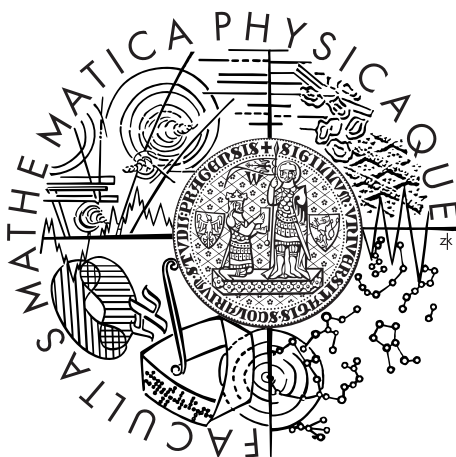


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Tereza Steinhartová

Studium interakce nanokompozitních vrstev s plazmatem

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jan Hanuš, Ph.D.

Studijní program: Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů

Studijní obor: Fyzika reálných povrchů

Praha 2013

Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala Mgr. Janu Hanušovi, Ph.D. za odborné vedení bakalářské práce, cenné rady, vstřícný a trpělivý přístup během zpracování této práce.

Poděkování patří také kolektivu KMF.

V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za zázemí, ve kterém mohu vždy načerpat nové síly a motivaci.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na mou práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Studium interakce nanokompozitních vrstev s plazmatem

Autor: Tereza Steinhartová

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Jan Hanuš, Ph.D.

Abstrakt: Teoretická část se zabývá základní charakteristikou nízkoteplotního, nízkotlakého plazmatu, popisuje principy přípravy polymerních a nanokompozitních vrstev v tomto typu plazmatu a proces leptání v chemicky aktivním plazmatu. Osvětluje základní principy metod použitých k charakterizaci vzorků. Experimentální část popisuje proces hledání optimálních parametrů chemicky aktivního plazmatu (O_2/Ar) pro leptání vrstev plazmového polymeru. Po nalezení vhodných parametrů leptání byly připraveny jednak vrstvy plazmového polymeru, jednak nanokompozitní vrstvy (kov/plazmový polymer) a vzorky byly za definovaných podmínek opracovány kyslíkovým plazmatem. Cílem bylo zkoumat fyzikálně chemické vlastnosti těchto vrstev, zejména pak jejich chemické složení pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie a smáčivost. Pozornost byla věnována změně kontaktního úhlu vody jednak v závislosti na době leptání, jednak změně v důsledku změny morfologie vzorku. Bylo pozorováno stárnutí vrstev, tj. relaxace změn způsobených leptáním. Zvětšením drsnosti se podařilo připravit superhydrofobní (SHF) vrstvy.

Klíčová slova: plazmový polymer, chemické leptání, nanokompozitní vrstvy

Title: Study of the interaction of nanocomposite films with plasma

Author: Tereza Steinhartová

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: Mgr. Jan Hanuš, Ph.D.

Abstract:

The theoretical part deals with basic characteristics of low-temperature, low-pressure plasma. It describes the principles of preparation of nanocomposite films using this type of plasma and also the etching process in chemically active plasma. It further explains the basic principles of methods used to characterize our samples.

The experimental part describes the process of optimization of chemically active plasma (O_2/Ar) employed for etching of plasma polymer films. After finding suitable etching parameters several types of films were prepared. First, films of plasma polymer and then nanocomposite films composed of metal and plasma polymer. Afterwards the samples were treated in defined conditions of oxygen plasma. The aim was to study the physico-chemical properties of these films, especially their chemical composition using X-ray photoelectron spectroscopy, and wettability. Attention was given to the change of the water contact angle as a function of etching time and morphology of the sample. In case of oxygen etching ageing of the film was studied. By increasing of roughness superhydrophobic (SHF) film was prepared.

Keywords: plasma polymer, chemical etching, nanocomposite film

Obsah

Úvod	2
1 Teorie	3
1.1 Definice a základní charakterizace nízkoteplotního plazmatu	3
1.2 Nízkoteplotní výboj	4
1.2.1 Stejnoseměrný výboj	4
1.2.2 Vysokofrekvenční výboj	5
1.3 Plazmová polymerace, leptání a tvorba kompozitních vrstev	6
1.3.1 Výboj v organickém plynu	6
1.3.2 Chemicky aktivní plazma	8
1.3.3 Magnetronové naprašování a tvorba kovových nanočástic . .	9
1.4 Metody používané k charakterizaci vzorků	10
1.4.1 Spektroskopická elipsometrie	10
1.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	11
1.4.3 Mikroskopie atomárních sil	11
1.4.4 UV/VIS spektroskopie	12
1.4.5 Měření kontaktního úhlu - smáčivost	12
1.4.6 Skenovací elektronový mikroskop	14
1.4.7 Měření depoziční rychlosti	14
1.4.8 Optická emisní spektroskopie	15
2 Experimentální část	16
2.1 Vrstvy plazmového polymeru	16
2.1.1 Depozice plazmového polymeru	16
2.1.2 Optimalizace procesu leptání	16
2.1.3 Změna vlastností vrstev vlivem leptání	21
2.2 Kovové klastry	26
2.2.1 Příprava vzorků	26
2.2.2 Vlastnosti klastrů	27
2.3 Nanokompozitní vrstvy	28
2.3.1 Vlastnosti klastrů v kompozitní vrstvě	28
2.3.2 Klastry překryté plazmovým polymerem	29
Závěr	34
Seznam literatury	35
Seznam použitých zkratk	36

Úvod

Nanokompozitní vrstvy kov/plazmový polymer nacházejí široké uplatnění jakožto antibakteriální povlaky, elektrické či optické senzory, samočisticí povrchy apod. Cílem práce bylo studium interakce těchto vrstev s chemicky aktivním plazmatem a následná charakterizace těchto vrstev.

V první fázi byl zkoumán proces interakce samotného plazmového polymeru s kyslíkovým plazmatem. V daném rozmezí parametrů byl optimalizován proces leptání na maximální leptací rychlost. Tloušťka vrstvy, resp. její změna, byla měřena spektroskopickou elipsometrií.

Dalším efektem působení chemicky aktivního plazmatu, kromě odleptávání, tedy ztenčování vrstvy, je změna povrchových vlastností v důsledku změny chemického složení povrchové vrstvy, které bylo měřeno rentgenovou emisní spektroskopií. Pozornost byla zaměřena především na smáčivost vodou. Působením kyslíkového plazmatu získaly vrstvy plazmového polymeru, původně lehce hydrofobní, silně hydrofilní charakter.

Kontaktní úhel závisí ale nejenom na chemických vlastnostech povrchu, ale výrazně i na jeho morfologii. Jak bylo zmíněno, vrstva nemodifikovaného plazmového polymeru je mírně hydrofobní (kontaktní úhel $\sim 100^\circ$.) Tato vlastnost dává prostor pro zvýšení hydrofobicity prostřednictvím zvýšení drsnosti povrchu, což bylo další částí práce. Připravili jsme vrstvy sestávající se z nanočástic kovu a tenké vrstvy plazmového polymeru, které vykazují superhydrofobní vlastnosti.

Vrstvy nanočástic kovu překryté plazmovým polymerem byly zkoumány dále i z morfologického pohledu prostřednictvím mikroskopie atomárních sil a skenovacího elektronového mikroskopu.

Nakonec jsme proces leptání, který jsme v první části dobře definovali, aplikovali na kompozitní vrstvy a zkoumali změnu povrchových vlastností.

Samotné kovové (měděné) klastry vykazují zajímavé chování vůči elektromagnetickému záření. Takzvaná anomální absorpce, zapříčiněná plazmonovou rezonancí, nachází uplatnění při povrchově zesílené ramanovské spektroskopii (SERS). Koloidní roztoky kovů se pro tento účel již používají. Problematickou částí aplikace nanočástic na pevné podložce je malá stabilita vrstev. Připravené vrstvy měděných nanočástic skutečně anomální absorpci vykazovaly, ale snadno se setřely pouhým dotekem a ultrazvukové čištění je odstranilo beze zbytku. Po překrytí kovu plazmovým polymerem se stabilita vrstev výrazně zlepšila. Aby bylo možné dosáhnout plazmonové rezonance na kovových částicích a byla možná aplikace v oblasti SERS, musí být povrch nanočástic přístupný, nikoliv překrytý plazmovým polymerem. Dobře kontrolované odleptání svrchní vrstvy polymeru se tak zdá být slibnou cestou k vyvinutí pevných, čistitelných čipů pro měření SERS.

1. Teorie

1.1 Definice a základní charakterizace nízkoteplotního plazmatu

Jako plazma označujeme ionizovaný, kvazineutrální plyn, který vykazuje kolektivní chování [4]. Vágněji řečeno jde o směs neutrálních a nabitých částic, kde interakce mezi nabitými částicemi jsou mnohem četnější než interakce mezi nebo s neutrály, nabitě částice jsou blízko u sebe, neinteragují jen s nejbližšími sousedy, ale i dalekodosahově (kolektivní chování), ale plyn se navenek jeví jako neutrální (kvazineutralita). Částicím na základě kinetické energie náhodného pohybu, který vykonávají, přiřazujeme teplotu. Neutrálním částicím, iontům a elektronům přiřadíme teploty T_n , T_i a T_e . Pokud bychom chtěli dosáhnout stupně ionizace alespoň $\sim 10\%$ (definováno jako poměr koncentrací nabitých a neutrálních částic $\frac{n_e n_i}{n_n}$) za podmínky, že plazma bude v tepelné rovnováze $T_n = T_i = T_e$, tzv. *rovnovážné plazma*, musela by být teplota stovky tisíc stupňů celsia. Za běžných teplot (pokojová teplota) lze vytvořit plazma skládající se z rychle se pohybujících elektronů a nehybných iontů a neutrální. Systém není v tepelné rovnováze $T_e \gg T_i = T_{\text{plynu}}$ a hovoříme o *nerovnovážném plazmatu*.

Budeme-li na plazma silově působit, například prostřednictvím elektromagnetického (EM) pole, zaznamenáme odezvu jen pokud frekvence signálu bude nižší než tzv. *plazmová frekvence* ω_p , kterou bychom na základě představy, že elektrony vykonávají kmity dle předpisu

$$\frac{e^2 n_e}{\varepsilon_0} x = -m \ddot{x}, \quad (1.1)$$

mohli nazvat vlastní frekvencí. Z rovnice (1.1) pro ni platí

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 n_e}{m_e \varepsilon_0}, \quad (1.2)$$

kde e je elementární náboj, m_e hmotnost elektronu, n_e jejich koncentrace a ε_0 permitivita vakua. Dále uvažme, že na základě Boltzmanova rozdělení je při teplotě elektronů T_e jejich střední rychlost $v_e = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}$. Čas úměrný převrácené hodnotě plazmové frekvence nazýváme *charakteristickým časem* a vynásobením střední rychlosti tímto časem dostáváme charakteristický rozměr, který se nazývá *Debyeova délka*

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T_e \varepsilon_0}{e^2 n_e}}, \quad (1.3)$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta. Debyeova délka charakterizuje velikost oblasti, v níž je narušena kvazineutralita, neboli vzdálenost, ve které „přestane být vidět“ testovací náboj. Abychom mohli hovořit o plazmatu, musí být rozměry oblasti, ve které je daný plyn, mnohem větší než λ_D a také počet elektronů v kouli o Debyeově poloměru musí být větší než jedna $\frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_e \gg 1$.

1.2 Nízkoteplotní výboj

Pro aplikace se, jak je naznačeno výše, užívá nerovnovážné plazma, v našem případě nízkoteplotní nízkotlaké. To můžeme vytvářet různými způsoby, které lze v zásadě rozdělit do dvou skupin. Popis výboje buzeného stejnosměrným napětím (DC) zařazujeme jednak protože se na něm dobře ilustruje obecné chování výboje v plynech a jednak proto, že se touto metodou naprašují kovy, tedy i připravují kovové klastry. Vysokofrekvenční výboj (RF) uvádíme jakožto variantu užívanou pro přípravu plazmově polymerních vrstev.

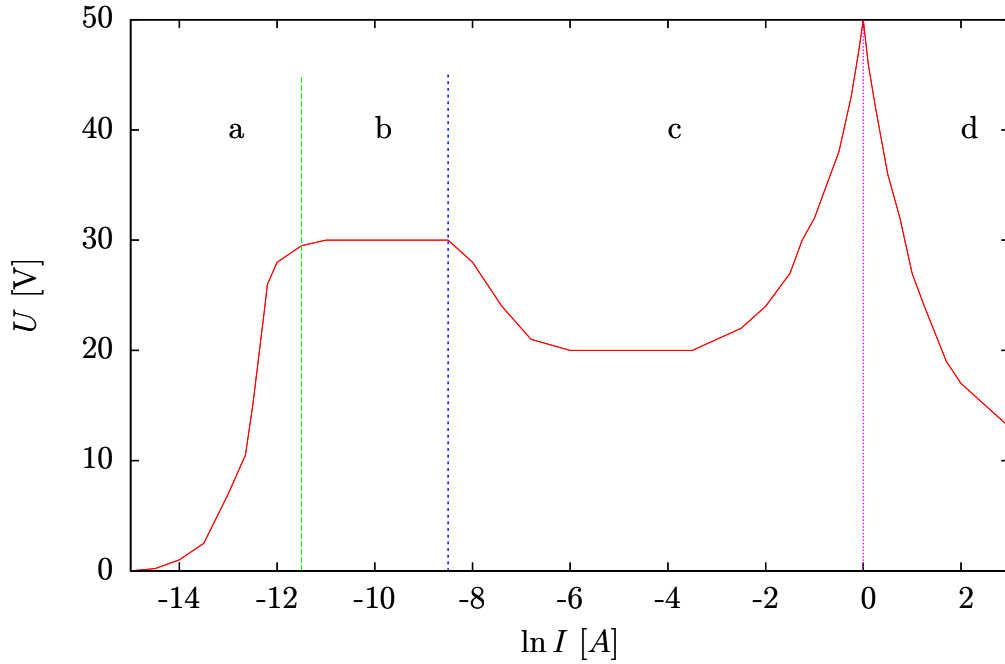
1.2.1 Stejnosměrný výboj

Mějme skleněnou trubici naplněnou plynem (např. Ar) pod tlakem ~ 100 Pa, uvnitř které jsou kruhové elektrody o průměru ~ 3 cm vzdálené řádově desítky centimetrů. Nyní tuto soustavu zapojíme do stejnosměrného obvodu a budeme měřit voltampérovou, resp. ampérvoltovou charakteristiku (důvody užití zdroje proudu a měření napětí jako závislého parametru uvádí oddíl 1.3.2). Závislost, kterou pozorujeme je na obr. 1.1, můžeme rozdělit na oblasti:

- a) Oblast nesamostatného výboje, kde proud nejprve se zvyšujícím se napětím poměrně prudce roste, následně dochází k nasycení a zvyšujeme-li nadále napětí, dochází k průrazu.
- b) Průrazem došlo k zažehnutí samostatného výboje. V této oblasti, jak je z obrázku patrné, nezávisí proud na napětí. Proto je třeba pro další posun v charakteristice měnit jiný parametr, a to odpor.
- c) Přes oblast subnormálního výboje se dostáváme do podmínek normálního a abnormálního doutnavého výboje, které jsou pro nás zajímavé a budeme se jimi zabývat podrobněji dále.
- d) Při zvýšení napětí na elektrodách se nakonec přes abnormální doutnavý výboj dostaneme až k zažehnutí oblouku.

Podmínky, za kterých dojde k průrazu, závisí na součinu tlaku a vzdálenosti elektrod. Závislost zápalného napětí na součinu $p \cdot d$ se nazývá Paschenův zákon (obr. 1.2). V principu jde o to, že procesy vyvolané nabitými částicemi musí být v rovnováze se ztrátami na stěnách a objemovou rekombinací. U stejnosměrného výboje je průrazné napětí dáno do značné míry materiálem elektrod, konkrétně výstupní prací materiálu katody.

