

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Studium tenkých oxidových vrstev připravených na polymerních
substrátech

Autor: **Pavla VIRÁGOVÁ**

Vedoucí práce: **doc. Ing. Olga BLÁHOVÁ, Ph.D.**

Akademický rok 2018/2019

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne: 21.5.2019

.....
podpis autora

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat své vedoucí diplomové práce doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D., za odborné vedení práce a podporu při jejím vytváření. Děkuji také Ing. Petru Novákovi za poskytnutí literatury, dalších podkladů a materiálů k tomuto tématu se vztahujících. Oběma děkuji za možnost konzultací a osobních setkání za účelem diskuse o řešeném problému a také za jejich nekonečnou trpělivost po celou dobu spolupráce.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Virágová	Jméno Pavla	
STUDIJNÍ OBOR	3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Jméno Olga	
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Studium tenkých oxidových vrstev připravených na polymerních substrátech.		

FAKULTA	strojí	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2019
----------------	--------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	60	TEXTOVÁ ČÁST	40	GRAFICKÁ ČÁST	20
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS	<p>Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním tenkých ZnO vrstev na flexibilních polymerních substrátech. Vrstvy byly připraveny RF magnetronovým naprašování na PET sbustrát o tloušťce 0.15mm. Hlavní pozornost byla věnována dvěma metodám pro charakterizaci lomového chování, jmenovitě scratch test and bending test. Hlavním cílem bylo popsat vlastností vrstev od 100 do 500nm. Bylo zjištěno, že vrstvy nevykazují žádné trhliny až do napětí 0,0250. Při bending testu a s klesající tloušťkou roste hustota trhlín.</p>
ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	
KLÍČOVÁ SLOVA	<p>Tenké vrstvy ZnO, polymerní substráty, vrypová zkouška, lomová houževnatost, RF magnetronové naprašování</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Virágová	Name Pavla	
FIELD OF STUDY	3911T016 Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Name Olga	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Study thin oxide films sputtered on polymer substrates.		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Material Science and Technology	SUBMITTED IN	2019
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	60	TEXT PART	40	GRAPHICAL PART	20
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The present diploma thesis deals with the investigation of thin ZnO films on polymer flexible substrates. The films were prepared by RF magnetron sputtering on the PET substrate with thickness 0.15 mm. Main attention is paid to the two methods for characterization of fracture behaviour, namely scratch test and bending test. The main goal was to describe the properties of the films with thickness from 100 to 500nm. IT was found that films does not exhibit any cracks up to strain 0,01875 during bending test.
KEY WORDS	Thin oxide zinc films, polymer substrates, scratch test, bending test, rf magnetron sputtering

Obsah

1 ÚVOD	2
2 PŘEHLED PROBLEMATIKY	3
2.1 OXID ZINEČNATÝ (ZNO).....	3
2.2 STRUKTURA ZNO	3
2.3 NANO-STRUKTUROVANÝ ZNO.....	5
2.3.1 Příprava	5
2.3.2 Elektrické a optické vlastnosti	5
2.3.3 Dopovaný oxid zinečnatý	6
2.3.4 Vliv obsahu kyslíku ve struktuře	7
2.5 POLYMERNÍ SUBSTRÁTY	8
2.5.1 PET (Polyetylenetereftalát).....	8
2.6 ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV	8
2.6.1 Metoda IIT.....	9
2.6.2 Pevnost v ohybu	9
3 CÍLE	10
3.1 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	10
3.2 ETAPY PLNĚNÍ CÍLŮ	10
4 VYBRANÉ METODY	11
4.1. DEPOZIČNÍ SYSTÉM.....	11
4.1.1 RF magnetronové naprašování	11
4.1.2 Vybrané zařízení na depozici tenkých vrstev	13
4.2 VYBRANÉ METODY ZKOUŠENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	15
4.2.1 Hodnocení adheze- Scratch test.....	15
4.2.2 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu- Bending test.....	17
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
5.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL	19
5.1.1 Charakteristika AZO – ZnO dopované Al.....	19
5.1.2 Experimentální materiál – podmínky depozice	19
5.2 EXPERIMENTÁLNÍ METODY	20
5.2.1 Zkouška adheze - Scratch test	20
5.2.2 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu.....	20
5.3 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	21
5.3.1 Scratch- test	21
5.3.2 Průběh scratch testu.....	22
5.3.3 Výsledky scratch testu.....	23
5.3.4 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu.....	25

6 DISKUZE	32
6.1 SCRATCH TEST	32
6.2 ZKOUŠKA ODOLNOSTI PROTI LOMU V OHYBU	33
7 ZÁVĚR	35
8 POUŽITÁ LITERATURA	36
PŘÍLOHA	38

Seznam nejdůležitějších symbolů

A_p	průmět kontaktní plochy
a_d	depoziční rychlost
d_c	hustota lomových čar
E_{IT}	indentační modul pružnosti
E_r	redukovaný modul poružnosti
ε_p	ohybové napětí
F	zatěžovací síla
F_{max}	maximální zátěžná síla
H_{IT}	indentační tvrdost
h	hloubka proniknutí indentoru
S	kontaktní tuhost
ν	Poissonovo číslo testovaného materiálu
ν_i	Poissonovo číslo indentoru

Seznam nejdůležitějších zkratk

CSM	Continuous Stiffness Measurement - Kontinuální měření kontaktní tuhosti
DC	stejnoseměrný proud
IIT	Instrumented Indentation Testing- instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti
NTC	Nové technologie – Výzkumné centrum
PET	Polyethylentereftalát
RF	vysokofrekvenční
TCO	Transparent Conductive Oxide-Transparentní vodivý oxid
ZČU	Západočeská univerzita

1 Úvod

Využívání zinku pro povrchové úpravy materiálů je známo již řadu let. Využívá se jeho chemických vlastností při tvorbě vrstev odolných proti korozi. Tvorba těchto vrstev je proces technologicky jednoduchý a ekonomicky výhodný. Materiály s povrchovou vrstvou ze sloučenin zinku jsou snadno recyklovatelné, a tedy vyhovující i z hlediska ekologického.

Oxid zinečnatý je průmyslově zpracováván už od 1. poloviny 19. století. Byl používán ve formě zinkové běloby, jako přísada při vulkanizaci kaučuku. V pozdějších letech se přišlo na možnost jeho aplikace v elektronickém a optoelektronickém průmyslu. Zásadní zlom přišel, tak jako pro mnohé jiné sloučeniny, v okamžiku zvládnutí tvorby jeho nanostrukturovaných forem (nano-ZnO). Rozsah možných aplikací oxidu zinečnatého je tak rozsáhlý, že v současné době je oxid zinečnatý nejvyužívanějším materiálovým oxidem vůbec.

Vývoj ve světě je charakterizován neustálou tendencí k miniaturizaci klíčových prvků elektroniky a trendem je jejich výroba z levných surovin tak aby byly schopné fungovat jako elektronické součástky a zároveň by obstály ve srovnání s klasickými křemíkovými technologiemi.

Aplikace oxidu zinečnatého na sklo je poměrně častá. Vývoj však směřuje k vytváření elektronických součástek s pružnými vlastnostmi (např. ohebné plastové obrazovky). Oxid zinečnatý vytváří transparentní vrstvy a je možné ho deponovat na ohebný transparentní substrát. Polymer jako flexibilní podklad je jednou z možností. Polymery obecně mají několik vhodných vlastností pro tento účel vhodných. Jsou to makromolekulární látky, kde základní stavební jednotkou je neustále se opakující monomer, tvořící řetězec. Tento způsob tvorby makromolekuly, dává možnost vytvářet proměnlivé struktury a vlastnosti. Mají nízkou hustotu a specifické struktury.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou nanostrukturovaného oxidu zinečnatého na polymerních flexibilních substrátech a charakterizací mechanických vlastností těchto vrstev.

2 Přehled problematiky

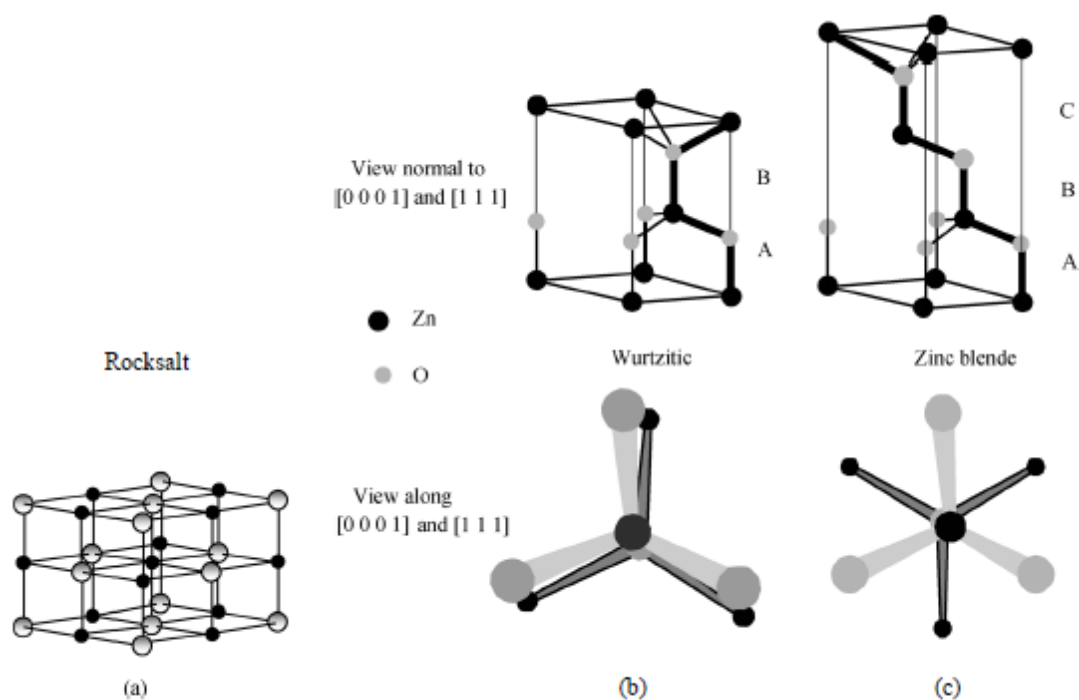
2.1 Oxid zinečnatý (ZnO)

Celosvětová produkce oxidu zinečnatého je více než milion tun ročně. Je využíván v gumárenském průmyslu jako aditivum, používá se jako přísada do betonů, cementů a nátěrových hmot. Obrovský boom zažívá jeho využití v elektronickém průmyslu (tranzistory, transparentní elektrody): součástky v optoelektronickém průmyslu, jako detekční součástky (senzory s touto vrstvou jsou schopné detekovat určité prvky v plynné fázi atd.). Jeho extrémně čistá verze je důležitou látkou pro kosmetický průmysl a průmysl léčiv. Oxid zinečnatý je pro lidský organismus netoxický. Je toxický pro některé vodní organismy.[1]

Struktura a vlastnosti oxidu zinečnatého jsou výrazně odlišné pro materiály objemové a materiály nanostrukturované.

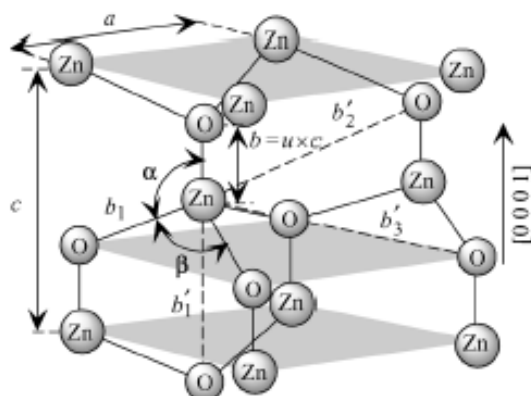
2.2 Struktura ZnO

Oxid zinečnatý (bulk) je polovodivá sloučenina skupiny II-VI typu n s širokým zakázaným pásem (ZnO má šířku zakázaného pásma v rozsahu 23,2 eV - bulk až 3,4 eV – nanočástice). Je to látka polymorfní. Polovodiče této skupiny krystalizují v kubické soustavě (zinková běloba – zinc blende) nebo jako hexagonální wurzitové struktury (Wurtzitic Oxid). Třetí strukturou je kubická struktura (rs), která je ale stabilní pouze pod tlakem.



obr. 1 Struktura ZnO a) kubická (rs), b) hexagonální wurzitova (wz), c) kubická zinková běloba [2]

Nejobvyklejším typem je při atmosférickém tlaku termodynamicky stabilní, hexagonální wurtzitová modifikace ZnO(wz). Pro tuto formu struktury byly na základě výzkumů experimentálně stanoveny mřížkové parametry a následně určeny důležité termodynamické veličiny [3]. Kubická zinková běloba je struktura, která vzniká epitaxiálním růstem oxidu zinečnatého a podmínkou pro tento růst k je podklad s kubickou mřížkou[4].



