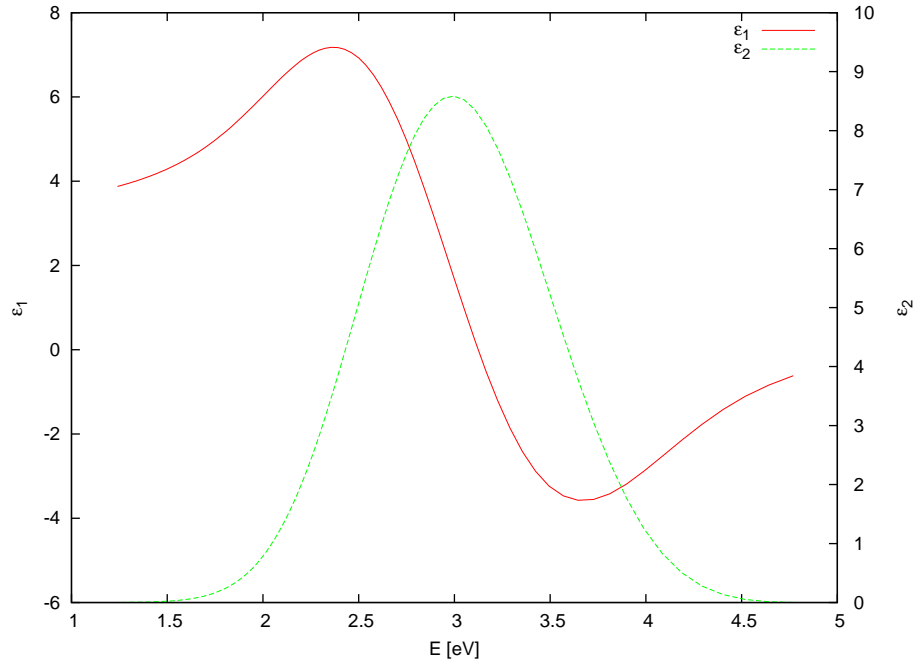
oblasť nameraných dát, lebo pre $E_0 = E$ výraz diverguje. V programe CompleteE-ASE každý oscilátorový model automaticky obsahuje jeden pole oscilátor v oblasti vyšších energií (fitovateľné E_0 a A) a jeden v oblasti nižších energií (fitovateľné iba A , $E_0 = 0$).

Gaussov oscilátor (G)

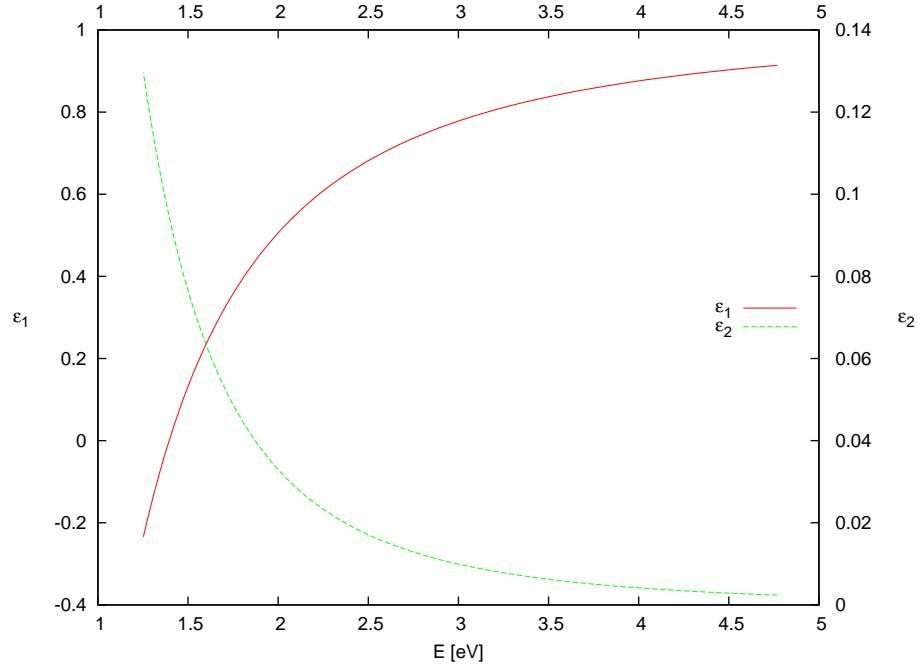
Pre niektoré druhy amorfných a polykrystalických materiálov majú vďaka náhodnej distribúcii väzieb absorpčné peaky Gaussovský tvar [30]. Imaginárna časť dielektrickej funkcie takejto absorpcie má potom tvar [16]:

$$\varepsilon_2 = A \left(\exp \left[- \left(\frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] - \exp \left[- \left(\frac{E + E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \right) \quad (2.35)$$

kde A je amplitúda absorpčného peaku, E_0 jeho poloha a σ je funkciou šírkového parametra B : $\sigma = \frac{B}{2\sqrt{\ln 2}}$. Reálna časť dielektrickej funkcie sa doráta z (2.35) pomocou KK relácii.



Obr. 2.12: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) a imaginárneho (ε_2) priebehu dielektrickej funkcie jediného Gaussovského oscilátora (2.35) s parametrami $\varepsilon_\infty = 1$, $E_0 = 3$ eV, $B = 1$ eV, $A = 10$.



Obr. 2.13: Ukážka tvaru reálneho (ε_1) a imaginárneho (ε_2) priebehu dielektrickej funkcie funkcie jediného Drudeho oscilátora (2.40) s parametrami $\varepsilon_\infty = 1, \tau = 0,5$ fs, $\rho = 0,0005 \Omega\text{cm}$.

Drudeho oscilátor (D)

Klasický Drudeho model [15, Kap. 5.2] popisuje správanie sa látok obsahujúcich voľné nosiče náboja. Používa sa preto predovšetkým pre kovy a taktiež pre polovodiče. Dielektrická funkcia sa odvodzuje od z rovnice pre pohyb voľných elektrónov za pôsobenia monochromatickej elektromagnetickej vlny:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{m^*}{\langle\tau\rangle} \frac{dx}{dt} - eE_0 \exp(i\omega t) \quad (2.36)$$

m^* a $\langle\tau\rangle$ reprezentujú efektívnu hmotnosť elektrónu a stredný čas jeho letu medzi dvoma zrážkami. Vyriešením rovnice (2.36) získame výraz pre dielektrickú funciu:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_p}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \right) \quad (2.37)$$

ε_∞ je reálna permitivita pre vysokofrekvenčné žiarenie, ω_p a Γ sa nazývajú plazmová uhlová frekvencia a tlmenie, pričom pre ne platí:

$$\omega_p = \left(\frac{e^2 N_f}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*} \right)^{1/2} \quad \Gamma = \langle\tau\rangle^{-1} \quad (2.38)$$

N_f je počet voľných elektrónov v jednotkovom objeme. Pri fitovaní tejto funkcie sa využíva jej tvar, kde namiesto frekvencií vystupujú energie žiarenia E :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{A}{E^2 - i\Gamma E^2} \quad (2.39)$$

Fitovanými parametrami sú ε_∞ , A a Γ . Iný používaný tvar (použitý aj v tejto práci) pomocou vlnových dĺžok žiarenia λ :

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{i4\pi\hbar}{\rho(\hbar\lambda + i\lambda^2\tau)} \quad (2.40)$$

s fitovanými parametrami ε_∞ , ρ a τ , kde ρ je rezistivita látky.

Effective Medium Theory (EMT)

Všetky predchádzajúce modely predpokladali homogénnu izotropnú látku, ktorej priestorové rozloženie nebolo brané do úvahy. EMT sa snaží modelovať dielektrickú funkciu materiálu, ktorý je zmesou aspoň dvoch fáz, a je preto potrebné vziať do úvahy ich vzájomné rozloženie a množstvá. EMT vychádza z Clausius-Mossottiho vzťahu pre dielektrickú polarizáciu homogénnej gule v elektrickom poli, obklopenej vzduchom. Vzťah má tvar:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_e\alpha}{3\varepsilon_0} \quad (2.41)$$

kde N_e a α sú počet elektrónov v dielektriku a polarizovateľnosť dielektrika. ε je v tomto prípade dielektrickou konštantou celej zmesi dielektrických gulí a vzduchu (počet gulí je zahrnutý v N_e). Ak by boli do tejto zmesi pridané gule z iného druhu dielektrika, vzťah (2.41) by sa zmenil na:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0}(N_{e1}\alpha_1 + N_{e2}\alpha_2) \quad (2.42)$$

Spojením (2.41) a (2.42) získame Lorentz-Lorentzov vzťah:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + (1 - f_1) \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \quad (2.43)$$

kde ε_1 resp. ε_2 je dielektrická konštanta zložky 1 resp. 2 a f_1 je objemový zlomok látky 1 v zmesi. Veličina f sa nazýva plnenie (filling factor) a jej definičný vzťah je:

$$f_x \equiv \frac{V_x}{V_{\text{celok}}} \quad (2.44)$$

Oba druhy dielektrík sú stále obklopené vzduchom. Ak namiesto vzduchu vložíme zmes dielektrík do dielektrickej matrice s dielektrickou konštantou ε_m , zmení sa (2.43) na rovnicu:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + (1 - f_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \quad (2.45)$$

Zo rovnice (2.45) sa odvodzajú dva dôležité modely líšiac sa v spôsobe vzájomného rozmiestnenia oboch fáz. Prvým je Maxwell-Garnett model [29], ktorý predpokladá,

že všetky častice fázy 2 sú obklopené fázou 1 v tak veľkom množstve, aby $\varepsilon_h = \varepsilon_1$. Plnenie fázy 1 musí byť preto rádovo väčšie ako plnenie fázy 2. Rovnica (2.45) potom nadobudne tvar:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = (1 - f_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (2.46)$$

Druhý model vytvoril Bruggeman [5], ktorý predpokladal $\varepsilon_h = \varepsilon$, teda že efektívna dielektrická konštanta prevažuje v okolí každej fázy.

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + (1 - f_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.47)$$

Táto rovnica sa nazýva Effective Medium Approximation (EMA). Výhodou EMA je možnosť rozšírenia na N rôznych fáz:

$$\sum_j^N f_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon}{\varepsilon_j + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.48)$$

Modely EMA a MG vychádzajú z predpokladu guľového tvaru dielektrických častíc, úpravou a ďalším zovšeobecnením vzťahu (2.45) získame všeobecný výraz:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 + \kappa\varepsilon_m(f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2)}{\kappa\varepsilon_m + (f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2)} \quad \kappa = \frac{1 - q}{q} \quad (2.49)$$

tieniaci faktor q nadobúda hodnoty od 0 (obe fázy uložené vo vrstvách rovnobežných s elektrickým polom) po 1 (fázy uložené vo vrstvách kolmých na elektrické pole). Pre guľové častice je $q = 1/3$.

EMT sa používa najmä pri analýze drsnosti a porézności vrstiev (zmes vzduchu a látky), rozhraní dvoch fáz (čiastočný prienik jednej fázy do druhej) a kompozitných materiálov (kov/polymér, keramika/polymér, ...). Použitie vyššie odvodených vzťahov EMT je oprávnené len pri splnení istých predpokladov:

- veľkosť fáz nie je väčšia ako desatina vlnovej dĺžky použitého svetla
- dielektrické funkcie fáz nie sú závislé od tvaru a veľkosti fáz

Iné modely

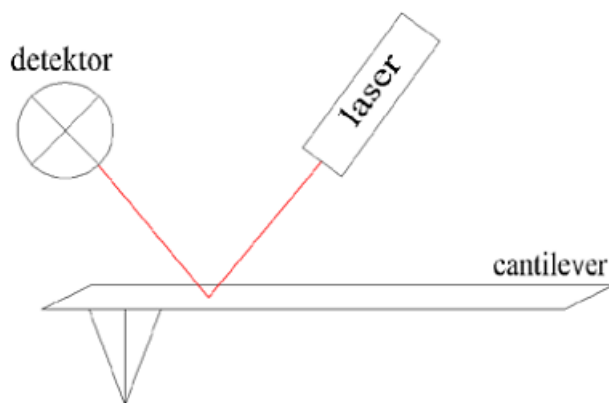
Iné elipsometrické modely, ktoré neboli v tejto práci použité sú napr. Sellmaierov model [15, Kap. 5.2], Model Dielectric Function (MDF), Standard Critical point (SCP) [2, Kap. 3] alebo Forouhi-Bloomerov model [14].

