

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Depozice vrstev Y_2O_3 a měření jejich kontaktního úhlu
a mechanických vlastností**

Bakalářská práce

Šárka Batková

Vedoucí práce:

prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Konzultant:

Mgr. Sergei Zenkin

Plzeň 2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 26. května 2014

.....

Šárka Batková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému konzultantovi Mgr. Sergeiovi Zenkinovi za cenné rady, odborné vedení a vstřícný přístup. Děkuji i vedoucímu práce prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. Dále bych chtěla poděkovat kolegovi Michalovi Tichému, který mi díky znalosti získané v rámci své semestrální práce poskytl cenné informace. Nakonec děkuji kolegyni Zuzaně Čiperové za vzájemnou podporu.

Abstrakt

Tato práce se zabývá vrstvami Y_2O_3 vytvořenými magnetronovým naprašováním a následným měřením jejich vlastností. Zkoumané vrstvy byly vytvořeny při parciálním tlaku kyslíku 0,6 Pa a 0,4 Pa. Byly měřeny jak mechanické vlastnosti a vlastnosti povrchu (tvrdost, tloušťka a drsnost), tak kontaktní úhel a povrchová energie.

Ukázalo se, že první vrstva připravená při parciálním tlaku 0,4 Pa vykazuje větší tvrdost ($H = 8,9$ GPa), než druhá vrstva připravená při parciálním tlaku 0,6 Pa ($H = 7,1$ GPa). Tloušťka byla naopak zjištěna u druhé vrstvy větší ($h = 494$ nm) než u vrstvy první ($h = 349$ nm) a drsnost byla naměřena pro obě vrstvy stejná ($R_a = 45$ nm). Povrchová energie první vrstvy vyšla $26,14$ $mJ \cdot m^{-2}$, druhé vrstvy pak $25,87$ $mJ \cdot m^{-2}$. Kontaktní úhel vody byl pro první vrstvu změřen jako $103,4^\circ$ a pro druhou vrstvu $100,4^\circ$. Takto velké hodnoty kontaktních úhlů potvrzují, že oxid yttria vykazuje hydrofobní chování obdobně jako oxidy prvků lanthanoidové řady a to z důvodu přibližně stejné elektronegativity. Oxidy prvků lanthanoidové řady lze tedy nahradit oxidem yttria.

Klíčová slova: magnetronové naprašování, Y_2O_3 , kontaktní úhel, hydrofobie

Abstract

This thesis deals with Y_2O_3 films deposited using magnetron sputtering and measurement of their properties. The examined films were formed under a partial pressure of oxygen of 0.6 Pa and 0.4 Pa. Mechanical and surface properties (hardness, thickness and roughness) were measured, as well as contact angle and surface energy.

It was shown that the first film deposited at a partial pressure of 0.4 Pa exhibits greater hardness ($H = 8.9$ GPa) than the second film prepared at a partial pressure of 0.6 Pa ($H = 7.1$ GPa). The thickness was observed to be greater for the second film ($h = 494$ nm) than for the first film ($h = 349$ nm) and surface roughness was the same for both films ($R_a = 45$ nm). Surface energy of the first film was $26.14 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, surface energy of the second film was $25.87 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. The contact angle of water was measured as 103.4° for the first film and 100.4° for the second film. Such high values of contact angles confirm that yttrium oxide exhibits hydrophobic behavior like the oxides of elements of the lanthanide series. That is because of the approximately same electronegativity of these elements. Oxides of the lanthanide series can therefore be replaced by yttrium oxide.

Keywords: magnetron sputtering, Y_2O_3 , contact angle, hydrophobicity

Obsah

1 Úvod.....	7
2 Současný stav problematiky	8
2.1 Naprašování	8
2.1.1 Magnetronové naprašování.....	9
2.1.2 Reaktivní naprašování.....	10
3 Cíle bakalářské práce	12
4 Metody zpracování	13
4.1 Depoziční aparatura	13
4.2 Analýza vrstev	15
4.2.1 Měření tvrdosti.....	15
4.2.2 Měření tloušťky a drsnosti	18
4.2.2.1 Měření tloušťky	18
4.2.2.2 Měření drsnosti	18
4.2.3 Měření kontaktního úhlu a povrchové energie	20
4.2.3.1 Povrchová energie.....	20
4.2.3.2 Měření kontaktního úhlu.....	24
4.2.3.3 Stanovení povrchové energie z kontaktního úhlu.....	26
5 Výsledky měření a diskuze	28
5.1 Depoziční podmínky.....	28
5.2 Mechanické vlastnosti a vlastnosti povrchu	28
5.3 Kontaktní úhel a povrchová energie	30
6 Závěr	34
7 Literatura.....	35

1 Úvod

Tenkové vrstvy jsou velice důležitou součástí moderní fyziky. Používají se k povrchovým úpravám, kde velmi tenká (řádově nanometry až mikrometry) nanosená vrstva dodá původnímu materiálu nové vlastnosti.

Tenkové vrstvy se využívají v mnoha oblastech, například ve strojírenství, energetice, dekorační technice nebo optice. Ve strojírenství jsou potřeba otěruvzdorné vrstvy na řezné nástroje, optické vrstvy se používají například k reflexnímu pokrytí zrcadel, nebo antireflexnímu pokrytí čoček, kovové vrstvy mohou sloužit jako kontakty v polovodičích.

Metod přípravy tenkých vrstev je mnoho, ať už chemických nebo fyzikálních. K často používaným metodám patří naprašování, při kterém se používá plazma k vyrazení atomů z terče a jejich následnému kondenzování na substrátu. Tato práce se věnuje magnetonovému naprašování tenkých vrstev.

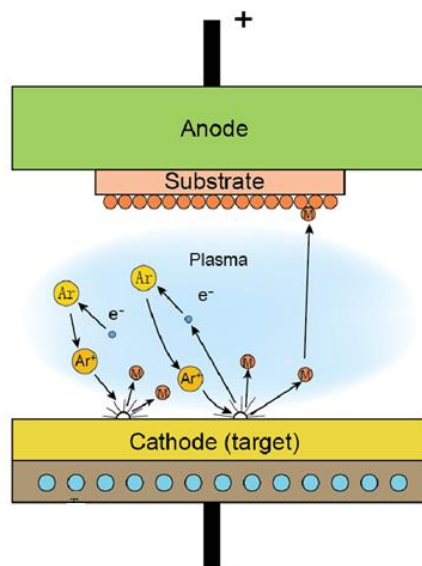
Pro co nejdokonalejší tenké vrstvy je důležitá charakterizace jejich vlastností. Většinou se zjišťují vlastnosti mechanické, zejména tvrdost, vlastnosti povrchu, optické vlastnosti nebo vlastnosti specifitější, jako například hydrofobie, kterou se zabývá tato práce.

2 Současný stav problematiky

2.1 Naprašování

Naprašování je velmi často používaná metoda depozice tenkých vrstev, označovaná jako PVD (z anglického *Physical Vapour Deposition*). Celý proces probíhá ve vysokém vakuu.

Základní princip spočívá v bombardování terče (zdroje materiálu, anglicky *target*) nabitými ionty generovanými v plazmatu udržovaném v blízkosti terče. Toto bombardování způsobí vyražení atomů z terče a jejich následnou kondenzaci na substrátu [1].



Obr. 2.1: Základní princip naprašování [2]

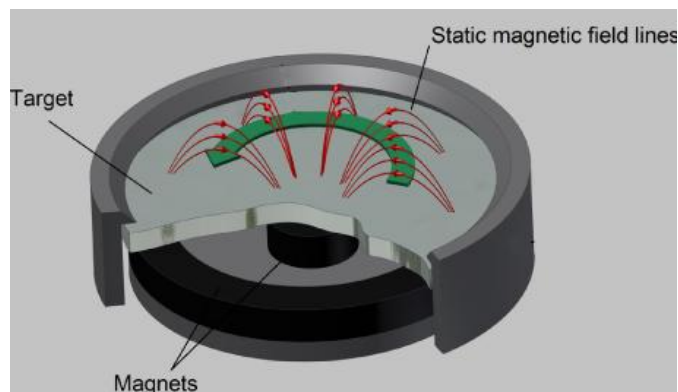
Jako zdroj iontů se používají inertní plyny, nejčastěji argon. Vakuová komora se naplní elektricky neutrálními atomy argonu a mezi terč a substrát se přivede napětí. Dojde tak k výboji a ionizaci plynu. Takto vytvořené plazma je zdrojem iontů urychlených napětím a bombardujících terč. Kromě atomů jsou z terče vyraženy i sekundární elektory, které hrají roli v udržení plazmatu [1].