Obr. 2 Schéma wurtzitové ZnO struktury s mřížkovým parametrem a v bazální rovině a c v bazálním směru. Parametr u je vyjádřený jako délka vazby nebo vzdálenost „nejbližšího souseda“ b závisícího na c ($0,375$ v ideálním krystalu), parametr c/a je u ideálního krystalu roven $1,633$; a a β vazebné úhly (v ideálním krystalu $109,47^\circ$) a tři typy vzdáleností „druhých nejbližších sousedů“ b_1, b_2, b_3 [2],[4]

V tab. 1 jsou uvedeny mřížkové parametry (při teplotě 298 K) a další vybrané termodynamické hodnoty.

Tab. 1 Vybrané charakteristiky ZnO(wz) [3]

veličina	značení	hodnota	jednotka
parametr mřížky	a	0,325	[nm]
parametr mřížky	c	0,521	[nm]
parametr mřížky	a/c	0,160	[-]
objem element. Buňky	V_{cell}	$1,435 \cdot 10^{-5}$	[nm ³]
molární objem	V_m	$4,766 \cdot 10^{-2}$	[m ³ /mol]
teoretická hustota	ρ	5 671,700	[kg/m ³]
bod tání	T_f	2 248,000	[K]
šířka zakázaného pásu	E_g	3,400	[eV]

Termodynamická data a chemické vlastnosti pro ZnO (wz), jsou poměrně dobře zdokumentované a jsou součástí mnoha databází (např. <http://webbook.nist.gov/chemistry>). [1]

Oxid zinečnatý má podobu bílého prášku a ve vodě je téměř nerozpustný. Jeho rozpustnost však stoupá v kyselých a silně zásaditých roztocích. [1]

2.3 Nano-strukturovaný ZnO

Nanostruktury ZnO se v současné době vytváří v mnoha různých modifikacích. Existují ve formě nanopásek (nanobelts), nanovláken (nanowires), nanočástic (nanoparticles), nanotyčky (nanorods), nanotetrapody (nanotetrapods), nanodesky (nanosheets). Velikost a tvar nanostruktur má dosti zásadní vliv na jejich vlastnosti. Má vliv na rozpustnost ve vodných roztocích, a tím i na potencionální toxicitu. V současné době se intenzivně zkoumá jejich vliv na toxicitu v extra- i intracelulárních tekutinách. Jednou z veličin, důležitou pro zjišťování těchto vlivů je povrchová energie. Velikost a tvar nanostruktur má také vliv na rozpustnost kovů v nano-ZnO [1].

2.3.1 Příprava

Pro přípravu nanostruktur ZnO existuje celá řada metod. Pro tvorbu nanoobjektů mnoha tvarů se používají metody, kdy se základní materiál (Zn) převede do roztoku: tzv. metody na mokré cestě. Nanostruktury na podložce se vytváří např. metodou hydrotermální syntézy a metodou sol-gel, metodu sprejové pyrolýzy pro tenké vrstvy. Při precipitační metodě se z roztoku vysráží sloučenina zinku a ta se dále upravuje. Tvar a velikost částic určují podmínky celého procesu precipitační metody[1]. Postupy na tzv. suché cestě slouží především k deponování tenkých vrstev na podklad (substrát). Principem je převést materiál do plynné fáze a podle samotné depozice je rozdělujeme na metody CVD (chemická depozice fungující na principech chemických reakcí plynné složky a substrátu) nebo PVD (fyzikální depozice). A samozřejmě kombinace obou těchto typů metod.

2.3.2 Elektrické a optické vlastnosti

Elektrické vlastnosti

Fyzikální veličina popisující schopnost materiálu vést dobře elektrický proud se nazývá konduktivita (měrná elektrická vodivost) σ . Závisí přímo úměrně na koncentraci a pohyblivosti elektrického náboje podle vztahu

$$\sigma = n\mu e,$$

n koncentrace nosičů elementárního náboje

μ pohyblivost nosičů elementárního náboje

e elementární náboj.

Běžněji se pro popis elektrických vlastností tenkých vrstev používá převrácená hodnota konduktivity a tou je rezistivita (měrný elektrický odpor) ρ [5].

Elektronová a děrová vodivost

Vlastní vodivost polovodiče můžeme definovat jako podmíněnou generaci elektronů a děr na úkor energie tepelného pohybu iontů krystalu a charakterizuje je stejný počet volných elektronů a děr [6],[7].

K vytvoření páru elektron - díra za pokojové teploty je potřeba energie vyšší, než je střední energie atomu v krystalu. To znamená, že schopnost polovodiče vygenerovat nosiče náboje je velmi nepravděpodobná. Řešením je nalézt způsob jak snížit energii potřebnou k uvolnění nosiče. Jedna z možností je výskyt poruch v krystalové mřížce vzniklé z příměsí cizích atomů. Záměrem je vytvořit příměsový (dopovaný) polovodič (PP). Můžou vzniknout PP typu P a N [6],[7].

Pohyblivost nosičů náboje

Pohyblivost nosičů náboje μ spolu s jejich koncentrací ovlivňuje elektrickou vodivost tenké vrstvy. Závisí na míře rozptylu volných elektronů [4].

Piezoelektrický efekt

Piezoelektrický jev je schopnost materiálu generovat elektrický náboj jako odezvu na vytvořené vnější mechanické napětí. Pak mluvíme o přímém piezoelektrickém jevu. Pokud naopak dojde k deformaci materiálu jako odezva na připojené elektrické pole, mluvíme o obráceném piezoelektrickém jevu. Podmínkou pro piezoelektrické schopnosti je anizotropie vnitřní struktury materiálu. Tuto podmínku splňuje 20 krystalografických tříd. Struktura ZnO této podmínce vyhovuje, a také se nano-ZnO pro tento účel používá [8].

Optické vlastnosti

K popisu optických vlastností tenkých vrstev můžeme použít tyto veličiny:

Propustnost T je definovaná jako poměr intenzity světla, které materiálem projde, k intenzitě světla na materiál dopadajícího.

Odráživost R je vyjádřena jako poměr intenzity odraženého záření k intenzitě dopadajícího záření.

Absorpce α je mírou poklesu intenzity prošlého záření v závislosti na vzdálenosti, kterou toto záření urazí [5].

2.3.3 Dopovaný oxid zinečnatý

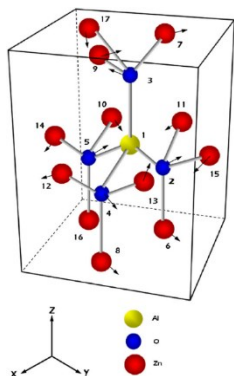
Problémem materiálů, uvažujeme-li o výše popsaných vlastnostech (elektrické a optické), je že mají vyhovující vlastnosti jedny nebo druhé. Až tvorba tenkých vrstev přinesla možnost vytvoření takových struktur, které mají vhodnou kombinaci elektrických a optických vlastností. Způsob jak této kombinace dosáhnout je dopování základní struktury vhodným prvkem. Měníme tak dosti zásadně vlastnosti materiálu jako polovodiče. Obecně příměsí měníme vlastnosti původního polovodiče tak, že buď rozšiřujeme vodivostní pás, nebo valenční pás,

Oxid zinečnatý je polovodič typu N má velmi široké zakázané pásmo. Můžeme se pokusit dopováním posílit jeho N typ vodivosti, anebo se můžeme pokusit dopovat na typ P.

Nano-ZnO dopovaný na vodivostní typ N

Principem dopování je substituční nahrazení atomu zinku atomy III. A a III. B skupiny periodické tabulky. Tedy atomy s počtem valenčních elektronů o jeden vyšším, než je atom

nahrazovaný. Tímto způsobem lze dosáhnout koncentrace volných elektronů až 10^{21} na cm^{-3} . Nejčastěji se využívá Al, neboť je dostupný. Získaná vodivost je o dva řády nižší, než je tomu u nejvodivějších kovů, ale materiál zůstává transparentní ve viditelné oblasti spektra. Tento postup je používán pro tvorbu TCO (Transparent Conductive Oxide-Transparentní vodivý oxid). Příklad vzniklé struktury je vidět na obr. 4. [4]



Obr. 3 Nano-ZnO dopovaná hliníkem, hliníkem je nahrazen atom zinku [9]

Nano-ZnO dopovaný na typ P

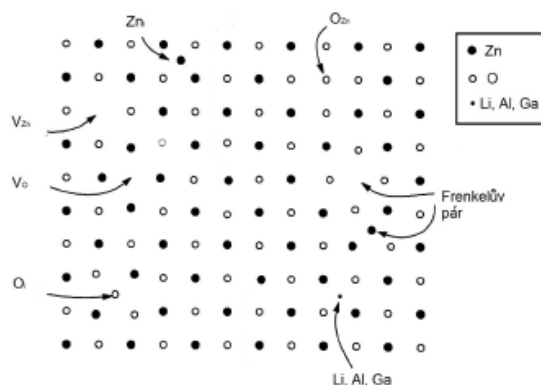
Tento způsob dopování je velmi obtížně dosažitelný u ZnO. Prvky, které by mohli přicházet v úvahu, jsou prvky skupiny V. A a zejména pak dusík. Nicméně dusík tvoří stavy uprostřed zakázaného pásma, a nevytváří tedy efektivně díry. [10]

2.3.4 Vliv obsahu kyslíku ve struktuře

Vlastní vodivost polovodičů

Oxid zinečnatý je polovodič s širokým zakázaným pásem. Energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem, tedy tzv. zakázaný pás, je 3,75 eV. Obecně platí, že struktura ZnO není stechiometricky perfektní. Stechiometrický nedostatek vytvářejí vakance kyslíku V_O viz obr. 5.

Pokud je kyslíku hodně vznikají V_O , které se na změně vodivosti nepodílí a Zn_i (intersticiály zinku), jenž jsou donorem elektronů. Pokud je naopak kyslíku málo vznikají V_{Zn} (vakance zinku), které doslova elektrony požírají a O_i (intersticiály kyslíku) [5],[6]



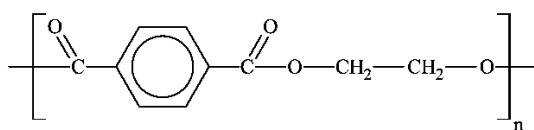
Obr. 4 Vliv kyslíku na strukturu krystalové mřížky ZnO [5]

2.5 Polymerní substráty

Při výběru polymeru pro funkci substrátu, byly požadováno několik základních vlastností. Polymer musí být transparentní, flexibilní a teplotně stabilní do 200°C. Teplotní stabilita do 200°C. Musí splňovat ekonomické hledisko, tedy musí být cenově dostupný. Z důvodu zachování požadovaných vlastností deponované vrstvy ZnO, musí být rozměrově stabilní. Volba padla na polyesterový polymer PET.

2.5.1 PET (Polyetylentereftalát)

PET je semikrystalický (tvořený částečně z amorfního a částečně z krystalického polyesteru), lineární termoplast obsahující v řetězci mezi dvěma esterovými vazbami aromatický uhlíkový vhodný pro strojírenské použití. Má požadované vlastnosti [11].



obr. 5 Polyetylentereftalát (PET) [12]

Výrobky z PET mají velmi dobrou rozměrovou stabilitu a mají nízkou nasákavost. V tabulce 2 jsou uvedené některé základní vlastnosti materiálu.