2.2 Iné charakterizačné metódy tenkých vrstiev

2.2.1 AFM

Mikroskopia atómových síl (AFM - Atomic Force Microscopy) je metóda na zisťovanie topológie povrchov pevných látok. AFM využíva na meranie tenký hrot (10 nm

polomer krivosti), ktorý je posúvaný v tesnej blízkosti pozdĺž povrchu, kde medziomerne sily spôsobujú deformácie na jeho držiaku. Deformácie držiaka sú odrazom laserového lúča (Obr. 2.14) zaznamenané na optický detektor a spracované počítačom. Meranie sa môže uskutočňovať v kontaktnom móde, kedy je hrot stále prítlačaný k povrchu konštantnou silou (hrozí poškodenie povrchu) alebo v tapping móde, kedy je celý držiak koná nútené kmity na svojej rezonančnej frekvencii a blízkosť povrchu merateľne ovplyvňuje kmity.



Obr. 2.14: Náčrt držiaka s hrotom a laserovým lúčom. Aj malé výchylky držiaka sú vďaka odrazu laserového lúča zaznamenateľné detektorom. Prevzaté podľa [34].

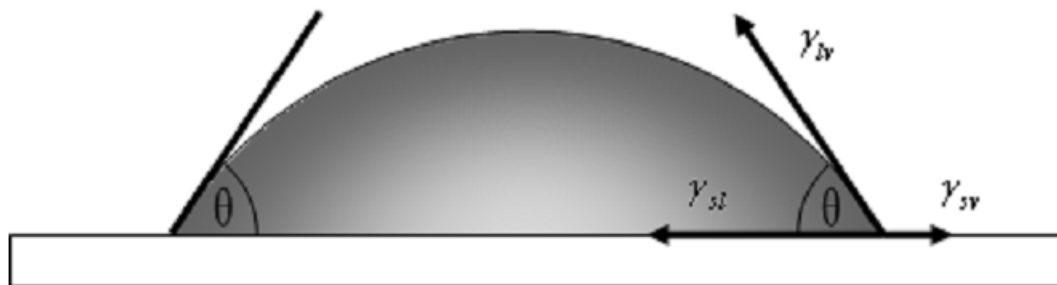
2.2.2 XPS

Röntgenová fotoemisná elektrónová spektroskopia, tiež označovaná XPS (X-ray Photoelectron Microscopy) alebo ESCA (Electron Spectrometry for Chemical Analysis) je metóda na skúmanie chemického zloženia tenkých vrstiev. Je založená na fotoefekte. Vzorka je ožiarená rentgenovým žiarením (zvyčajne Mg K_{α} 1258 eV alebo Al K_{α} 1486 eV), ktoré vyráža elektróny z vnútorných vrstiev atómových obalov a tieto sú potom aj so svojou kinetickou energiou detekované. Pre daný prvok a jeho hladinu sú energie emitovaných elektrónov charakteristické, čo umožňuje určiť pomerné zastúpenie prvkov vo vzorke. Pretože chemické väzby medzi atómami spôsobujú malé, ale dobre merateľné (niekoľko jednotiek až desiatok eV) posuny charakteristických energií, je možné určiť aj druhy väzieb, ktorými sú atómy viazané. Metóda skúma vzorku do hĺbky cca 10 nm, lebo emitované elektróny nie sú z väčších hĺbok schopné uniknúť z látky, ale drvivá väčšina signálu pochádza už z prvých 2 nm vrstvy. Metóda taktiež nevidí prvky H a He, pretože tieto atómy nemajú vnútorné vrstvy.

2.2.3 WCA

Meranie statického kontaktného uhla vody (WCA - Water Contact Angle) je jednou z metód určovania zmáčavosti povrchu. Na skúmaný povrch sa umiestni vodná kvapka (nie väčšia ako 7 mm v priemere, aby sa obmedzilo pôsobenie gravitácie)

a zmeria sa kontaktný uhol φ (Obr. 2.15) medzi kvapalinou a povrchom na rozhraní vzorka-voda-vzduch. Ak je φ v rozmedzí $0-90^\circ$, hovoríme o povrchu, že je zmáčavý (hydrofilný). Ak je φ v rozmedzí $90-180^\circ$, hovoríme o povrchu, že je nezmáčavý (hydrofóbny). Extrémny prípad, keď $\varphi \sim 0^\circ$ resp. $\varphi \geq 150^\circ$ nazývame superhydrofilita resp. superhydrofobicita.



Obr. 2.15: Ukážka kvapky na zmáčavom povrchu. ϑ je kontaktný uhol medzi kvapkou a povrchom. γ_{ls} , γ_{lv} , γ_{sv} sú povrchové napätia medzi kvapkou a povrchom, kvapkou a vzduchom a povrchom a vzduchom, ktoré určujú tvar kvapky. Prevzaté podľa [34].

2.2.4 QCM

Kryštálový merač hrúbky (QCM - Quartz Crystal Microbalance) je zariadenie merajúce hmotnosť (a teda aj hrúbku) nadeponovanej tenkej vrstvy. Kremenný kryštál je napojený na zdroj striedavého napätia, ktorý piezoelektricky rozkmitá kryštál použitím jeho vlastnej mechanickej frekvencie (zvyčajne niekoľko MHz). Pri depozícii vrstvy na kryštál sa mení vďaka pridanej hmotnosti jeho rezonančná frekvencia, ktorú je možné merať s veľkou presnosťou. Takto je možné zaznamenať nárast vrstvy až o niekoľko desiatín nanometra. Aby vzťah medzi prírastkom hmotnosti a zmenou vlastnej frekvencie zostal lineárny, je treba kryštál po nadeponovaní príliš hrubej vrstvy vymeniť.

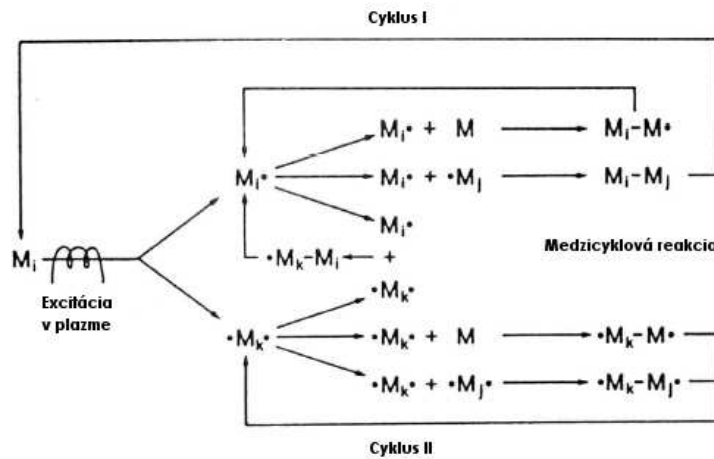
2.3 Optické vlastnosti vybraných druhov tenkých vrstiev

2.3.1 Plazmové polyméry

Polyméry sú definované ako látky zložené z molekúl, ktoré majú veľkú molekulovú hmotnosťou (tzv. makromolekúl - hmotnosť rádovo aspoň 10^4 a.u./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.

V tejto práci bude pojmom plazmový polymér (a podobne plazmová polymeri-



Obr. 2.16: Schéma radikálovej plazmovej polymerizácie. Prevzaté podľa [39].

zácia) označovaný každý polymér, ktorý vznikol z plazmou aktivovaných reaktantov a plazmou bude myslená plazma tlejivého výboja za nízkeho tlaku. V plazme sa pohybujúce 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. Najčastejšie používaným pracovným plynom výboja je Ar (inertný), je možné použiť aj chemicky reaktívne plyny (N_2 , O_2 , H_2) alebo rôzne zmesi všetkých spomenutých plynov. Niekedy sa výboj uskutočňuje v čistom monoméri. Tri najpoužívanejšie spôsoby dopravy monoméru do výboja sú: dodanie plynného monoméru priamo do výboja, napařovanie, magnetronové odprašovanie.

Podľa [40] je možné pre hrubú charakterizáciu plazmovo polymeračného procesu zaviesť tzv. Yasudov parameter:

$$Y = \frac{\text{celková energia dodaná výboju}}{\text{hmotnosť spotrebovaného monoméru}} \quad (2.50)$$

Podobné Y znamená podobnú energiu dodanú pri depozícii do jednotkového objemu plazmového polyméru. Podľa [40] sú si vrstvy s blízkym Y podobné.

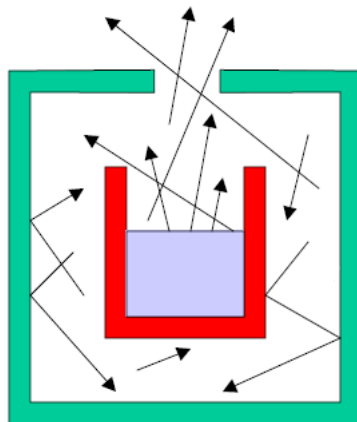
Plazmové polyméry sa podľa [4, 21] od bežných polymérov okrem spôsobu prípravy odlišujú aj v rade iných vlastností:

- 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

Naparovanie

Pri naparovaní je monomér, zvyčajne v pevnom skupenstve, umiestnený do pecky, kde je zohrievaný a odparuje do okolného prostredia. Odparovanie môže smerovať priamo z voľného do zbytku aparatury alebo sa využije Knudsenova cela (Obr. 2.17), ktorá dovoľuje dosiahnuť vyššie toky pár monoméru a smerovať ich pohyb. Naparovanie sa používa aj na výrobu nepolymérnych tenkých vrstiev (kovy, oxidy).



Obr. 2.17: Náčrt Knudsenovej (efúznej) cely. Látka v červenej pecku sa ohreje na teplotu, pri ktorej sa vo vnútri cely dosiahne požadovaného tlaku jej nasýtených pár. Pary potom opúšťajú celu malým otvorom. Veľkosť otvoru musí byť menšia ako desatina strednej voľnej dráhy molekúl pary v priestore cely.

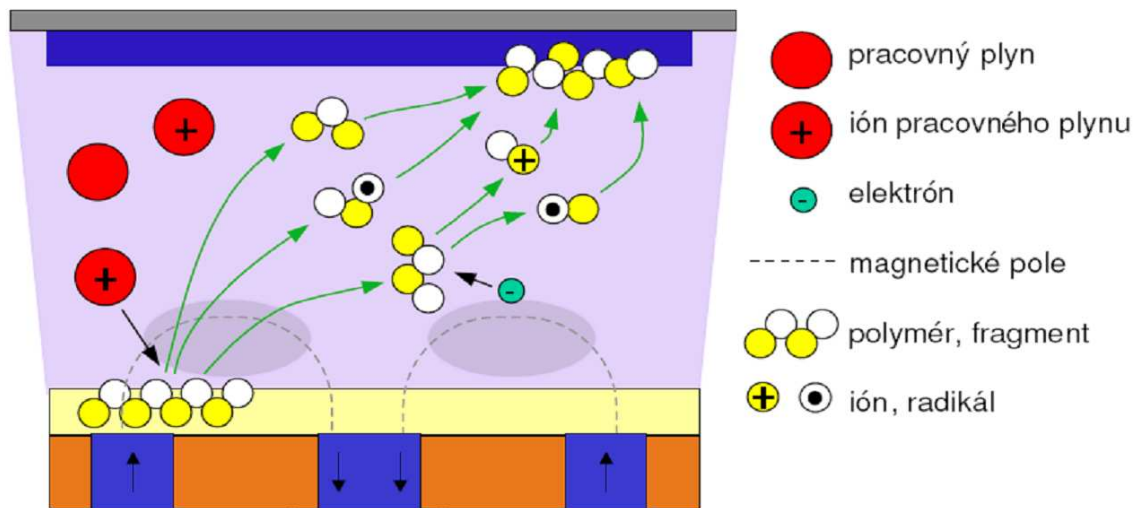
Magnetronové naprašovanie

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 (kov, oxid). To, nakoľko sa líši nadeponovaná vrstva od pôvodnej látky v terči, závisí

v prvom rade od látky samej - naprašovaním ušľachtilého kovu môžeme získať opäť vrstvu ušľachtilého 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 [37]. 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 [37]: „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. 2.18, 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. 2.18: Zjednodušená schéma magnetrónového naprašovania. Prevzaté podľa [21].