V doutnavém výboji ve výše popsáných podmínkách můžeme pozorovat světlé a tmavé úseky (obr. 1.3): Svítící katodová vrstva B je od katody oddělena tenkým temným *Astonovým prostorem* A. Se svítící katodovou vrstvou sousedí *temný katodový prostor* C, někdy též *Crookesův*, který ostře přechází v *doutnavé světlo* D. Směrem k anodě doutnavé světlo slábne a mění se ve *Faradayův temný prostor* E. Potud mluvíme o *katodové části* výboje, kde se odehrávají procesy důležité pro udržení výboje. Kladné ionty jsou urychlovány ke katodě, kde vyrážejí sekundární elektrony, ty jsou polem urychlovány až na energii, při které začne docházet k nepružným srážkám (ostrý přechod mezi B a C), během nichž dochází ke vzniku iontů a volných elektronů (deexcitace v této oblasti má za následek zvýšení světelné intenzity). Elektrony postupují dále k anodě, ale vlivem nepružných srážek



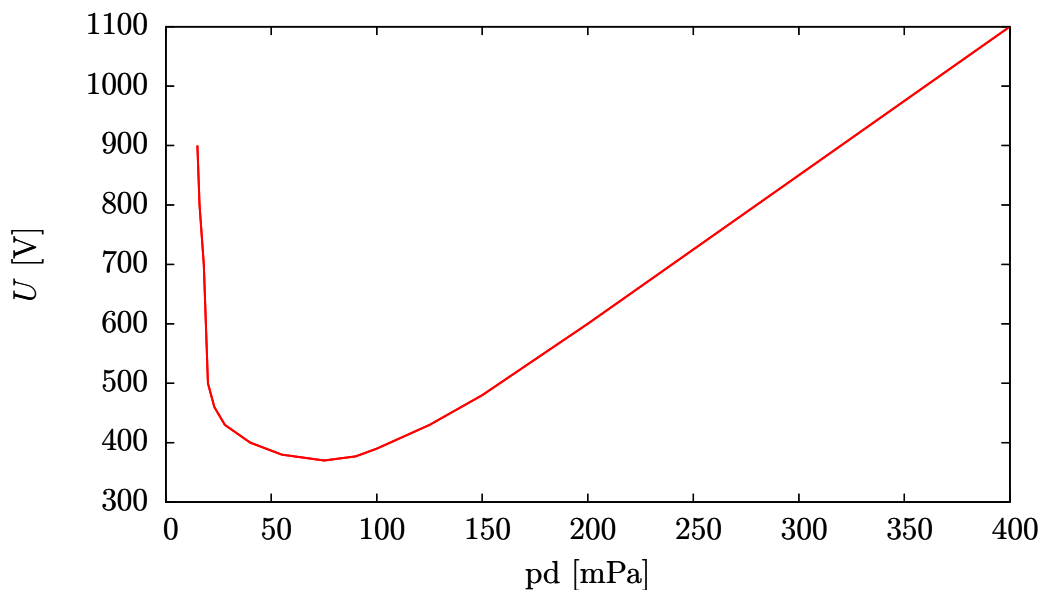
Obrázek 1.1: VA, resp. AV charakteristika elektrického výboje za sníženého tlaku

ztrácejí energii a přestávají mít dostatečnou energii k excitaci, čímž se vysvětluje existence Faradayova temného prostoru. Za ním následuje oblast s konstantním gradientem potenciálu (v důsledku nahromadění záporného náboje v prostoru E). Tato oblast F se nazývá *kladný sloupec* a dobře splňuje definici plazmatu uvedené výše (ač je zpravidla za plazma označován celý doutnavý výboj). V této části se pohybují částice nejen k elektrodám, ale i ke stěnám trubice, kde rekombinují a u stěny je tím pádem méně nabitých částic. To vyvolá přesun nabitých částic ze středu. Tomuto přesouvání částic se říká ambipolární difúze. Aby se udržel výboj stabilní, musí být úbytek nabitých částic ve středu trubice kompenzován ionizací. Následují dvě velmi tenké oblasti - v tmavé G nedochází k ionizaci, pouze urychlení iontů, jejichž náraz do anody má za následek existenci světlého pruhu H.

1.2.2 Vysokofrekvenční výboj

Používáme-li k iniciaci výboje střídavého napětí, volíme frekvenci vyšší než 1 kHz. Pro nižší frekvence se výboj chová jako stejnosměrný a elektrody si jen periodicky mění úlohy. Pro vyšší frekvence již ionty nestihnou na změnu reagovat, stávají se nepohyblivými a prostorový náboj jimi tvořený se částečně zachovává během celé periody. Nové nosiče náboje vznikají ionizací neutrálních částic v objemu, ke ztrátám dochází rekombinací a difuzními procesy. Tento stav označujeme jako vysokofrekvenční (VF) doutnavý výboj. Jeho charakter se nemění s dalším zvyšováním frekvence (až do MHz) a je nezávislý na materiálu elektrod, které tím pádem mohou být z libovolného i dielektrického materiálu.

Vysokofrekvenční výboje dále rozdělme na námi používané kapacitně vázané (CCP *capacitively coupled plasma*) a induktivně vázané (ICP). Z popsaného VF



Obrázek 1.2: Paschenův zákon

doutnavého výboje uděláme kapacitně vázaný tak, že k jedné z elektrod zapojíme sériově kondenzátor. Vysokofrekvenční pole kondenzátor nezaznamená, ale zabrání se tak odvádění záporného náboje, který se na elektrodu dostává v důsledku větší pohyblivosti elektronů oproti iontům. Vznikne záporné předpětí a proud, který měl předtím neúměrně větší kladnou složku díky velké mobilitě elektronů), nyní kmitá symetričtěji kolem této nové rovnovážné polohy.

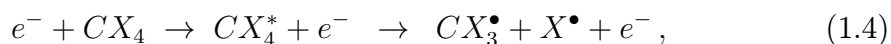
1.3 Plazmová polymerace, leptání a tvorba kompozitních vrstev

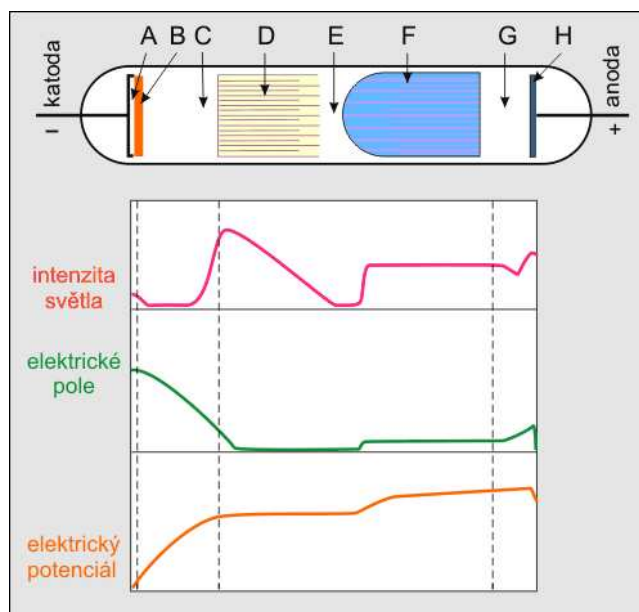
1.3.1 Výboj v organickém plynu

Plazmové polymery jsou tenké organické zesíťované vrstvy připravené pomocí plazmatu. Hoří-li plazmový výboj v parách organického monomeru, který nazýváme prekurzorem, deponuje se na substrát vložený do výboje vrstva plazmového polymeru.

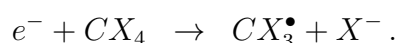
Chemické procesy v plazmatu

Pro popis plazmové polymerace nejprve uvedeme základní resp. nejpravděpodobnější chemické procesy, které ve výboji a na površích výbojem opracovávaných probíhají. Pro elektrony s vysokou energií je pravděpodobnost ionizace i excitace atomů přibližně stejná. U molekul je v důsledku přítomnosti vibračních a rotačních stupňů volnosti o něco pravděpodobnější excitace, při které může navíc dojít k její disociaci. Schématicky můžeme tyto procesy, které jsou hlavním zdrojem excitací (CX_4^*), záporných iontů (X^-) a volných radikálů (CX_4^\bullet), ilustrovat (1.4)

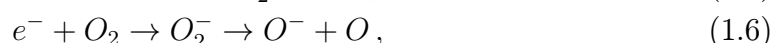




Obrázek 1.3: rozbor doutnavého výboje [13]



Větší energie je třeba k přímé ionizaci. V schématu (1.5) je použit kyslík, protože v našich experimentech hraje významnou roli. Záporné ionty mohou dále vznikat připojením pomalého elektronu k elektronegativním molekulám, jako je třeba právě molekula O_2 , a následným rozštěpením (1.6).



Při nízkých tlacích se stávají některé procesy méně pravděpodobnými, resp. doby života některých výše popsaných stavů se prodlužují. Například vytvoření molekuly ze dvou atomů nějaké látky je za těchto podmínek neproveditelné za současného splnění zákona zachování energie (ZZE) i hybnosti (ZZH). Aby byl proces uskutečnitelný, musí být přítomna/y další částice (ve stěně aparatury nebo další volný atom v objemu). V případě molekul mohou být ZZE i ZZH splněny díky přítomnosti vibračních a rotačních stupňů volnosti a ke slučování disociovaných molekul, radikálů tak dochází mnohem snadněji.

Zmíňme ještě tzv. *Penningovy procesy*, kde při srážce částice s částicí v metastabilním stavu může docházet k ionizaci až disociativní ionizaci.

Povrch vystavený působení plazmatu

Na povrch, který vložíme do výboje hořícího v plynu organického monomeru, dopadají elektrony, ionty, neutrální fragmenty monomeru v základním i excitovaném stavu a fotony. Podle rozdělení energií jednotlivých typů částic, které je dáno nastavením podmínek v aparatuře - tlak, průtoky plynů, výkon dodávaný plazmovému výboji, budou na povrchu probíhat různé typy reakcí. Povrch (ať už uzemněný nebo na plovoucím potenciálu několika voltů) bude bombardován

zejména kladnými ionty. Při nízkých tlacích bude jejich energie odpovídat rozdílu potenciálů vzorku a plazmatu, při zvýšení tlaku se začnou projevovat srážky iontů s neutrály a energie s kterou budou dopadat bude nižší než by odpovídalo potenciálovému spádu.

Mají-li dopadající ionty dostatečnou energii, může docházet k odprašování povrchových atomů. Prahová energie pro odprašování bývá 30-120 eV a dochází k němu, je-li dostatečný rozdíl potenciálu podložky a plazmatu, typicky nad 100 V [5].

Základní procesy uplatňující se při růstu vrstvy jsou tedy kombinace *dopadu částic*, jak *elektronů* tak *iontů (odprašování)*; *adsorpce* - zde navíc rozlišujeme fyzisorpci způsobenou především Van der Waalsovými silami a chemisorpci způsobenou chemickou vazbou mezi podložkou a adsorbovanými molekulami; *desorpce* a *plazmové chemické reakce* popsané výše (excitace, disociace, ionizace, fragmentace apod.).

Dopadem elektronů či iontů na adsorbované molekuly se mohou různými procesy tvořit radikály přístupné k reakcím a tvorbě větších molekul. Dále může docházet k fragmentaci adsorbovaných molekul a tvorbě povrchových defektů (snižování aktivační energie).

Interakce povrchu, byť dobře definovaného, s plazmatem je ale stále velmi těžko uchopitelná. Dají se vytvořit různé modely, které budou v dobrém souhlasu s pozorovanou interakcí plazmatu určitých parametrů s daným povrchem. Univerzální model však není.

Do této oblasti spadají i modely (např. [8]) plazmové polymerace, kterou lze pomocí výše uvedených základních reakcí popsat [5] jako

1. Nedisociativní adsorpce částic na povrch.
2. Disociativní chemisorpce.
3. Reakce mezi adsorbovanými radikály a pevným povrchem → adsorbované molekulární produkty.

Po nadeponování základní vrstvy plazmového polymeru dochází dalším bombardováním k excitaci, případně ionizaci molekul vrstvy, která by i bez dalšího ostřelování byla po nějakou dobu chemicky aktivní. Na aktivní místa se navážou molekuly monomeru. Dochází také k aktivaci molekul monomeru v objemu. Ty pak reagují buď po dopadu s povrchem, nebo dokonce hned v objemu s jinou molekulou monomeru. Molekuly monomeru jsou tedy iniciovány srážkami s elektrony a další fáze jsou shodné s klasickou polymerací - propagace (lavinovitý růst) a terminace (ukončení růstu řetězce). Všechny tři procesy mohou probíhat jak v objemu, tak na podložce, typicky ale dochází k iniciaci v objemu plazmatu a k propagaci a terminaci na podložce.

Oproti klasickému polymeru má plazmový polymer mnohem složitější a také méně pravidelnou strukturu.

1.3.2 Chemicky aktivní plazma

Působení chemicky aktivního plazmatu, v našem případě kyslíkového, na povrchy má dva hlavní paralelní efekty, které jsou dnes využívány v praxi. Jednak leptání (odstraňování materiálu z opracovávaných povrchů), a to zejména uhlovodíků,

např. při sterilizaci pomocí plazmatu; jednak modifikaci povrchových vlastností například smáčivosti - superhydrofobní povrchy, zlepšení vazebných vlastností apod.

Mechanismus leptání polymerních, zejména pak plazmově polymerních vrstev je složitý. V (plazmovém) polymeru je přítomno mnoho různých funkčních skupin v opakujících se řetězcích o různých molekulových váhách. Na tuto různorodou strukturu působí částice popsané v předchozí sekci jako volné radikály, ionty, fotony a neutrály (ať už excitované nebo v základním stavu). Samozřejmě ne všechny procesy probíhají stejně intenzivně a efekt některých si můžeme dovést zanedbat.

V leptání kyslíkovým plazmatem hraje hlavní roli působení atomárního kyslíku. Byl ukázán lineární vztah mezi koncentrací atomárního kyslíku a leptací rychlostí [12].

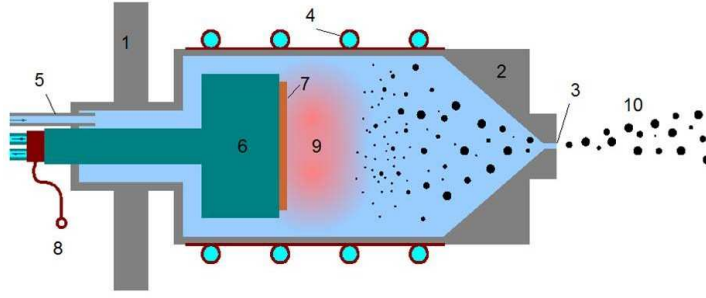
Dopadem částic na povrch plazmového polymeru dochází k otevření vazeb a tvorbě radikálů. Velmi reaktivní atomární kyslík se váže na tyto neuzavřené molekuly a dochází tak k tvorbě fragmentů s menší molekulovou hmotností, které již snadno opouští povrch. Pravděpodobnost, že se otevřené vazby uzavřou zpět do vrstvy, je v porovnání s pravděpodobností reakce s O malá [11].

Ne všechny řetězce s otevřenými vazbami se podaří kyslíku rozbít na malé fragmenty a tím z povrchu odstranit. Na otevřené konce pevně zabudované v povrchu se kyslík naváže a stává se součástí vrstvy. Zde je původ modifikace vlastností povrchu vlivem chemicky aktivního plazmatu.

1.3.3 Magnetronové naprašování a tvorba kovových nanočástic

Tenké vrstvy kovu lze deponovat tzv. *naprašováním*. Systém využívá planparalelního uspořádání elektrod připojených na DC. Pro lepší kontrolovatelnost systému se používá zdroj konstantního proudu - v magnetronovém režimu vyvolá malá změna napětí velkou změnu proudu. Katoda, na které je připevněn terč z materiálu, který chceme deponovat, je ostřelována kladnými ionty (typicky Ar^+) pracovního plynu. Mají-li ionty dostatečnou energii, dochází při srážkách s povrchem k odprašování materiálu katody. Pro zvýšení depoziční rychlosti se k elektrodám přidává magnetický obvod, který vytváří elektronové pasti. Zachytáváním elektronů se prodlužuje jejich dráha, tedy i pravděpodobnost ionizačních srážek, čímž se dosáhne zvýšení stupně ionizace v okolí terče. Tomuto procesu říkáme magnetronové naprašování.

Aby se odprašené atomy kovu spojily v klastry, musejí se vytvořit vhodné podmínky. To bylo v naší aparatuře zajištěno pomocí plynového agregačního zdroje Haberlandova typu, jehož schéma je na obr. 1.4. Skládá se z magnetronu (6) a terče (7), pod číslem (9) je znázorněn výboj a zdroj napětí (8). Celý systém je třeba chladit (4). Pracovní plyn argon, jehož přívod je označen (5), slouží nejen k odprašování materiálu terče, ale hraje důležitou roli při agregaci klastrů. Při srážce dvou atomů kovu dojde k odražení. Aby zůstaly u sebe, je třeba ještě jednoho účastníka srážky (viz 1.3.1). Dvouatomové shluky slouží jako kondenzační jádra pro růst větších částic - klastrů. V klastrozdroji je pro tento proces udržován tlak jednotek až desítek pascal. Agregované částice vyletují otvorem (3) do depoziční komory, kde je tlak typicky pod 1 Pa.