Tab. 2 Vybrané vlastnosti PET

Mechanické vlastnosti:				
Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Parametr	Použitá norma
Měrná hmotnost	1,39	g/cm ³		
Modul pružnosti	3300	MPa	V tahu	DIN EN ISO 527-2
Mez pevnosti v tahu	91	MPa	50 mm/min	DIN EN ISO 527-2
Zkouška tvrdosti (brinell)	194	MPa		ISO 2039-1
Tepelné vlastnosti:				
Vlastnost	Hodnota	Jednotka	Parametr	Použitá norma
Pracovní teplota	170	°C	krátkodobě	
Pracovní teplota	110	°C	dlouhodobě	
Tepelná roztažnost	8	10 ⁻⁵ K ⁻¹	krátkodobě	DIN 53483

2.6 Analýza mechanických vlastností tenkých vrstev

Základní metodou hodnocení mechanických vlastností tenkých vrstev je měření tvrdosti. Tvrdost je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Je třeba si uvědomit, že specifika aplikace tenké vrstvy na podkladový materiál, jejich rozdílné vlastnosti i s ohledem na tloušťku vrstvy, velmi komplikuje přesnost a proveditelnost této zkoušky. Základním požadavkem je určení správného zatížení indentorem, tak aby měření nebylo ovlivněno vlastnostmi substrátu.

Další zkouškou vypovídající o mechanických vlastnostech u tenkých vrstev deponovaných na substrát je adheze. Adheze je definována jako soubor povrchových sil, kterými se navzájem přitahují částice různých látek.

2.6.1 Metoda IIT

Hodnocení tvrdosti

Metoda IIT (Instrumented Indentation Testing - instrumentovaná vnikací zkouška tvrdosti) je založena na měření hloubky proniknutí indentoru v průběhu zatěžování i odlehčování indentoru. Tuto závislost vyjadřuje tzv. indentační křivka (indentation curve). Důležité je, že oproti klasickému měření tvrdosti, poskytuje vyhodnocení dat z této křivky i vliv elastické deformace při zatížení, informace pro kvantifikaci deformačního, eventuálně lomového chování. Podle normy je tato metoda určeno pro makro-, mikro- a nano-rozsah [13,14].

Hodnocení adheze

Této metody může být využito i při hodnocení adheze. Principem metody je vytvoření definovaného napětí na rozhraní vrstva – substrát a stanovení kritické hodnoty, při níž dochází k porušení rozhraní a odloupení části vrstvy. Tato metoda je poměrně dobře popsána pro tenké vrstvy připravené na tuhých substrátech (sklo, kov) [13,14].

2.6.2 Pevnost v ohybu

Jednou z hlavních vlastností nano-ZnO vrstev deponovaných na flexibilních polymerech je jejich schopnost vydržet v ohybu bez porušení vrstvy oxidu. Pro hodnocení této mechanické vlastnosti, není pro tenké vrstvy na flexibilních substrátech žádná normou stanovená zkouška. Nezbyvá než se inspirovat, pokyny na provedení zkoušky pro stanovení odolnosti nátěrového filmu při ohybu, která určena normou je. Pevnost v ohybu bude provedena na testovacím zařízení určeném pro zkoušky nátěrů. Pokud by toto zařízení nevyhovovalo, bude nutné najít jiný přípravek vhodný pro zkoušený materiál [16].

3 CÍLE

3.1 Cíle diplomové práce

Výzkum nanostrukturovaného ZnO, deponovaného jako tenké vrstvy, probíhá ve většině případů aplikováním na pevné povrchy (sklo, korund, kovové nano-substráty atd.). Výzkum nano-ZnO na flexibilní polymerní substráty je teprve v začátcích, a to jak z hlediska samotné depozice za účelem dosažení požadovaných vlastností, tak z hlediska použití možných metod pro zjišťování mechanických vlastností. Optické a elektrické vlastnosti tenkých oxidických vrstev na flexibilních materiálech jsme schopni celkem dobře změřit. Obecně se dá říct, že tloušťka vrstvy ZnO hraje významnou roli pro výsledné optické a elektrické vlastnosti. Vhodnější jsou vrstvy s tloušťkou vyšší jak 200 nm. Otázkou je, jaké budou mechanické vlastnosti, v případě narůstající tloušťky tenké vrstvy deponované na substrát. Je třeba si uvědomit, že měřit mechanické vlastnosti tenké tvrdé vrstvy ZnO na měkkém, flexibilním substrátu PET bude mnohem komplikovanější. Metody zkoumání mechanických vlastností tenkých vrstev nano-ZnO, pokud jsou dány normou, se vztahují pouze na struktury aplikované na tuhé podklady.

Cílem této diplomové práce bude, připravit vzorky s nanostrukturovanou ZnO vhodně zvolenou depoziční metodou a použít vybrané typy zkoušek mechanických vlastností. Sadu určených zkoušek provést a u naměřených výsledku najít korelaci k materiálovému složení jednotlivých vzorků.

3.2 Etapy plnění cílů

1. Studium literatury o využití a možnostech přípravy tenkých vrstev ZnO.
2. Studium literatury o metodách analýzy mechanických vlastností tenkých vrstev. Zhodnotit aplikovatelnost metod pro tenké vrstvy na polymerních substrátech
3. Seznámit se s ovládáním nanoindentoru.
4. Provést analýzu mechanických vlastností deponovaných tenkých vrstev oxidu zinečnatého.
5. Vyhodnotit výsledky dosažené v průběhu práce.
6. Provést diskuzi a učinit závěr.

4 Vybrané metody

Náplní této diplomové práce bude hodnocení mechanických vlastností vzorků nano - ZnO vrstvy deponované na polyester PET o tloušťce 150 μm . Struktura tenkých vrstev zkoumaných vzorků bude připravována za stejných depozičních podmínek. Bude se lišit pouze tloušťkou nanosené vrstvy. Predepoziční úprava PET folie bude zahrnovat oplach folie roztokem izopropylenu a následné čištění folie ultrazvukem. Veškeré vzorky pro tuto práci budou připraveny a testovány v laboratořích NTC Plzeň na zařízeních popsanych v následujících kapitolách.

4.1. Depoziční systém

Oxid zinečnatý je dielektrikum a vzorky budou tenké vrstvy na substrátu PET. Polyester PET je teplotně stabilní do teploty pod 200°C. Za těchto podmínek je pro depoziční vybrána metoda RF (vysokofrekvenční) magnetronové naprašování.

4.1.1 RF magnetronové naprašování

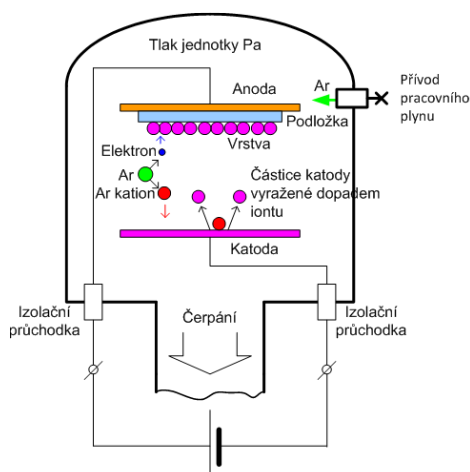
Naprašování je způsob nanášení tenkých vrstev na principech fyzikálních zákonů. Vrstva se substrátem se spojí adhezí. A tento proces naprašování je možné uskutečnit při teplotách v rozsahu 150 – 500°C.

Naprašování

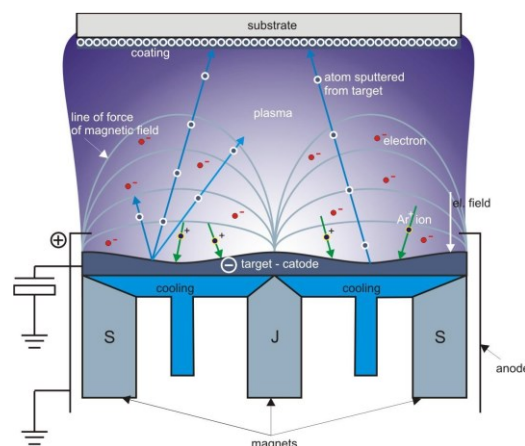
Principem naprašování je:

1. Převedení pevné látky ze zdroje (Target-terč) na tok částic. V tomto případě je na terči makroskopický (bulk) ZnO.
2. Transport iontů pevné látky k substrátu. V tomto případě polyester PET.
3. Růst vrstvy na substrátu.

Ad 1) Z terče převedeme (rozprašíme) materiál pomocí částic s potřebnou kinetickou energií. To mohou být ionty tzv. pracovního plynu, např. Ar. Pokud budou mít částice dostatečnou energii, po nárazu iont předá hybnost částici terče a dojde k jejímu vyražení. Získáváme tak ionty stavebních prvků nutných pro vytvoření vrstvy. Hlavním problémem této etapy naprašování, je jak vyřešit maximální výtěžnost terče. A to znamená maximálně vyčerpat možnosti pracovního plynu při tvorbě částic, které budou rozprašovat terč. Celý proces naprašování probíhá ve vakuu a pohyb částic je urychlován elektricky. Nejjednodušší systém depoziční je pomocí doutnavého výboje rovinné diody. Terč funguje jako katoda a má dvě funkce: slouží jako zdroj povlakovacího materiálu, a zároveň je zdrojem sekundárních elektronů, které doutnavý výboj udržují v chodu [17], [18], [19].

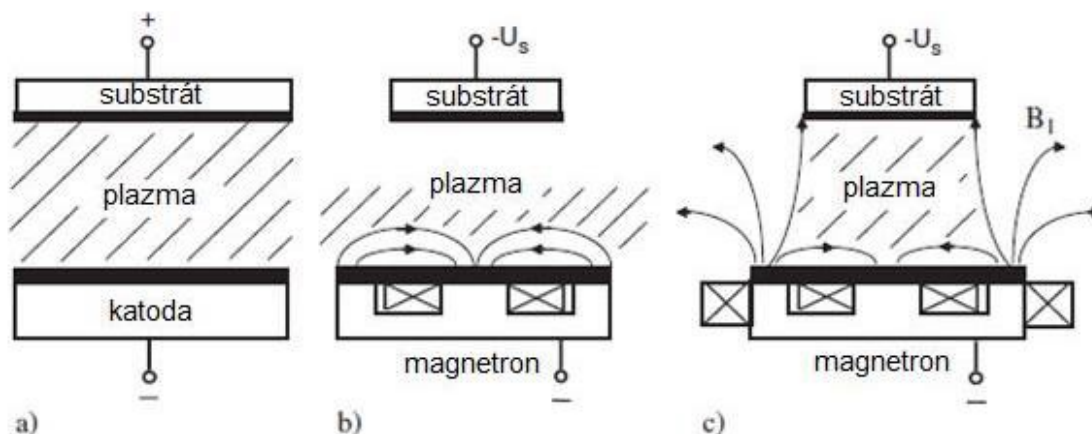


Obr. 6 Schéma katodového naprašování [19]



Obr.7 Schéma magnetronového naprašování [19]

Počet takto vzniklých iontů je ale omezený, a není možné zvyšovat ionizaci dalším nárůstem napětí. Je však možné prodloužit dráhu letu stávajících elektronů. Protože intenzivní plazmový výboj probíhá v oblasti nad terčem-katodou. Vhodně vytvořeným magnetickým polem udržíme pohyb elektronů v blízkosti katody. Elektrony se zachytí v tzv. tunelu siločar magnetického pole, pohybují se po spirále tunelem, prodlužují tak svou dráhu. Tím se zvyšuje počet srážek a vytváří se husté plazma. Toto magnetické pole je vytvářeno magnetronem



Obr. 8 Porovnání diodového systému (a), vyváženého (b) a nevyváženého (c) magnetronového systému [19]

Ad 2) Řízení toku (hustoty) částic (iontů) a energie dopadajících nabitých částic směrem k substrátu se u této metody depozice, realizuje modifikací elektrického pole v blízkosti substrátu. Dosáhne se toho použitím negativního RF předpětí na substrátu-anodě. Při napětí na terči v rozmezí $-1000 \div -300$ V jsou používána předpětí v rozsahu $-50 \div -300$ V. Výsledkem je katodový spád, jehož působením je substrát bombardován ionty s nízkou energií. Naprašování je tak proces vhodný pro optimalizaci širokého spektra vlastností vytvářených vrstev.