2.1.1 Magnetronové naprašování

Základní principy naprašování jsou známy již dlouho. Tento proces lze ale ještě zlepšit, a to zvýšením jeho rychlosti, efektivnější ionizací a menším zahříváním substrátu. Těchto zlepšení lze dosáhnout zavedením magnetronového naprašování.

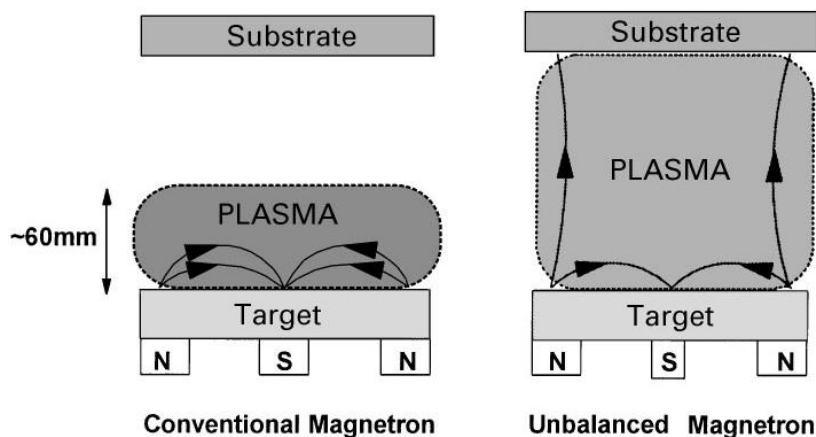
Díky magnetronům se v blízkosti terče vytvoří silné magnetické pole. Plazma je tak připoutáno k terči a toto pole zapříčiní, že působením Lorentzovy síly se dráha sekundárních elektronů prodluží a zakříví směrem k terči. Elektrony tak neputují k substrátu, ale zůstanou v oblasti plazmatu. Nedochází tak k poškození substrátu, zvyšuje se pravděpodobnost ionizujících srážek a elektrony tak lépe přispějí k udržení plazmatu a jeho zhuštění. To vede k většímu množství vyražených atomů a rychlejší depozici vrstev. Takto zvýšená ionizace navíc umožňuje depozici při menších tlacích a napětích [1].

Magnety jsou uspořádány tak, že jeden pól je umístěn na ose kruhového terče a druhý pól je vytvořen prstencem magnetů kolem vnějšího okraje.



Obr. 2.2: Umístění magnetů na terči [3]

Magnetrony se dále můžou dělit na vyvážené a nevyvážené (anglicky *balanced* a *unbalanced*). U nevyvážených magnetronů je vnější prstavec magnetů silnější než magnet na ose. V takovém případě nejsou všechny siločáry uzavřené, ale některé směřují k substrátu. Některé sekundární elektrony mohou tyto čáry sledovat a plazma tak není vázáno těsně k terči, ale může se rozšířit směrem k substrátu.



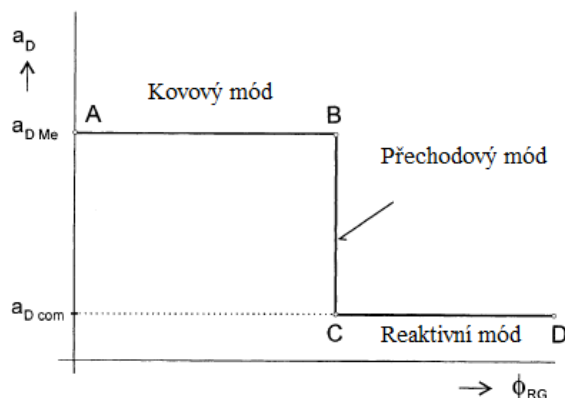
Obr. 2.3: Schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu [1]

Bombardování substrátu ionty může výrazně ovlivnit strukturu a vlastnosti výsledné vrstvy [4]. Tento jev je při depozici velice důležitý, a proto je vhodný právě nevyvážený magnetron s plazmatem dosahujícím až k substrátu. To vede ke snadnějšímu bombardování bez potřeby zvyšování přivedeného napětí.

2.1.2 Reaktivní naprašování

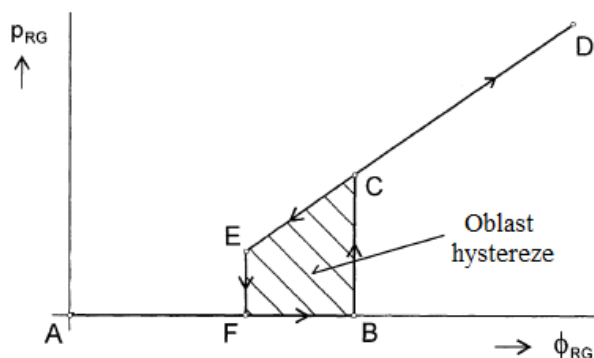
Pokud se navíc k pracovnímu inertnímu plynu přidá ještě plyn reaktivní, mluvíme o reaktivním naprašování. Reaktivní plyn reaguje jak s rozprášeným materiálem, tak s terčem samotným. Takovým plynem může být třeba kyslík nebo dusík a mohou tak vznikat oxidy a nitridy, konkrétně například oxid yttritý, zkoumaný v této práci.

Reaktivní naprašování může být rozděleno do tří módů: kovového, přechodového a reaktivního podle toho, kolik reaktivního plynu se při depozici použije. Depoziční rychlost je v kovovém módu větší než v reaktivním, a to z důvodu reakce reaktivního plynu s terčem a jeho přeměny na nějakou sloučeninu. Pokles depoziční rychlosti silně závisí na materiálu použitého terče a reaktivním plynu [5].



Obr. 2.4: Závislost depoziční rychlosti na průtoku reaktivního plynu [5]

Mnoho problémů vzniklých při reaktivním naprašování je způsobeno hysterezí. Ta je způsobena dvěma protichůdnými jevy: vyražením atomů z terče a jeho současným pokrýváním produkty reakcí. Při nízkém průtoku (interval AB na obr. 2.5) je veškerý reaktivní plyn getrován rozprášeným kovem. V bodě kdy dojde k rovnováze mezi průtokem a getrovací rychlostí stačí malý nárůst průtoku k náhlému navýšení parciálního tlaku reaktivního plynu a ke snížení depoziční rychlosti. Další růst průtoku (interval CD) má za následek lineární nárůst parciálního tlaku a téměř konstantní depoziční rychlost, což je typické pro reaktivní mód. Následné snižování průtoku je doprovázeno snižováním parciálního tlaku, návrat do kovového módu (interval EC) je ale opožděn. To proto, že parciální tlak zůstává vysoký, dokud není vrstva sloučenin na terči plně odstraněna a kov znovu vystaven bombardování elektrony. Po vyčištění terče se parciální tlak sníží na výchozí hodnotu a hysterezní smyčka se tak uzavře.



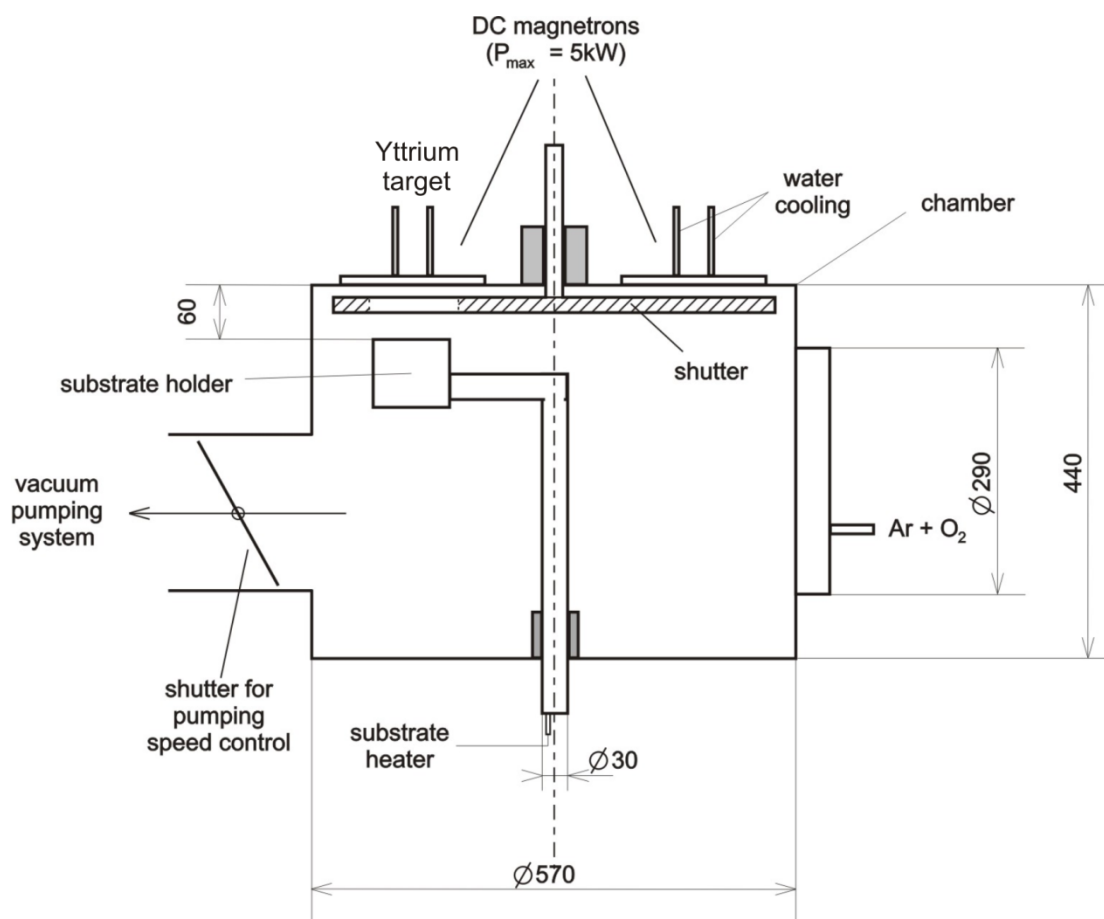
Obr. 2.5: Závislost parciálního tlaku na průtoku reaktivního plynu a znázornění hystereze [5]