Obrázek 1.4: schéma klastrozdroje [2]

1.4 Metody používané k charakterizaci vzorků

1.4.1 Spektroskopická elipsometrie

Pro určení leptací rychlosti jsme měřili tloušťku plazmového polymeru před a po leptání metodou spektroskopické elipsometrie (SE). Měření byla prováděna na spektroskopickém elipsometru Woolam v rozsahu vlnových délek 190 nm – 1600 nm a k analýze naměřených dat byl použit program WVASE32 taktéž od firmy Woolam.

Elipsometrie je nedestruktivní metoda pro určování optických vlastností povrchů a tenkých vrstev. Světelný svazek definované polarizace necháme dopadat na vzorek pod určitým úhlem. Po odrazu od vzorku získá následkem interakce obecně eliptickou polarizaci. Chování světla dvou význačných polarizací na rozhraní popisují Fresnelovy rovnice. Uvažuje se lineární polarizace kolmá k rovině dopadu (s-polarizace) a druhá ležící v rovině dopadu (p-polarizace). Reflexní koeficienty pro obě tyto polarizace popisující relativní intenzitu elektrické složky E odražené vlny

$$\begin{aligned} r_s &\equiv \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \\ r_p &\equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t}, \end{aligned} \quad (1.7)$$

kde N je komplexní index lomu ($N = n + ik$; n je reálný index lomu, k extinkční koeficient), θ úhel dopadu a r resp. i resp. t jsou indexy pro parametr odražené resp. dopadající resp. prošlé vlny.

Superpozicí popíšeme libovolný stav polarizace. Fresnelovy rovnice tak dávají do souvislosti změnu poměru amplitud Ψ a změnu fázového rozdílu Δ s parametry vzorku (1.8), které v rovnicích vystupují. Jsou to úhel dopadu, index lomu, extinkční (\sim absorpční) koeficient (neboli komplexní index lomu) a s nimi skrze disperzi vlnová délka světla λ . Stejně tak lze z naměřených parametrů Ψ a Δ získat komplexní permitivitu, která je s indexem lomu ve vztahu $\epsilon = \sqrt{N}$. Ve vrstvě/vách dochází ke zpětnému odrazu a s ním spojené interferenci [10]. Započtením tohoto jevu do modelu získáváme informaci o tloušťce (multi)vrstvy.

$$\tan \Psi \exp i\Delta \equiv \frac{r_p}{r_s} = \frac{|E_{rs}| \exp i\delta_p}{|E_{rp}| \exp i\delta_s} \quad (1.8)$$

Nejčastěji je elipsometrie používána při měření tloušťky tenkých vrstev materiálů. Významné je, že lze velmi přesně určit tloušťky vrstev, které jsou výrazně menší, než je vlnová délka použitého světla.

1.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Ke zkoumání chemického složení vrstvy byla použita metoda Rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray photoelektron spectroscopy - XPS). Tato metoda je založená na vnějším fotoelektrickém jevu. Budící záření (monochromatické rentgenové) o frekvenci ν dopadá na vzorek, kde dochází k vyražení elektronů z atomů. Původní energie absorbovaného fotonu $E = h\nu$ je předána elektronu na jeho uvolnění z atomu a přechodu na Fermiho hladinu (tato vazebná energie E_B je charakteristická) a dále pak na opuštění materiálu $\varphi_{\text{sample}} = E_V - E_F$, tj. na přechod z Fermiho hladiny na energii volného elektronu (vakuová hladina). Pro kinetickou energii E_K volného elektronu platí

$$E_K = h\nu - E_B - \varphi_{\text{sample}}. \quad (1.9)$$

Fermiho hladina je kolektivním parametrem celého vzorku a můžeme tak zařídit, aby E_F vzorku i detektoru byly stejné. Kinetická energie elektronu, kterou detektor zaznamená, je pak

$$E_K = h\nu - E_B - \varphi_{\text{det}}, \quad (1.10)$$

kde φ_{det} už není parametr vzorku nýbrž přístroje, který se uváží v kalibraci. Detekcí kinetické energie elektronů tak můžeme zjišťovat vazebné energie elektronů a tedy i typy atomů obsažených v prvku.

V případě elektronů vyražených z vnitřních slupek atomů je tato energie charakteristická pro jednotlivé prvky a měření nám dává informaci o chemickém složení vzorku. Navíc můžeme pozorovat drobné rozdíly ve vazebné energii, které jsou způsobeny rozdílnou chemickou vazbou daného prvku. Výše uvedené předpokládá že excitovaný elektron doletí na detektor aniž by během cesty došlo ke srážce, což je limitující faktor jednak pro hloubku, z které můžeme elektrony pozorovat, pro většinu materiálů maximálně 10 nm, jednak pro tlak v aparatuře, které musí být pod 10^{-6} Pa.

Naše laboratoř je vybavena XPS aparaturou s rentgenovou lampou Specs (pseudomonochromatická čára K_α Al na 1486,61 eV) a hemisferickým elektronovým analyzátozem Phoibos Naměřená data byla zpracována pomocí programu CasaXPS.

1.4.3 Mikroskopie atomárních sil

Pro zkoumání povrchové morfologie vzorků byla užita metoda mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy - AFM), která spočívá ve zkoumání silové interakce mezi ostrým hrotem, typický poloměr křivosti hrotu je zhruba 10 nm, umístěným na pružném raménku (cantileveru), a povrchem. Pohyb raménka je detekován pomocí odrazu laseru od tohoto raménka na pozičně citlivý detektor. Skenování je realizováno pomocí piezokrystalu.

V našem případě byl použit polokontaktní režim s konstantní amplitudou kmitu cantilevru na přístroji AFM Ntegra od firmy NT-MDT [6].

Kromě kvalitativního výstupu v podobě obrazu povrchu dostáváme kvantitativní výsledek - drsnost povrchu. Nejčastěji se udává střední kvadratická odchylka (RMS) (1.11).

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (1.11)$$

Udáním RMS však není jasné, zda se jedná o výrazné ostré nerovnosti (úzké píky) nebo o mohutnější ne tak vysoké útvary. Proto se hodnota RMS udává zpravidla v kontextu s obrázkem.

1.4.4 UV/VIS spektroskopie

Míra absorpce ve viditelné a blízké UV oblasti byla zjišťována pomocí UV-Vis spektrometru Hitachi U3300. v rozmezí vlnových délek 190-900 nm s krokem 0,5 nm. Pro naše vzorky byla relevantní oblast zhruba nad 350 nm, tj. nad absorpční hranou skla, na kterém byly vzorky pro tento typ měření deponovány.

1.4.5 Měření kontaktního úhlu - smáčivost

Smáčivost („míra ochoty kapaliny ulpívat nebo být v kontaktu s daným povrchem“) je důležitým parametrem povrchu materiálů. V objemu materiálu je každá částice obklopena dostatečným množstvím dalších a vzájemné působení se středuje. Povrchová vrstva je obklopena částečně materiálem objemu, částečně navazující látkou. Objemové a povrchové vlastnosti mohou tedy zřejmě vykazovat rozdílné chování. O objemových vlastnostech můžeme mnoho usuzovat z různých měření, v kontaktu jsme však zpravidla s povrchem látky, proto je podstatné zabývat se jeho vlastnostmi.

Povrch lze chápat jako fázové rozhraní - plochu, na které se vlastnosti systému skokem mění. Existence rozdílných mezimolekulárních interakcí uvnitř a na fázovém rozhraní se projevuje tím, že na vytvoření určité plochy nového povrchu (dA) je třeba vynaložit práci (dW_s), která je úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní a tedy ploše nově vytvořeného rozhraní:

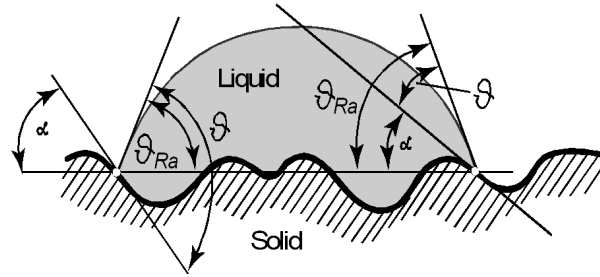
$$dW_s = \gamma \cdot dA, \quad (1.12)$$

kde γ je povrchová energie nebo povrchové napětí.

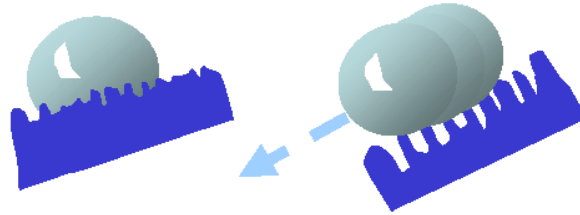
U systémů s nezanedbatelnou plochou fázového rozhraní jsou ovlivňovány termodynamické vlastnosti celého systému. Celková práce (pro systémy bez elektrického náboje) je pak dána součtem práce objemové a povrchové

$$dW = dW_V + dW_s = -pdV + \gamma dA \quad (1.13)$$

Uspořádání třífázového systému závisí na hodnotách vzájemných mezifázových energií γ . Zatímco mezifázová energie charakterizuje rozhraní mezi dvěma objemovými fázemi, rozhraní tří fází je charakterizováno smáčecím (kontaktním) úhlem - úhel mezi vektorem ležícím v rovině povrchu a vektorem tečným k povrchu kapky v bodě styku všech tří fází. Je-li kontaktní úhel na hladkém povrchu $\theta < 90^\circ$, označujeme materiál jako smáčivý, je-li $\theta > 90^\circ$ pak jako nesmáčivý.



Obrázek 1.5: Wenzelův model [9]



Obrázek 1.6: Povrch popsatelný Wenzelovou rovnicí (vlevo) a Cassie –Baxterovou rovnicí (vpravo) [9].

Právě kontaktní úhel kapky vody (WCA) na připravených površích byla veličina, kterou jsme zjišťovali. V prvním přiblížení, které předpokládá dokonale hladký povrch, je hodnota kontaktního úhlu θ s povrchovými napětími mezi třemi přítomnými fázemi (s - vzorek, l - voda a g - vzduch) dána Youngovou rovnicí

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta. \quad (1.14)$$

Reálné povrchy ideálně hladké nejsou, navíc mohou vykazovat chemickou nehomogenitu. Youngovu rovnici lze doplnit o korekční členy. Vliv morfologické a chemické nehomogenity se ale obtížně rozlišuje.

Další komplikací modelu tohoto rozhraní je, že systém nemusí být ve statické rovnováze. Kapka se po povrchu pohybuje a snaží se hledat energetické minimum. Svou přítomností může měnit vlastnosti povrchu a tím i polohu minima, které hledá. Pro zlepšení popisu zavádíme: statický úhel θ_s po ustálení (dojde-li k němu) na vodorovném povrchu; mějme kapku na povrchu nakloněné tak, že kapka je těsně před začátkem pohybu doleva. Pak úhel vpravo nazýváme postupující θ_a , vlevo ustupující θ_r . Na ideálních površích by se měly hodnoty všech tří úhlů shodovat. S nehomogenitou povrchu roste rozdíl mezi $\theta_a - \theta_r > 0$, který označujeme jako hysterezi.

Uvažujme, že odchylky od Youngovy rovnice jsou způsobeny pouze drsností. V takovém případě můžeme rozlišit dva základní modely (obr. 1.4.5):

Wenzelův model: Rovina tečná k drsnému povrchu je obecně různá od vodorovné, kterou pozorujeme makroskopicky. Kontaktní úhel θ_{Ra} , který měříme, je s úhlem θ , který skutečně svírají rozhraní na drsném povrchu (obr. 1.15) (a který je dán povrchovými energiemi přítomných látek) ve vztahu

$$\cos \theta_{Ra} = r \cos \theta, \quad (1.15)$$

kde r je zmíněný korekční parametr. Tato představa chování kapek na drsném povrchu dobře odpovídá pozorování, že u smáčivých materiálů se se zvyšováním

drsnosti kontaktní úhel dále klesá, kdežto u nesmáčivých látek vede zvyšování drsnosti k větší hydrofobicitě. Zároveň povrchy s tímto chováním vykazují velikou hysterezi, protože kapka i při poměrně velkém úhlu naklonění ulpívá, než dojde k utržení (kapka je v kontaktu s celým povrchem, který překrývá). Je-li však drsnost příliš velká nebo je materiál porézní, přestává být tento model funkční.

Cassie–Baxterův model: Na povrchu tvořeném dvěma materiály o různých smáčivostech je pozorovaný kontaktní úhel θ_{Ra} s úhlem θ_1 resp. θ_2 , který odpovídá kontaktnímu úhlu vody na prvním resp. druhém materiálu dán vztahem

$$\cos \theta_{Ra} = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \cos \theta_2, \quad (1.16)$$

kde f_1 a f_2 jsou frakční plochy prvního a druhého materiálu, které jsou v kontaktu s kapkou ($\frac{f_1}{f_2} = \frac{S_1}{S_2}$ a $f_1 + f_2 = 1$).

Na površích porézních nebo s velikou drsností specifického charakteru ulpívají kapky na „hrotech“ povrchu. Kapka je v kontaktu jednak s materiálem, jednak se vzduchem, který je zachycován v dutinách překrytých kapkou. Kontaktní úhel vody a vzduchu je 180° , takže se vztah (1.16) redukuje na tomto typu povrchu na

$$\cos \theta_{Ra} = f_1 \cos \theta - f_2. \quad (1.17)$$

Kapka na površích, které se chovají takto, prakticky neulpívá, hystereze je malá. Zároveň s sebou kapka při klouzání (obr. 1.4.5) odnáší nečistoty z povrchu. Materiály, které při vhodném typu zdrsnění vykazují toto chování, lze užívat k přípravě superhydrofobních vrstev, které mají aplikace například jako samočistící nebo protinámrazové povrchy.

1.4.6 Skenovací elektronový mikroskop

Další snímky mapující morfologii povrchu byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) od firmy TESCAN.

Problémem tohoto měření je nabíjení vzorku. Není-li z povrchu zkoumaného materiálu náboj odváděn dostatečně dobře, zhoršuje se rozlišení obrazu. Nevodivé vrstvy se proto poprašují tenkou vrstvou vodivého materiálu (např. Pt nebo Au).

Druhou možností, která byla použita v našich měřeních, je měření v lomu: máme-li multivrstvu složenou z vodivého materiálu překrytého tenkou vrstvou dielektrika, můžeme pořídit obraz z profilu. Je-li vrstva dielektrika dostatečně tenká, kvalitu obrazu téměř neovlivní a výsledný záznam dává informaci jak o složení, tak o struktuře multivrstvy.

1.4.7 Měření depoziční rychlosti

K měření depoziční rychlosti klastrů byla užitá metoda vibrujícího křemenného krystalu fungující na následujícím principu [1]: krystal precizně seříznutý ve vhodném směru (AT řez) je připojen k oscilačnímu obvodu. Takový krystal o tloušťce t má základní rezonanční frekvenci

$$f = \frac{v_p}{2t}, \quad (1.18)$$

kde v_p je rychlost šíření příčné elastické vlny ve směru tloušťky t . Deponováním materiálu o hustotě ρ_k a hmotnosti dm na plochu S vzroste tloušťka o

$$dt = \frac{1}{\rho_k S} dm. \quad (1.19)$$

Taylorovým rozvojem rovnice (1.18) do 1. řádu dostane změnu rezonanční frekvence krystalu vlivem nadeponované vrstvy

$$df = -\frac{f^2}{N\rho_k S} dm. \quad (1.20)$$

Rychlost poklesu rezonanční frekvence, který byl zaznamenáván, je tedy přímo úměrný depoziční rychlosti.

Vztah pro změnu frekvence (1.20) platí, pokud je nadeponovaná vrstva dostatečně tenká (to lze nahlédnout i z toho, že jsme užili rozvoj pouze do prvního řádu). Dostatečnou tenkostí jsou myšleny tloušťky, při kterých ještě nehrají roli elastické vlastnosti deponovaného materiálu.

1.4.8 Optická emisní spektroskopie

Jednou z diagnostik plazmového výboje je optická emisní spektroskopie (OES). V plazmatu dochází k excitacím a při relaxaci excitovaných stavů k emisi fotonů s charakteristickou energií. Proto také pozorujeme, že plazma „svítí“.