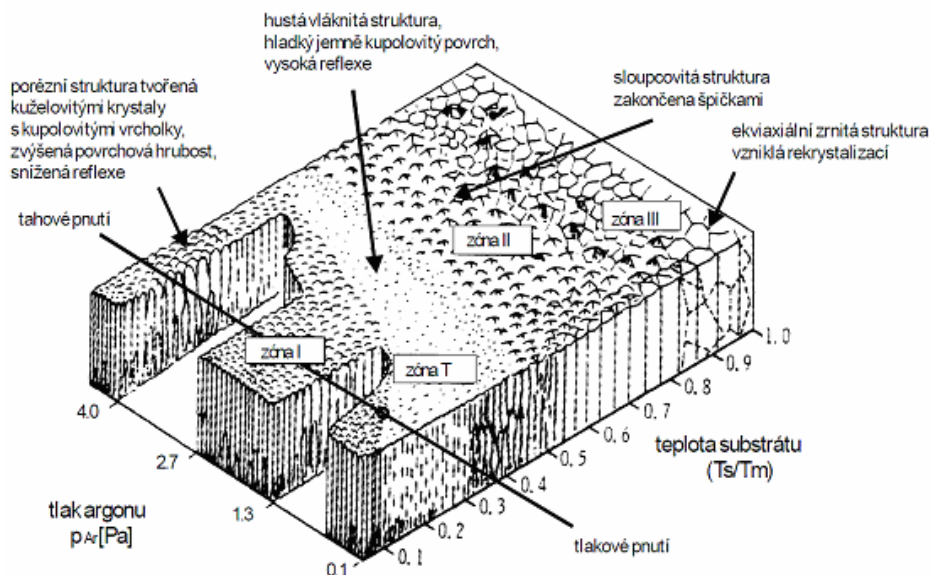
RF metoda naprašování byla vyvinuta pro depozici nevodivých materiálů. Základní materiál (dielektrikum) se tak chová jako kondenzátor, který je střídavě nabíjen a vybíjen plazmatem.

Pokud prochází elektrodami střídavý proud pod 50 kHz mají ionty dostatečnou energii, aby vytvořily úplný výboj na každé elektrodě při každé polovině cyklu. Systém v podstatě pracuje jako při stejnosměrném proudu.

Pokud je však frekvence vyšší než 50 kHz elektrony, oscilují v oblasti výboje a mají dostatek energie, aby vyvolaly ionizační srážky, a není tedy potřeba sekundárních elektronů pro udržení výboje. Pro tyto technologie je vymezena frekvence 13,56 MHz (nebo její dvojnásobek).

Princip RF v tom, že se na terči se nastaví záporné předpětí, protože elektrony jsou mnohem pohyblivější než ionty a mají tedy menší problémy se sledováním periodických změn elektrického pole. Během kladné poloviny cyklu teče velký počáteční proud elektronů a během záporné poloviny cyklu teče pouze malý proud iontů. Průměrný proud je nenulový a protože přes kondenzátor nemůže být přenesen žádný náboj, posune se pracovní bod na charakteristice na stranu záporného napětí a výsledný proud je tak nulový [17], [18], [19].

Ad 3) Při magnetronovém naprašování se morfologická struktura vytváří podle Thortonova modelu. Struktura se vytváří v závislosti na poměru teplot T_s/T_m , kde T_s [K] je skutečná teplota při vytváření povlaku a T_m [K] je jeho teplota tavení a tlaku pracovního plynu, viz obr. 10 [19].



Obr. 9 Thortonův model morfologie povlaku vytvořeného magnetronovým naprašováním [19]

4.1.2 Vybrané zařízení na depozici tenkých vrstev

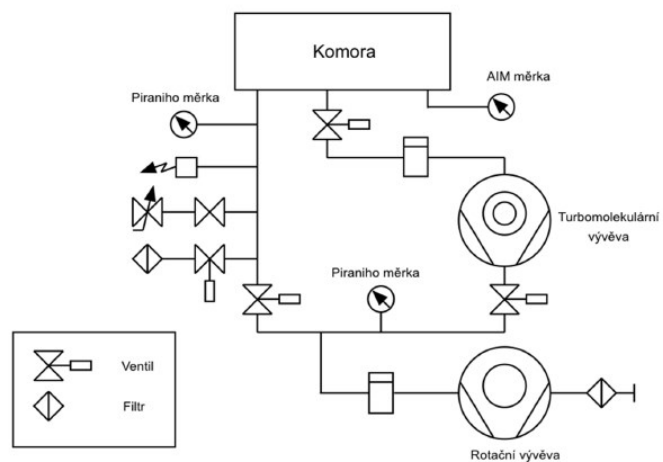
Na přípravu jednotlivých vzorků lze využít depoziční systém TF600 od firmy BOC EDWARDS. Tento systém umožňuje připravovat tenké vrstvy pomocí fyzikální depozice a to dvěma možnými způsoby. Magnetronovým naprašováním a odpařováním elektronovým paprskem svazkem. Systém obsahuje čtyř-kanálovou řídicí jednotku průtoku pracovních plynů do depoziční komory a RF i DC zdroj. Toto vše umožňuje provádět více typů depozic pro konkrétní požadavky na deponovanou vrstvu. Depoziční systém TF600 lze rozdělit do tří základních částí. Na vakuovou komoru, vakuový a čerpací systém a elektronický systém pro řízení procesu.

Stručný popis depozičního přístroje

Vakuový a čerpací systém:

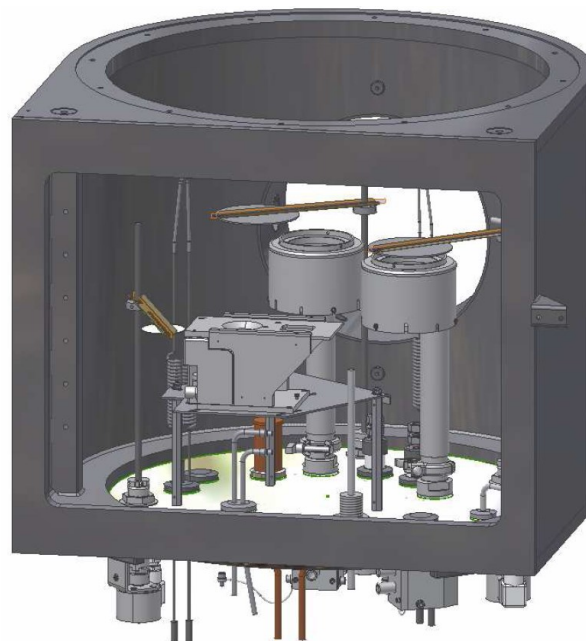
- turbo pumpa Seiko 1603A o výkonu $1600 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$
- dvupolohový uzavírací ventil typu ISO 250
- rotační pumpe XDS35i o výkonu $34,2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
- pneumatický škrtkící izolační ventil a ventil pro pozvolný rozběh
- manuální vodivostní ventil
- škrtkící izolační ventil

Přístroj a schéma vakuového čerpacího systému je na obr.11.



Obr. 10 Depoziční systém TF600 od firmy BOC EDWARDS

Součástí depoziční komory jsou dva magnetrony. Jeden pro depozici DC (stejnoseměrný proud) a druhý pro depozici RF (střídavý proud). Do horní části se vkládá přípravek se substrátem.



Obr. 11 Depoziční komora-převzato manuál TF600

4.2 Vybrané metody zkoušení mechanických vlastností

4.2.1 Hodnocení adheze- Scratch test

Zkoušku lze provést na přístroji Nano Indenter XP s modulem CSM (Continuous Stiffness Measurement - kontinuální měření kontaktní tuhosti). Nanoindenter pracuje s patentovanou technikou pro výpočet tvrdosti a modulu pružnosti v každém okamžiku indentace. Přístroj je vybaven Berkovičovým a Vickersovým indentorem. Přístroj zaznamenává závislost hloubky vtisku na zatížení indentoru v průběhu jeho zatěžování i odlehčování (tzv. indentační křivka kde $F - h$), z které lze určit tvrdost, indentační modul pružnosti a další charakteristiky (viz obr. 13).

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p},$$

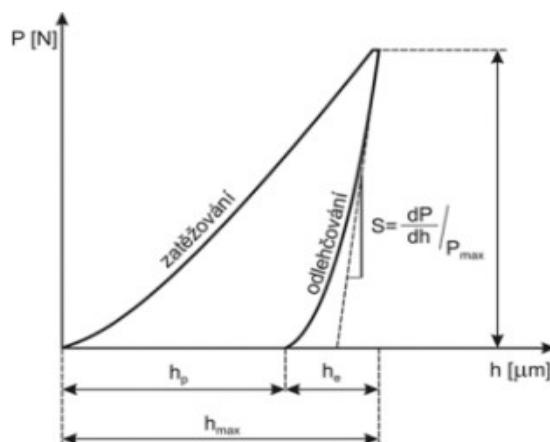
kde F_{max} je maximální zátěžná síla, A_p je průmět kontaktní plochy vtisku. Indentační modul pružnosti je definován vztahem:

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}},$$

kde index i a s se vztahují k vlastnostem indentoru, resp. vzorku (modul pružnosti, Poissonova konstanta) a E_r je redukovaný modul pružnosti:

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A_p}},$$

kde S je kontaktní tuhost určená jako počáteční sklon odlehčovací části indentační křivky dF/dh a A_p je průmět kontaktní plochy. Parametry přístroje: zatížení 10 μN až 10 N, rozlišení 0,050 μN , maximální hloubka vtisku 500 μm , rozlišení 0,01 nm. [20]



Obr. 12 Indentační zátěžová křivka $F-h$ [20]

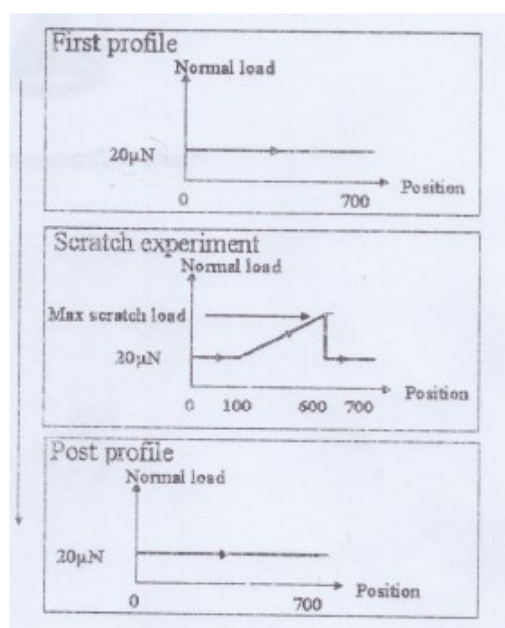
Tento přístroj lze použít i pro měření adheze metodou scratch test – vrypovou zkouškou.

Je to efektivní metoda používaná pro hodnocení tenkých vrstev.

Princip zkoušky spočívá v působení normálové síly na hrot za současného pohybu hrotu po zadané délce. Přístroj zaznamenává normálovou a tečnou sílu, současně zaznamenává posuv ve směru těchto sil. Tyto informace generuje jako datový výstup v excelové tabulce [20].