3 Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat literaturu o magnetronovém naprašování.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev na bázi Y_2O_3 a vybranými měřicími metodami používanými k analýze jejich vlastností.
3. Připravit jednu Y_2O_3 vrstvu a změřit její mechanické vlastnosti, povrchovou energii a kontaktní úhel mezi vrstvou a různými tekutinami.

4 Metody zpracování

4.1 Depoziční aparatura

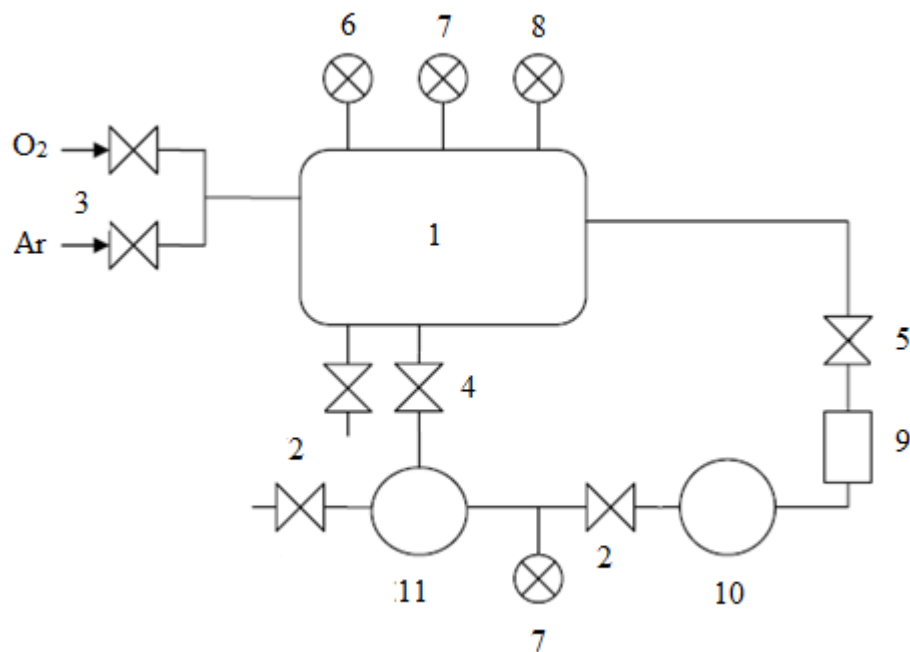


Obr. 4.1: Schéma depoziční komory

Depoziční komora má tvar válce o průměru 570 mm a výšce 440 mm. Je vybavena dvěma magnetrony, na které je přiváděno stejnosměrné napětí. Celý systém se chladí vodou (v obrázku *water cooling*). Otočnou clonou (v obrázku *shutter*) může být připravovaný substrát zakryt do té doby, než jsou v depoziční komoře nastaveny požadované depoziční podmínky. Držák substrátu (v obrázku *substrate holder*) je od terče vzdálen 60 mm. Substrát je možné předehřívát.

Do komory se z tlakových lahví přivádí směs argonu a kyslíku. Celkový tlak této směsi se v komoře během depozice většinou pohybuje kolem hodnoty 1 Pa. Komora se tedy nejprve musí vyčerpávat na základní tlak $3 \cdot 10^{-3}$ Pa a toho se dosáhne vícestupňovým vakuovým čerpacím systémem. Tento systém se skládá z rotační a difúzní vývěvy.

Čerpací rychlost rotační vývěvy je zhruba 40 l/s a mezní tlak přibližně 0,5 Pa, čerpací rychlost difúzní vývěvy je 2000 l/s a mezní tlak až 10^{-4} Pa. Rotační vývěva tak slouží k předčerpání deponiční komory. Při poklesu tlaku pod 10 Pa převezme čerpací úlohu difúzní vývěva, uzavře se ventil 4 (viz následující obrázek) a čerpaný vzduch jde přes ventil 5.



Obr. 4.2: Schéma vakuového systému. 1 - deponiční komora, 2 - zavzdušňovací ventily, 3, 4, 5 - průtokové ventily, 6 - ionizační měrka, 7 - Piraniho měrka, 8 - kapacitní měrka, 9 - lapač olejových par, 10 - difúzní vývěva, 11 - rotační vývěva

Pro měření tlaku v celém systému jsou použity měrky tlaku, a to Piraniho, ionizační a kapacitní měrka. Pomocí těchto tří měrek je možné obsáhnout celý potřebný rozsah měřených tlaků. Piraniho měrka má měřicí rozsah 10^{-1} - 10^5 Pa, ionizační měrka 10^{-3} - 100 Pa a kapacitní měrka 10^{-3} - 12 Pa.

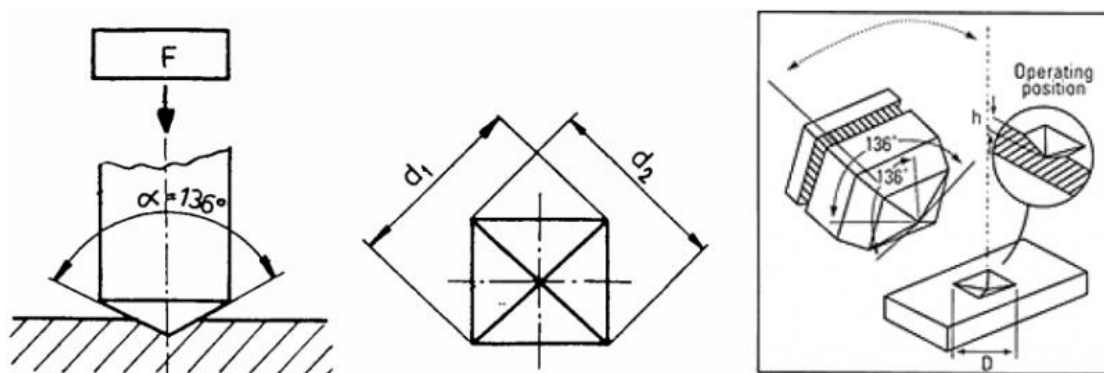
4.2 Analýza vrstev

4.2.1 Měření tvrdosti

Tvrdot je definovaná jako odpor tělesa proti pronikání jiného, tvrdšího a nedeformovatelného objektu (indentoru). Mírou tvrdosti je velikost trvalé plastické deformace. V případě tenkých vrstev se vzhledem k jejich malé tloušťce a tudíž malému zatížení používá pojem mikrotvrdot.

Zkoušky tvrdosti lze dělit na statické a dynamické. U dynamických zkoušek (někdy označovaných jako rázové zkoušky) je působící síla rázová a k měření se používají kladívka. U statických zkoušek (vnikacích) je těleso indentoru vtlačováno do povrchu zkušebního vzorku monotónně se zvyšující se silou do dosažení předepsaného zatížení, které pak může být udržováno na konstantní úrovni po určitou stanovenou dobu [6]. Poté následuje odlehčení indentoru a vyhodnocení zkoušky.

Nejpoužívanější zkouškou mikrotvrdoti je statická zkouška podle **Vickerse**. Tato zkouška spočívá ve vtlačování diamantového tělesa ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou a daným vrcholovým úhlem (136°). Měřítkem tvrdosti jsou pak délky dvou úhlopříček vtisknutého jehlanu.