OES zaznamenává intenzity vlnových délek ve zvoleném rozsahu a kroku. Snímání intenzit probíhá přes křemenné sklo, které nemá absorpční hranu v oblasti vlnových délek, které jsou detekovány a měření tak není tímto zkreslováno. V naměřeném spektru nalezneme pomocí databáze charakteristické čáry přítomných prvků. V našem případě jsme pozorovali atomární čáry argonu a kyslíku. Detekovaná intenzita příslušné čáry je přímo úměrná hustotě elektronů n , kterými je excitace zapříčiněna, účinnému průřezu příslušné excitace σ a koncentraci atomů c , které mohou být excitovány. Mějme dva prvky A a B a nějaké dvě čáry jejich spekter, jejichž excitace má stejný účinný průřez σ . Pak je poměr intenzit čar roven poměru koncentrací (1.21), neboť k procesům dochází ve stejném prostředí, tedy za stejné hustoty elektronů n . Známe-li koncentraci jednoho z prvků A této dvojice, můžeme touto metodou nazývanou *aktinometrie* určit koncentraci druhého B (1.21). Tento výpočet funguje samozřejmě jen v rámci jisté aproximace, která je ovšem pro naše podmínky platná.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{c_A \cdot \sigma \cdot n}{c_B \cdot \sigma \cdot n} \rightarrow c_B = \frac{I_B}{I_A} c_A. \quad (1.21)$$

2. Experimentální část

Cílem experimentů byla příprava kompozitních vrstev kov/plazmový polymer, jejich modifikace chemicky aktivním plazmatem, resp. chemické odleptávání svrchní vrstvy plazmového polymeru a hledání optimálních podmínek pro leptání.

Samotné kovové klastry 1.3.3 vykazují aplikačně zajímavé vlastnosti, např. antibakteriálnost, optickou anomální absorpci, atd. Jejich vrstvy jsou ale nestabilní - snadno se stírají, oxidují apod. Jednou z možností, jak stabilitu zlepšit, je zkombinovat strukturu kovových klastrů s vrstvou plazmového polymeru.

Jedna možnost je deponovat klastry na polymerní vrstvu, což nezvýší stabilitu mnoho, ale hodí se pro studium samotných klastrů.

Dále je možné překrýt kovové nanočástice plazmovým polymerem. Tak dostáváme vrstvy, které dědí zajímavé vlastnosti související jednak s morfologií struktury klastrů, jednak s chemickými vlastnostmi plazmového polymeru, který navíc přináší větší odolnost. Roli hraje samozřejmě i to, zda je překrytová vrstva dostatečně tenká, aby se vlastnosti související s morfologií klastrů ještě mohly projevit.

Pro některé aplikace, např. SERS se dále hodí, aby kovové klastry nebyly překryty zcela, ale byly v plazmově polymerní matici pouze upevněny. Toho lze dosáhnout právě částečným odleptáním překrytové vrstvy plazmového polymeru. Odleptávání musí být pro tyto účely dobře definovaným procesem. Charakterizaci chemického leptání je proto věnován oddíl 2.1.2 experimentální části, další oddíl 2.1.3 je pak věnován chemickým změnám povrchu zapříčiněným tímto procesem.

2.1 Vrstvy plazmového polymeru

2.1.1 Depozice plazmového polymeru

Plazmově polymerní vrstvy byly připraveny pomocí nízkoteplotního nízkotlakého doutnavého výboje. Jako prekurzor byl použit n-hexan, do výboje s výkonem 60 W byl vpouštěn ve směsi s argonem v poměru 1:1 za celkového průtoku pracovní směsi 10 sccm a tlaku 1.7 Pa. Depoziční rychlost změřená pomocí SE z tloušťek připravených vrstev byla za těchto podmínek ~ 7 nm/min. Statický kontaktní úhel vody na těchto vrstvách byl $(100 \pm 2)^\circ$, jejich RMS drsnost změřená pomocí AFM byla zhruba 2 nm.

2.1.2 Optimalizace procesu leptání

Připravené vrstvy plazmového polymeru o tloušťkách typicky ~ 160 nm byly opracovávány v kyslíkovém plazmatu. Pro leptání byl použit stejný typ výboje jako v případě depozice ve směsi kyslíku a argonu o celkovém průtoku 3 sccm.

Optimalizace složení směsi

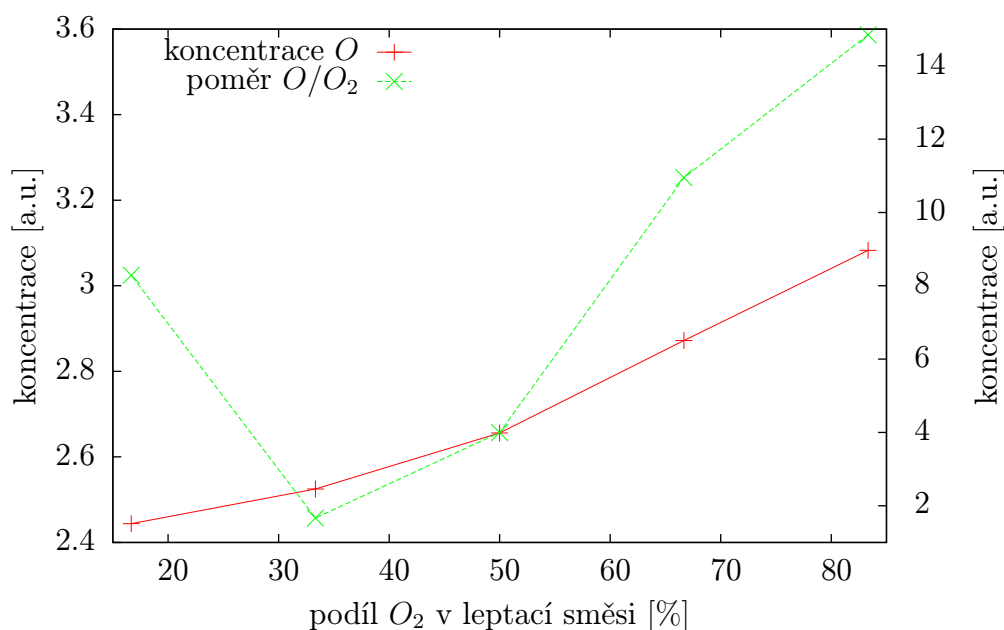
Při konstantním příkonu 60 W a tlaku 3 Pa jsme měnili poměr leptací směsi tak, abychom dosáhli maximální leptací rychlosti. V tab. 2.1 jsou uvedeny tloušťky vzorků před leptáním d_0 a jejich změna po pětiminutovém leptání Δd v příslušné směsi argonu a kyslíku. Vidíme, že největší leptací rychlosti, ~ 10 nm/min, bylo dosaženo ve směsi $Ar/O_2 = 0.5/2.5$ sccm.

Tabulka 2.1: Změna (úbytek) vrstvy plazmového polymeru Δd při leptání v chemicky aktivním plazmatu s uvedeným poměrem kyslíku a argonu při tlaku 3 Pa celkovém průtoku 3 sccm a výkonu 60 W po dobu 5 min

Ar/O_2	0/3	1/5	1/2	2/1	3/0
d_0 [nm]	184	169	164	145	160
Δd [nm]	39	49	42	19	0

OES - aktinometrie

Abychom danou závislost leptací rychlosti na složení směsi vysvětlili, provedli jsme charakterizaci plazmatu OES. Jak je řečeno výše, pro leptání má zásadní

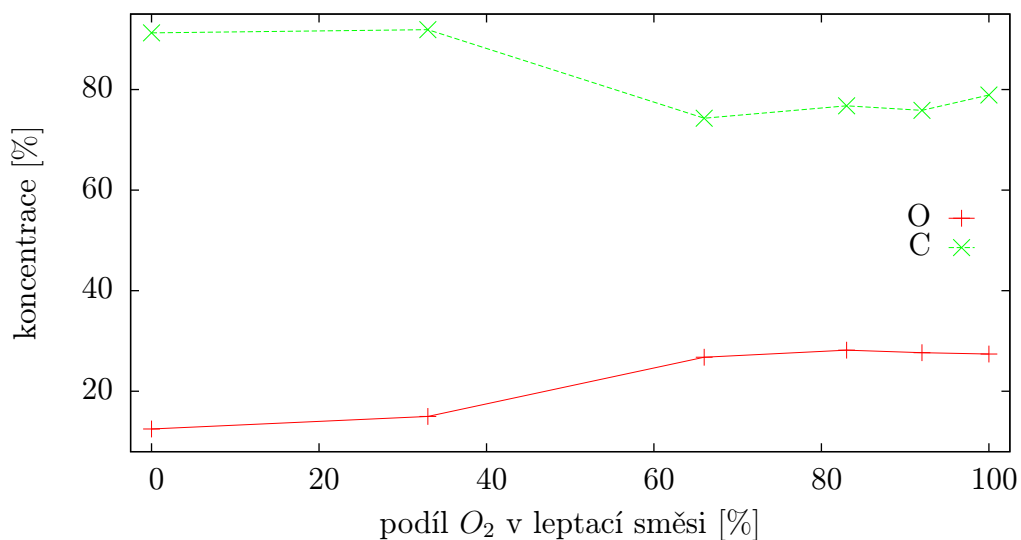


Obrázek 2.1: Koncentrace atomárního kyslíku a jeho poměr s molekulárním v závislosti na podílu kyslíku v leptací směsi s argonem v plazmatu (při tlaku 5 Pa a výkonu 60 W).

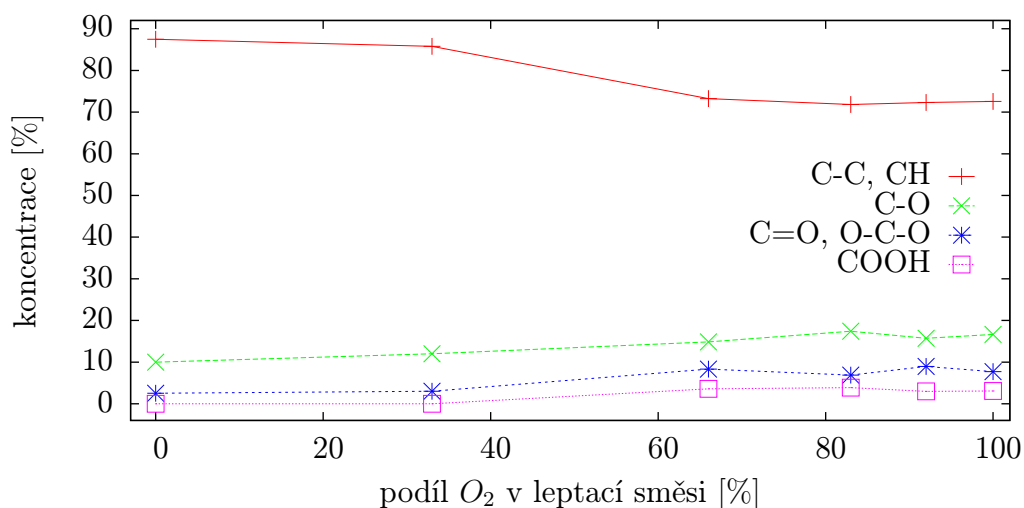
význam atomární kyslík. Zajímala nás tedy závislost jeho koncentrace na leptací směsi. Pro jednotlivé leptací směsi jsme metodou uvedenou v 1.4.8 s užitím intenzit čar atomárního kyslíku O (844 nm) a argonu Ar (750 nm) ze známé koncentrace argonu (Ar jakožto inertní plyn nereaguje a tedy množství, které do aparatury pouštíme, tam skutečně je.) spočetli koncentraci atomárního kyslíku (pravá y-ová osa na obr. 2.1). Další zajímavou hodnotou je poměr takto spočtené koncentrace a koncentrace molekulárního kyslíku v leptací směsi, který bychom mohli nazvat efektivitou atomarizace kyslíku (levá y-ová osa na obr. 2.1). Koncentrace atomárního kyslíku se zvyšujícím se průtokem O_2 roste. V daném rozsahu proměřovaných koncentrací, který byl volen s ohledem na snadnou a stabilní nastavitelnost hodnot, byl poměr O/O_2 nejvyšší pro námi zvolený poměr $Ar/O_2 = 0.5/2.5$. Směs v tomto poměru jsme proto používali při dalších měřeních.

Chemické složení povrchové vrstvy - XPS

Vzorky opracované plazmatem v různých leptacích směsích jsme proměřili XPS a tím určili složení povrchové vrstvy. Výsledky měření jsou uvedeny na obr. 2.2. Rozklad uhlíkového peaku C 1s na jednotlivé komponenty pro určení zastoupení různých vazeb, ve kterých se C ve vrstvě vyskytuje, je na obr. 2.3. Pro ilustraci je tento rozklad ukázán na obr. 2.4 a 2.5.



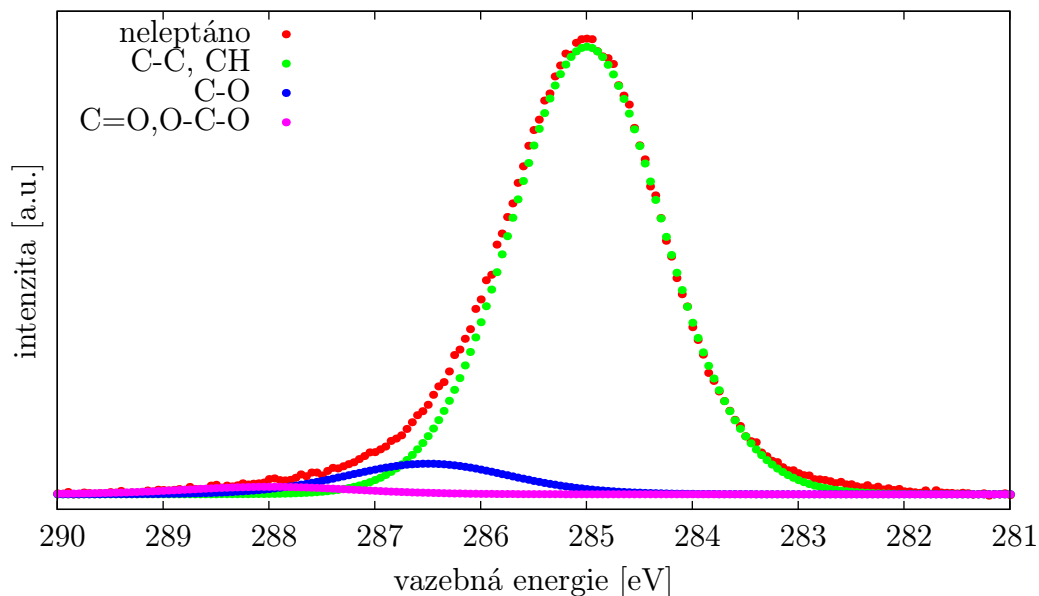
Obrázek 2.2: Závislost koncentrace uhlíku (C) resp. kyslíku (O) v povrchové vrstvě plazmového polymeru na leptací směsi (leptáno při tlaku 5 Pa celkovém průtoku 3 sccm a výkonu 60 W po dobu 5 min).



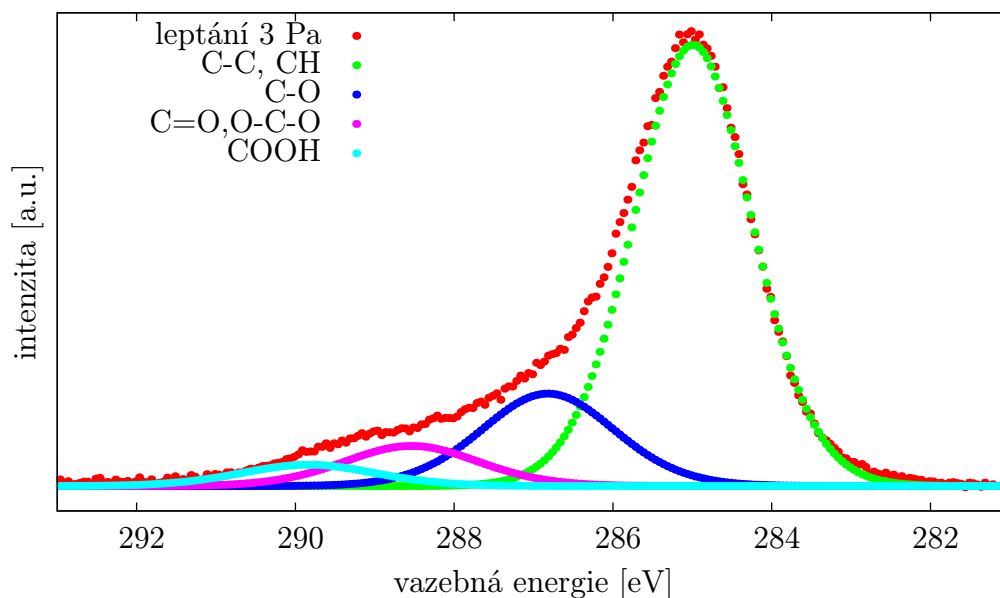
Obrázek 2.3: Závislost zastoupení alifatických uhlovodíků (C-C, CH) a vazeb s kyslíkem na leptací směsi (leptáno při tlaku 5 Pa celkovém průtoku 3 sccm a výkonu 60 W po dobu 5 min).