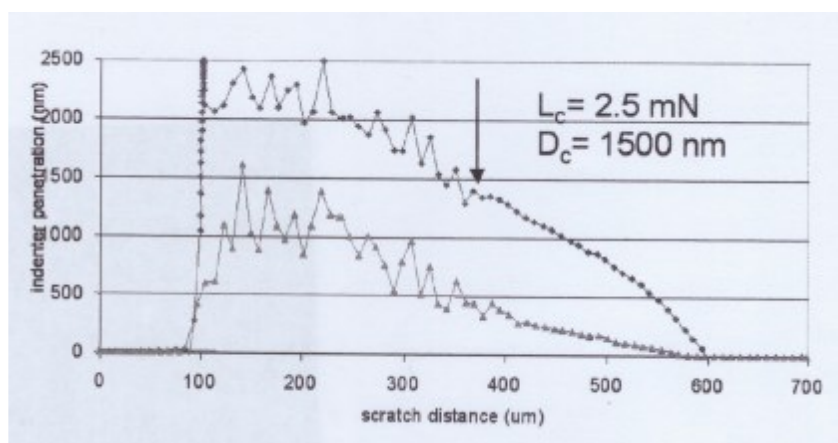
Zkouška má tři fáze, obr. 4 :

1. First profile – průběh drsnosti povrchu před vytvořením vrypu
2. Scratch experiment – průběh proniknutí hrotu při vytvoření vrypu
3. Post profile – průběh drsnosti povrchu po vytvoření vrypu



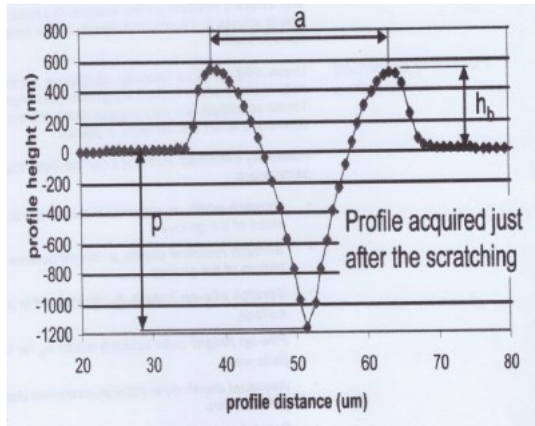
Obr. 13 Popis tří základních fází testu dle manuálu přístroje Nano indenter XP[20]

Jednou z nejdůležitějších informací vyhodnocených přístrojem je určení kritické síly L_c a kritické hloubky vniknutí D_c , při které dojde k poškození vrstvy, viz obr. 15



Obr. 14 Ukázka vyhodnocení kritické síly a hloubky vniknutí[20]

Významnou relevantní informací poskytnutou po provedení sratch testu jsou hodnoty získané z cross profilu (tvar vrypu na příčném řezu). Např. kontaktní tlak pro vytvoření vrypu. Na obr. 16 Jsou parametry nutné pro výpočet, kde F_N je normálová síla a A_S plocha příčného řezu vrypu [20].



Vzorce pro výpočet:

$$\sigma = \frac{F_N}{A_S \sin \alpha}$$

$$A_S = \frac{a^2}{\sqrt{3} \sin \alpha}$$

Obr. 15 Křivka cross profilu a parametry pro výpočet napětí [20]

4.2.2 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu- Bending test

Pro vytvářené vrstvy byla vybrána metoda hodnocení lomové houževnatosti. Jedná se o zkoušku odolnosti proti lomu v ohybu, která bude provedena dle převzaté metody, tzv. Bending test popsané v práci *Enhanced fracture resistance of flexible ZnO:Althin films in situ sputtered on bent polymer substrates* autorů Hong R. Ch., S. K. Eswaran, Seung M. L., Yong S. Ch. [21].

Pomocí tohoto testu se odolnost tenkých vrstev proti lomu v ohybu vyhodnocuje jako závislost hustoty lomových čar na aplikovaném ohybu. Ukázka grafického znázornění této závislosti je na obr. 18. Na ose x je zaznamenáno ohybové napětí vyjádřené v % S. Na ose y pak hustota lomových čar d_c .

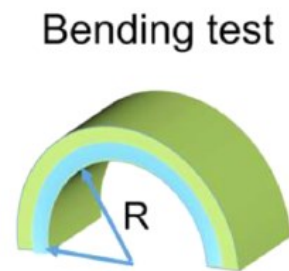
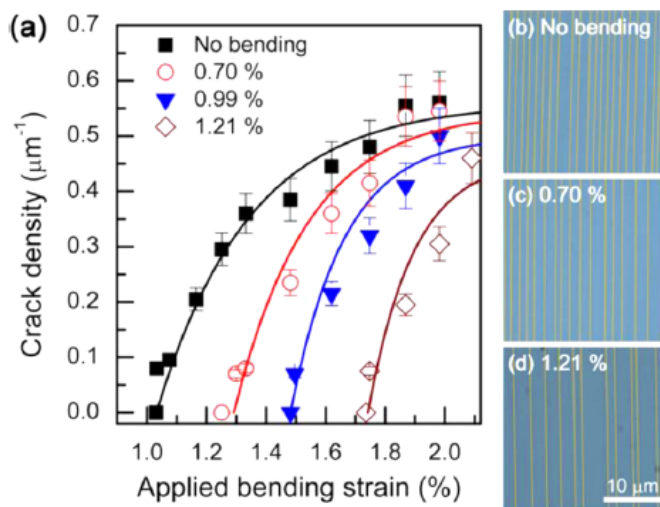
Vzorec pro výpočet ohybového napětí:

$$\varepsilon_p = \frac{(t_f + t_s)}{2r} \frac{(1 + 2\eta + \chi\eta^2)}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \quad \eta = \frac{t_f}{t_s} \quad \chi = \frac{E_f}{E_s}$$

t_f a t_s jsou tloušťka tenké vrstvy a tloušťka substrátu, E_f a E_s jsou Youngovy moduly pružnosti tenké vrstvy a substrátu, r je poloměr ohybu, viz obr. 14

Při čemž se předpokládá, že tloušťka tenké vrstvy vůči tloušťce substrátu je zanedbatelná. Celý vzorec se tak zjednoduší až na tvar

$$\varepsilon = \frac{t_s}{2r}$$



Obr. 16 Ukázka ohybu referenčního vzorku přes daný poloměr [21]

Figure 2. (a) Dependence of the crack density on the applied bending strain of the reference sample and the ZnO:Al films grown with prebending strain of 0.70, 0.99, and 1.21%. The solid lines represent the least-squares fits to data points. The selected optical micrographs correspond to (b) the reference sample and the ZnO:Al films grown with prebending strains of (c) 0.70% and (d) 1.21% after the bending trials at an applied bending strain of 1.98%. The same scale bar for all the images is given in d.

Obr. 17 Grafické vyhodnocení Bendig testu [21]

Vzorec pro výpočet hustoty lomových čar:

$$d_c = \frac{n}{\lambda}$$

n počet lomových čar na vzorku
 λ délka přes kterou se čáry počítají [μm]
 d_c počet čar na μm [μm^{-1}]

$$S_{ab} = \varepsilon_p 100 \quad S_{ab} \dots\dots \text{aplikovaný ohyb [\%]} \quad [20]$$

5 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce byla zaměřena na hodnocení adheze k substrátu a zkoumání lomového chování ZnO vrstev. Po prostudování problematiky a prostudování metod zjišťování mechanických vlastností bylo rozhodnuto o konkrétním provedení experimentální části.

Byl určen počet vzorků k prozkoumání, včetně přesných podmínek přípravy nanosení vrstvy ZnO na substrát, a to v požadovaných tloušťkách.

Na základě předchozích zkušeností byly stanoveny i podmínky, za kterých bude provedena zkouška adheze a přístroje na kterých bude test proveden.

V případě zjišťování lomového chování byla vybrána metoda hodnocení lomové houževnatosti v závislosti na hustotě lomových čar. Pro vybranou metodu bylo třeba vzorky podrobit zkoušce ohybem. Protože ke zkoušce ohybu tenkých vrstev na flexibilním substrátu nebyly k dispozici žádné dostupné informace nebo předchozí zkušenosti, byl vybrán přípravek, na kterém by měl být ohyb proveden.

5.1 Experimentální materiál

5.1.1 Charakteristika AZO – ZnO dopované Al

Vrstvy AZO – vrstvy ZnO dopované Al byly vybrány kvůli vyšší vodivosti. Maximální množství Al v tenkých vrstvách je 1,5%. U vrstev byla testována jejich adheze a dále odolnost v ohybu.

Depozice AZO vrstev byla provedena na zařízení BOC EDWARDS TF600, viz obr. 11.

5.1.2 Experimentální materiál – podmínky depozice

Jako první byly vyhotoveny tři vzorky s AZO vrstvou o různých tloušťkách. Byly připraveny metodou magnetronového naprašování, popsanou v teoretické části této diplomové práce. Byla zvolena depoziční rychlost $a_d = 3,8$ nm/min, která byla zvolena na základě předchozích experimentů. Tloušťka vrstvy pak byla řízena změnou depozičního času. Byly připraveny tři vzorky s tloušťkou vrstvy 100, 300 a 500 nm. Tyto tloušťky byly zvoleny zcela záměrně. Tloušťka 100 nm je brána jako hraniční tloušťka vrstvy pro dobré elektrické vlastnosti. Pro srovnání byly deponovány i větší tloušťky. Podmínky depozice pro každý vzorek jsou popsány v tab. 3

Tab. 3 Označení vzorků a podmínky jejich depozice

depozice		141-45	141-46	141-47	141-91
t	[s]	30	90	150	30
P_{RF}	[W]	300,000	300,000	300,000	300,000
$U_{o\delta}$	[V]	448,200	429,200	449,750	572,667
pT	[Pa]	0,680	0,691	0,666	0,697
T_s	[°C]	26	26	26	25
t_{AZO}	[nm]	100	300	500	100

t ... čas depozice

P_{RF} ... výkon RF zdroje

U_{od} ... výbojové napětí

pT ... tlak argonu

T_s ... teplota substrátu

5.2 Experimentální metody

5.2.1 Zkouška adheze - Scratch test

Zkouška adheze byla provedena metodou scratch test. Bylo provedeno vždy několik vrypů na každém zkoumaném vzorku. Na prvním vzorku byly vyhotoveny tři vrypy. Po kontrole výsledků, byl počet na dalším vzorku navýšen na pět vrypů a následně na posledním zkoumaném vzorku bylo rozhodnuto, že z důvodů relevantního vyhodnocení bude provedeno vrypů sedm.

Podmínky scratch testu:

Pro fázi 2 (provedení vrypu), v této diplomové práci, bude zadána lineárně stoupající normálová síla od 0 mN do 40 mN. Zvolená délka vrypu je 280 μm . Měření cross profilu bude provedeno přesně v půli délky vrypu (na pozici 140 μm). Normálová síla pro průběh drsnosti před a po vytvoření vrypu bude činit 0,1 mN. Zvolená délka měření cross profilu bude 100 μm a normálová síla 0,1 mN.

5.2.2 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu

Pro zjišťování lomové houževnatosti zkouškou ohybem musel být pro ohyb vzorků zhotoven specifický přípravek, který nahradil přípravek původně vybraný, obr. 19. Problémem při zkoušce ohybem na původním přípravku byl flexibilní substrát, který při ohybu nepřiléhal na vybraný průměr konického trnu.

Navržený a vyrobený přípravek

Původně navržený přípravek nevyhovoval potřebám prováděné zkoušky. Z tohoto důvodu byl navržen a zkonstruován zcela nový přípravek speciálně pro potřeby této diplomové práce. Nový přípravek byl vyhotoven tak, aby po uchycení zkoumaného vzorku na jedné straně bylo možné vzorek manuálně ohnout přes tyč zadaného průměru. Pro provedení ohybu se vzorek, po fixaci jedné strany, na straně protilehlé upnul do upraveného klipsu. Ohyb se prováděl do těsného obepnutí tyče substrátovou folií. Při ohybu bylo nutné dbát na to, aby při ruční manipulaci docházelo k minimálnímu přidanému tahovému napětí, vytvářenému pohybem ruky. Eliminace tohoto přidaného pnutí je zásadní pro reprodukovatelnost zkoušky na tomto přípravku. Přípravek je možné v budoucnu používat pro tuto zkoušku pro vzorky připravené na flexibilních foliích.