2.3.2 Optické vlastnosti plazmových polymérov

Z hľadiska optických vlastností sa plazmové polyméry obvykle chovajú ako amorfne dielektriká alebo polovodiče [3, Kap. 5]. V prípade dielektrík ide o vrstvy s pomerne malou absorpciou v obore viditeľného svetla, a tak je možné ich dostatočne dobre popísať C-U modelom alebo jednoduchými oscilátorovými modelmi. Zvyčajne majú pomerne malú povrchovú drsnosť. Ich index lomu vo viditeľnom obore má veľmi dobrý optický kontrast proti indexu lomu Si, ktorý je tak vhodným substrátom pri určovaní optických vlastností plazmových polymérov pomocou elipsometrie.

V tejto práci sú skúmané plazmové polyméry z triedy uhlovodíkových polymérov (C:H), fluorouhlíkatých polymérov (FC, [7]) a na dusík bohatých vrstiev (amino-rich). Vo všetkých týchto kategóriách bola spektroskopická elipsometria už úspešne použitá na získanie optických konštánt a na získanie čiastočnej informácie o elektrónovej štruktúre (C:H - [11, 26, 6], FC - [12], amino-rich - [20])

2.3.3 Nanokompozitné vrstvy

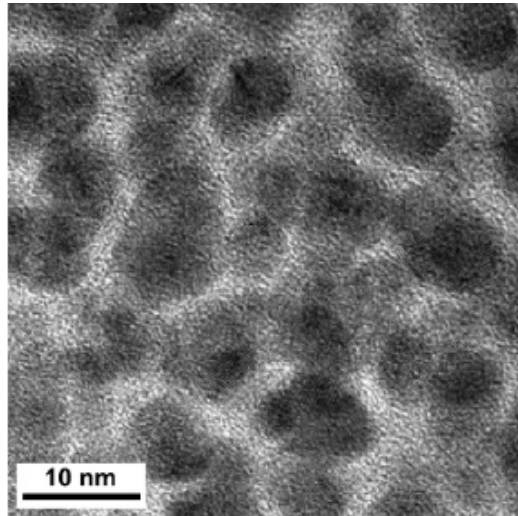
Ako kompozit býva označovaná pevná látka s heterogénnym zložením, tvorená dvomi a viac rôznymi chemickými látkami. Medzi zložkami kompozitu je zvyčajne jasná hranica. Ak si zložky kompozitu zachovávajú svoju identitu aj na nanoškále, hovorí sa o nanokompozite. Nanokompozity sú intenzívne skúmanými materiálmi, 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 (cluster) anorganickej zložky [32]. Takéto usporiadanie je dobre ilustrované na Obr. 2.19.

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, . . .) [3, Kap. 9] alebo rôzne oxidy (SiO_x , TiO_x , . . .) [33, 1, 27].

2.3.4 Optické vlastnosti nanokompozitov kov/plazmový polymér

Najznámejším optickým javom v kompozitoch kov/plazmový polymér je tzv. anomálna absorpcia. Vrstva kompozitu vykazuje absorpciu vo viditeľnej až UV časti spektra, ktorá nie je pozorovaná ani pre jeden z materiálov kompozitu v čistom bulkovom stave. Za tento jav je zodpovedná excitácia povrchových plazmónov v časticách kovu [24]. So zmenou plnenia a tvarom častíc kovu vo vrstve mení absorpčný peak svoju polohu aj šírku, čo je spôsobené niekoľkými javmi súčasne [38, 13, 25]



Obr. 2.19: HRTEM snímka nanokompozitu Ag/C:H, čierne oblasti sú inklúzie Ag, okolie tvorí plazmový polymér. Prevzaté podľa [17].

Základným modelom pre popis optických vlastností nanokompozitov sú modely M-G a Bruggeman. Pokročilejší elipsometrický software umožňuje fitovať zároveň ako plnenie daného kompozitu tak aj optické konštanty jeho jednotlivých zložiek, čo je obzvlášť dôležité pri kovoch, kde sa optické vlastnosti nanočastíc menia tým výraznejšie, čím menší je ich rozmer. Vďaka tomu je možné v niektorých prípadoch získať meraním optických vlastností podrobnejšie informácie o nanokompozitnej vrstve. Napríklad v [10] bola využitá korelácia medzi veľkosťou Au nanočastíc a priebehom absorpcie v blízkej infračervenej oblasti, ktorú bolo možné popísať zmenou relaxačného času v Drudeho modeli absorpcie [23]. Tento princíp bol aplikovaný aj v [31], ale meranie prebiehalo v reálnom čase počas rastu vstvy. V oboch prípadoch je dielektrická funkcia kovu modelovaná štandardne: ako jeden Drudeho oscilátor popisujúci dielektrickú odpoveď vodivostných elektrónov a niekoľko Lorentzovských oscilátorov popisujúcich vnútorné elektrónové prechody.

Kapitola 3

Experimentálne prevedenie

V rámci diplomovej práce boli najmä metódou spektroskopickkej elipsometrie študované rôzne tenké vrstvy. Boli to konkrétne vrstvy

I plazmových polymérov

II nanokompozitov kov/plazmový polymér

I Tenké vrstvy plazmových polymérov boli pripravené:

1. plazmovou polymerizáciou z východzieho monoméru n-hexánu. Tieto uhľovíkové vrstvy sú v práci označované C:H, skúmaná séria vzoriek má označenie „trc“.
2. magnetronovým naprašovaním z polymérneho terča:
 - a) Nylon-6,6, pre tieto vrstvy je ďalej použitá skratka ppNylon, séria vzoriek má označenie „nyl“.
 - b) polytetrafluóretylén (PTFE), pre tieto vrstvy je ďalej v práci použitá skratka ppPTFE, skúmaná séria vzoriek má označenie „ptfe“.

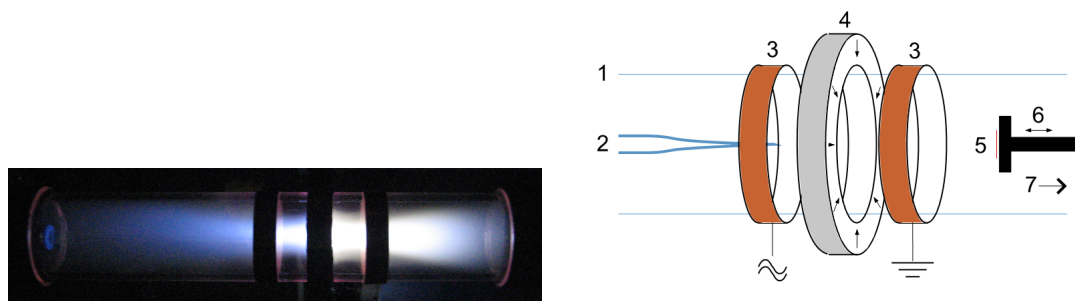
II Vzorky nanokompozitov kov/plazmový polymér boli pripravené súčasným vyparovaním zlata a magnetronovým naprašovaním polyetylénoxidu (PEO), ďalej sú označované ako Au/ppPEO, takto je označená aj séria skúmaných vzoriek.

Všetky skúmané vzorky, ich merania (s výnimkou SEM a TEM) a analýzy dát uvedené v tejto práci boli pripravené a vykonané na Katedre Makromolekulárnej Fyziky MFF UK (ďalej len KMF), ktorá je na prípravu a skúmanie tenkých vrstiev dobre technicky vybavená. Riešiteľ osobne urobil všetky elipsometrické merania, ich analýzy a interpretácie podieľal sa na príprave C:H vrstiev. Ostatné merania a analýzy boli vyhotovené pracovníkmi KMF z oddelenia fyziky vrstiev a povrchov makromolekulárnych štruktúr.

3.1 Príprava vzoriek

3.1.1 C:H

Uhlovodíkové vrstvy boli pripravené na KMF pri vývoji smerového depozičného zdroja. Príprava prebiehala plazmovou polymerizáciou pár n-hexánu RF výbojom v trubicovom sklenenom reaktore s priemerom 40 mm. Pary n-hexánu boli pred vstupom do reaktora zmiešané s pracovným plynom Ar vo zvolenom pomere a do reaktora vstupovali úzkou kremennou kapilárkou (priemer ústia pod 1 mm). Ústie kapiláry sa nachádzalo medzi RF elektródami obopínajúcimi reaktor po obvode. Na obvode reaktora bol umiestnený aj magnetický obvod. Tlak zmesi pracovného plynu a monoméru sa pred vstupom do kapiláry pohyboval rádovo v stovkách Pa, pracovný tlak reaktore mal veľkosť do 0,1 Pa. Malý priemer ústia kapiláry, umiestnenie elektród a nízky tlak v reaktore spôsobili, že výboj horel hlavne v okolí ústia kapiláry a magnetického obvodu. Ústie kapiláry sa tak stalo efektívne bodovým depozičným zdrojom. Magnetický obvod ďalej sfokusoval tvar výboja do „lúča“, čím vznikol smerový depozičný zdroj. Tento na KMF vyvinutý smerový zdroj (označovaný ako „tryska“) je schematicky znázornený a odfotený pri činnosti na Obr. 3.1. Držiak substrátu umožňoval nakloniť substrát voči osi systému o uhol α . Substrátu umiestnenému kolmo na osu systému zodpovedá uhol $\alpha = 0^\circ$. Zdrojom napätia bol



(a) Fotografia výboja v tryske. Smer prúdenia pracovného plynu je zľava doprava.

(b) Schéma trysky: 1-sklenený reaktor, 2-kremenná kapilára, 3-elektódy, 4-magnetický obvod, 5-vzorka, 6-držiak vzorky s nastaviteľnou vzdialenosťou od trysky a sklonom, 7-smer čerpania

Obr. 3.1: Smerové depozičné zariadenie vyvinuté na KMF, tzv. „tryska“ - a) jej fotografia a b) schéma.

RF generátor ENI ACG-3B (13,56 MHz), k reaktoru bol kapacitne pripojený cez transformačný člen TU500. Celá aparátúra bola čerpaná cez väčšiu komoru s objemom 50 litrov jednou difúznou vývevou, ktorá bola predčerpávaná olejovou rotačnou vývevou.

Tabuľka 3.1: Depozičné podmienky C:H vrstvy plazmovou polymerizáciou n-hexánu z výboja - depozičné časy t , výkony dodávaného výboja P , percentuálny obsah n-hexánu v pracovnom plyne $x_{n\text{-hex}}$ a uhol sklonu substrátu voči osi systému α . Pracovný tlak bol pre všetky depozície 0,06 Pa.

vzorka	t [min]	P [W]	$x_{n\text{-hex}}$ [%]	α [°]
trc02	10	15	50	0
trc03	10	15	100	0
trc04	15	20	50	70
trc05	10	15	22	0
trc09	20	15	19	70
trc10	40	15	4	0
trc11	10	15	20	0
trc12	15	15	20	25
trc13	20	15	20	45
trc14	30	15	20	60
trc15	55	15	20	75

3.1.2 ppNylon

Pri príprave nylonu-podobných vrstiev na KMF, bolo potrebné otestovať ich správanie sa vo vodnom prostredí. Rozpúšťanie vrstiev sa nepredpokladalo (zosieťovaná štruktúra), bolo ale potrebné zistiť, či nedochádza k ich bobtnaniu. Za týmto účelom vznikla séria vzoriek nyl15 až nyl20.