Z grafů vidíme, že od 66 % kyslíku ve směsi je celkové množství kyslíku ve vrstvě konstantní. Stejný trend je vidět v případě rozkladů C 1s spekter - od

66 % O_2 v leptací směsi se zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku již nemění. Tyto výsledky naznačují, že s měnění se koncentrací atomárního kyslíku dochází ke změně rychlosti leptání avšak mechanismus leptání je ve směsích obsahujících dostatečné množství kyslíku podobný.



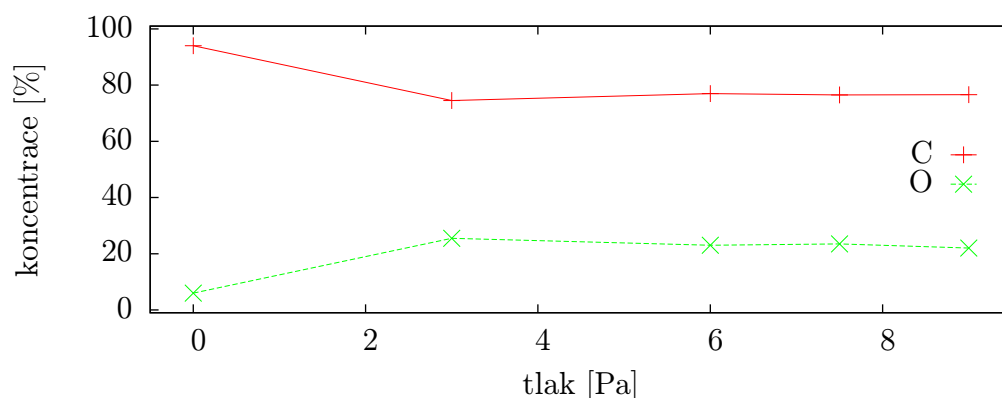
Obrázek 2.4: Ukázka rozkladu uhlíkového peaku na gaussovské/lorenzovské (70/30) komponenty reprezentující výskyt uhlíku v různých vazbách. Před leptáním.



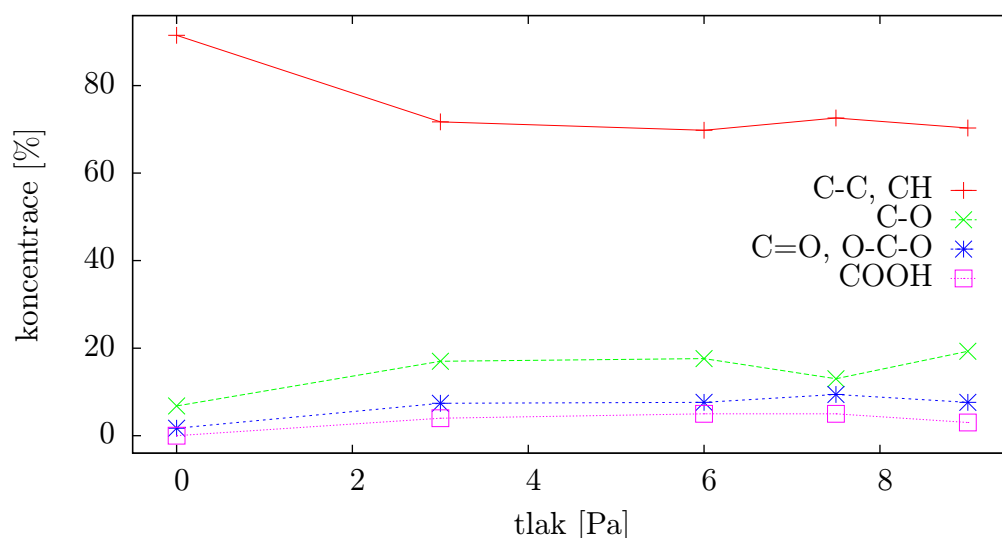
Obrázek 2.5: Ukázka rozkladu uhlíkového peaku na gaussovské/lorenzovské (70/30) komponenty reprezentující výskyt uhlíku v různých vazbách. Měření po leptání (při tlaku 5 Pa celkovém průtoku 3 sccm a výkonu 60 W po dobu 5 min ve směsi $Ar/O_2 = 0.5/2.5$ sccm)

Závislost na tlaku

Dosud jsme leptací proces optimalizovali z pohledu poměru argonu a kyslíku ve směsi a ostatní parametry jako tlak a výkon jsme nechávali neměnné. Tento postup jsme volili, protože se dalo očekávat že na leptací směsi bude leptání velmi závislé, navíc nemonotónně, zatímco závislost na ostatních parametrech bude slabá. K ověření tohoto předpokladu byly změřeny leptací rychlosti při tlacích 3, 5, 6, 7.5 a 9 Pa za konstantního výkonu 60 W a konstantním poměru směsi $Ar/O_2 = 0.5/2.5$ sccm. S těmito parametry bylo provedeno leptání vzorků, u kterých byla následně určena změna tloušťky a proměřena povrchová vrstva pomocí XPS.



Obrázek 2.6: Závislost koncentrace uhlíku (C) resp. kyslíku (O) v povrchové vrstvě plazmového polymeru na tlaku (leptáno ve směsi $Ar/O_2 = 0.5/2.5$ sccm při celkovém průtoku 3 sccm a výkonu 60 W po dobu 5 min). Body odpovídající nulovému tlaku jsou hodnoty neleptaného vzorku.



Obrázek 2.7: Závislost zastoupení alifatických uhlovodíků (C-C, CH) a vazeb s kyslíkem na tlaku (leptáno ve směsi $Ar/O_2 = 0.5/2.5$ sccm při celkovém průtoku 3 sccm a výkonu 60 W po dobu 5 min). Body odpovídající nulovému tlaku jsou hodnoty neleptaného vzorku.

Jak můžeme vidět z grafu na obr. 2.6, chemické složení vrstev plazmového polymeru leptaných za různých tlaků se v daném rozsahu prakticky neliší, stejně tak zastoupení jednotlivých vazeb uhlíku (obr. 2.7). Rychlost leptání byla při různých tlacích v rámci chyby měření konstantní a to ~ 10 nm/min. Z tohoto důvodu jsme pro další experimenty zvolili pracovní tlak 3 Pa, neboť tato hodnota tlaku byla snadno a stabilně nastavitelná.

2.1.3 Změna vlastností vrstev vlivem leptání

Po nalezení vhodných podmínek pro leptání, kdy je leptací rychlost v dané oblasti parametrů maximální, se můžeme zaměřit na změny povrchových vlastností vrstev plazmového polymeru vlivem působení kyslíkového plazmatu.

Vrstvy plazmového polymeru připravené postupem popsáním v 2.1.1 jsme leptali kyslíkovým plazmatem hořícím při výkonu 60 W, tlaku 3 Pa a leptací směsí $Ar/O_2 = 0.5/2.5$ sccm po různou dobu a následně měřili, jak se smáčivost (WCA) a složení povrchové vrstvy (XPS) tímto působením mění v závislosti na době leptání.

Smáčivost

Měřili jsme statický kontaktní úhel vody po ustálení kapky (10 s po kápnutí). WCA na nadeponovaných vrstvách před leptáním byl $(100 \pm 2)^\circ$. Obecně se po opracování kyslíkovým plazmatem snížil, čím déle byl materiál leptání vystaven, tím více klesl. Tytéž vzorky byly proměřeny druhý den. Měření nebyla prováděna na stejných místech, šlo o paralelní nepřekrývající se řady kapek rovnoběžných se směrem zasouvání sklíčka do plazmatu. Konkrétní průměrné hodnoty WCA po leptání a následné stárnutí vrstvy uvádí tabulka 2.2.

Tabulka 2.2: Změna WCA, původní $(100 \pm 2)^\circ$, po různě dlouho trvajícím leptání kyslíkovým plazmatem. Měření bylo opakováno i s časovým odstupem a bylo pozorováno stárnutí vrstev. Nejistota měření je $\sim 2^\circ$.

den	10 s	30 s	1 min	5 min
1.	29°	27°	17°	10°
2.	32°	31°	27°	25°

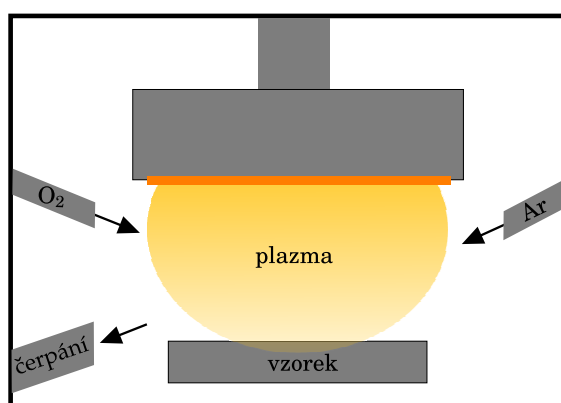
Z výsledků je vidět, že změny způsobující výrazné snížení kontaktního úhlu s časem relaxují. Výsledná hodnota WCA po 24 hodinách je nicméně u vrstev vystavených delší dobu působení kyslíkového plazmatu nižší než u vrstev opracovaných krátkodobě. Potřebujeme-li tedy krátkodobě zvětšit smáčivost např. pro potisk původně hydrofóbních povrchů, již krátkodobé působení kyslíkového plazmatu vede ke kýženému výsledku. Je-li účelem připravit materiál u kterého nám jde o trvalejší změnu WCA (savé tkaniny a pod.) je vhodné použít delší doby opracování O_2 plazmatem.

Jak je výše řečeno, hodnoty v tabulce 2.2 jsou průměrné hodnoty a to z měření prováděných v řadách rovnoběžných se směrem zasouvání sklíčka do aparatury. Hodnoty WCA v závislosti na poloze kapky na sklíčku jsou vyneseny do grafů na obr. 2.9 - 2.13. Graf 2.11 ukazuje, že leptání po kratší časy 10 s a 30 s vykazuje vyšší nehomogenitu v závislosti na poloze než vzorky opracované 1 min

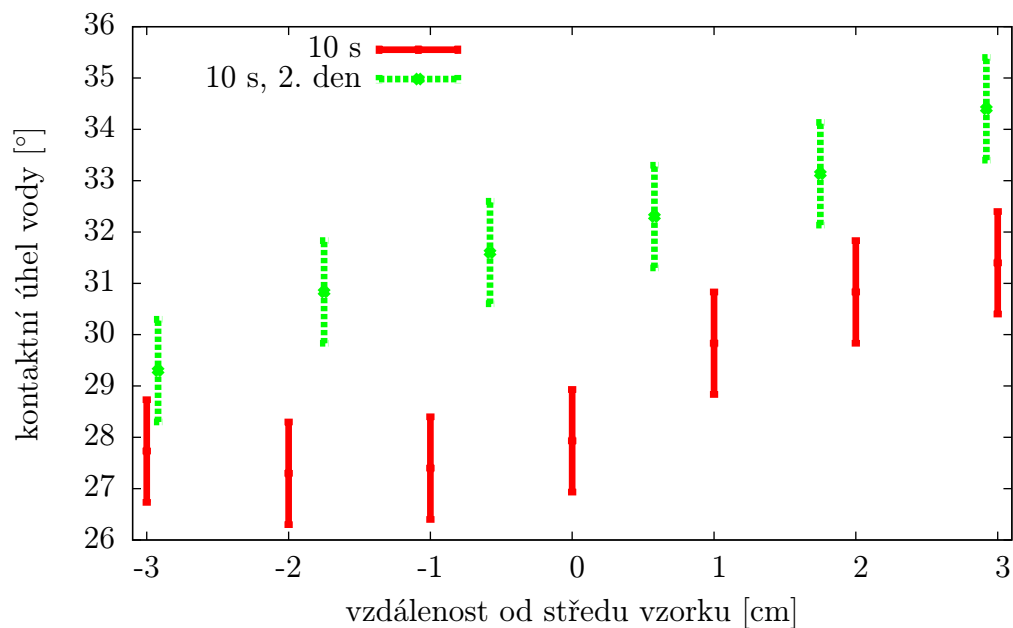
a 5 min. Bližší srovnání této nehomogenity pro dvě nejrozdílnější doby leptání (10 s a 5 min) je vidět na grafech 2.10 a 2.9.

Možná příčina poklesu nehomogenity při delší době leptání je proudění leptacího plynu v aparatuře. Na obr.2.8 je schématicky naznačeno uspořádání aparatury. Přívod kyslíku je blíž k ústí vývěvy a je proto možné, že jeho mísení do směsi je nehomogenní, na rozdíl od proudění argonu, který díky uspořádání přirozeně prochází výbojem. V počátečních fázích leptání se tedy mohla více projevit rozdílná koncentrace kyslíku, potažmo atomárního kyslíku v různých místech výboje, a proto můžeme pozorovat závislost smáčivosti na poloze na sklíčku, resp. ve výboji a to především u vzorku leptaného 10 s.

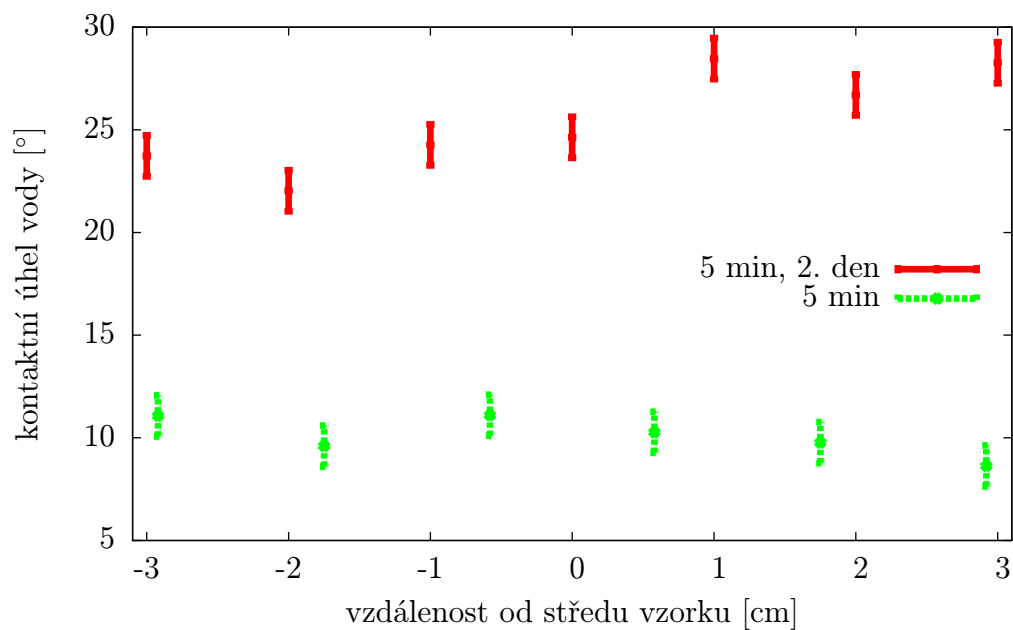
Z grafu na obr. 2.12 je patrné, že při měření druhý den se nehomogenita stává méně výraznou. Zde lze vidět souvislost se stárnutím vrstev leptaných po různý čas. Různé podmínky v různých místech výboje jsou analogické různým dobám leptání a tak stejně jako jsme již pozorovali, budou hodnoty WCA s časem relaxovat na vzájemně blízké hodnoty - rozdíly dané nehomogenitou se tak vlivem stárnutí stírají stejně jako rozdíly dané různou dobou opracování. Graf 2.13 porovnává závislost WCA na poloze pro doby leptání 10 s a 5 min měřené první i druhý den a měření neleptané vrstvy. I když je nehomogenita leptání zaznamatelná, je vidět, že odchylky nejsou nijak zásadní a udávání středních hodnot WCA tab. 2.2 má dobrý smysl.