Obr. 4.3: Podstata zkoušky podle Vickerse [6]

Mikrotvrдость lze spočítat také z hloubky vniku. Tvrđost podle Vickerse je vyjádřena jako poměr zkušebního zatížení k ploše povrchu vtisku, tedy:

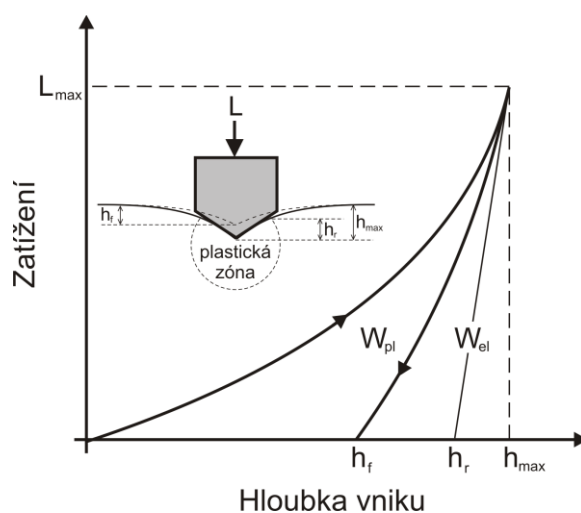
$$H = \frac{L_{max}}{26,43 \times h_c^2} \quad (4.1)$$

kde L_{max} je maximální zatížení, h_c je tzv. korigovaná hloubka vniku, která je dle normy definována jako:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \quad (4.2)$$

kde h_{max} je maximální hloubka vniku, h_r je tzv. plastická hloubka (průsečík tečny horní části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku, viz obr. 4.4) a ε je korekční faktor tvaru indentrou (jehlan: $\varepsilon = 0,75$) [8].

Výsledkem měření tvrdosti je tzv. indentační křivka složená z křivky zatěžovací a odlehčovací. Zatěžovací křivka vznikne plynulým zvětšováním zatěžovací síly F až do požadované hodnoty a odlehčovací křivka pak zmenšováním síly na nulovou hodnotu.



Obr. 4.4: Indentační křivka. Horní křivka je zatěžovací, spodní křivka odlehčovací [8]

Plocha W_{pl} (ohraničená zatěžovací a odlehčovací křivkou) odpovídá práci plastické a plocha W_{el} (odpovídající ploše pod odlehčovací křivkou) vyjadřuje práci elastickou. Celková plocha pak udává celkovou deformační práci W_t [8].

Zavádí se ještě další parametr, a to tzv. **elastická vratnost** (*elastic recovery*) W_e , která je dána vztahem [9]

$$W_e = \frac{W_{el}}{W_t} \quad (4.3)$$

a udává schopnost materiálu částečně (elasticky) se vrátit do původního stavu po odlehčení zátěže.

Související veličinou je **Youngův modul**, také modul pružnosti v tahu. Ten vyjadřuje míru deformace v závislosti na působícím napětí a je definován jako:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.4)$$

kde σ je napětí působící na materiál a ε je relativní prodloužení, definované jako:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (4.5)$$

kde l_0 je původní délka a l pak konečná. Čím vyšší hodnotu Youngův modul má, tím větší napětí je potřebné pro deformaci.

Samotné měření probíhalo na přístroji Fischerscope H100. Ten umožňuje proměřit celou zatěžovací resp. odlehčovací křivku a určit tvrdost. Zatěžovací sílu je možné volit v rozsahu 0,4–1000 mN, maximální indentační hloubka je 700 μm . Indentorem je diamantový hrot dle Vickerse (pyramida s vrcholovým úhlem 136°) [10].

Pro měření se používá maticového rozložení vpichů. Pomocí optického systému se určí vhodné místo měření, dále počet a vzájemná vzdálenost bodů pro vpichy. Určí se např. 6x6 bodů, celkem tedy 36 měření.

4.2.2 Měření tloušťky a drsnosti

Pro měření tloušťky a drsnosti povrchu vrstev byl použit profilometr Dektak 8 Stylus od firmy Veeco. Tento přístroj je vybaven diamantovým hrotem, který přejíždí přes vzorek a nerovnosti povrchu vzorku způsobují vertikální vychýlení hrotu. Toto vychýlení je převedeno na elektrický signál, který je následně převeden na signál digitální a zobrazen na obrazovce ve formě grafu.

Dektak 8 má velice dobré horizontální rozlišení. Každou sekundu získá 300 datových bodů a podle délky skenu může získat až 60000 bodů [10]. Vertikální rozsah je 6,5 μm –1 mm a přesnost 1–40 Å (podle rozsahu) [11].

4.2.2.1 Měření tloušťky

Při depozici se musí substrát uchytit pomocí držáku. V oblasti, kde byla destička uchycena, proto nemohlo dojít k nanesení tenké vrstvy a na vzorku tak dojde k ostrému přechodu mezi nanesenou vrstvou a čistým substrátem. Hrot profilometru přejíždí přes tento přechod a z rozdílu hodnot lze stanovit tloušťku tenké vrstvy.

Z naměřené tloušťky lze pomocí známé doby depozice t_D spočítat depoziční rychlost jako:

$$a_D = \frac{h}{t_D} \quad (4.6)$$

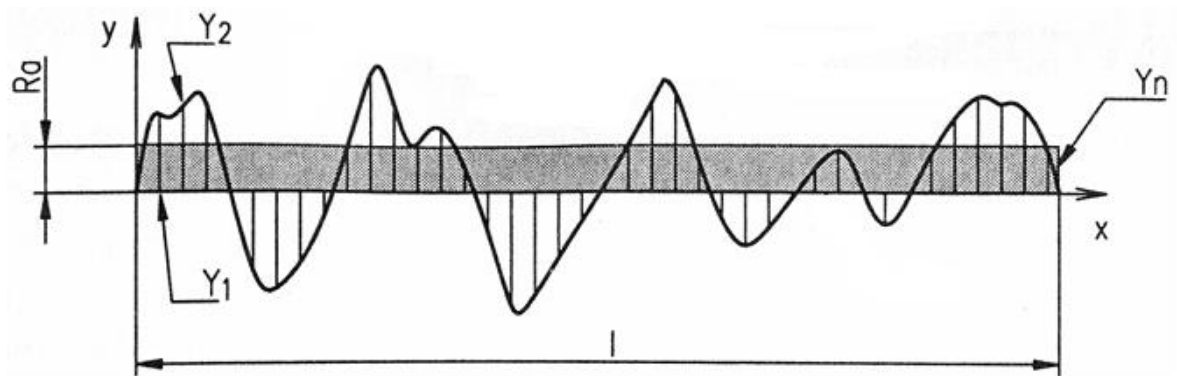
4.2.2.2 Měření drsnosti

Drsnost povrchu popisuje jeho topografii. Je popsána pomocí vertikálních odchylek skutečného povrchu od ideálního.

Pro popis drsnosti existuje mnoho parametrů. Obecně uznávaným a nejpoužívanějším z nich je střední aritmetická úchylka profilu, značená R_a . Ta je určena pomocí integrální nebo statické metody. Statická metoda je dána jako aritmetický průměr odchylek y_i od střední čáry (střední čára rozděljuje profil povrchu tak, že součty ploch nad ní a pod ní jsou stejné), tedy:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (4.7)$$

kde l je délka úsečky, podél které drsnost určujeme, $y(x)$ je funkce popisující profil povrchu, n je počet uvažovaných odchylek pro statickou metodu a y_i jsou jednotlivé odchylky (viz následující obrázek).



Obr. 4.5: Znáznění profilu povrchu, střední čáry, jednotlivých odchylek a geometrický význam střední aritmetické úchylky

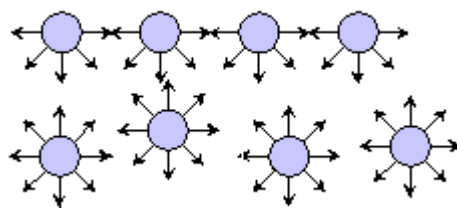
Geometrický význam parametru R_a je výška obdélníku sestrojeného nad střední čarou, který má stejnou plochu jako plochy pod křivkou nerovností profilu (viz obr. 4.5).

Pro popis drsnosti se můžou použít i jiné parametry, např. R_p definovaný jako vzdálenost nejvyššího vrcholu od střední čáry, obdobně R_v , kde se jedná o vzdálenost nejnižšího sedla, případně o celkovou maximální vzdálenost, tedy $R_t = R_p + R_v$ [10].