Vrstvy boli pripravené RF (13,56 Mhz) magnetronovým odprašovaním (nerovnovážny magnetrón) pevného terča z Nylonu-6,6 (Goodfellow). Depozičná aparátúra pozostávala z valcovej komory s objemom 40 l čerpanej rotačnou olejovou vývevou a difúznou vývevou. Zdrojom napätia bol generátor Dressler CESAR, pripojený cez ladiacu jednotku MFJ VERSA TUNER III (MFJ-962D). Fotografia depozičnej aparátúry je na Obr. 3.2.

Pre všetky pripravené vzorky bol zachovaný konštantný pracovný tlak $p = 2$ Pa, prietok pracovného plynu $flow = 5 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ (5 sccm), príkon výboja $P = 40$ W a vzdialenosť substrátu od terča $d = 5$ cm. Premennými depozičnými parametrami boli zloženie pracovného plynu (rôzne zmesi Ar a N_2), depozičný čas a doba relaxácie vzorky pod vákuom pred vytiahnutím na vzduch. Presné depozičné podmienky sú uvedené v Tab. 3.2. Takto pripravené vzorky boli všetky rozlomené na dva úlomky - jeden menší a jeden približne dvakrát väčší. Všetky úlomky boli zmerané elipsometrom, pričom väčšie úlomky mohli byť vďaka svojim rozmerom zmerané na dvoch rôznych miestach. Každá pripravená vrstva bola takto zmeraná na 3 rôznych miestach. Menšie úlomky boli následne ponorené na 10 minút do destilovanej vody, na vzduchu osušené a znova zmerané elipsometrom na rovnakom mieste ako pred namočením. Tento postup bol s nimi zopakovaný ešte raz, ale s časom ponorenia 60 minút.

Tabuľka 3.2: Hodnoty menených depozičných podmienok pre vzorky série nyl. Obsah Ar a N v pracovnom plyne, depozičný čas t_{dep} a čas relaxácie vzorky pod vákuom t_{rel} .

názov	Ar [%]	N ₂ [%]	t_{dep} [min]	t_{rel} [min]
nyl15	100	0	17,5	25
nyl16	0	100	4,0	25
nyl17	25	75	4,0	25
nyl18	50	50	5,5	25
nyl19	75	25	7,0	25
nyl20	50	50	5,5	0



Obr. 3.2: Fotografia depozičnej aparátúry pre sériu vzoriek nyl.

3.1.3 ppPTFE

Na KMF boli pripravené teflonu-podobné vrstvy za účelom určenia depozičných podmienok, ktoré zabezpečia superhydrofóbnosť takejto vrstvy. Pretože nutnou podmienkou superhydrofóbnosti vrstvy je špecifická geometrická štruktúra povrchu, prejavujúca sa vysokou drsnosťou vrstvy, môže byť elipsometria dobrou doplnkovou metódou pri predpovedaní superhydrofóbnosti vrstiev.

Vrstvy boli pripravené RF magnetronovým odprašovaním (nerovnovážny magnetron) teflonového terča v Ar atmosfére. Depozičná aparátúra sa skladala z komory v tvare valca s objemom 50 litrov. Komora bola čerpaná jednou rotačnou olejovou vývevou a jednou difúznou vývevou. Ako zdroj napätia slúžil generátor ENI ACG-3B (13.56 Mhz), pripojený cez ladiacu jednotku MFJ VERSA TUNER III (MFJ-962D).

Depozičné podmienky sa menili cez širokú škálu hodnôt (presné údaje v tabuľke 3.3). Približne konštantný zostával prietok pracovného plynu $6,9 - 7,3 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$. Pri väčšine depozícií boli v komore zároveň umiestnené 2 substráty v rôznej vzdialenosti od terča. Menšia vzdialenosť od terča je označená d , väčšia D . Vzorky pripravené v menšej vzdialenosti od terča nesú názov celého experimentu (napr. ptf23), vzorky pripravené ďalej od terča sú označované názvom experimentu s pridaným písmenom "D" (napr. ptf23D).

Tabuľka 3.3: Depozičné podmienky série ptf: výkon dodávaný do výboja P , pracovný tlak p , prepätie na terča U , vzdialenosti substrátov od magnetrónu d a D .

experiment	P [W]	p [Pa]	U [V]	t [min]	d [cm]	D [cm]
ptfe23	200	7	525	10	14	26
ptfe24	200	50	375	20	25	37
ptfe25	200	5	575	17	25	37
ptfe26	200	26	600	15	25	37
ptfe27	100	50	380	20	25	37
ptfe30	200	52	400	20	14	26
ptfe33	200	53	400	25	18	30
ptfe35	200	51	600	30	21	33
ptfe36	200	86	600	60	25	37

3.1.4 Au/ppPEO

Kompozitné vrstvy Au/pp PEO na KMF boli pripravené simultánnym vyparovaním PEO ($M=2500$) a rf magnetrónovým odprašovaním Au terča (99,9%). Piecka s PEO a magnetrón boli umiestnené na jednej osi nad sebou (piecka navrchu). Substrát (Si) bol umiestnený 10 cm nad pieckou. Pracovným plynom bol Ar, jeho prietok bol nastavený na $5 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$, pracovný tlak na 1 Pa. Celá aparátúra bola čerpaná jednou rotačnou olejovou vývevou a jednou difúznou vývevou. Medzný tlak celej aparátúry bol 10^{-3} Pa. Ako zdroj napätia slúžil generátor Dressler Cesar (13,56 MHz). Výkon dodávaný výboju P bol 10 W. Depozičná rýchlosť bola monitorovaná QCM zariadením umiestneným v rovine substrátu. Po depozícii boli vzorky ponechané ešte 20 minút pod vákuom.

Sledovaným parametrom bol obsah Au vo vrstve. Tento bol kontrolovaný zmenou depozičných rýchlostí Au a pp PEO. Depozičná rýchlosť Au bola udržiavaná konštantne na hodnote 1 nm/min, depozičná rýchlosť ppPEO sa menila zmenou teploty v piecke. Čím väčšia depozičná rýchlosť - tým menší podiel Au vo vrstve. Vzorky boli ďalej podrobené TEM, VASE a XPS meraniam.

Hodnoty f_{quartz} boli vypočítané zo známych hustôt matrice, Au a kompozitu podľa [3, Kap. 9]:

$$f = \frac{\rho_{\text{komp}} - \rho_{\text{ppPEO}}}{\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{ppPEO}}}$$

Tabuľka 3.4: Zmena rezonančnej frekvencie kremenného kryštálu q a z nej vypočítané veličiny - depozičná rýchlosť v a plnenie Au f_{QCM} .

Process	q [Hz/min]	v [nm/min]	f_{QCM} [%]
Au	80	1,0	-
Au/ppPEO 159	90	2,6	38,5
Au/ppPEO 160	100	6,0	16,7
Au/ppPEO 161	120	14,0	7,1
Au/ppPEO 162	140	20,0	5,0
Au/ppPEO 163	160	21,4	4,7

3.2 Charakterizácia vzoriek

Na charakterizáciu pripravených vzoriek boli použité nasledujúce experimentálne metódy a zariadenia na KMF:

Elipsometria (VASE)

Všetky vzorky uvedené v tejto práci boli podrobené VASE meraniam za účelom určenia ich hrúbky a iných vlastností. Merania boli prevedené elipsometrom s rotujúcim kompenzátorom (RCE) Woollam M-2000DI so spektrálnym rozsahom 193 – 1690 nm (deutériová a halogénová lampa a 2 detektory: 193 – 1000 nm a 1000 – 1690 nm) a rozlíšením 2 nm. Prístroj umožňuje meranie s uhlom dopadu 45° – 90°. Analýzu dát ako aj ovládanie prístroja zabezpečuje výrobcom dodaný program CompleteEASE.

Mikroskopia atómových síl (AFM)

Na charakterizáciu morfológie povrchov skúmaných vzoriek bola použitá metóda AFM. Merania boli uskutočnené na prístroji Quesant Q-Scope 350. Maximálna merateľná drsnosť povrchu vzorky je 2 – 20 μm (podľa použitej meracej hlavy), maximálny rozmer scanovanej oblasti 20×20 μm až 200×200 μm (podľa použitej meracej hlavy), maximálny rozmer meranej vzorky 10×10 cm. Obslužným programom bol ScanAtomic SPM (Quesant), týmto boli aj spracované dáta.

Kontaktný uhol vody (WCA)

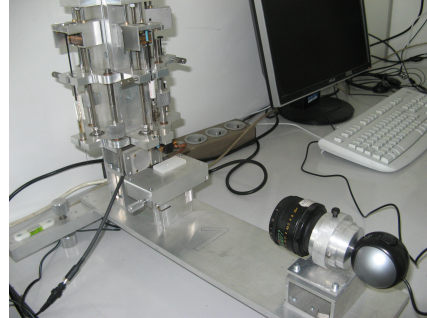
K určení povrchových energií vzoriek ppPTFE bol použitý prístroj zostavený na KMF - "kapkostroj". Ide o prístroj umožňujúci merať statický aj dynamický WCA kvapkovou metódou. Skladá sa z podložky na vzorku, dávkovača vodných kvapiek (injekčná striekačka s ihlou), oboje s nastaviteľnou výškou, digitálnej webkamery Logitech (1,3 Mp) a objektívu. Obraz kvapky z kamery je spracovaný počítačom v programe vytvorenom na KMF (Wettability Pro).

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS)

Chemické zloženie vzoriek kompozitov bolo určované aj metódou XPS. Dáta boli získané zo spektrometra pozostávajúceho z röntgenky Specs XR50 bez monochromátora (hliníková K_{α} , 1486,6 eV) a z polguľového analyzátora Specs Phoibos 100. Obslužný program bol SpecsLab, získané spektrá boli spracované v programe CasaXPS.



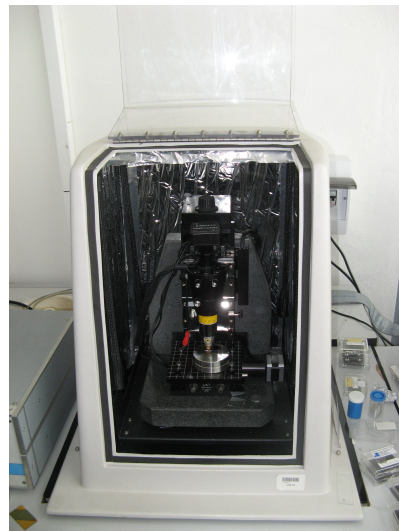
(a) Spektroskopický elipsimeter Woolam M-2000DI.



(b) Meranie kontaktného uhla.



(c) XPS aparátúra.



(d) AFM mikroskop Quesant Q-Scope 350.

Obr. 3.3: Fotografie použitých meracích prístrojov. Všetky sú umiestnené na KMF.