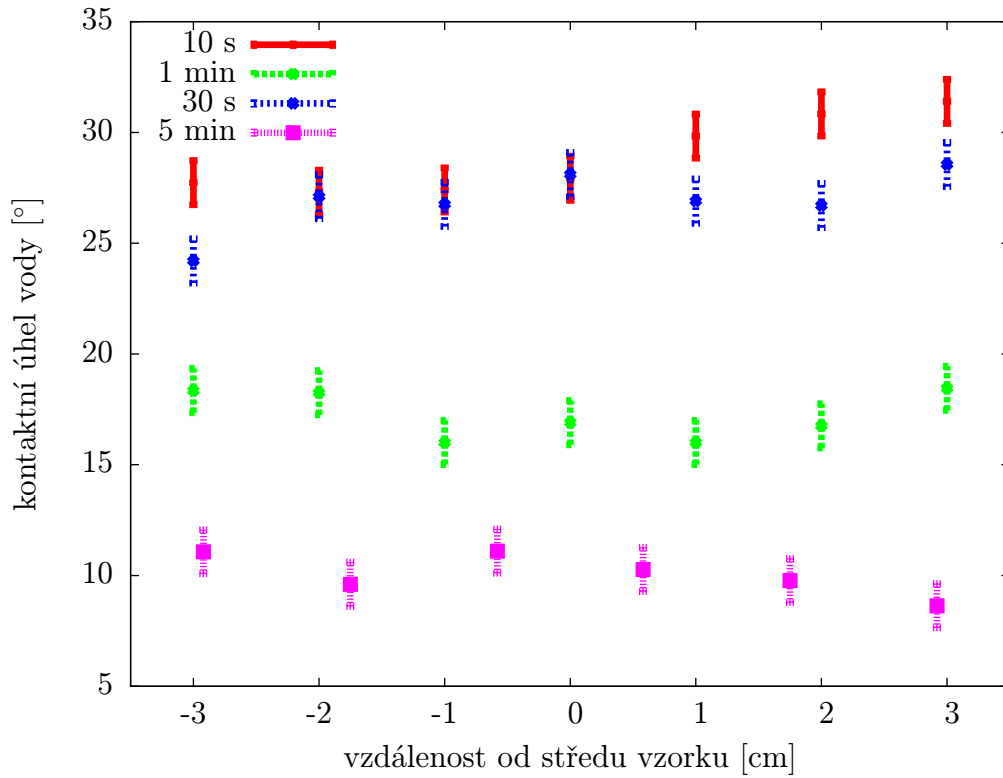
Obrázek 2.8: schéma uspořádání aparatury



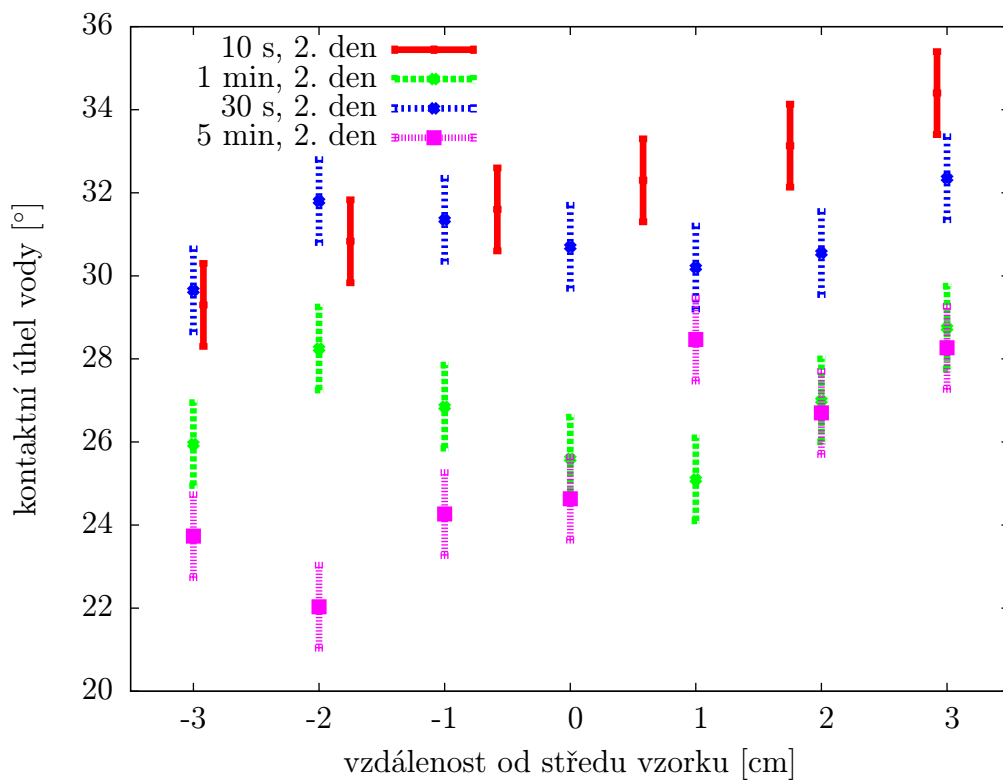
Obrázek 2.9: Kontaktní úhel vody na plazmovém polymeru leptaném 10 s na různých místech ekvidistantně rozmístěných po délce sklíčka.



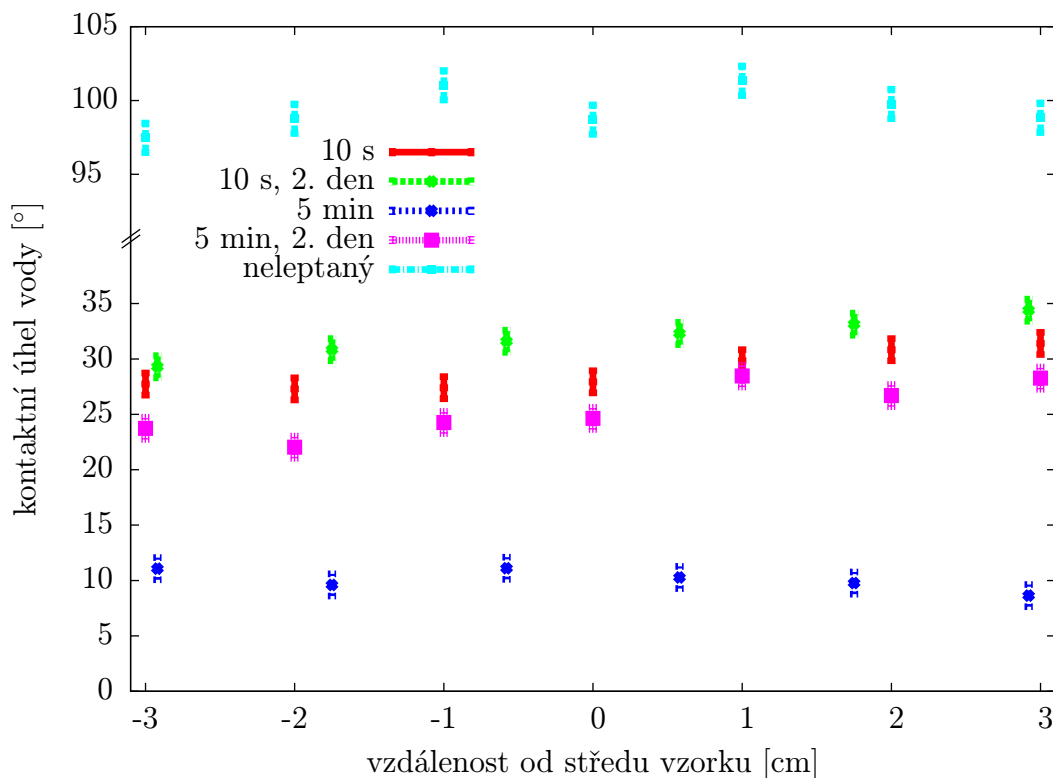
Obrázek 2.10: Kontaktní úhel vody na plazmovém polymeru leptaném 5 min na různých místech ekvidistantně rozmístěných po délce sklíčka.



Obrázek 2.11: Kontaktní úhel po různě dlouhém leptání na různých místech ekvidistantně rozmístěných po délce sklíčka.



Obrázek 2.12: Kontaktní úhel po různě dlouhém leptání na různých místech ekvidistantně rozmístěných po délce sklíčka druhý den.

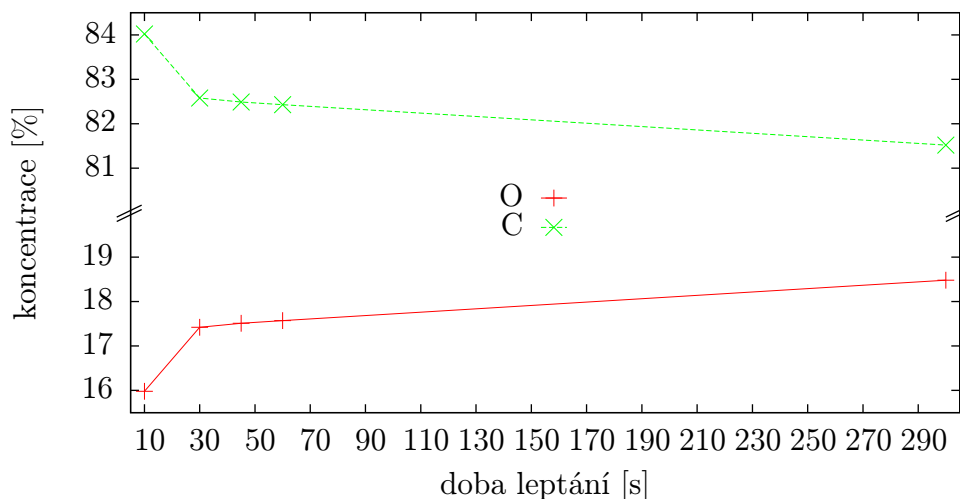


Obrázek 2.13: Porovnání hodnot smáčivosti před leptáním a hodnot WCA vybraných vzorků na různých místech ekvidistantně rozmístěných po délce sklíčka.

Chemické složení povrchové vrstvy - XPS *in-situ* po leptání

V předchozí sekci jsme presentovali chování vrstev v kontaktu s vodou resp. vliv doby leptání na smáčivost. Smáčivost je do značné míry daná chemií povrchu a tak jsme se rozhodli proměřit složení povrchové vrstvy pomocí XPS. Měření bylo v tomto případě provedeno *in-situ*, tedy tak, že mezi nadeponováním vrstvy, leptáním a měřením nebyla vrstva vystavena atmosféře. Výsledky tak podávají informaci o chemickém složení povrchu a jeho změnách čistě vlivem leptání. Zastoupení kyslíku a uhlíku ve vrstvách vystavených působení plazmatu po 10 s, 30 s, 45 s, 1 min a 5 min jsou vyneseny v grafu na obr. 2.14.

Přestože bychom podle poměrně výrazných rozdílů ve smáčivosti vrstev leptaných různý čas čekali také výrazně jinou chemii povrchu, závislost koncentrace uhlíku resp. kyslíku jsou téměř konstantní. Je tedy pravděpodobné, že vlastnosti povrchu se dotvářejí po vyjmutí z aparatury při kontaktu s atmosférou. Déle leptané vrstvy budou pravděpodobně reaktivnější a tak zaznamenáme větší, případně více stabilní změny. To, že má atmosféra na vrstvy nezanedbatelný vliv je ostatně možno usuzovat i ze stárnutí, tedy relaxace poklesu kontaktního úhlu (viz předchozí sekce).



Obrázek 2.14: Chemické složení směsi (O a C) po různě dlouho trvajícím leptání.

2.2 Kovové klastry

Jak je zmíněno na začátku druhé kapitoly, kovové klastry mohou vykazovat anomální absorpci způsobenou plazmonovou resonancí. Tu můžeme popsat Drude-Somerfeldovým modelem vodivosti kovů [7], kde se vodivostní elektrony chovají jako ideální plyn: jsou volné (neuvažuje se působení iontů), nezávislé (zanedbává se vzájemná interakce), srážky jsou okamžité a bezpaměťové. Klastry omezí možnost pohybu tohoto plynu na malou oblast. Budeme-li elektromagnetickým zářením působit na strukturu klastrů, vzniknou v důsledku tohoto buzení v takto ohraničené oblasti kovové částice podélné kmity a bude existovat frekvence, při které se energie do podélných kmitů předá nejlépe - to nazýváme resonancí a částicím odpovídajícím popsanému vlnění říkáme plazmony.

Elektromagnetické záření tedy předá energii kmitům v klastru, což makroskopicky pozorujeme jako absorpci. Poloha této absorpce závisí jednak na velikosti jednotlivých klastrů jednak na jejich kolektivním chování, které se liší podle toho, jakým způsobem vrstva roste a klastry agregují. Dále pak se poloha absorpce odvíjí od permitivity kovu a okolí. Závislosti na permitivitě materiálu obklopujícího klastry lze využít k jemnějšímu doladění polohy absorpce na požadovanou frekvenci.

Například u mědi a stříbra je rezonanční frekvence v oblasti vlnových délek, na kterých pracují lasery užívané pro různá měření.

2.2.1 Příprava vzorků

Kovové klastry byly deponovány pomocí nanoklastrového zdroje Haberlandova typu (viz oddíl 1.3.3). Byl použit měděný terč, neboť Cu klastry jsou jedním ze studovaných materiálů pro SERS a zároveň je to zajímavý materiál i z pohledu bioaplikací pro své antibakteriální účinky. Zejména je vyzdvihována nižší toxicita mědi a její nižší cena v porovnání s často užívaným stříbrem [14].

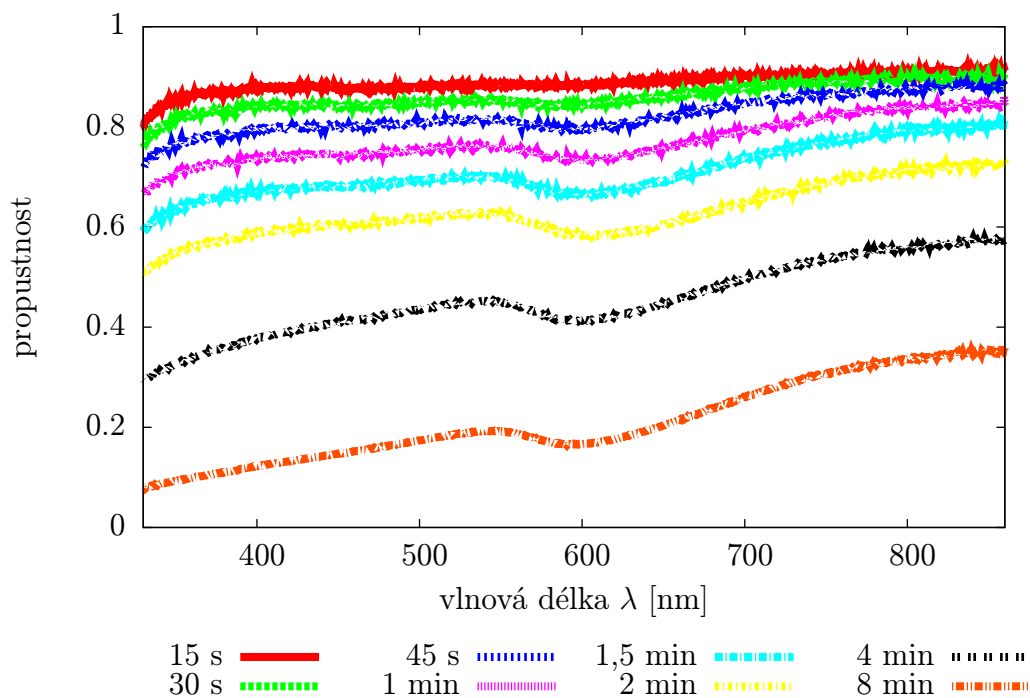
Jako podložky bylo použito jednak sklo pro následné měření smáčivosti a optické propustnosti UV-VIS, jednak leštěný křemík pro proměření AFM a SEM.

Po optimalizaci depozičního procesu, kterou se zde nezabýváme neb nebyla předmětem této práce, byl tlak v komoře nastaven na 50 Pa, proud magnetronem na 200 mA, čemuž odpovídalo napětí ~ 270 V. Stálost rychlosti naprašování byla kontrolována pomocí krystalového měřiče tloušťky umístěného naproti výstupní štěrbině agregační komory. Princip tohoto měření je popsán v oddíle 1.4.7.

2.2.2 Vlastnosti klastrů

Charakterizace prostřednictvím UV/VIS spektroskopie

Měděné klastry deponované na sklo různý čas byly proměřeny na UV-VIS spektrometru Hitachi U3300. Na obr. 2.15 je vynesena závislost propustnosti na vlnové délce pro klastrové vrstvy s příslušnými dobami depozice. Vidíme, že v okolí vlnové délky 600 nm skutečně pozorujeme anomální absorpci. S rostoucí depoziční dobou, tedy s rostoucí vrstvou, klesá přirozeně propustnost v celé oblasti vlnových délek - vrstva byla i pouhým okem méně průhledná. Zároveň se stává výraznějším i absorpční minimum, což je efekt, na který se cílí.



Obrázek 2.15: Propustnost vrstvy kovových klastrů deponovaných různou dobu pro vlnové délky 350-900 nm

Smáčivost

Při snaze zjistit WCA vrstvy kovových klastrů nadeponované na skle se projevila již zmiňovaná nízká stabilita vrstev. Nanesená kapka vody odplavovala klastry v místě kontaktu povrchů a z měření je tak těžko usuzovat na vlastnosti nesmočené vrstvy. Smáčivost a další vlastnosti kovových klastrů byly proto zkoumány již v rámci nanokompozitních vrstev.