4.2.3 Měření kontaktního úhlu a povrchové energie

4.2.3.1 Povrchová energie

Máme-li např. kapku vody, na molekuly uvnitř a na povrchu (nebo obecně na jakémkoliv fázovém rozhraní) této kapky působí různé síly. Uvnitř kapky je molekula přitahována okolními molekulami a výslednice těchto sil je nulová. V povrchové vrstvě na ni ale působí síly pouze zevnitř a molekula je tak přitahována směrem zpět do objemu. Má tendenci opouštět povrchovou vrstvu, která se pak chová jako pružná blána. V důsledku toho se na povrchu vytvoří povrchové napětí, které způsobuje tendenci povrchové vrstvy stáhnout se na co nejmenší plochu a zaujmout tak rovnovážnou polohu.



Obr. 4.6: Znárodnění molekul uvnitř objemu a na fázovém rozhraní

Pro jakoukoliv změnu plochy povrchu je potřeba vykonat práci. Povrchová energie γ je pak definována jako práce potřebná na vytvoření jednotkové plochy:

$$W = \gamma \cdot \Delta A \quad (4.8)$$

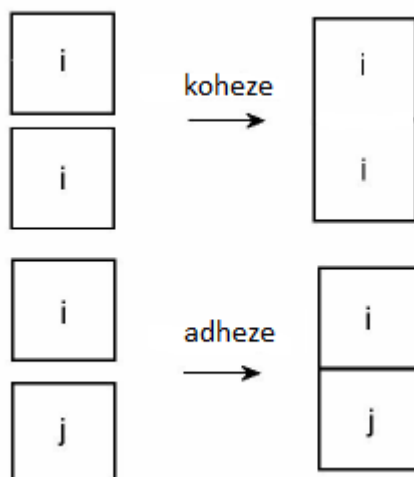
kde ΔA je ona nově vzniklá plocha.

Povrchová energie pevných látek může být popsána jako míra porušení chemických vazeb při vytvoření nového povrchu [14]. Uvažujme vratný proces spojení dvou částí pevné látky v jednoduté těleso. Potom je adhezní práce rovna energii uvolněné při vytvoření rozhraní dvou různých materiálů. Lze ji také definovat jako energii potřebnou k rozdělení tohoto rozhraní a vytvoření tak nového povrchu [13]:

$$W_A = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j \quad (4.9)$$

pro fáze i, j a jejich společné rozhraní (viz obr. 4.7). Pokud by byly fáze i a j ze stejného materiálu, mluvili bychom o kohezní práci:

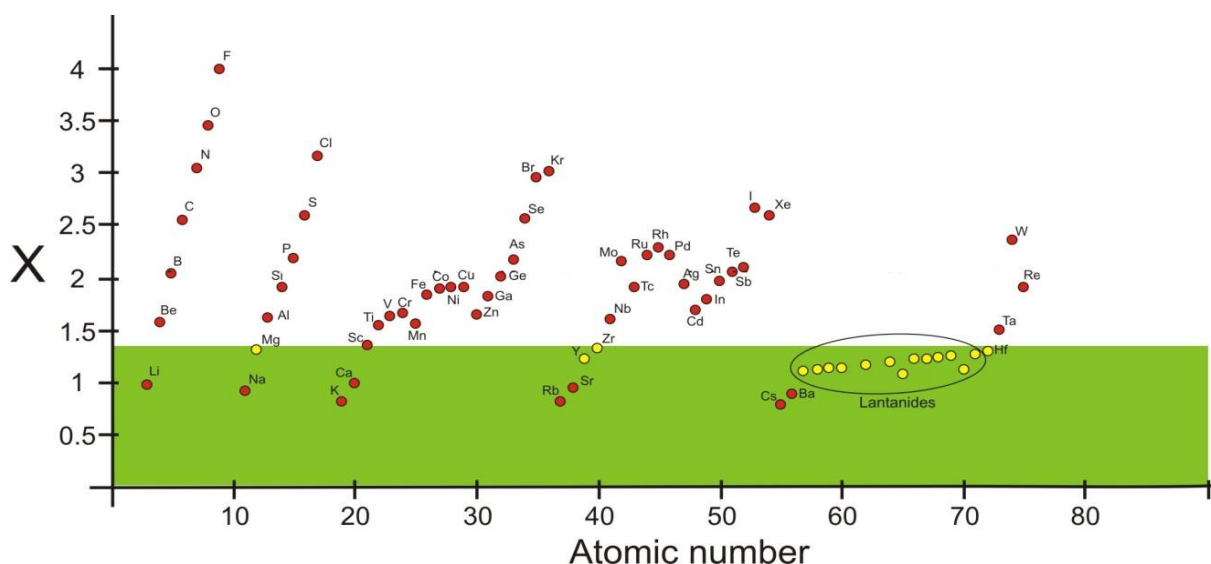
$$W_C = 2\gamma \quad (4.10)$$



Obr. 4.7: Znázornění koheze mezi stejnými látkami i a adheze mezi různými látkami i a j

Rovnováha mezi adhezními a kohezními silami určuje míru smáčivosti, tj. do jaké míry se kapka po povrchu rozprostře. Pevné látky se silnými vnitřními chemickými vazbami (kovy, skla, keramiky) mají vysokou povrchovou energii a většina kapalin se po nich rozprostře. Naopak látky s velmi slabými vnitřními vazbami mají povrchovou energii nízkou a kapalina na povrchu zaujme rovnovážný stav.

Na povrchovou energii a tudíž na smáčivost má ale vliv hlavně chemické složení povrchu pevné látky a elektronegativita prvků, z nichž je povrch složený. Elektronegativita se značí χ a je to schopnost atomu přitahovat vazebné elektrony. Je ovlivněna hlavně atomovým číslem a tedy počtem elektronů ve valenčním pásu. Čím nižší má prvek elektronegativitu, tím hůře na sebe elektrony váže. Právě tento fakt hraje důležitou roli v tvoření vazeb mezi pevnou látkou a kapalinou a tudíž i ve smáčivosti.

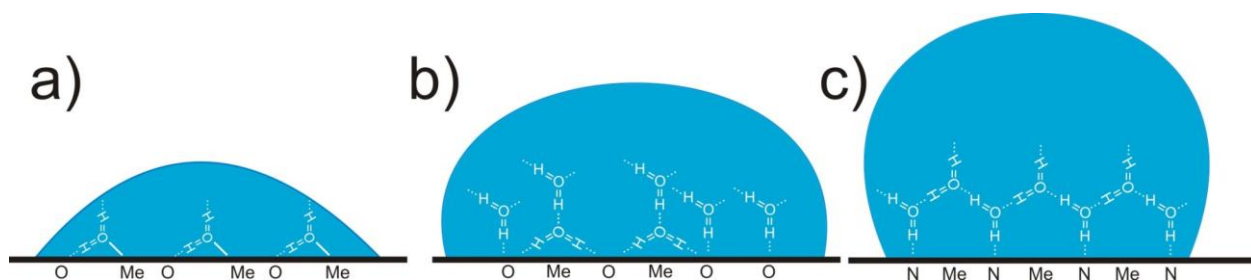


Obr. 4.8: Grafické znázornění Paulingovy stupnice, tj. závislost elektronegativity na atomovém čísle

Jak je vidět na obr. 4.8, skupina lanthanoidů (např. lanthan, neodym, samarium) má poměrně nízkou elektronegativitu. Spolu se skandiem a yttriem tvoří skupinu prvků vzácných zemin.

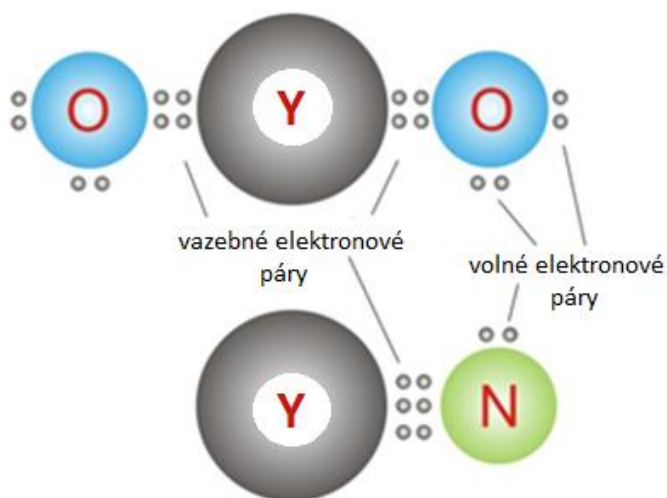
Atomy v molekulách vody nejsou uspořádány v přímce a tvoří polární molekuly. Voda má tak tendenci tvořit vodíkové můstky. Ty obvykle tvoří na jedné straně vodík vázaný silně elektronegativním prvkem (např. kyslíkem nebo dusíkem) a na druhé straně atom s volným elektronovým párem (např. opět kyslík) [15].