Kapitola 4

Spracovanie výsledkov a ich diskusia

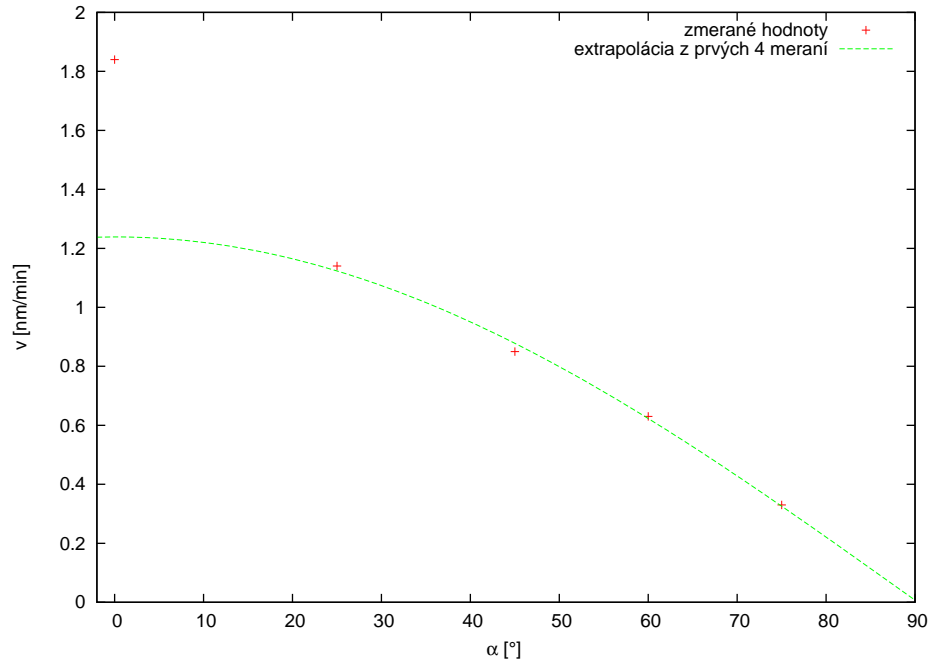
4.1 Charakterizácia C:H vrstvy

Vzorky série trc boli modelované modelom skladajúcim sa z toh vrstiev: Si substrát, 1 nm hrubá vrstva prirodzeného oxidu SiO₂ a vrstva plazmového polyméru. Ako model optických konštánt vrstvy bol zvolený jeden Lorentzov oscilátor. Bolo zvažované zahrnutie drsnosti do modelu vzorky, ale predbežné fity ukázali, že jej hodnota má na MSE zanedbateľný vplyv. Výsledky fitov série vybraných vzoriek trc sú v Tab. 4.1. Hodnoty reálnych indexov lomu (pre 600 nm) sa pohybovali od 1,546 do 1,782.

Tabuľka 4.1: Nafitované parametre Tauc-Lorentzovho modelu pre jednotlivé vzorky a hodnoty ich depozičných rýchlostí v . Depozičné rýchlosti boli získané z času depozície t (Tab. 3.1) a nafitovanej hrúbky vrstvy d .

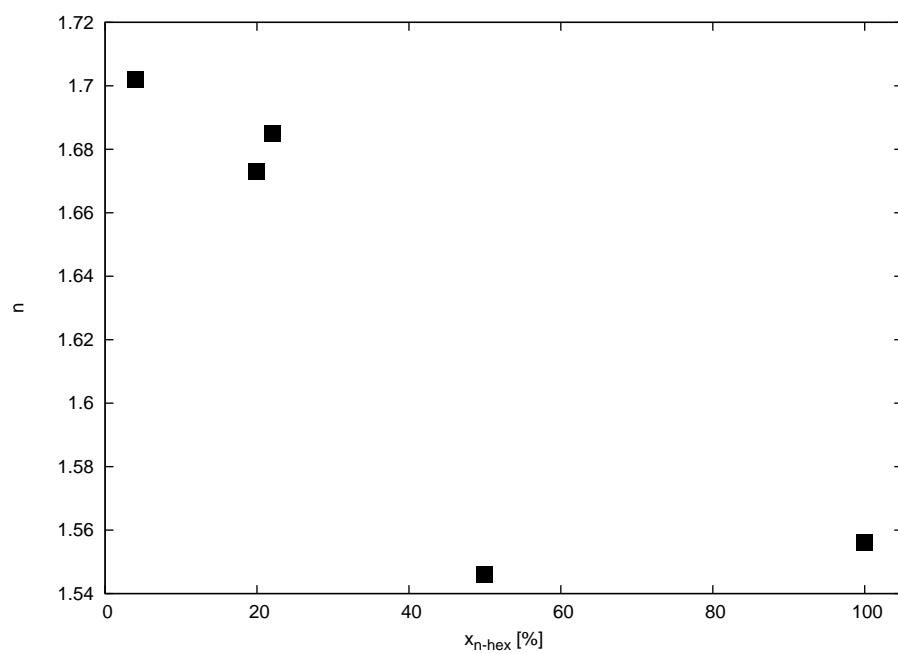
Vzorka	MSE	d [nm]	$n_{600\text{nm}}$	ϵ_{∞}	A	B [eV]	E_0 [eV]	v [nm·min ⁻¹]
trc2	9,89	18,07	1,546	1,87	1,22	3,02	7,27	1,81
trc3	23,13	29,88	1,556	1,68	1,32	4,79	8,19	2,99
trc4	3,23	11,69	1,662	2,38	1,11	2,30	7,06	0,78
trc5	6,66	20,52	1,685	2,32	1,15	3,08	7,00	2,05
trc9	3,07	4,24	1,782	2,91	1,44	1,07	6,48	0,21
trc10	12,22	36,35	1,702	1,72	1,71	7,16	9,23	0,91
trc11	5,51	18,43	1,673	2,27	1,16	3,13	7,04	1,84
trc12	4,18	17,14	1,662	2,03	1,22	5,06	7,89	1,14
trc13	4,31	16,95	1,660	2,13	1,20	4,01	7,49	0,85
trc14	5,67	18,95	1,665	2,31	1,14	2,74	7,00	0,63
trc15	5,22	18,24	1,615	2,23	1,15	2,10	6,76	0,33

Vzorky trc11 až trc12 boli pripravené za rovnakých podmienok, ale s rôznymi uhlami depozície. Obr. 4.1 ukazuje fit závislosti depozičnej rýchlosti na uhle depozície a porovnáva ho s kosínovou funkciou. To by zodpovedalo ideálnemu prípadu depozície rovnobežným homogénnym zväzkom. Je vidieť, že tento predpoklad nie je úplne splnený. Smerovosť zdroja však napriek tomu dokazuje. Pri experimentoch s týmto



Obr. 4.1: Závislosť depozičnej rýchlosti v od uhla otočenia substrátu α . Súvislá krivka je kosínová závislosť naitovaná na všetky body okrem $\alpha = 0^\circ$.

depozičným systém bolo zistené, že zásadný vplyv na vlastnosti výsledných vrstiev má obsah n-hexánu v pracovnej zmesi. Prejavuje sa to aj na ich optických vlastnostiach. Je vidieť, že vrstvy pripravené za vysokých obsahov n-hexánu majú vyšší index lomu, čo je v dobrej zhode s tým, že tieto vrstvy boli všeobecne mäkšie. Táto závislosť na prietoku monoméru resp. obsahu monoméru v pracovnej zmesi je u uhlíkatých plazmových polymérov obvyklá [4].



Obr. 4.2: Závislosť indexu lomu vrstvy n na percentuálnom obsahu n-hexánu v pracovnej zmesi pri kolmej depozícii (vzorky trc2, trc3, trc5, trc10 a trc11).

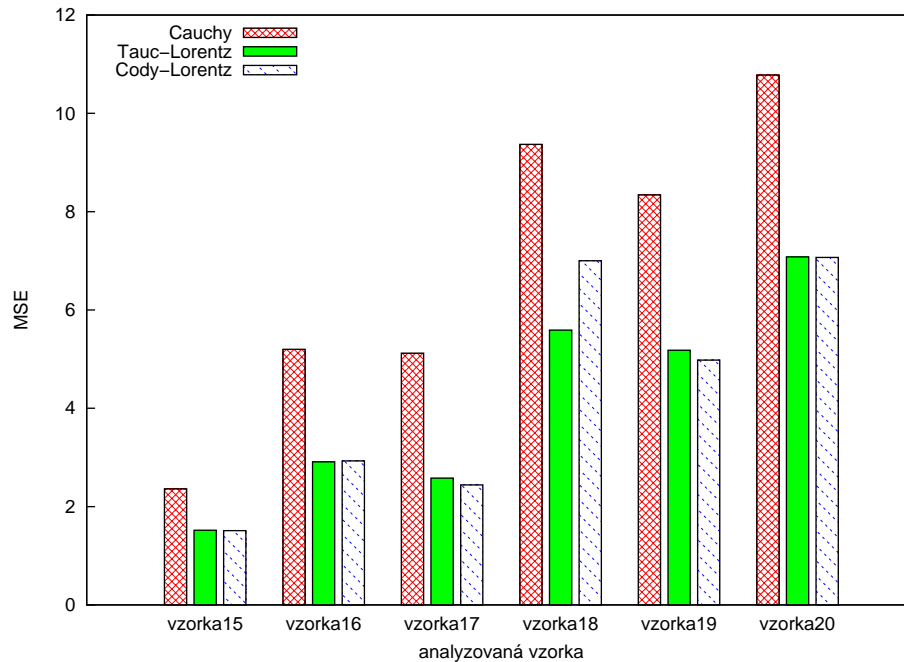
4.2 Bobtnanie naprašovaného nylonu

Vzorky ppNylonu boli modelované trojvrstvom modelom: Si substrát, 1 nm hrubá vrstva prirodzeného oxidu SiO_2 a vrstva ppNylonu. Predbežne bola zavedená aj vrstva drsnosti, ale jej vplyv na MSE fitov bol zanedbateľný. Na vhodnosť určenia optických konštánt vrstvy ppNylonu boli otestované tri modely: Cauchy-Urbachov model, Tauc-Lorentzov model a Cody-Lorentzov model. O tom, ktorý model je pre tento typ materiálu navhodnejší, rozhodovalo výsledné MSE fitov jednotlivých modelov a počet ich parametrov. V prípade T-L a C-L modelu bol použitý jediný oscilátor. V C-L modeli boli parametre oscilátora E_t a E_u konštantné a zafixované na hodnotách $E_t = 0,5$ a $E_u = 0$, pretože nemali pri predbežnom fitovaní žiadny podstatný vplyv na kvalitu fitu a intervaly istoty ich hodnôt boli omnoho väčšie ako 100%. T-L ($\varepsilon_\infty, E_0, B, A, E_g$) a C-U (A, B, C, k_{amp}, E_B) model mali po piatich parametroch, model C-L ($\varepsilon_\infty, E_0, B, A, E_g, E_p$) ich mal šesť.

Fitovaná oblasť vlnových dĺžok bola z celkového spektrálneho rozsahu elipsometra zúžená na blízku infračervenú a viditeľnú oblasť (1600 – 300 nm alebo 0,776 – 4,134 eV). V tomto spektrálnom obore jednoduché jednooscilátorové modely dobre popisujú správanie sa optických konštánt tohto druhu materiálu. Tri merania dostupné z každej vzorky pred namočením boli spracované naraz tzv. multifitom - fitovaním niekoľkých dátových súborov simultánne spoločnými optickými konštantami, ale vlastnými hrúbkami. Takto je možné určiť optické parametre modelu s väčšou istotou (je k dispozícii viac bodov) a zároveň znížiť koreláciu medzi fitovanými parametrami. Výsledné MSE všetkých troch modelov pre jednotlivé vzorky sú zaznačené v Tab. 4.2 a graficky znázornené v Obr. 4.3. Z výsledkov je vidieť, že T-L a C-L model popisujú namerané dáta porovnateľne a lepšie ako C-U model. Pre vlastnú analýzu bobtnania bol zvolený T-L model, pretože má menej parametrov. Výsledné hrúbky vrstiev po namočení a ich reálne časti indexov lomu pre vybrané vlnové dĺžky sú v Tab. 4.3.