2.3 Nanokompozitní vrstvy

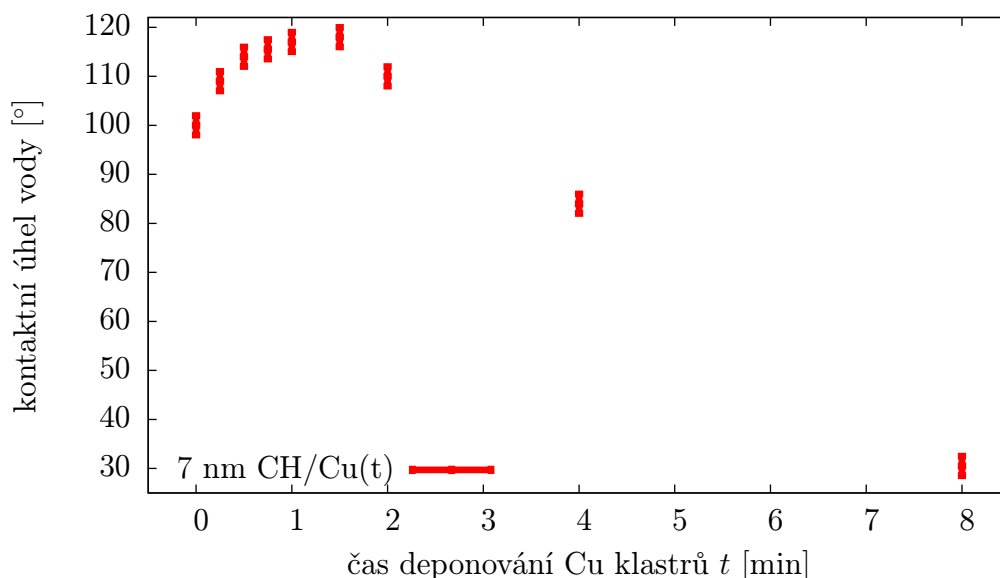
Nanokompozitní vrstvy kovu a plazmového polymeru jsou užívány jednak pro změnu morfologie povrchu vrstvy plazmového polymeru, jednak pro zvýšení stability vrstev kovových klastrů.

První užití nalézá uplatnění při přípravě superhydrofobních materiálů. Ty jsou pro své samočisticí vlastnosti aplikačně zajímavé.

Vrstvy kovových klastrů s vyšší stabilitou jsou nejenom vhodnější pro samotné studium vlastností klastrů. Zdají se být i slibným směrem vývoje SERS pro měření kapalných vzorků na pevných maticích. Nadeponováním kovových klastrů na plazmově polymerní vrstvu, následným překrytím plazmovým polymerem a jeho částečným odleptáním tak, aby částice určené k proměření SERS mohly být v přímém kontaktu s kovem a mohlo tak docházet k plazmonovému zesílení, by mohla vzniknout dostatečně stabilní vrstva s požadovanými vlastnostmi.

2.3.1 Vlastnosti klastrů v kompozitní vrstvě

Pro měření WCA byly připraveny různě silné vrstvy klastrů, ovšem sklo bylo nejprve překryto vrstvou plazmového polymeru (~ 7 nm).

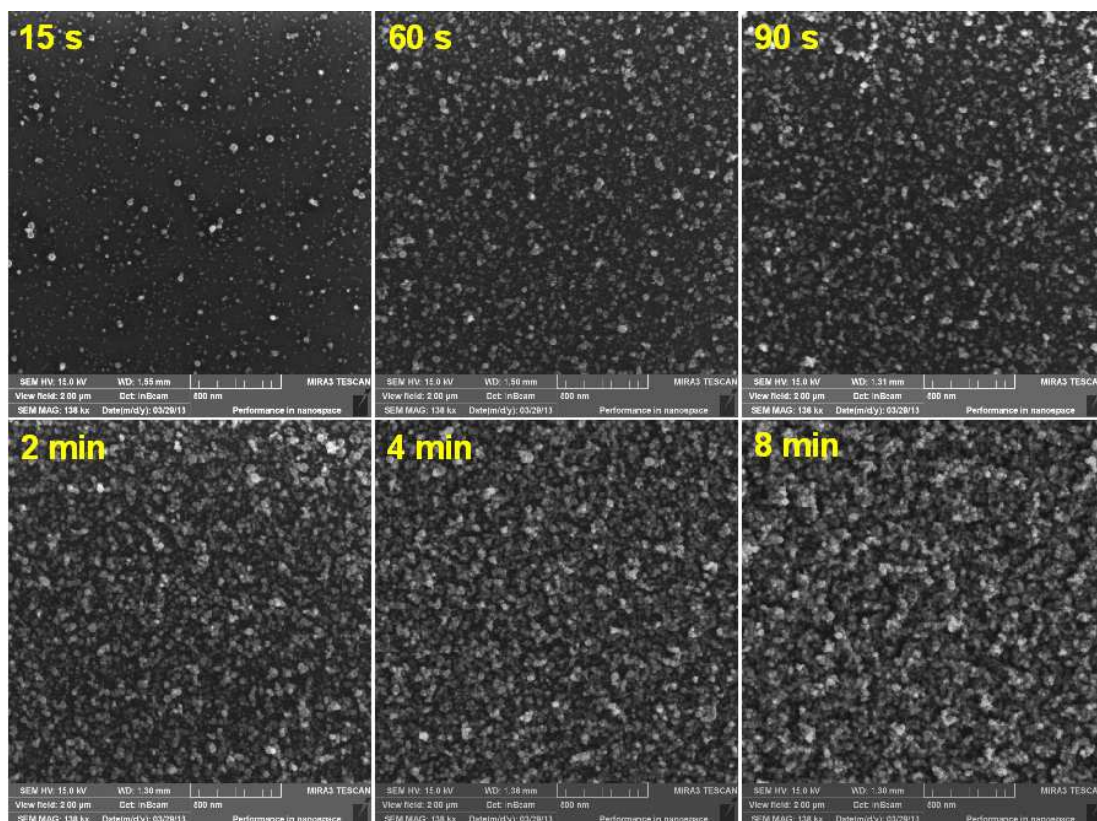


Obrázek 2.16: Závislost WCA vrstvy klastrů na plazmovém polymeru (~ 7 nm) na době depozice klastrů

Deponované klastry se do připravené matrice pevněji zabudovaly a při měření smáčivosti měly menší tendenci migrovat. Na obr. 2.16 je vynesena závislost WCA na době depozice vrstvy klastrů na plazmově polymerní matici. Po nanesení kapky vody jsme systém nechali vždy 10 s ustálit. U velkých depozičních časů (8 min) jsme opět pozorovali unášení klastrů vodou na rozhraní. Vrstva byla pravděpodobně tak silná, že svrchní klastry již nebyly v kontaktu s polymerní maticí a vrstvy klastř/klastr jsou patrně stejně nestabilní jako vrstvy sklo/klastr.

Stejným způsobem byly připraveny vzorky CH(7 nm)/Cu(t) na leštěný křemík a proměřeny na SEM. Snímky jsou na obr. 2.17. Můžeme pozorovat, že vrstva

nerostla rovnoměrně. Nejprve se vytvořily zárodečné ostrůvky klastrů (15 s), materiál se preferenčně deponoval na tato místa a kolem nich. Důsledkem tohoto procesu je vznik „sloupcovité“ struktury, která hraje dále důležitou roli při modifikaci smáčivosti vrstev vlivem morfologie. Cassie-Baxterův model (1.4.5) totiž právě s takovýmto typem drsnosti povrchu počítá.



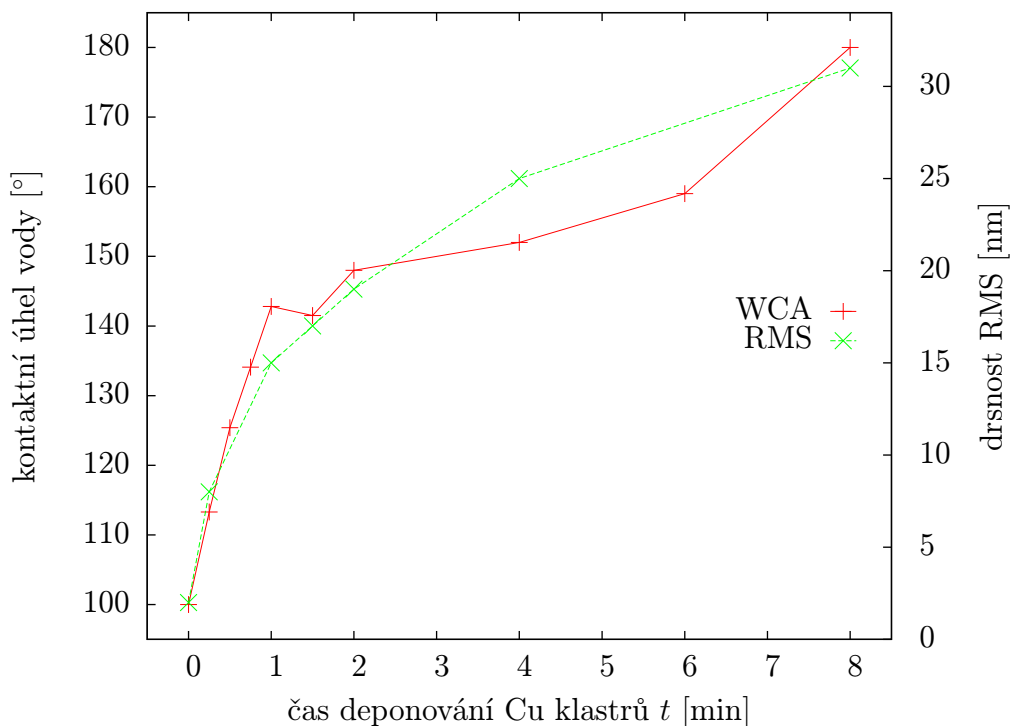
Obrázek 2.17: Snímky vrstev CH(7 nm)/Cu(t) ze SEM

2.3.2 Klastry překryté plazmovým polymerem

V předchozím oddíle jsme zkoumali morfologii samotných klastrů. Jak bylo zmíněno v sekci 1.4.5, lze vhodným zdrsňením povrchu hydrofobních materiálů připravit superhydrofobní (SHF) vrstvy .

Superhydrofobní vrstvy

Za účelem nadeponování SHF povrchu jsme připravili vrstvy [plazmový polymer (7 nm)]/[Cu klastry (různé časy depozice)]/ [plazmový polymer (7 nm)] a to jak na sklo, pro měření WCA, tak na leštěný křemík, pro měření AFM a SEM v lomu. Na obr. 2.18 jsou vyneseny hodnoty WCA (levá y-ová osa) a drsnosti RMS (pravá y-ová osa) z měření AFM v závislosti na době depozice klastrů. Vrstvy, kde byly klastry deponovány 8 a více minut, byly superhydrofobní. Na grafu lze vidět pozitivní korelaci mezi WCA a RMS, kterou předpovídá Cassie-Baxterův model (1.4.5) smáčivosti. Tímto měřením jsme tedy podložili teoretický model. Superhydrofobní vrstvy bez obsahu fluoru, který je součástí běžně užívaného teflonu, jsou zároveň aplikačně zajímavý výsledek.



Obrázek 2.18: Závislost WCA (levá y-ová osa) a drsnosti RMS (pravá y-ová osa) na době depozice klastrů ve vrstvách 7 nm CH/Cu(t)/7 nm CH

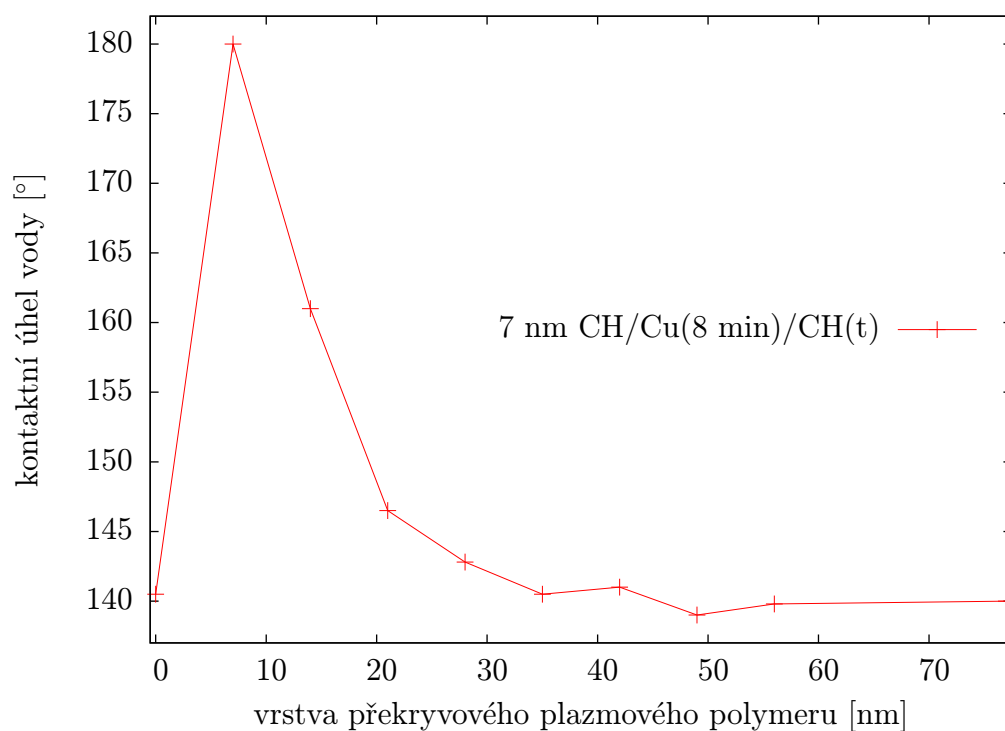
Vymizení superhydrofobicity

Aby kompozitní vrstvy CH/Cu/CH zdědily morfologii vrstvy klastrů (zvětšila se drsnost), je důležité vymezit, kdy je vrstva překryvového plazmového polymeru ještě dostatečně tenká. Superhydrofobního chování jsme dosáhli při překrytí klastrů sedmi nanometrovou vrstvou plazmového polymeru. Dále nás zajímalo, jak se budou povrchy chovat při silnějších překryvových vrstvách. Měřili jsme WCA na vrstvách CH(7 nm)/Cu(8min)/CH v závislosti na tloušťce svrchní vrstvy plazmového polymeru. Na obr. 2.19 můžeme pozorovat, že kontaktní úhel s rostoucí tloušťkou svrchního CH od sedmi nanometrů klesal a od ~ 40 nm se ustálil na hodnotě $\sim 140^\circ$.

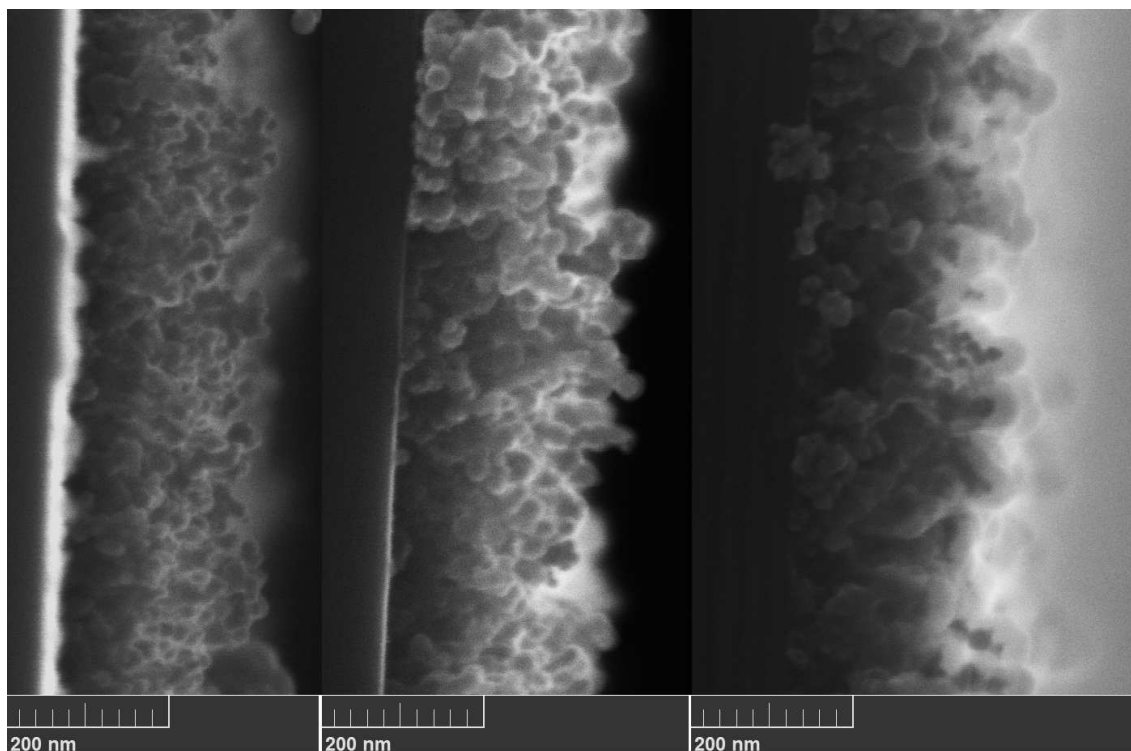
Snižování WCA s rostoucí překryvovou vrstvou plazmového polymeru souvisí se změnou drsnosti povrchu resp. změnou charakteru drsnosti vrstvy. Pro podložení této hypotézy jsme pořídili snímky z AFM a SEM v lomu.