Pro zkoušku byly připraveny tyče o průměrech: 12, 10, 8, 6, 5, 4 mm, které se vsadily do držáků, tak aby takto zhotovené zkušební tyče bylo možné volně zasunout a vysunout do drážek v přípravku, obr. 20.

Pro zkoumání výskytu lomových čar byl metodice k tomuto testu použit světelný mikroskop Nikon LV150 BD DIC. Pro účely této diplomové práce bylo rozhodnuto použít mikroskop Zeiss Axio Vert.A1 v prostorách ZČU.



Obr. 18 Původní přípravek



Obr. 19 Nový přípravek

Provedení zkoušky

U každého vzorku byl ohyb prováděn postupně. Jako první se provedl ohyb přes tyč o průměru 12 mm. Místo ohybu bylo označeno. Vzorek byl zdokumentován pod světelným mikroskopem Zeiss Axio Vert.A1, nejprve se zvětšením 200x a poté 500x. Na vzorku se zkoumalo, zda se objevily lomové čáry ve vrstvě AZO. Pokud nebyly na vzorku nalezeny lomové čáry, byla do přípravku zasunuta tyč o průměru 10 mm a celý proces se opakovat. Pokud poté byly zaznamenány lomové čáry, provedl se ještě ohyb přes tyč s nižším průměrem, pro srovnání hustoty lomových čar. Pro výpočet se na snímcích počítají pouze lomové čáry táhnoucí se přes celý snímek. Na dalších stranách jsou uvedeny vybrané snímky dokumentující postup vyhodnocení zkoušky a s ní související výpočty, včetně znázornění grafem. Po provedení zkoušky na vzorcích 141-45 (100 nm), 141-46 (300 nm), 141-47 (500 nm) bylo rozhodnuto o přípravě kontrolního vzorku s tloušťkou vrstvy 100 nm, aby se ověřily výsledky měření na vzorku 141-45.

5.3 Výsledky experimentální části

5.3.1 Scratch- test

Výsledky měření pomocí nanoindentoru byly programem sumarizované do souboru formátu xls. Pro tuto práci byla ze souboru použita data dvojího druhu.

První okruh dat sledoval pohyb hrotu indentoru a zaznamenával výsledky pohybu po vrstvě, průniku do vrstvy a působení normálové síly během pohybu, pro každý vryp zvlášť. Tato data byla vynesena do grafů, tak aby byly patrné rozdíly ve výsledcích každého vrypu na daném vzorku, viz obr. P1-P15 v Příloze. Tato data byla zhodnocená a byly vyřazeny hodnoty s výraznými odchylkami. Eliminovaly se tak např. vlivy nečistot na vrstvě.

Druhý okruh dat obsahoval souhrnné výsledky naměřených hodnot pro každý vzorek do porovnávacích tabulek. Pro potřebné zprůměrování hodnot, byla některá data nedostačující. Ze souhrnných tabulek se tedy vybraly k porovnání data, u kterých se zaznamenané výsledky jeví jako vypovídající.

5.3.2 Průběh scratch testu

Obrázky popisované v této kapitole jsou obsaženy v Příloze.

Obr. P1-P3: Na těchto grafech je zobrazen průběh první drsnosti povrchu, silou 0,1 mN. Při tomto zatížení indenter mapuje stávající povrch ještě před provedením vrypového testu. Na grafech vzorků 141-45 a 141-46 vytváří křivka profilu prohnutí směrem k substrátu. Je možné, že je to způsobeno elastickou reakcí samotného substrátu, anebo jsou vrstvy tak tenké, že hrot už při tomto zatížení je schopen vytvořit tlak, který vrstvu nepatrně zatlačí. Zvláštní je průběh na vzorku 141-47. Deponovaná vrstva zpočátku běží nad rovinou a teprve po 150 μm kopíruje profil předchozích vzorků. Přičemž je patrné, že nejmenší průnik do hloubky vykazuje kupodivu nejtenčí vrstva, tedy vzorek 141-45.

Obr. P4-P6: znázorňují graficky průběh průniku do vrstvy při samotném scratch testu (normálová síla hrotu postupně dosáhla 40 mN). Pokud proběhne v této fázi scratch test standardně, měla by mít křivka plynulý (téměř lineární) průběh, neboť reaguje na plynule se zvyšující zatížení a na jeho maximum by mělo dojít k odlehčení. Ukázkovou křivkou je křivka vzorku 141-47, s hloubkou průniku při kritickém zatížení okolo 10000 nm. Vzorek 141-46 má obdobně „čistý“ průběh testu, její průnik do hloubky má však hodnotu pouze 4000 nm. Je možné, že silnější vrstva vzorku 141-47 vytvářela pod hrotem silnější tlak na flexibilní substrát. Mnohonásobně větší hloubky průniku hrotu, než tloušťky samotných vrstev jsou zřejmě projevem elasticky reagujícího substrátu. Prostě se prohne. U vzorku je průběh vrypové zkoušky zcela odlišný. Na pozici 110 μm, v hloubce 1454 nm došlo k odtržení hrotu indentoru od povrchové vrstvy. Od tohoto místa je křivka silně rozkmitaná.

Obr. P7-P9: zobrazují průběh skenování povrchu po provedeném vrypu, tzv. poslední profilace opět silou 0,1 mN. Jedná se o vykreslení profilu vrypu po odlehčení. Takto zobrazená profilace dokresluje informace z předcházejících grafů. Vzorek 141-45 má profil po vrypu s velmi hrubým reliéfem. Tady už je nutné vzít do úvahy předpoklad, že u takto tenké vrstvy došlo v průběhu testu k prostupu vrstvou až na substrát, který před sebou poté hrot vytlačoval. Vzorky 141-46 a 141-47 mají trochu odlišný průběh. U těchto vzorků je nahnutá hmota povrchové vrstvy, kterou vytlačil hrot při tvorbě vrypu, až na konci obou křivek. U vzorku 141-46 nemá celkový profil povrchu takový výškový rozptyl jako profil vzorku 141-47.

Obr. P10-P12: Další důležitou operací, kterou přístroj nanoindentoru provede v rámci scratch testu je tzv. cross profile. Jde o profilaci napříč již provedeným vrypem v polovině jeho délky. Dává představu o tvaru vrypu na jeho kolmém řezu. Je vidět, že na vzorku 141-45 nedošlo prakticky k žádnému vytvoření charakteristického vrypu (odpovídá to předchozím výsledkům). Vzorek 141-46 a vzorek 141-47 už profil vykreslený mají, ale u vzorku 141-46 je zřejmé že jednotlivé vrypy se dost liší, zatím co vrypy u vzorku 141-47 mají téměř identický průběh.

Obr. P13-15: Posledním úkonem nanoindentoru je změření zbytkové drsnosti na hloubce - 0,01 μm . U vzorku 141-45 je materiál od místa kritického zatížení vytačený silně nad rovinu povrchu. Vzorky 141-46 a 141-47 se liší už jenom tím, kolik materiálu bylo nahnuto hrotem na konci vrypu

5.3.3 Výsledky scratch testu

Z naměřených dat se pro porovnání vybrala jednotlivá data a uspořádala se do tabulky. Vypočítaly se průměry a odchylky dat, aby mohly být výsledky z tabulky zobrazeny formou grafů. Tab. 7.

Critical Load.....kritické zatížení
 Penetratin Depth At Critical Load.....hloubka vniku při kritickém zatížení
 Scratch Width.....šířka vrypu na pozici Cross Profil
 Total Height Of the Groove.....maximální hloubka vniku
 Residual Scratch Depthhloubka vrypu po odlehčení
 Pile Up Heightmaximální výška vytačeného materiálu
 Position For Cross Profilevzdálenost na které byl proveden Cross Profile

Tab. 4 Ukázka výstupu měření pro vzorek 141-45 (nahore) a zpracovaná data (dole)

Test	Critical Load	Penetration Depth At Critical Load	Scratch Width	Total Height Of the Groove	Residual Scratch Depth	Pile Up Height	Position For Cross Profile
	mN	nm	μm	nm	nm	nm	μm
1	16,596	1501,386	98,26	308,768	307,961	0,807	91,942
2	19,466	1309,682	100,007	283,801	283,801	0	91,118
3	14,164	1552,092	99,962	262,355	262,355	0	91,879
Mean	16,742	1454,387	99,41	284,975	284,706	0,269	91,646
Std. Dev.	2,654	127,857	0,996	23,229	22,817	0,466	0,459
% COV	15,85	8,79	1	8,15	8,01	173,21	0,5

Test 141-45	Critical Load	Penetration Depth At Critical Load	Scratch Width	Total Height Of the Groove	Residual Scratch Depth
	mN	nm	μm	nm	nm
1	16,5960	1 501,3860	98,2600	308,7680	307,9610
2	19,4660	1 309,6820	100,0070	283,8010	283,8010
3	14,1640	1 552,0920	99,9620	262,3550	262,3550
Mean	16,7420	1 454,3867	99,4097	284,9747	284,7057
Std. Dev.	2,6540	127,8568	0,9959	23,2287	22,8165

Tab. 5 Výsledky měření pro vzorek 141-46 (nahore) a zpracovaná data (dole)

Test	Critical Load	Penetration Depth At Critical Load	Scratch Width	Total Height Of the Groove	Residual Scratch Depth	Pile Up Height	Position For Cross Profile
	mN	nm	um	nm	nm	nm	um
1	38,986	3163,205	8,961	311,593	254,533	57,06	91,897
2	38,895	3398,286	9,006	286,879	213,067	73,812	91,517
3	38,897	4144,444	99,962	361,028	361,028	0	91,494
4	39,299	5076,171	99,962	331,595	331,595	0	91,512
5	****	****	****	****	****	****	91,942
Mean	39,019	3945,526	54,473	322,774	290,056	32,718	91,605
Std. Dev.	0,191	862,057	52,527	31,383	68,195	38,393	0,195
% COV	0,49	21,85	96,43	9,72	23,51	117,35	0,21

Test 141-46	Critical Load	Penetration Depth At Critical Load	Scratch Width	Total Height Of the Groove	Residual Scratch Depth
	mN	nm	um	nm	nm
1	38,9860	3 163,2050	8,9610	311,5930	254,5330
2	38,8950	3 398,2860	9,0060	286,8790	213,0670
3	38,8970	4 144,4440	99,9620	361,0280	361,0280
4	39,2990	5 076,1710	99,9620	331,5950	331,5950
Mean	39,0193	3 945,5265	54,4728	322,7738	290,0558
Std. Dev.	0,1913	862,0565	52,5265	31,3828	68,1951

Tab. 6 Výsledky měření pro vzorek 141-47 (nahore) a zpracovaná data (dole)

Test 141-47	Critical Load	Penetration Depth At Critical Load	Scratch Width	Total Height Of the Groove	Residual Scratch Depth	Pile Up Height	Position For Cross Profile
	mN	nm	um	nm	nm	nm	um
1	39,5990	10 699,0830	8,5580	393,9240	190,5060	203,4180	****
2	0,1030	818,0570	8,6030	412,6210	222,8990	189,7220	****
3	0,1040	1 021,6070	53,8120	389,2650	255,7940	133,4710	****
4	39,7650	10 761,3760	8,4240	391,5390	148,8280	242,7120	****
5	39,7720	10 541,5740	9,4000	445,5590	221,7050	223,8540	****
6	0,1000	764,1290	26,6150	914,8450	210,6950	704,1500	****
7	39,6020	9 122,0400	7,9750	446,8280	255,4510	191,3770	****
Mean	22,7210	6 246,8380	17,6270	484,9400	215,1250	269,8150	****
Std. Dev.	21,1580	5 062,1120	17,3170	191,1430	37,4280	194,5330	****
% COV	93,1200	81,0300	98,2500	39,4200	17,4000	72,1000	****

Test 141-47	Critical Load	Penetration Depth At Critical Load	Scratch Width	Total Height Of the Groove	Residual Scratch Depth
	mN	nm	um	nm	nm
1	39,5990	10 699,0830	8,5580	393,9240	190,5060
4	39,7650	10 761,3760	8,4240	391,5390	148,8280
5	39,7720	10 541,5740	9,4000	445,5590	221,7050
7	39,6020	9 122,0400	7,9750	446,8280	255,4510
Mean	39,6845	10 281,0183	8,5893	419,4625	204,1225
Std. Dev.	0,0970	778,1691	0,5952	30,8860	45,4116

Tab. 7 Souhrnná data z scratch testu

Vzorky		kritické zatížení	hloubka vniku při kritickém zatížení	šířka vrypu na pozici cross profilu	maximální hloubka vrypu	hloubka vrypu po odlehčení
přiřazené číslo	tloušťka vrstvy AZO [nm]	mN	nm	um	nm	nm
141-45	100	16,74 ± 2,65	1 454,39 ± 127,86	99,41 ± 1,00	284,97 ± 23,23	284,71 ± 22,82
141-46	300	39,02 ± 0,19	3 945,53 ± 862,06	54,47 ± 52,53	322,77 ± 31,38	290,06 ± 68,20
141-47	500	39,68 ± 0,10	10 281,02 ± 778,17	8,59 ± 0,60	419,46 ± 30,89	204,12 ± 45,41

Souhrnná data byla i se směrodatnými odchylkami znázorněna v grafech na obr. P16 – P20 v Příloze.