Tabuľka 4.2: Porovnanie hodnôt MSE pre C-U, T-L a C-L modely pri fitovaní vrstiev ppNylonu.

vzorka	C	T-L	C-L
nyl15	2,36	1,52	1,51
nyl16	5,20	2,91	2,93
nyl17	5,12	2,58	2,44
nyl18	9,37	5,59	7,00
nyl19	8,34	5,18	4,98
nyl20	10,78	7,08	7,07



Obr. 4.3: Porovnanie hodnôt MSE pri fitovaní vrstiev ppNylonu pre tri testované modely: C-U, T-L a C-L. T-L model dáva pri najmenšom počte parametrov najmenšie hodnoty MSE

Vo výsledných hodnotách je vidieť malý nárast hrúbky vrstvy po namočení, rovnako ako pokles jej indexu lomu v celom skúmanom spektre. Medzi hrúbkami a optickými konštantami po namočení na 10 minút a na 60 minút je rozdiel minimálny. Vzorky boli po vytiahnutí z vody osušené iba krátkym prúdom studeného vzduchu a potom ponechané asi hodinu na vzduchu. Za takýchto podmienok je možné zaznamenaný pokles vysvetliť malým množstvom vody, ktoré sa mohlo adsorbovať na vrstvu polyméru a ovplyvnilo tak výsledky merania. Bobtnanie vrstvy je ale možné v ráde hodín vylúčiť.

Tabuľka 4.3: Hrúbky d a reálne časti inexy lomu n vrstiev ppNylon (pre vlnové dĺžky 400, 600, 800 nm) po namočení do vody (čas namočenia t). Hodnoty boli získané fitovaním T-L modelu na elipsometrické merania.

(a) nyl15

t [min]	d [nm]	n_{400}	n_{600}	n_{800}
0	31,70	1,740	1,701	1,655
10	31,97	1,727	1,688	1,644
60	32,04	1,728	1,689	1,646

(b) nyl16

t [min]	d [nm]	n_{400}	n_{600}	n_{800}
0	39,60	1,813	1,755	1,698
10	40,71	1,781	1,726	1,673
60	40,12	1,775	1,719	1,668

(c) nyl17

t [min]	d [nm]	n_{400}	n_{600}	n_{800}
0	38,76	1,798	1,738	1,686
10	40,14	1,774	1,715	1,666
60	39,88	1,764	1,706	1,658

(d) nyl18

t [min]	d [nm]	n_{400}	n_{600}	n_{800}
0	50,31	1,777	1,725	1,671
10	51,64	1,763	1,714	1,661
60	51,58	1,754	1,706	1,654

(e) nyl19

t [min]	d [nm]	n_{400}	n_{600}	n_{800}
0	42,96	1,779	1,728	1,680
10	44,45	1,761	1,711	1,665
60	44,32	1,755	1,705	1,660

(f) nyl20

t [min]	d [nm]	n_{400}	n_{600}	n_{800}
0	50,94	1,783	1,733	1,678
10	51,54	1,760	1,708	1,658
60	51,95	1,754	1,701	1,653

4.3 Určovanie drsnosti ppPTFE vrstiev

Elipsometrický model vzoriek s vrstvami ppPTFE pozostával z nasledujúcich vrstiev: Si substrát, 1 nm hrubá vrstva prirodzeného SiO_2 a vrstva plazmového polyméru s nenulovou drsnosťou. Optické konštanty vlastného ppPTFE boli modelované jedným Cody-Lorentzovým oscilátorom, ktorý mal parametre E_t a E_u zafixované na hodnotách $E_t = 0,5$ a $E_u = 0$.

Fitovanie bolo robené dvoma spôsobmi. V prvom, jednoduchšom prípade, bola vybraná vzorka označená číslom 23, ktorá bola hladká a dostatočne hrubá, aby sa s dobrou presnosťou dali určiť jej optické konštanty. Tieto konštanty boli potom zafixované a použité ako model optických konštant pre všetky ďalšie vrstvy. Fitovanými parametrami tak zostali iba hrúbka vrstvy d a jej drsnosť r . V druhom prípade boli optické konštanty fitované pre každú vrstvu zvlášť, tak ako aj d a r . V Tab. 4.4 sú výsledky oboch fitov pre vybrané vzorky a z hodnôt MSE je vidno, že

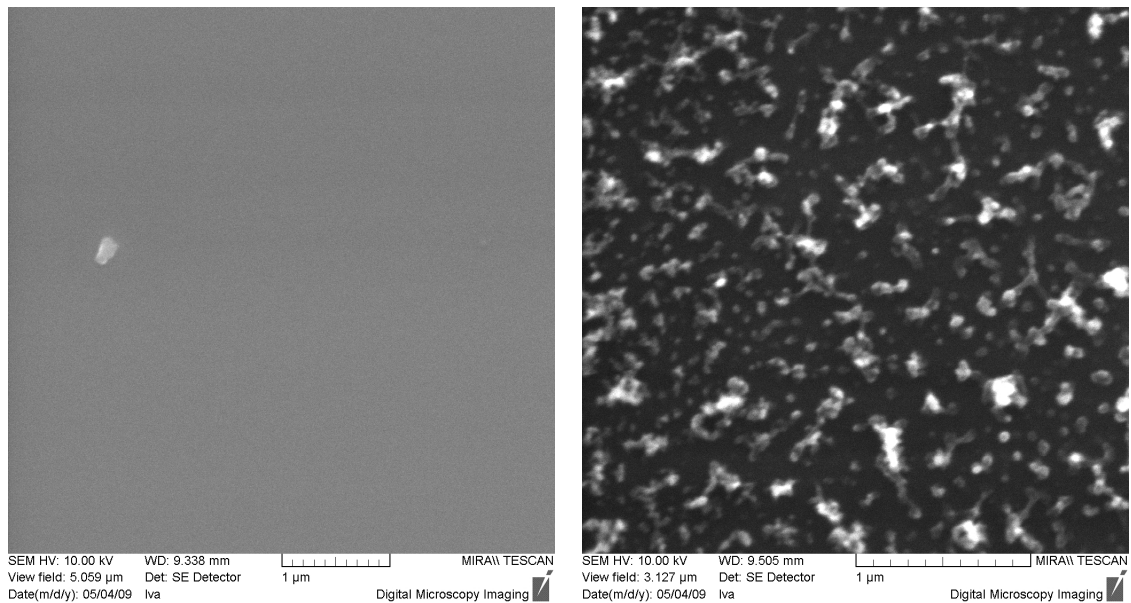
Tabuľka 4.4: Porovnanie nafitovaných parametrov vybraných vzoriek medzi C-L modelom s voľnými parametrami oscilátora (voľné optické konštanty) a C-L modelom s pevnými parametrami oscilátora (pevné optické konštanty) získanými fitovaním vzorky ptfe23 modelom C-L.

	ptfe24		ptfe25		ptfe26		ptfe27	
	C-L	C-L ₂₃	C-L	C-L ₂₃	C-L	C-L ₂₃	C-L	C-L ₂₃
MSE	70,9	74,6	6,3	6,4	5,3	5,7	4,2	4,5
d [nm]	83,9	23,9	43,2	43,3	44,4	39,7	17,5	10,6
r_E [nm]	102,7	132,5	0,0	0,0	0,0	17,1	27,7	31,5

optické konštanty získané z ptfe23 sú použiteľné aj pre ostatné vzorky aj keď hodnoty hrúbky a drsnosti sa v niektorých prípadoch líšia. Pretože presné hodnoty drsnosti nie v tomto prípade možné získať ani jedným zo spôsobov (operujeme mimo platnosti EMA), sú preto všetky vzorky fitované s optickými konštantami ptfe23 (jednoduchší model). Výsledky fitov d a r sú v Tab. 4.5, spolu s hodnotami WCA a hodnotou drsnosti zmeranou metódou AFM. Na Obr. 4.5 je vynesená závislosť WCA voči elipsometrickej drsnosti a pre porovnanie aj voči drsnosti získanej metódou AFM. Medzi drsnosťou elipsometricou (aj AFM) je vidieť jednoznačnú koreláciu a pre hodnoty r_E nad určitou hranicou je vrstva s vysokou pravdepodobnosťou superhydrofóbná. Korelácia medzi hodnotami r_E a r_{rms} však prakticky neexistuje (Obr. 4.6). Že sú vrstvy naozaj drné ukazuje snímka zo SEM (Obr. 4.4). Napriek tomu, že pre tento typ vrstiev nie je možné vierohodne zostaviť prepočet r_E na r_{rms} , elipsometrická drsnosť slúži ako kvalitatívny indikátor toho, kedy sa vrstva stáva povrchovo nanoštruktúrovanou a superhydrofóbnou. A to aj napriek tomu, že v tej chvíli sa pohybuje mimo platnosti modelu EMA.

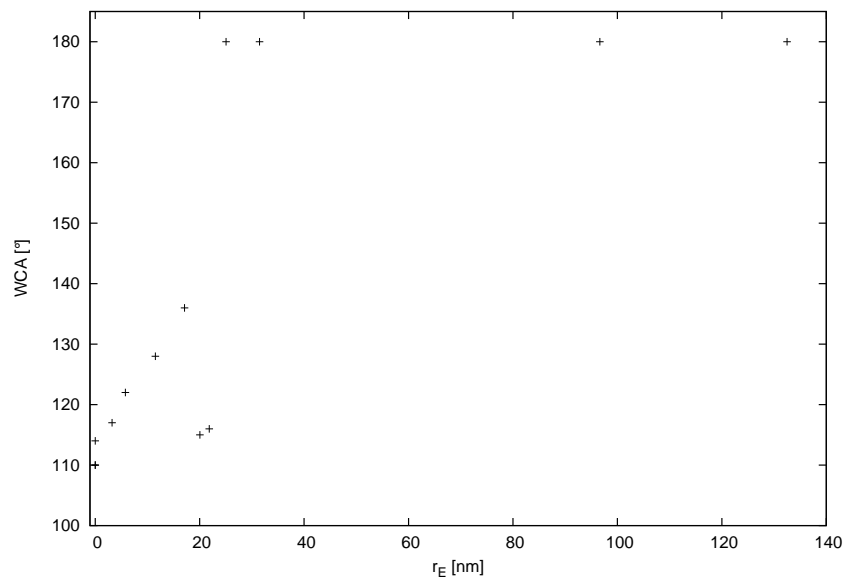
Tabuľka 4.5: Nafitované hodnoty hrúbky d a drsnosti r_E vrstiev ppPTFE s použitím optických konštánt vrsvy ptfе23. Ďalej sú v tabuľke pre každú vzorku uvedené hodnoty drsnosti r_{rms} získané metódou AFM a statické kontaktné uhly vody WCA.

vzorka	MSE	d [nm]	r_E [nm]	WCA [°]	r_{rms}
ptfe23	4,9	110,0	0,0	110	0,0
ptfe23D	4,8	14,8	0,0	110	1,4
ptfe24	74,6	23,9	132,5	180	22,8
ptfe24D	4,1	5,3	5,8	122	9,5
ptfe25	6,4	43,3	0,0	114	3,0
ptfe26	5,7	39,7	17,1	136	10,9
ptfe27	4,5	10,6	31,5	180	9,0
ptfe30	5,6	54,7	21,8	116	2,0
ptfe33	4,5	58,0	20,1	115	4,0
ptfe33D	4,2	12,7	25,1	180	18,0
ptfe35	4,0	48,2	3,2	117	7,6
ptfe35D	4,3	13,7	11,5	128	15,9
ptfe36	24,4	29,3	96,6	180	129,0

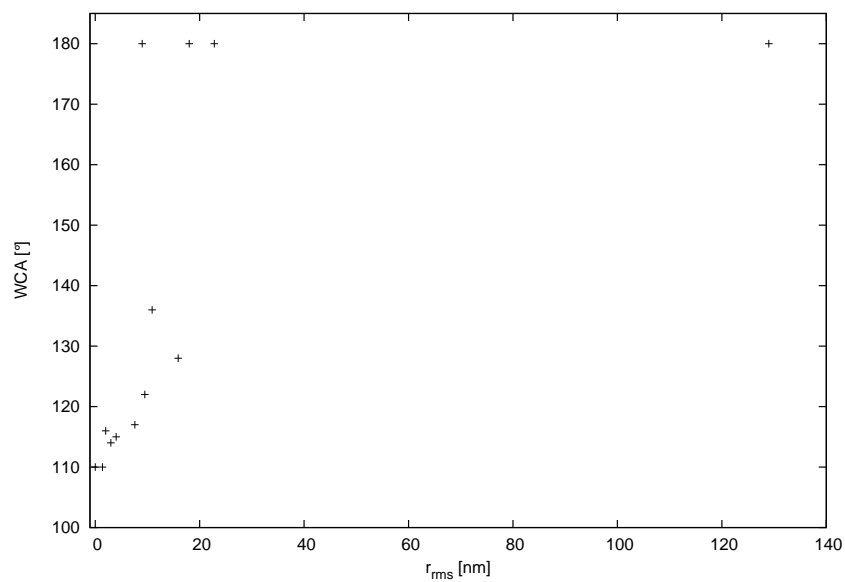


(a) SEM snímok vzorky ptfе25 ($r_E = 0$ nm, $r_{\text{rms}} = 3,0$ nm), (b) SEM snímok vzorky ptfе24 ($r_E = 132,5$ nm, $r_{\text{rms}} = 22,8$ nm)

Obr. 4.4: Porovnanie SEM snímok dvoch vzoriek s rôznymi drsnosťami (podľa r_E aj r_{rms}).