Mějme povrch tvořený z oxidu kovu, který nemá zcela zaplněnou valenční sféru. Takovým kovem je např. hliník. Atomům na povrchu chybí do úplného oktetu dva elektrony [16]. Z tohoto důvodu vytvoří molekuly vody koordinační kovalentní vazbu s kationty kovu a navíc vodíkovou vazbu s atomy kyslíku (viz obr. 4.9 a). Bude-li ale povrch tvořený oxidem kovu, jehož elektronegativita je menší než elektronegativita hliníku (právě prvky vzácných zemin), atomy povrchu nebudou mít tendenci tvořit s vodou vazby a budou se tvořit pouze vodíkové můstky s atomy kyslíku [16] (viz obr. 4.9 b). Právě celkový počet vazeb mezi atomy vody a povrchem pevné látky udává smáčivost dané pevné látky.



Obr. 4.9: a) Příklad oxidu kovu s neúplným oktetem b) Příklad oxidu kovu s úplným oktetem c) Příklad nitridu kovu s úplným oktetem

Kdyby se navíc jednalo o nitrid místo oxidu, vodíkových můstků by se vytvářelo ještě méně (viz obr. 4.9 c). Dusík má ve sloučeninách s prvky vzácných zemin totiž na rozdíl od kyslíku pouze jeden volný elektronový pár.

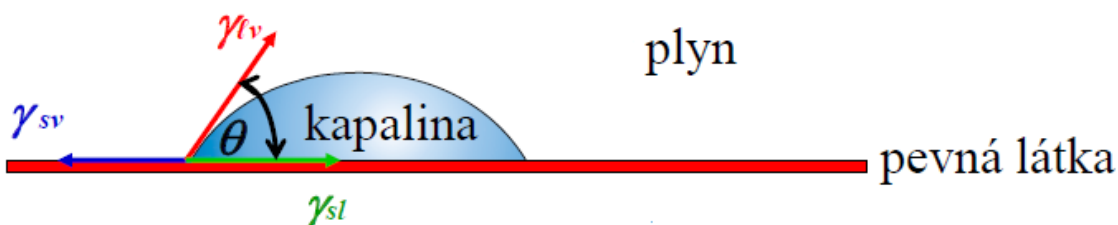


Obr. 4.10: Schéma elektronových párů oxidů a nitridů

Povrchová energie pevných látek je důležitá veličina hlavně z hlediska praktického využití. Měřit ji ale přímo bývá složité, používají se proto metody nepřímé. Jednou z často používaných a jednoduchých metod je měření kontaktního úhlu.

4.2.3.2 Měření kontaktního úhlu

Kontaktní úhel θ je úhel mezi povrchem pevné látky a tečnou k povrchu kapky, vedenou v bodě styku tří prostředí.



Obr. 4.11: Znárodnění kontaktního úhlu s vyznačenými povrchovými energiemi tří existujících fázových rozhraní [12]

Uvážíme-li ideální pevnou látku, bude po ustálení a zaujetí rovnovážného stavu platit Youngova rovnice:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (4.11)$$

kde γ_{sv} je povrchová energie fázového rozhraní pevné látky a plynu (anglicky *solid-vapor*), γ_{sl} je povrchová energie fázového rozhraní pevné látky a kapaliny (*solid-liquid*) a γ_{lv} je povrchová energie fázového rozhraní kapaliny a plynu (*liquid-vapor*). Z této rovnice je vidět, že pokud $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$, pak $\cos \theta = 1$ a kontaktní úhel je tak nulový. Kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy.

Zkombinujeme-li rovnice (4.9) a (4.11), dostaneme vztah pro Young-Duprého rovnici:

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (4.12)$$

Podle velikosti kontaktního úhlu můžeme pevné látky rozdělit následujícím způsobem. Pokud je kontaktní úhel menší než 90° , nazveme pevnou látku smáčitelnou a nesmáčitelnou pokud je větší než 90° . Pokud je pevná látka smáčitelná vodou, nazveme

ji hydrofilní, pokud je vodou nesmáčitelná, nazveme ji hydrofobní. První případ se týká pevných látek s vysokou povrchovou energií, druhý případ pak látek s nízkou povrchovou energií [14].

V ideálním případě pevné látky (tj. látky s homogenním a hladkým povrchem) tedy platí Youngova rovnice a existuje jeden jediný kontaktní úhel. Reálně tomu tak ale není a vzniká **hystereze H** definovaná jako [13]:

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (4.13)$$

kde θ_a je tzv. *advancing angle* (stoupající neboli maximální stabilní úhel) a θ_r je *retreating angle* (klesající, minimální stabilní úhel). Jeden ze způsobů jak změřit θ_a a θ_r je nanést na povrch kapku, do níž se postupně přidává malé množství kapaliny a po každém přidání se změří kontaktní úhel. Limitní hodnota tohoto úhlu se bere jako stoupající úhel. Určení klesajícího úhlu je obdobné, ale kapalina se z kapky odebírá. Další metoda se provádí na destičce, která může být nakloněna. Nakloní-li se do kritické pozice, kde kapka po destičce ještě neklouže, spodní úhel se blíží stoupajícímu a horní pak klesajícímu úhlu. Nevýhodou této metody je ale závislost úhlů na velikosti kapky [13].

Většinou se hystereze pohybuje do 10° , v některých případech může ale dosáhnout až 50° . Nejčastější a nejznámější příčinou hystereze je drsnost povrchu pevné látky, popřípadě různé chemické složení jeho částí. Fyzikální nehomogenita povrchu je popsána Wenzelovou rovnicí:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (4.14)$$

kde r , neboli koeficient drsnosti, je poměr skutečné plochy povrchu ku zdánlivé (tj. plochy promítnuté do roviny) a θ je Youngův kontaktní úhel ideálního povrchu. Chemická nehomogenita je pak popsána Cassieho rovnicí:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (4.15)$$

kde f_1 a f_2 jsou frakce povrchu o různém chemickém složení a θ_1 a θ_2 jsou jim příslušné kontaktní úhly.

Samotné měření kontaktního úhlu bylo provedeno na zařízení Surface Energy Evaluation System od firmy Advex Instruments. Zařízení je vybaveno CCD kamerou pro snímání povrchu zkoumané látky a nanesené kapky. Počítačový software pak umožňuje vyhodnotit kontaktní úhel a spočítat podle několika modelů celkovou povrchovou energii, případně i její součásti. Pro měření byly využity tři kapaliny: destilovaná voda, glycerol a α -bromnaftalen.

U získaných snímků lze určit kontaktní úhel tak, že se vyznačí tři body na povrchu nanesené kapky - dva body v místě styku kapaliny a pevné látky a třetí bod ideálně na vrcholu kapky. Pro vyšší přesnost lze vyznačit více bodů. Kapka je pak opsána kružnicí a pomocí tangenty této kružnice tak může být doložen kontaktní úhel.

4.2.3.3 Stanovení povrchové energie z kontaktního úhlu

Povrchovou energii lze z kontaktního úhlu stanovit pomocí několika teorií. Teorie použitá pro výpočet v této práci se nazývá Acid-Base (správně nazývaná van Oss-Chaudhury-Good theory). Přeloženo do češtiny je to teorie kyselin a zásad.

Celkovou povrchovou energii γ lze rozdělit na disperzní složku (LW) a polární acido-bazickou složku (AB) podle vztahu:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (4.16)$$

kde γ^{AB} značí acido-bazické nebo elektron-akceptorové a elektron-donorové interakce podle Lewise (Podle Lewisovy teorie je kyselina sloučeninou akceptující volný elektronový pár, báze zase jeho donorem). Tato složka tak zahrnuje veškeré donor-akceptorové interakce včetně vodíkových můstků. γ^{LW} indikuje Lifshitz-Van der Waalovy interakce [14] (tyto interakce mají fyzikální podstatu a jsou slabší).

Acido-bazickou složku povrchové energie můžeme definovat jako:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (4.17)$$

kde γ^+ je kyselá složka (akceptor) a γ^- je zásaditá složka (donor).

S využitím Youngovy a Young-Duprého rovnice získáme výsledný vztah [14]:

$$(1 + \cos \theta_l) \gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+}) \quad (4.18)$$

kde γ_l^{LW} a γ_s^{LW} jsou Lifshitz–Van der Waalsovy složky povrchového napětí pro kapalinu a pevnou látku, γ_l^+ je elektron-akceptorový parametr acido-bazické složky povrchové energie kapaliny, γ_l^- je elektron-donorový parametr acido-bazické složky povrchové energie kapaliny.

Použijeme-li pro měření tři kapaliny o známých povrchových energiích, dostaneme tak tři rovnice, ze kterých můžeme spočítat tři neznámé, γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- .