Z AFM jsme dostali hodnoty RMS drsnosti a stejně jako u pozorování vzrůstu hydrofobicity s množstvím nadeponovaných klastrů až k superhydrofobicitě, kde jsme pozorovali korelaci WCA a RMS v souladu s teorií, porovnali jsme i zde hodnoty kontaktních úhlů a RMS pro vzorky s různými překryvovými vrstvami. Žádnou korelaci dat jsme však nepozorovali.

Při tenké překryvové vrstvě zůstane charakter morfologie zachován - porovnání levého a prostředního snímku ze SEM v lomu obr. 2.20. Ostrá sloupcovitá struktura dovoluje, aby v pórech mezi klastry zůstaly vzduchové mezery, jak ilustruje obr. 2.23 vlevo. Právě to hraje v Cassie-Baxterově modelu superhydrofobicity klíčovou úlohu. Při dalším překrývání plazmový polymer postupně zaobluje



Obrázek 2.19: Vymizení SHF s rostoucí tloušťkou překryvové vrstvy CH ve vrst-
vách CH(7 nm)/Cu(8min)/CH

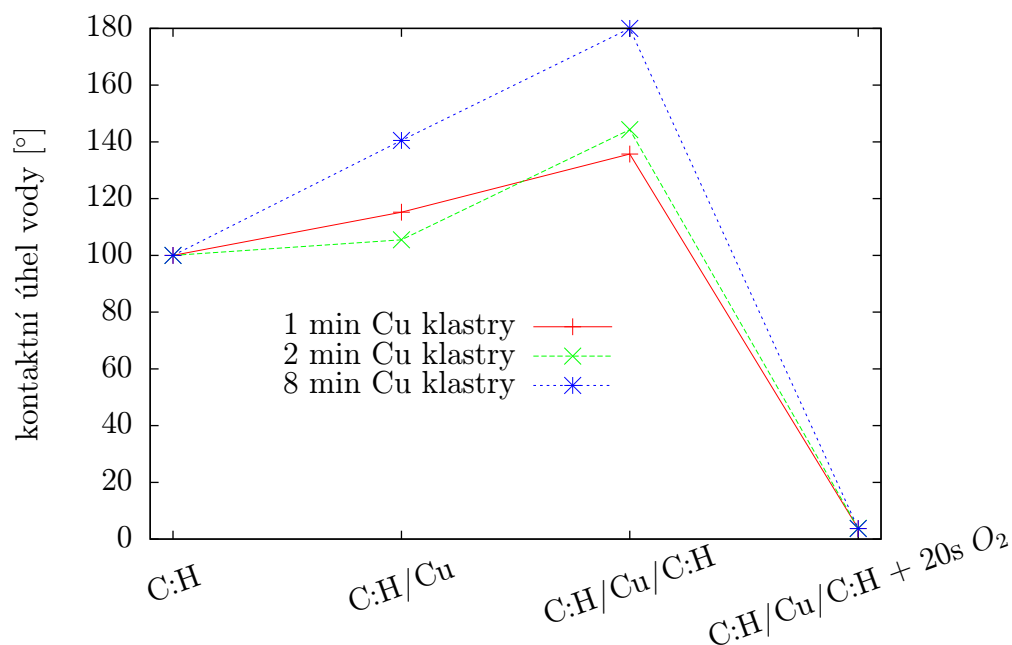


Obrázek 2.20: SEM v lomu: [vlevo] CH/Cu(8min), [uprostřed] CH/Cu(8
min)/CH(7 nm), [vpravo] CH/Cu(8 min)/CH(35 nm)

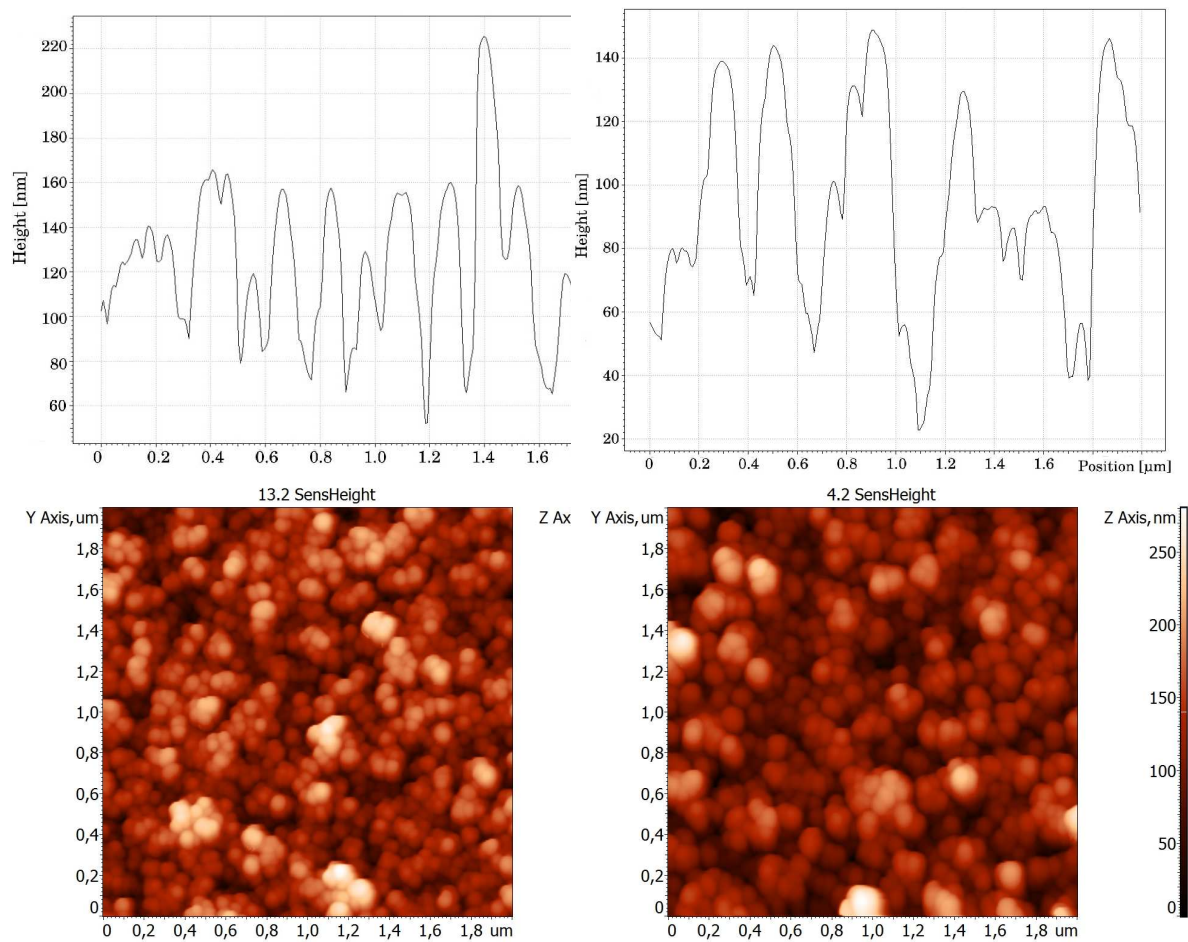
„sloupcovitou“ strukturu a charakter drsnosti se mění (ilustruje obr. 2.23 vpravo). Změna morfologie zapříčiněná tímto procesem však zřejmě není popsitelná hodnotou RMS na AFM s tímto rozlišením.

Oprávněnost tvrzení, že pokles kontaktního úhlu je dán morfologií, jejíž změnu nelze popsat RMS, podkládáme proto vizuálním výstupem měření AFM na obr. 2.22, kde vidíme, že struktura klastrů vlevo je ostřejší než struktura vpravo a charakterem odpovídá ilustrativním obr. 2.23. Dále již zmiňovaným snímkem SEM v lomu (obr. 2.20), kde můžeme porovnat nepřekryté klastry s vrstvami překrytými 7 nm a 35 nm.

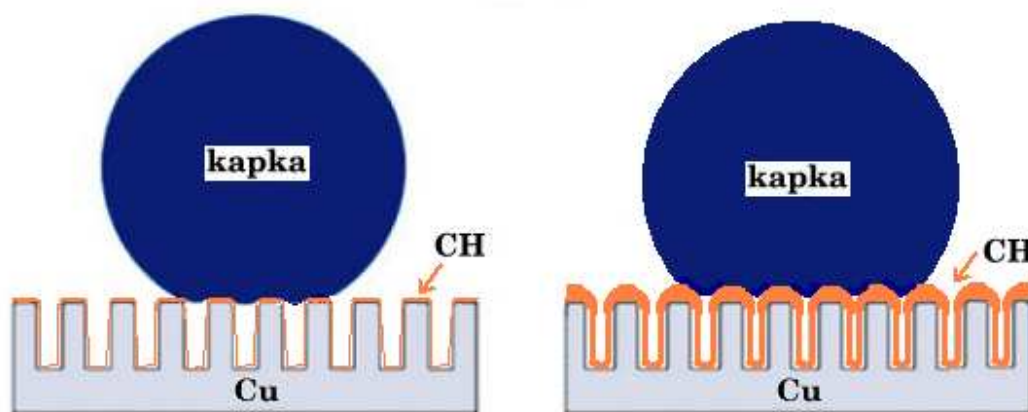
Leptáním superhydrofobní vrstvy 7 nm CH/Cu(8 min)/7 nm CH v kyslíkovém plazmatu po dobu 20 s klesla hodnota WCA na $\sim 4^\circ$, stejně tak u vrstev s nižším časem depozice klastrů (obr. 2.21). Přesnost určení kontaktního úhlu u takto reaktivních povrchů je obtížné, systém není ve stabilní rovnováze a hodnota WCA silně závisí na době, jakou necháme kapku na povrchu ustálit. Hodnota 4° po ustálení 10 s je proto jen orientační. Jasně však ukazuje na to, že povrchy přešly do superhydrofilního stavu. Toto pozorování je rovněž v souladu s teorií, charakter smáčivosti se z Cassie-Baxtera změnil na Wenzelův - leptané vrstvy plazmového povrchu mají kontaktní úhel pod 90° (viz tab. 2.2), vytvořením tohoto materiálu na povrchu s vhodným typem drsnosti lze vnik superhydrofilní vrstvy očekávat. Příprava superhydrofilních povrchů není tak náročná a citlivá na typ drsnosti, jako je tomu u superhydrofobních. To je vidět i z toho, že kontaktní úhel nám na superhydrofilní hodnoty poklesl po leptání i u vzorků, které před leptáním superhydrofilního stavu nedosáhly (obr. 2.21).



Obrázek 2.21: Kontaktní úhel vrstev čistého plazmového polymeru, měděných klastrů na plazmovém polymeru pro různé doby depozice klastrů, vrstvy klastrů s různými dobami depozice v plazmově polymerní matrici překryté 7 nm plazmového polymeru a týchž vrstev opracovaných 20 s kyslíkovým plazmatem.



Obrázek 2.22: AFM - 7 nm CH/Cu(8min)/7 nm CH (vlevo), 7 nm CH/Cu(8min)/35 nm CH (vpravo)



Obrázek 2.23: chování kapek s přibývající vrstvou CH

Závěr

Zkoumali jsme interakci chemicky aktivního kyslíkového plazmatu s vrstvami plazmového polymeru. Nalezli jsme optimální podmínky pro tento proces z pohledu maximalizace leptací rychlosti, kterou jsme měřili pomocí elipsometru. Proměřili jsme změny vlastností vrstev plazmového polymeru - smáčivosti (měřením WCA) a chemického složení (pomocí XPS) způsobené leptáním a pozorovali vliv stárnutí vrstev na smáčivost.

Zabývali jsme se vlastnostmi měděných klastrů - optickou propustností na UV-Vis spektroskopu, kde jsme pozorovali anomální absorpci, a morfologií na AFM a SEM.

Kombinací vrstev čistě uhlíkového plazmového polymeru a měděných klastrů se nám podařilo připravit superhydrofobní vrstvy. Kontaktní úhel těchto vrstev dobře koreloval s RMS drsností měřenou na AFM, čímž jsme podložili teoretickou předpověď Cassie-Baxterova modelu smáčivosti. Superhydrofobní vrstvy připravené modifikací drsnosti čistě uhlíkových vrstev, tedy neobsahující fluor, jsou experimentálně i aplikačně zajímavým výsledkem. Byl pozorován efekt vymizení superhydrofobních vlastností, pokud byla překryvová vrstva plazmového polymeru příliš silná.

Po leptání kyslíkovým plazmatem po dobu 20 s přešly nanokompozitní vrstvy na superhydrofilní. A to i ty, které měly původně sice vysoký WCA, ale superhydrofobní nebyly. To rovněž koresponduje s teoretickou předpovědí, která vysvětluje toto chování na základě Wenzelova modelu. Dále tento výsledek dokládá, že příprava superhydrofilních povrchů není tak náročná a citlivá na typ drsnosti, jako je tomu u superhydrofobních povrchů.

Seznam použité literatury

- [1] ECKERTOVÁ, L. *Physics of thin films*, second edition, Praha: SNTL, 1986. 344 s.
- [2] POLONSKYI, O.; SOLAŘ, P.; KYLIÁN, O.; DRÁBIK, M.; ARTEMENKO, A.; KOUSAL, J.; HANUŠ, J.; PEŠIČKA, J.; MATOLÍNOVÁ, I.; KOLÍBALOVÁ, E.; SLAVÍNSKÁ, D.; BIEDERMAN, H. *Nanocomposite metal/plasma polymer films prepared by means of gas aggregation cluster source*. Thin Solid Films. 2011.
- [3] VIKOVÁ, M. 9smac1.pdf, studijní materiál. [online]. [cit 2013-05-15]. Dostupné na:
http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/index.htm.
- [4] AUBRECHT, V.; GROSS, B.: *Fyzika a diagnostika plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 31 s.
- [5] HANUŠ, J.: *Depozice homogenních plazmově polymerních systémů*. Praha: Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, 2003. 67 s.
- [6] NT-MDT: *Semiconduct Error mode*. [online]. [cit. 2011-05-15]. Dostupné z:
<http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/semiconduct-error-mode>
- [7] ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. *Solid State Physics*, Saunders college publishing, 1975.
- [8] YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Academic Press Inc. 1985. 432 s.
- [9] HANUŠ, J. *Měření tloušťky tenkých vrstev, drsnosti a povrchové energie*. (přednáška) Praha : UK, Matematicko-fyzikální fakulta, dne 20. 3. 2013.
- [10] FUJIWARA, H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd. 2007. ISBN 9780470016084.
- [11] EGITTO, F.D. *Plasma etching and modification of organic polymers*. Pure & Applied Chemistry, 1990, vol 62, no 9, p. 1699-1708.
- [12] BATTNEY, J.F. *IEEE Transaction on Electron Devices*. ED - 24(2). 1977, ED-24 (2), p. 140-146.
- [13] SALSAC, L.; NELIS, T. *Glow Discharges – Introduction to Glow Discharges*. [online]. [cit 2013-05-15]. Dostupné na:
http://www.glow-discharge.com/?Physical_background:Glow_Discharges
- [14] KVÍTEK L. *Studium přípravy a aplikačních možností nanočástic stříbra*. Olomouc: Univerzita Palackého, Přírodovědecká fakulta. 2008. 79 s.

Seznam použitých zkratek

EM	elektromagnetické
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopi
SE	spektroskopická elipsometrie
CCP	kapacitně vázaný plazmový výboj
OES	optická emisní spektroskopie
SERS	povrchem zesílená ramanovská spektroskopie
AFM	mikroskopie atomárních sil
SEM	skenovací elektronový mikroskop
WCA	kontaktní úhel vody
SHF	super-hydrofobní