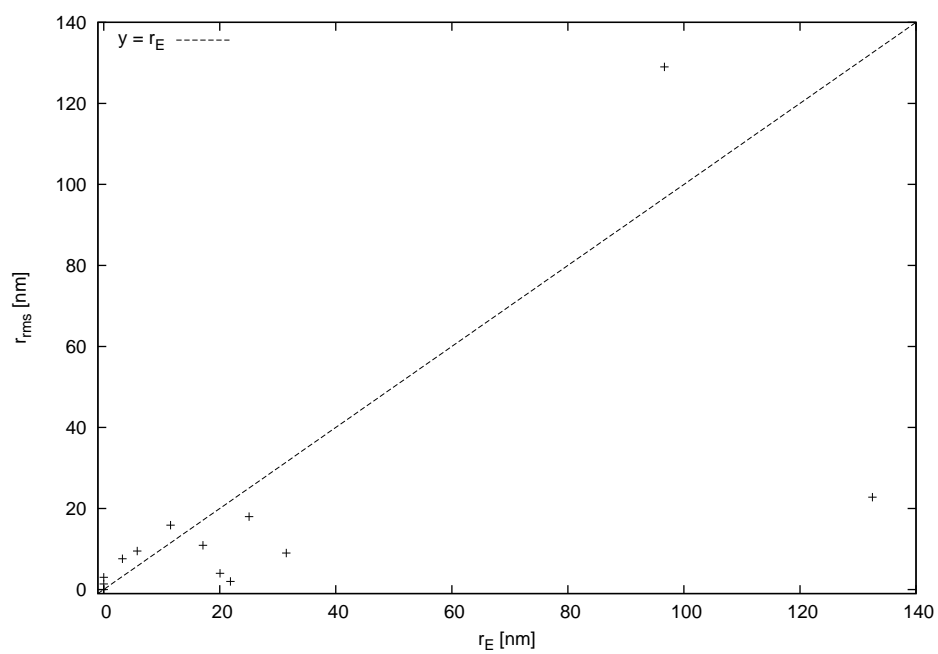


(a) Závislosť statického kontaktného uhla vody (WCA) vzoriek na ich elipsometriou získanej drsnosti (r_E).



(b) Závislosť statického kontaktného uhla vody (WCA) vzoriek na ich drsnosti (r_{rms}) získanej metódou AFM.

Obr. 4.5: Ukážka závislosti statického kontaktného uhla vody (WCA) na a) elipsometrickej (r_E) a b) AFM (r_{rms}) drsnosti.



Obr. 4.6: Porovnanie hodnôt AFM (r_{rms}) a elipsometrickej (r_E) drsnosti vzoriek. Priamka označuje stav $r_{rms} = r_E$.

4.4 Kompozit Au/ppPEO

Elipsometrický model vzoriek Au/ppPEO pozostával z troch vrstiev: Si substrát, 1,6 nm hrubá vrstva prirodzeného SiO₂ a kompozitná vrstva. Pre vrstvy Si a SiO₂ boli použité tabelované optické konštanty od J.A.Woollam Co., Inc.. Kompozitná vrstva bola modelovaná Maxwell-Garnettovou variantou modelu EMA (2.46). Matricou bol ppPEO, druhým materiálom Au. Z Obr. 4.8 je vidieť guľový tvar častíc Au, depolarizačný faktor bol preto zafixovaný na hodnote $q = 1/3$. Fitovanými parametrami bola hrúbka kompozitnej vrstvy d a plnenie zlata v kompozite f . Dielektrická funkcia matrice fitovaná nebola. Namerané dáta boli fitované v rozsahu 600 – 1680 nm.

Optické konštanty čistého ppPEO boli do M-G modelu dosadené z meraní vrstiev ppPEO pripravených pri predchádzajúcich experimentoch, pretože v rámci depozícií Au/ppPEO neboli pripravené vrstvy čistej matrice. Staršie vrstvy ppPEO boli k maticiam kompozitov priradené na základe podobného Yasudovho parametra (2.50).

Optické konštanty Au boli taktiež tabelované. K dispozícii boli dve mierne odlišné sady tabelovaných hodnôt bulkového Au: Au_{JAW} a Au_{Palik}. Aby sa zistilo, ktorá z nich je vhodnejšia, boli obe porovnané so zmeranými optickými konštantami naparenej Au vrstvy. Au vrstva bola dostatočne hrubá, aby mala bulkové vlastnosti a bola pripravená z Au od rovnakého dodávateľa ako Au v kompozite. Z Tab. 4.6 je vidno, že vhodnejšou je sada Au_{JAW}. Pretože optické konštanty kovových clus-

Tabuľka 4.6: Hodnoty MSE a drsnosti r pre fity rôznych dielektrických funkcií Au (DF) na naparenú vrstvu čistého Au.

DF	MSE	r [nm]
Au _{Palik}	26,43	1,0
Au _{JAW}	9,4	1,6
Au _{param}	10,4	1,9

trov sa líšia od optických konštant bulkového kovu (Kap. 2.3.4), je treba zaviesť aj do dielektrickej funkcie Au fitovateľné parametre. Za týmto účelom boli tabelované hodnoty Au_{JAW} parametrizované oscilátorovým modelom Au_{param} pozostávajúcim z Drudeovského oscilátora vyjadreného cez parametre τ a ρ a troch Gaussovských oscilátorov. Parametrizácia v Tab. 4.7. Tento parametrizovaný model bol taktiež porovnaný s meraním vrstvy čistého Au (Tab. 4.6), kde dával výsledky podobné Au_{JAW}. Vrstvy Au/ppPEO boli fitované dvoma variantami M-G modelu. Varianta 1 predpokladá bulkové optické konštanty Au, a preto boli modelované tabelovanými hodnotami Au_{JAW}. Varianta 2 predpokladala závislosť optických konštant na rozmeroch clusterov, a preto boli optické konštanty Au modelované Au_{param}.

Voľným parametrom v Au_{param} bola stredná doba rozptylu τ v Drudeovskom člene, pretože podľa Kap. 2.3.4 práve tento podlieha najväčšej zmene pri prechode z bulkového usporiadania do clusterov. Merný odpor ρ bol ponechaný na tabuľkovej hodnote,

Tabuľka 4.7: Parametre modelu Au_{param} po jeho nafitovaní na tebelované hodnoty Au_{JAW} . Tri Gaussovské oscilátory pre medzipásové prechody a Drudeho člen pre voľné elektróny a dva pole oscilátory na absorpcie mimo oblastí meraných dát. ε_{∞} bolo položené rovno 1. Hodnota ρ nebola fitovaná, ale prevzatá z tabuliek [28, str. 562].

Oscilátor	E_0 [eV]	B [eV]	A	ρ [$\Omega\text{cm} \cdot 10^{-6}$]	τ [fs]
Gauss1	2,83	0,71	2,54	-	-
Gauss2	3,62	1,78	4,33	-	-
Gauss3	5,20	3,39	3,74	-	-
Drude	-	-	-	2,44	13,18
Pole1	0	-	-68,2	-	-
Pole2	9,15	-	152,3	-	-

lebo pri fitovaní bol silne korelovaný s τ .

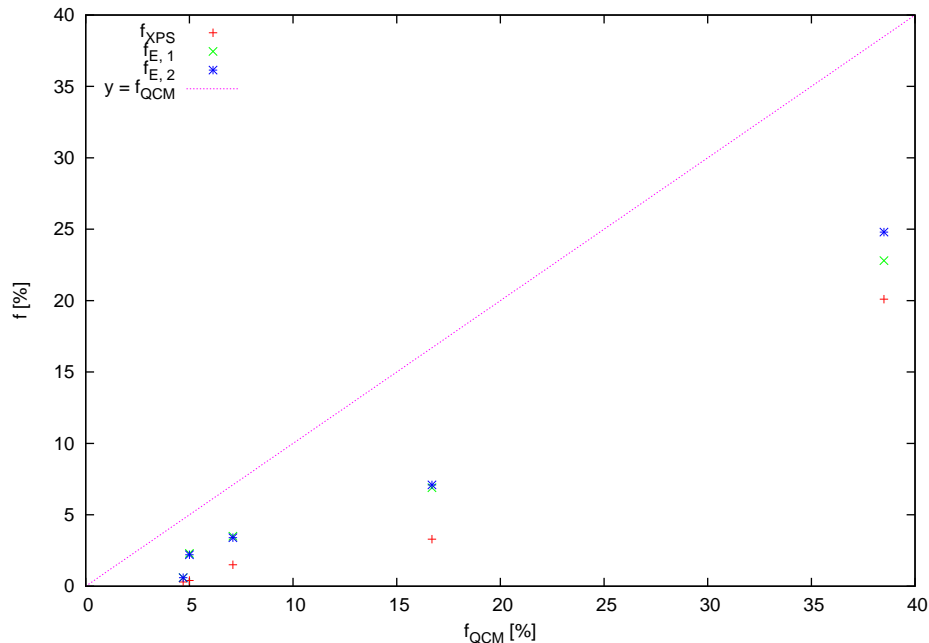
Výsledné hodnoty parametrov spolu s plneniami získanými z XPS a QCM sú porovnané v Tab. 4.8. Hodnota f_{quartz} by mala byť najbližšie skutočnej hodnote, lebo je vypočítaná z definičného vzťahu pomocou dobre merateľných veličín. Z Tab. 4.8

Tabuľka 4.8: Porovnania nafitovaných hodnôt modelov 1 a 2. Okrem elipsometrického plnenia f_E sú v tabuľke na porovnanie aj plnenia získané z metód QCM a XPS

Vzorka	MSE_1	d_1 [nm]	$f_{E,1}$ [%]	MSE_2	d_2 [nm]	τ [fs]	$f_{E,2}$ [%]	f_{QCM} [%]	f_{XPS} [%]
159	66,3	97,2	23,8	65,1	97,6	13,65	22,8	38,5	20,1
160	27,3	146,3	6,3	26,4	146,8	12,70	6,9	16,7	3,3
161	16,7	147,2	3,5	16,7	147,1	13,03	3,5	7,1	1,5
162	16,7	131,5	2,3	16,8	131,4	13,14	2,3	5,0	0,4
163	7,6	147,6	0,6	7,6	147,7	13,79	0,6	4,7	0,3

je vidieť niekoľko skutočností. Poprvé, hodnoty MSE , d aj f sú pre oba modely kompozitu takmer totožné, modely fitujú namerané dáta rovnako dobre.