Kapaliny použité pro měření v této práci byly voda, glycerol a α -bromnaftalen. Hodnoty povrchových energií těchto kapalin jsou uvedeny v následující tabulce.

	γ^{TOT} [mJ·m ⁻²]	γ^{LW} [mJ·m ⁻²]	γ^{AB} [mJ·m ⁻²]	γ^+ [mJ·m ⁻²]	γ^- [mJ·m ⁻²]
voda	72,8	21,8	51	25,5	25,5
glycerol	64	34	30	3,92	57,4
α -bromnaftalen	44,4	43,4	0	0	0

Tab. 4.1: Hodnoty povrchových energií použitých kapalin [14]

5 Výsledky měření a diskuze

5.1 Depoziční podmínky

Vrstvy byly naneseny na křemíkové destičky pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Byl použit terč z yttria, jako pracovní plyn byl použit argon, reaktivním plynem byl kyslík. Základní tlak je tlak po vyčerpání komory a před napuštěním pracovním a reaktivním plynem. Celkový tlak depozice je potom součtem parciálního tlaku kyslíku a argonu, tedy $P_T = P_{O_2} + P_{Ar}$.

Základní tlak	$P_B = 3 \cdot 10^{-3} Pa$
Celkový tlak	$P_T = 1 Pa$
Parciální tlak kyslíku	$P_{O_2} = 0,4 \text{ a } 0,6 Pa$
Teplota	$T = 300 \text{ }^\circ C$
Proud na zdroji	$I = 0,5 A$
Napětí na zdroji	$U = 300 V$
Čas depozice	2 hodiny

5.2 Mechanické vlastnosti a vlastnosti povrchu

V následujících tabulkách jsou zaznamenány výsledky z měření tloušťky a drsnosti vrstev. Tloušťka i drsnost byly měřeny ve třech různých místech vzorků.

První vzorek byla vrstva Y_2O_3 deponovaná při parciálním tlaku kyslíku 0,4 Pa, druhý vzorek pak vrstva deponovaná při parciálním tlaku 0,6 Pa.

Tloušťka			Drsnost		
h_1 [nm]	h_2 [nm]	h_3 [nm]	R_{a1} [nm]	R_{a2} [nm]	R_{a3} [nm]
352	364	333	82	15	39

Tab. 5.1: Tloušťka a drsnost vrstvy deponované při parciálním tlaku 0,4 Pa

Tloušťka			Drsnost		
h_1 [nm]	h_2 [nm]	h_3 [nm]	R_{a1} [nm]	R_{a2} [nm]	R_{a3} [nm]
533	487	463	33	57	47

Tab. 5.2: Tloušťka a drsnost vrstvy deponované při parciálním tlaku 0,6 Pa

Následující tabulka shrnuje naměřené mechanické vlastnosti a vlastnosti povrchu. Z předchozích výsledků vlastností povrchu byl udělán aritmetický průměr.

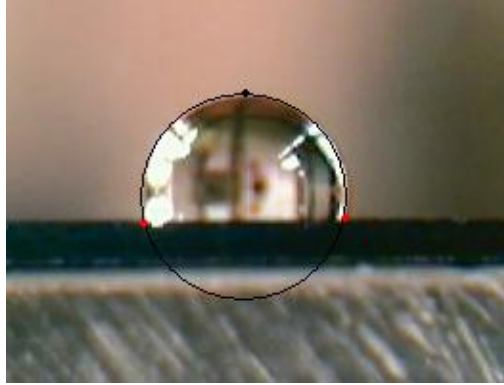
	h [nm]	R_a [nm]	H [GPa]	E [GPa]	W_e [%]
0,4 Pa	349	45	8,9	122	52,7
0,6 Pa	494	45	7,1	118	46

Tab. 5.3: Shrnutí naměřených hodnot vlastností povrchu a mechanických vlastností, tj. tloušťky h , drsnosti R_a , tvrdosti H , Youngova modulu E a elastické vratnosti W_e

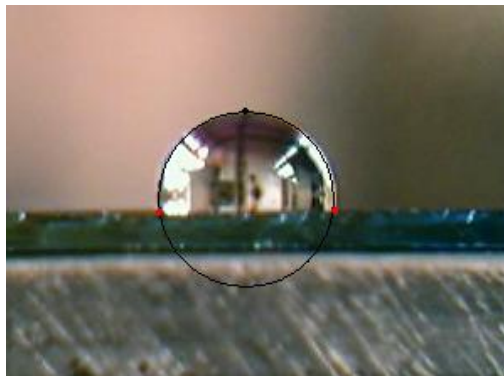
Tloušťka i drsnost vyšly přibližně stejně pro obě vrstvy, zatímco hodnoty mechanických vlastností byly naměřeny vyšší pro vrstvu deponovanou při parciálním tlaku 0,4 Pa. Změny mechanických vlastností můžou souviset se změnou vnitřního složení způsobenou různou mírou usazování kyslíku na terči.

5.3 Kontaktní úhel a povrchová energie

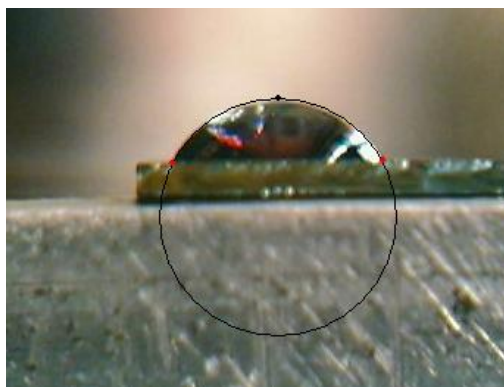
- Vrstva deponovaná při parciálním tlaku kyslíku 0,4 Pa



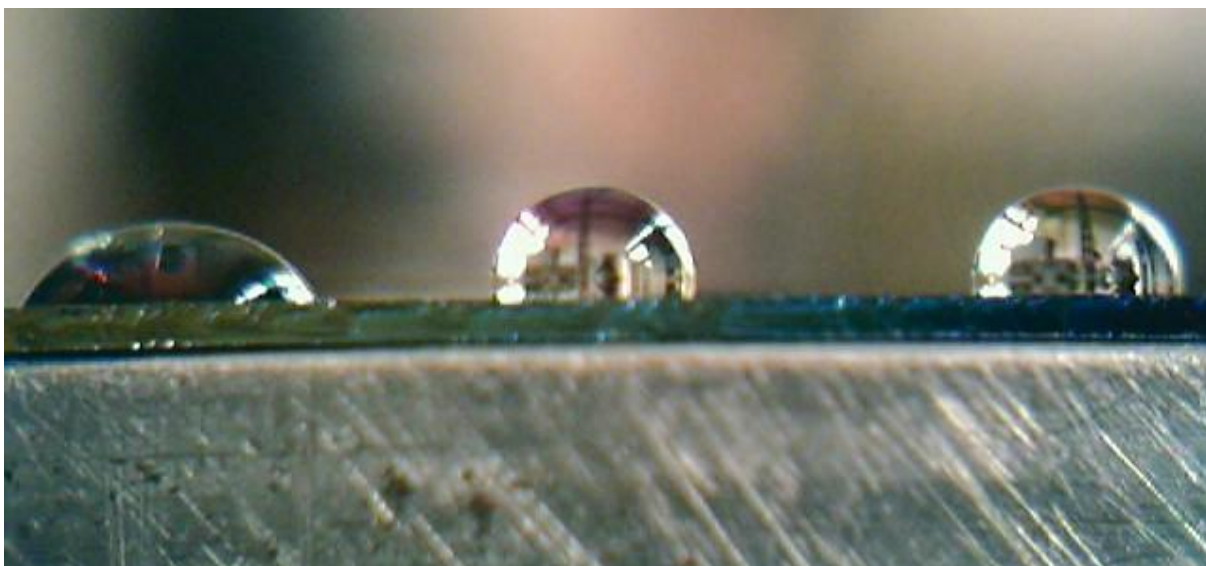
Obr. 5.1: Kapka vody, vypočtený úhel 103,4 °



Obr. 5.2: Kapka glycerolu, vypočtený úhel 97,7 °



Obr. 5.3: Kapka α -bromnaftalenu, vypočtený úhel 62 °



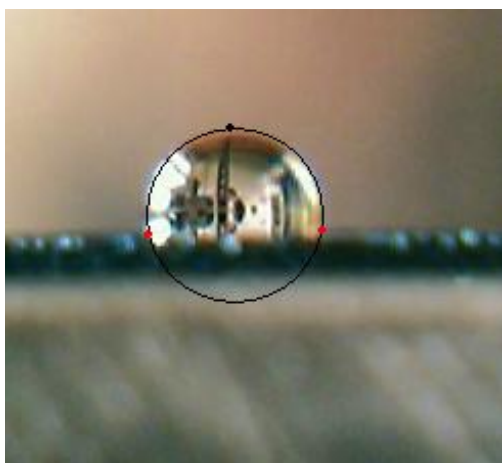
Obr. 5.4: Srovnání všech tří použitých kapalin, zleva α -bromnaftalen, glycerol a voda