Obr. P16: kritické zatížení je zatížení, při němž přechází plynulý pohyb vnikajícího hrotu do rozkmitané fáze, která indikuje odtržení od materiálu. U vzorku 141-46 je toto zatížení pouhých 16,74 mN. U tohoto vzorku neproběhl test až do požadovaného 40 mN zatížení. U dalších dvou vzorků se kritické zatížení minimálně liší od zadaného maximálního zatížení.

Obr. P17: hloubka při kritickém zatížení: u vzorku 141-46 došlo ke kritickému zatížení už v hloubce 1454 mN. Hloubka při kritickém zatížení, u všech vzorků, výrazně přesahuje tloušťky nanesených vrstev.

Obr. P18: šířka vrypu na pozici cross profile je u vzorku 141-45 nejvyšší a u dalších dvou vzorků výrazně klesá. Tato data odpovídají i grafům znázorňujícím samotný cross profile. U vzorku s nejtěsnější vrstvou AZO (141-45, 100 nm), je tvar vrypu netypický a proto jsou hodnoty šířky tak vysoké. Naproti tomu vzorek s nejsilnější vrstvou AZO 500 nm má očekávaný tvar vrypu a jeho šířka má nejnižší hodnoty.

Obr. P19: maximální hloubka vniku stoupá se zvětšující se tloušťkou vrstvy u jednotlivých vzorků. U silnější vrstvy proniknul indentor plynule do větších hloubek.

Obr. P20: na grafu hloubky vrypu po odlehčení je vidět, jak se jednotlivé vzorky (jejich vrstvy) vyrovnávají s napětím vzniklým tlakovým působením hrotu. Z tohoto hlediska na to byl nejlépe vzorek 141-47 s nejsilnější vrstvou. Zde pravděpodobně již vrstva 500 nm spolu se substrátem díky elastické deformaci, pohltila značnou část tlakového namáhání a po odlehčení se tak nejvíce přiblížila původnímu tvaru.

5.3.4 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu

Podle předem zvoleného postupu byly provedeny ohybové zkoušky pro první tři vzorky: 141-45, 141-46, 141-47. Zkoušky byly provedeny na navrženém a vyrobeném speciálním přípravku.

Problém nastal při hodnocení lomových čar na světelném mikroskopu. Vzorek měl tendenci se ohýbat v důsledku nanesené vrstvy kolem podélné osy. Pro pozorování při zvětšení 500x tato

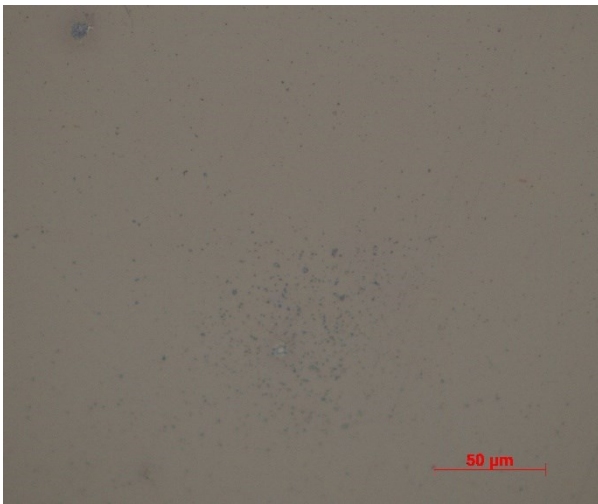
nerovná plocha znamenala téměř nemožnost dosáhnout požadované ostrosti. Vzorek tak musel být na počátku zatěžován po stranách. Znamenalo to přímý kontakt AZO vrstvy s deskou mikroskopu. Proto byl vyhotoven přípravek, který by po zasunutí vzorku maximálně eliminoval efekt prohnutí. Byl vytvořen tak, aby se vrstva při pozorování nedostala do kontaktu s jinými částmi mikroskopu a nepoškozovala se. U přípravku bylo použito záměrně tmavé pozadí pro možnost snazšího zaostření přímo na vrstvu.

Po vyhodnocení prvních třech snímků, bylo rozhodnuto připravit ještě jeden vzorek a to vzorek 141-91, který má stejné parametry jako vzorek 141-45.

Tento vzorek byl vybrán z těchto důvodů.:

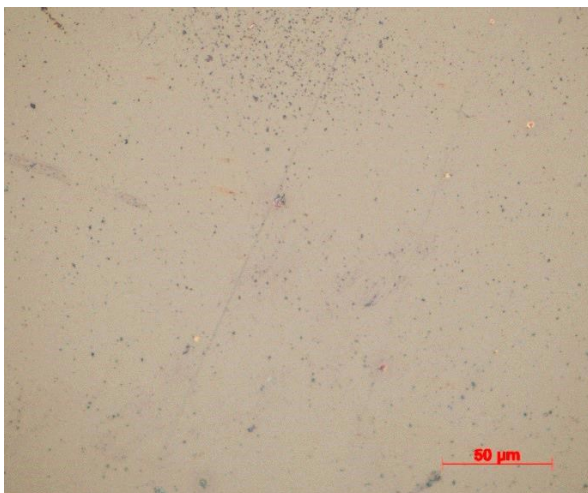
Problémy se zkroucením vzorků při mikroskopickém pozorování, je potřeba zopakovat a potvrdit nebo vyvrátit závěr, že tato vrstva nevykazuje lomové chování ani při ohybu přes průměr 4mm.

Výsledky byly zdokumentovány a všechny snímky (obr. P21-P58} jsou zobrazeny v Příloze.

Vzorek 141-45, tloušťka vrstvy 100 nm

Vzorek byl ohýbán na přípravku od průměru tyče 12 mm až po průměr 4 mm. Při žádném průměru nebyly zpozorovány lomové čáry.

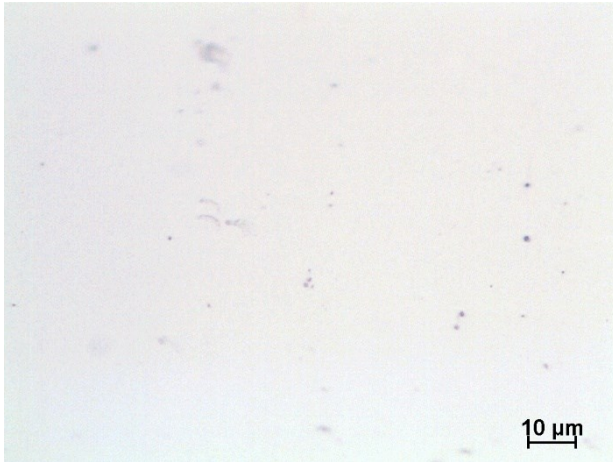
Obr. 20 Vzorek 141-45 ohyb přes průměr 6 mm - zvětšeno 500x: nenalezeny žádné lomové čáry



Obr. 21 Vzorek 141-45 ohyb přes průměr 5 mm – zvětšeno 500x: nenalezeny žádné lomové čáry

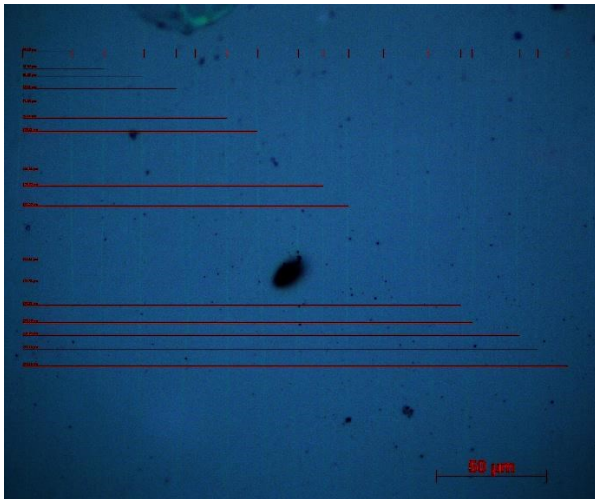


Obr. 22 Vzorek 141-45 ohyb přes průměr 4 mm – zvětšeno 500x: nenalezeny žádné lomové čáry

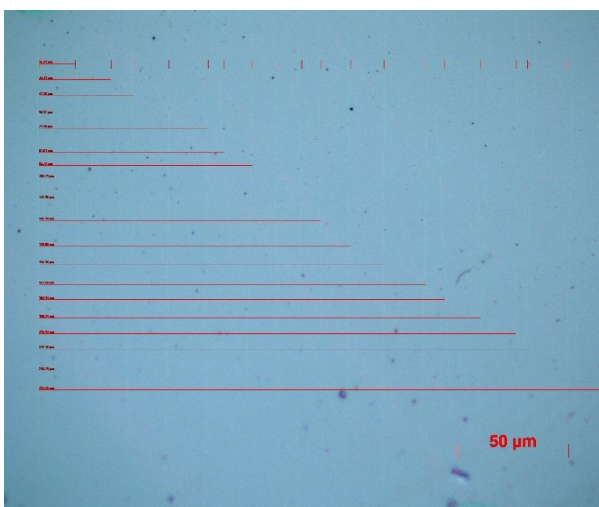
Vzorek 141-46, tloušťka 300 nm

Vzorek 141-46 byl ohýbán od průměru 12 mm až do průměru 5 mm. Lomové čáry se objevily už při ohybu přes tyč o průměru 6 mm. Výsledky byly zaneseny do tabulky.