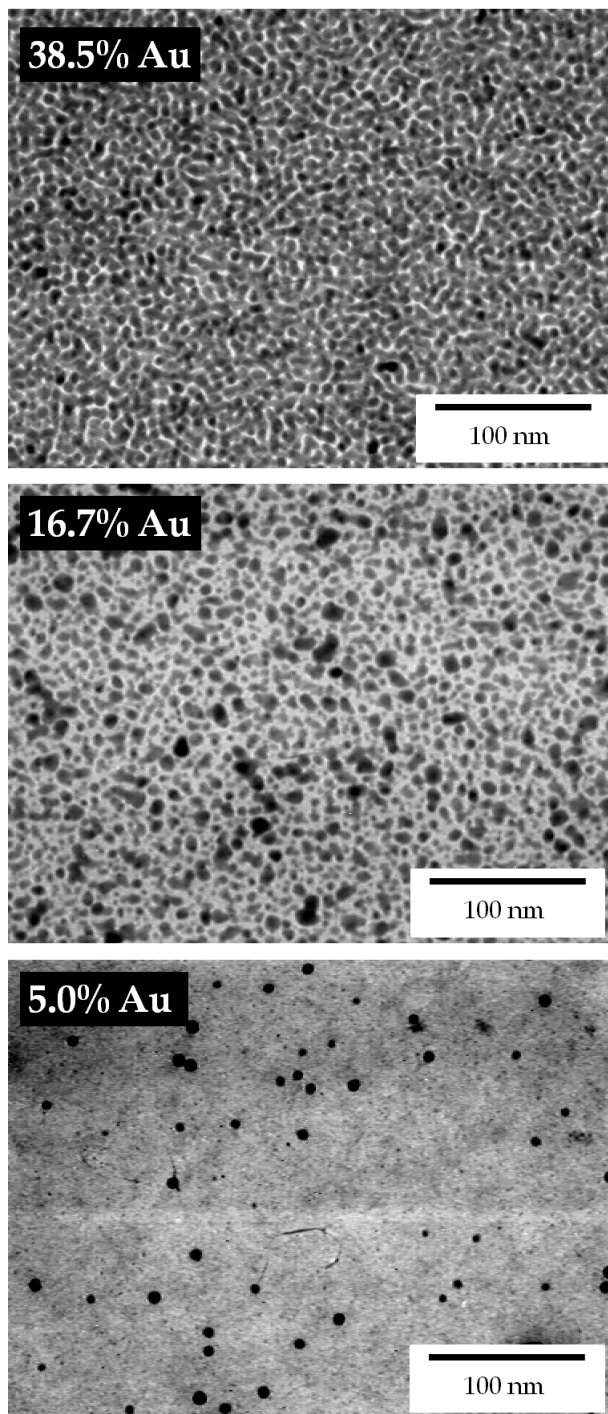
Podruhé, oba modely aj meranie XPS silne podhodnocujú f . Pri meraní XPS je toto pochopiteľné, pretože väčšina signálu pochádza z cca 2 nm a rozmery clusterov sa v priemere pohybujú od 4 do 6 nm (určené štatisticky z Obr. 4.8). XPS nie je schopná zmerať ani monovrstvu zlusterov Au (vidí iba guľové odseky). Dôvod systematického podhodnotenia f pri elipsometrických modeloch zostal neznámy.



Obr. 4.7: Plnenia získané elipsomericky ($f_{E,1}$, $f_{E,2}$) a pomocou XPS (f_{XPS}) vynesené voči plneniu vypočítanému z meraní QCM (f_{QCM}). Priamka znázorňuje funkciu $f = f_{\text{QCM}}$.

Potretie, veľkosť MSE jednoznačne stúpa s obsahom Au vo vzorkách. M-G model nefunguje pre veľké plnenia, čo by mohol byť čiastočný dôvod rastu MSE (najmä pri vzorke 159 a 160), ale pretože sa prudký nárast začína už pri hodnote plnenia 4,7, je pravdepodobné, že dôvodom je nevhodný model dielektrickej funkcie zlata. Pri modeli Au_{param} bola očakávaná lepšia zhoda s nameranými dátami vďaka parametru τ . Zavedenie τ ako voľného parametra má pre dané veľkosti clusterov jednoznačne fyzikálny zmysel (Kap. 2.3.4), ale v našom prípade bolo zlepšenie kvality modelu minimálne a hodnoty τ sa oproti bulkovej hodnote menili málo. Z hľadiska pravidiel tvorby modelu (Kap. 2.1.3) je fitovanie parametra τ zbytočné.

Dôvod nedostatočnosti modelu Au_{param} si vysvetľujem nesprávne zostavenou dielektrickou funkciou. Pravdepodobne je nesprávne rozdelený vplyv na dlhovlnný koniec dielektrickej funkcie medzi Drudeovskú a oscilátorovú časť, najmä pole oscilátor. Zanedbanie vplyvu matrice na strednú dobu roptylu τ môže byť tiež zodpovedné za zlú kvalitu modelu.



Obr. 4.8: Fotografie vzoriek Au/ppPEO s vybraným plnením z transmisnej elektrónovej mikroskopie (Au tmavé). Zo snímok bola určená distribúcia priemerov čatíc Au. Pre všetky tri plnenia spadá väčšina priemerov čatíc do oblasti 4-6 nm.

Kapitola 5

Záver

- Bola zpracovaná rešerš základnej literatúry pre problematiku elipsometrie a jej aplikácií na tenké vrstvy plazmových polymérov a nanokompozitov.
- Na plazmových polyméroch pripravených naprašovaním nylonu boli pozorované rôzne modely optických vlastností dielektrík a následne využité pre štúdium bobtnania vrstiev po namáčaní.
- Boli pripravené vrstvy plazmovou polymerizáciou n-hexánu v nízkotlakovom plazmovo-polymerizačnom zdroji. Boli porovnané optické vlastnosti vrstiev pripravených za rôzneho zloženia pracovnej zmesi.
- Bola určovaná drsnosť povrchovo nanoštrukturovaného plazmového polyméru pripraveného naprašovaním PTFE. Bola sledovaná súvislosť medzi nameranou drsnosťou vrstiev a ich (super)hydrofóbnymi vlastnosťami.
- Boli študované nanokompozitné vrstvy Au/ppPEO. Boli určené ich faktory plnenia pomocou elipsometrie a porovnané s faktormi plnenia získanými pre tie isté vrstvy inými metódami.
- Výsledky dosiahnuté v tejto práci prispievajú do publikácií z projektu KAN101120701 Grantovej agentúry Akadémie vied Českej republiky a výskumného zámeru MSM0021620834 Ministerstva školstva, mládeže a telovýchovy Českej republiky.

Literatúra

- [1] Alfredsson Y. (2005): Electronic and Structural Properties of Thin Films of Phtalocyanines and Titanium Dioxide. Uppsala Universitet.
- [2] Adachi S. (1999): Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors. Kluwer Academic Publishers.
- [3] Biederman H. ed. (2004): Plasma Polymer Films. Imperial College Press, London.
- [4] Biederman H., Osada Y. (1992): Plasma Polymerization Processes, zväzok 3 z *Plasma Technology*, Elsevier, editor L. Holland.
- [5] Bruggemann D.A.G. (1935), *Ann. Phys.* **24**, 636, Leipzig.
- [6] Campoy-Guiles M., Etchegoin P.G., Bradley D.D.C. (2005): Exploring the potential of ellipsometry for the characterisation of electronic, optical, morphologic and thermodynamic properties of polyfluorene thin films. *Synthetic Metals* **155**, 279-282.
- [7] Cicala G., Milella A., Palumbo F., Favia P., d'Agostino R. (2003): Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses. *Diamond and Related Materials* **12**, 2020-2025.
- [8] Cody G.D. v Pankove J.I. ed. (1984): Semiconductors and Semimaterials, zväzok 21B. Academic, Orlando, FL.
- [9] CompleteEASE Data Analysis Manual v3.65. (2008). J.A.Woollam Co., Inc.
- [10] Dalacu D., Martinu L. (2001): Optical properties of discontinuous gold films: finite-size effects. *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, No. 1, 85-86.
- [11] Easton C.D., Jacob M.V. (2009): Optical characterisation of radio frequency plasma polymerised *Lavandula angustifolia* essential oil thin films. *Thin Solid Films* **517**, 4402-4407.
- [12] Easwarakhanthan T. a spol. (2007): Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz optical dispersions applied using spectroscopic ellipsometry to plasma-deposited fluorocarbon films. *Journal of applied physics* **101**, 073102)

- [13] Ekardt E. (1985): Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles. *Phys. Rev. B* **51**, 6360-6370.
- [14] Forouhi A.R., Bloomer I. (1986), *Phys. Rev.*, B **34**, 7018.
- [15] Fujiwara H. (2007): Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Applications. John Wiley & Sons, Ltd.
- [16] Guide to Using WVASE32 (2006). J.A.Woollam Co., Inc., PDF verzia z 9.3.
- [17] Hanuš J., Drábik M., Hlídek P., Biederman H., Radnóczy G., Slavínská D. (2009): Some remarks on Ag/C:H composite films. *Vacuum* **83**, 454-456.
- [18] de Heer W.A. (1993): The physics of simple metal clusters, experimental and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611-676.
- [19] Jellison G.E., Modine F.A. (1996), *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371.
- [20] Kim J., Seidler P., Fill C., Wan L.S. (2008), *Surface Science* **602**, 3323-3330.
- [21] Kousal J. (2006): Diagnostika procesu plazmové polymerace, dizertačná práca. MFF UK, Praha.
- [22] König H., Helwig G. (1951), *Z. Physik* **129**, 491-503.
- [23] Kreibig U., von Fragstein C. (1969): The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Z. Phys.* **224**, 307-323.
- [24] Kreibig U. a Zacharias P. (1970), *Z. Phys.* **231**, 128.
- [25] Kresin V.V. (1995): Collective resonance in silver clusters: role of *d* electrons and the polarization free surface layer. *Phys. Rev. B* **51**, 1844-1849.
- [26] Laidani N. a spol. (2008): Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models: a comparative study. *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 015216 (8pp)
- [27] Liang X. a spol. (2008), *Journal of Membrane Science* **322**, 105-112.
- [28] Lloyd, David H. (1998): Physics Laboratory Manual, 2nd Edition. Saunders college Publishing, Florida.
- [29] Maxwell-Garnett J.C. (1994), *Philos. Trans. R. Soc. London* **203**, 385.
- [30] Meneses De Sousa D., Malki M. & Echegut P. (2006), *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 769.
- [31] Oates T.W.H. (2006): Real time spectroscopic ellipsometry of nanoparticle growth. *Applied Physics Letters* **88**, 213115.

- [32] Pihosh Y. (2005): Composite Multicomponent Films Prepared by Plasma Polymerization and Related Processes, dizertačná práca. MFF UK, Praha.
- [33] Pihos Y., Biederman H., Slavinska D., Kousal J., Choukourov A., Trchova M., Mackova A., Boldyryeva H., Pesicka J. (2006), *Vacuum* **81**, 920.
- [34] Solař P. (2009): Nanostrukturované vrstvy na báze polymerů, diplomová práca. MFF UK, Praha.
- [35] Školiace materiály firmy J.A.Woollam Co., Inc. (2008).
- [36] Tompkins H.G., Irene E.A. eds. (2005): Handbook of Ellipsometry. Copublished Springer & William Andrew.
- [37] Vossen J.L., Kern W. (1978): Thin Film Processes. Academic Press.
- [38] Yannouleas C. a Broglia R.A. (1992): Landau damping and wall dissipation in large metal clusters. *Ann. Phys. (NY)* **217**, 105-141.
- [39] Yasuda H. (1985): *Plasma Polymerization*, Academic Press.
- [40] Yasuda H., Hsu T. (1978), *Surface Science* **76**, 232-241.