γ^{TOT} [mJ·m ⁻²]	γ^{LW} [mJ·m ⁻²]	γ^{AB} [mJ·m ⁻²]	γ^+ [mJ·m ⁻²]	γ^- [mJ·m ⁻²]
26,14	24,5	1,64	0,3	2,26

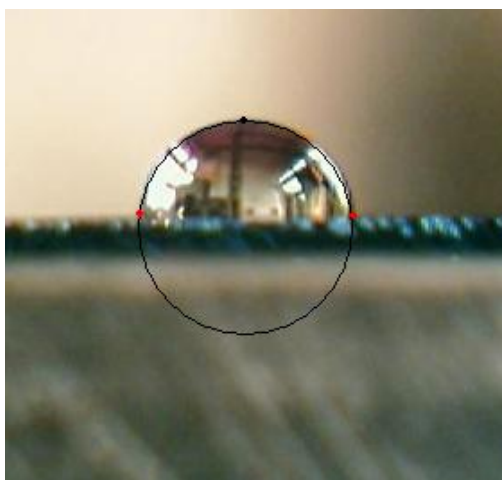
Tab. 5.4: Softwarem vypočtené hodnoty povrchové energie a jejích složek

Jak je vidět z obrázků, kontaktní úhel α -bromnaftalenu je ze všech kapalin nejmenší. To je způsobeno jeho nízkou povrchovou energií jak je vidět v tab. 4.1, acido-bazickou složku má dokonce nulovou. Pro praxi je ale důležitá smáčivost vodou a protože úhel pro vodu vyšel 103,4°, můžeme konstatovat, že povrch oxidu yttritího se skutečně chová hydrofobně. Potvrzuje se tak teorie uvedená v odstavci 4.2.3.1. Tato teorie je potvrzená i velmi nízkou vypočtenou hodnotou γ^{AB} , která zahrnuje veškeré kovalentní i vodíkové vazby. Většina hodnoty celkové povrchové energie je obsažena v γ^{LW} , většina vytvořených vazeb má tedy fyzikální charakter.

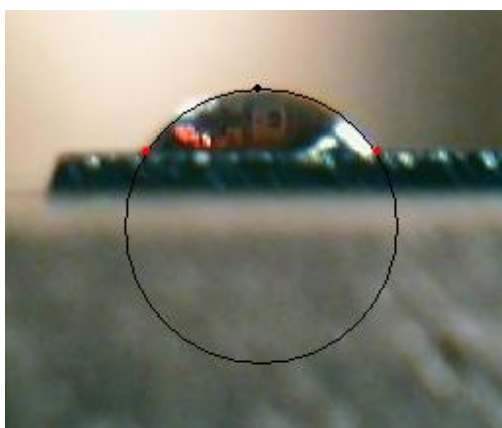
- Vrstva deponovaná při parciálním tlaku kyslíku 0,6 Pa



Obr. 5.5: Kapka vody, vypočtený úhel 100,4 °



Obr. 5.6: Kapka glycerolu, vypočtený úhel 82,9 °



Obr. 5.7: Kapka α -bromnaftalenu, vypočtený úhel 57 °

γ^{TOT} [mJ·m ⁻²]	γ^{LW} [mJ·m ⁻²]	γ^{AB} [mJ·m ⁻²]	γ^+ [mJ·m ⁻²]	γ^- [mJ·m ⁻²]
25,87	25,8	0,07	0	0,97

Tab. 5.5: Softwarem vypočtené hodnoty povrchové energie a jejích složek

Kontaktní úhel vody vyšel pro tuto vrstvu o 3° menší než v předchozím případě, vrstva deponovaná při parciálním tlaku kyslíku 0,6 Pa je tedy o něco méně hydrofobní. Tento rozdíl ale může být způsoben nepřesně označenými body a tedy nesprávně opsanou kružnicí a vypočteným kontaktním úhlem. Je možné, že při dalším měření by kontaktní úhel vyšel větší. Hodnota γ^{AB} vyšla ještě menší než v předchozím případě, složka γ^+ dokonce nulová.

6 Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo připravit jednu vrstvu Y_2O_3 a změřit její mechanické vlastnosti, povrchovou energii a kontaktní úhel. Pro větší zajímavost této práce došlo k malému rozšíření v podobě druhé vrstvy deponované při jiném parciálním tlaku kyslíku.

Obě vrstvy byly vytvořeny pomocí reaktivního magnetronového naprašování, které bylo popsáno v teoretické části. Tím byl splněn jeden z cílů této práce. V rámci přípravy vrstev a měření některých jejich základních mechanických vlastností jsem zvládla práci s depoziční aparaturou, připravila dvě vrstvy a proměřila jejich mechanické vlastnosti, povrchovou energii a kontaktní úhel. Byl tak splněn poslední cíl této práce. Změřené vlastnosti se mírně lišily pro dvě uvedené vrstvy, výrazný rozdíl se ale neobjevil. Ukázalo se, že první vrstva připravená při parciálním tlaku 0,4 Pa vykazuje větší tvrdost ($H = 8,9$ GPa), než druhá vrstva připravená při parciálním tlaku 0,6 Pa ($H = 7,1$ GPa). Tloušťka byla naopak zjištěna u druhé vrstvy větší ($h = 494$ nm) než u vrstvy první ($h = 349$ nm) a drsnost byla naměřena pro obě vrstvy stejná ($R_a = 45$ nm).

Hlavním výsledkem bakalářské práce je potvrzení, že oxid yttria vykazuje hydrofobní chování obdobně jako oxidy prvků lanthanoidové řady a to z důvodu přibližně stejné elektronegativity. Prvky lanthanoidové řady jsou ale poměrně drahé a z praktického hlediska je tedy výhodnější použít yttrium. Povrchová energie první vrstvy vyšla $26,14$ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, druhé vrstvy pak $25,87$ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Kontaktní úhel vody byl pro první vrstvu změřen jako $103,4^\circ$ a pro druhou vrstvu $100,4^\circ$. Rozdíl kontaktních úhlů pro dvě uvedené vrstvy byl tedy pouze 3° . Tento rozdíl mohl být navíc způsoben nepřesně označenými body a tedy nesprávně opsanou kružnicí a vypočteným kontaktním úhlem. Je možné, že při dalším měření by rozdíl kontaktních úhlů vyšel jiný.

7 Literatura

- [1] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172
- [2] DirectVacuum, Magnetron Sputtering Technology, 2014
<http://www.directvacuum.com/sputter.asp>
- [3] J. Winter, Instabilities in high-power impulse magnetron plasmas: from stochasticity to periodicity, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2013) 46 084007
- [4] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 170–176
- [5] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček a kolektiv, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *Thin Solid Films* 475(1-2) (2005), 208-218
- [6] Jaromír Wasserbauer, Tvrdost (mikrotvrdost) – významná mechanická vlastnost materiálů, 2011, Vysoké učení technické v Brně
<http://www.chempoint.cz/tvrdost-mikrotvrdost>
- [7] Ing. Jan Ludvík, Ing. Karel Bílek, Ing. Štěpán Ludvík, *Zkoušky tvrdosti*, 2010
Metrotest Kladno
- [8] S. Hřeben, Reaktivní magnetronová depozice vrstev Si-B-C-N s vysokou oxidační odolností při teplotách nad 1500 °C, *Disertační práce*, FAV ZČU Plzeň (2008)
- [9] J. Blažek, Reaktivní magnetronová depozice A₂O₃ vrstev a určení jejich vlastností, *Diplomová práce*, FAV ZČU Plzeň (2009)
- [10] Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual, Veeco Instruments Inc., 2005
- [11] Web KFY ZČU
http://www.kfy.zcu.cz/Vyzkum/vv_cinnost/Analyzy.html
- [12] M. Viková, Kontaktní úhel, *Technická univerzita v Liberci*

- [13] Robert J. Good, Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 6, No. 12 (1992) pp. 1269-1302
- [14] V. Buršíková , P. Šťáhel, Z. Navrátil, J. Buršík, J. Janča, Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement, Masaryk University, Brno, (2004).
- [15] Vodíková vazba (vodíkový můstek), Vysoká škola chemicko-technologická http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/vodikova_vazba.html
- [16] Gisele Azimi, Rajeev Dhiman, Hyuk-Min Kwon, Adam T. Paxson and Kripa K. Varanasi, Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics, (2013)