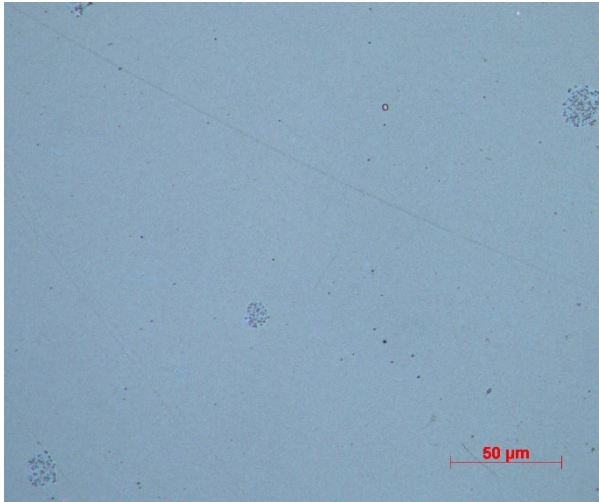
Obr. 23 Vzorek 141-46 ohyb přes průměr 8 mm – zvětšeno 200x: nenalezeny žádné lomové čáry



Obr. 24 Vzorek 141-46 ohyb přes průměr 6 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 17 čar na rozteči 250 μm

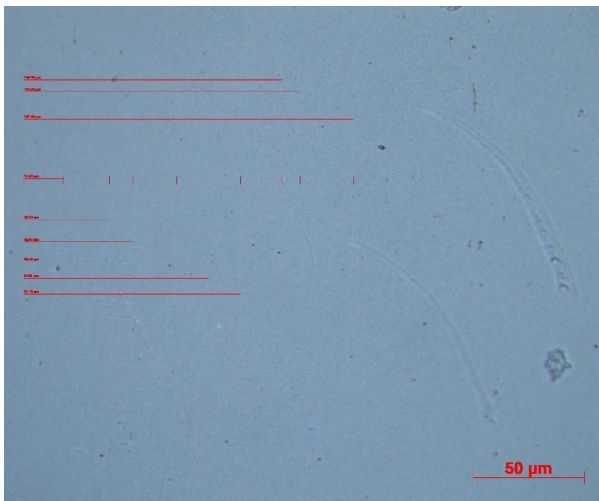


Obr. 25 Vzorek 141-46 ohyb přes průměr 5 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 19 čar na rozteči 250 μm

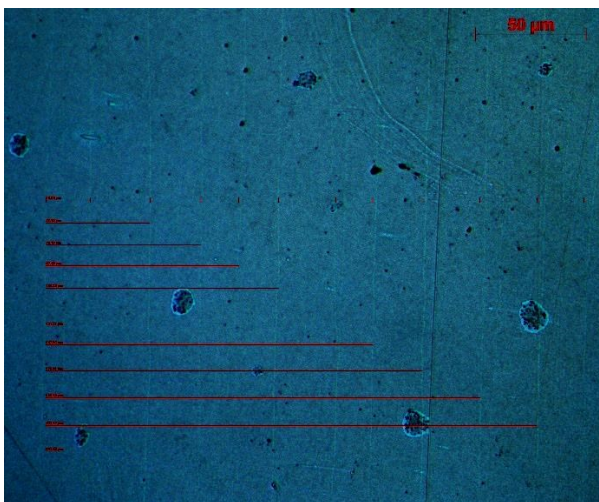
Vzorek 141-47, tloušťka 500 nm

Vzorek 141-47 byl ohýbán od průměru 12 mm až do průměru 5mm. Také tady se lomové čáry ukázaly už při ohybu přes průměr 6mm. Výsledky byly zaneseny do tabulky.

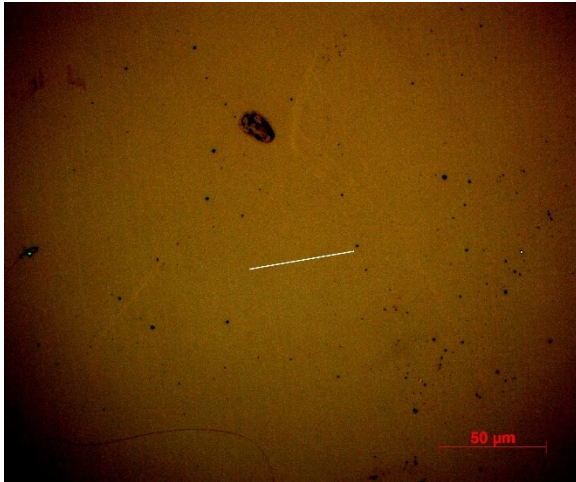
Obr. 26 Vzorek 141-47 ohyb přes průměr 8 mm – zvětšeno 500x: nenalezeny žádné lomové čáry



Obr. 27 Vzorek 141-47 ohyb přes průměr 6 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 10 čar na rozteči 250 μm



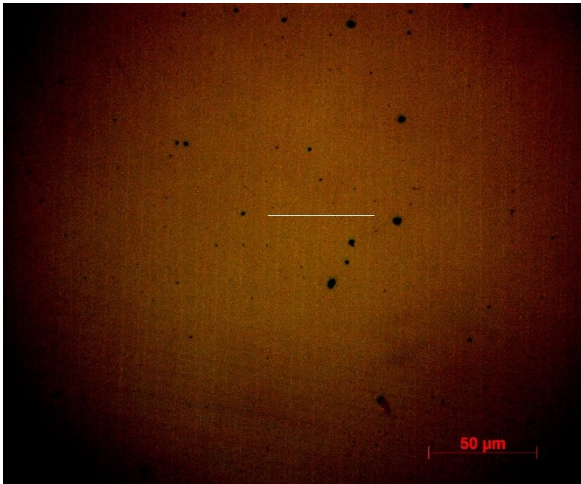
Obr. 28 Vzorek 141-47 ohyb přes průměr 5 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 12 čar na rozteči 250 μm.

Vzorek 141-91, tloušťka 100 nm

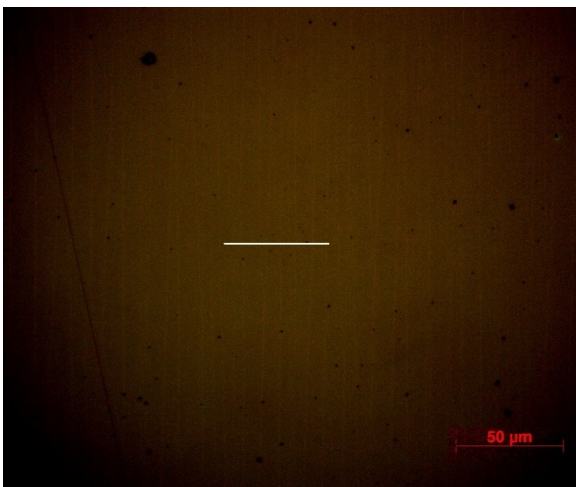
Vzorek 141-91 byl ohýbán na základě předchozích měření přes tyč od průměru 6 mm do průměru 4 mm.

Lomové čáry byly na běžném snímkování na mikroskopu velmi špatně identifikovatelné a proto byl snímek softwarově upraven s ostrým kontrastem. Lomové čáry byly spočítány přes vzdálenost 50 μm (bílá přímka) a hodnoty byly zaneseny do tabulky.

Obr. 29 Vzorek 141-91 ohyb přes průměr 6 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 5 čar na rozteči 50 μm



Obr. 30 Vzorek 141-91 ohyb přes průměr 5 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 8 čar na rozteči 50 μm



Obr. 31 Vzorek 141-91 ohyb přes průměr 5 mm – zvětšeno 500x: nalezeno 8 čar na rozteči 50 μm

Výsledky získané z výše zobrazených snímků byly zaneseny do tabulek a použity k výpočtům. Výsledná data byla vyhodnocena formou grafu. Podle teorie lomové houževnatosti používané pro flexibilní materiály, bylo vypočteno napětí na ohybu ϵ_p (viz tab. 8) jako funkce tloušťky substrátu a poloměru ohybu. Dále se vyhodnotila hustota lomových čar na jeden μm označená jako d_p (viz tab. 9).

Vzájemná závislost vypočtených hodnot je znázorněna graficky.

Výpočty:

$$\epsilon_p = \frac{t_s}{2r}$$

t_s tloušťka substrátu [nm]
 r poloměr tyče přes kterou se provádí ohyb ($d = 2r$) [mm]
 ϵ_p napětí při ohybu [-]

$$S_{ab} = \epsilon_p \cdot 100$$

S_{ab} aplikovaný ohyb [%]
 n počet lomových čar na vzorku

$$d_c = \frac{n}{\lambda}$$

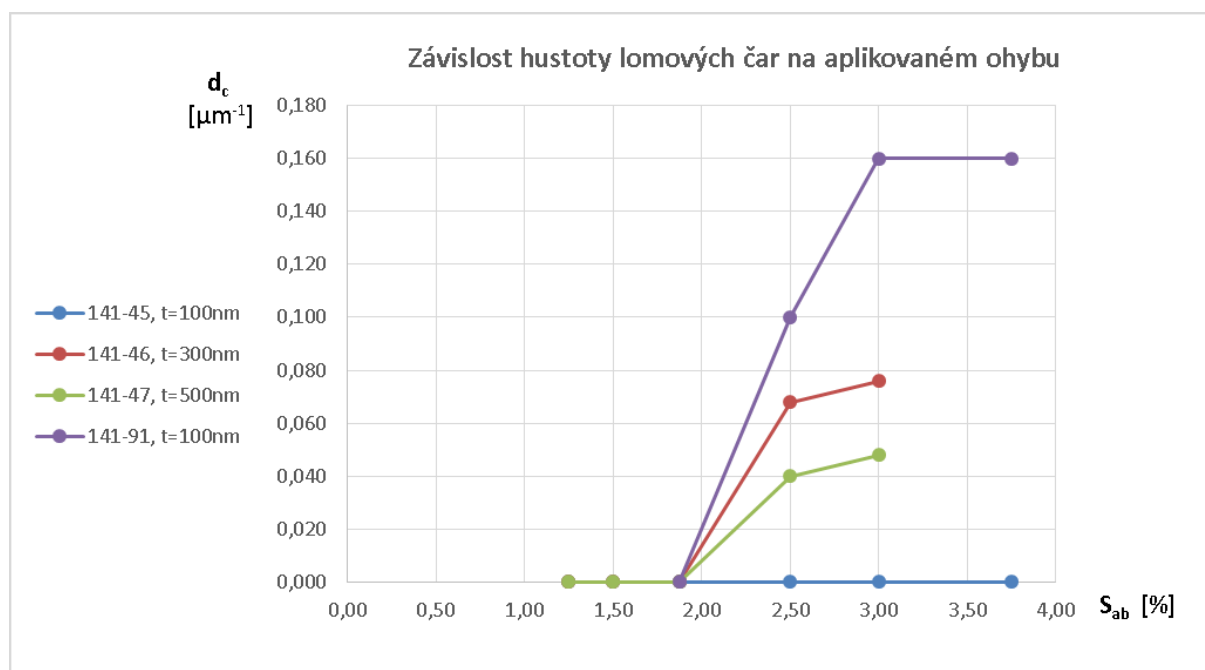
λ délka přes kterou se čáry počítají [μm]
 d_c počet čar na μm [μm^{-1}]

Tab. 8 Výsledky výpočtů

		Výpočet napětí					
$d (2r)$	[mm]	12	10	8	6	5	4
t_s	[mm]	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500	0,1500
ϵ_p	[-]	0,0125	0,0150	0,0188	0,0250	0,0300	0,0375
S_{ab}	[%]	1,2500	1,5000	1,8750	2,5000	3,0000	3,7500

Tab. 9 Výsledky výpočtů

Vzorky			Průměr tyče					
			$d (2r)$ [mm]					
			12	10	8	6	5	4
napětí	s_{ab}	[%]	1,250	1,500	1,875	2,500	3,000	3,750
141-45	n	[počet]	0	0	0	0	0	0
	λ	[μm]	250	250	250	250	250	250
	d_c	[μm^{-1}]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
141-46	n	[počet]	0	0	0	17	19	x
	λ	[μm]	250	250	250	250	250	x
	d_c	[μm^{-1}]	0,000	0,000	0,000	0,068	0,076	x
141-47	n	[počet]	0	0	0	10	12	x
	λ	[μm]	250	250	250	250	250	x
	d_c	[μm^{-1}]	0,000	0,000	0,000	0,040	0,048	x
141-91	n	[počet]	0	0	0	5	8	8
	λ	[μm]	50	50	50	50	50	50
	d_c	[μm^{-1}]	0,000	0,000	0,000	0,100	0,160	0,160



Obr. 32 Graf závislosti hustoty trhlin na aplikovaném ohybu

Graf popisuje závislost hustoty lomových čar (trhlin) na provedeném ohybu (napětí vyjádřené v procentech). Nepotvrdil se předpoklad, že se stoupající tloušťkou vrstvy, bude růst tendence k tvorbě lomů. Vzorek 141- 5 sice odolal dokonce i ohybu přes 4 mm, avšak vzorek 141-47 s tloušťkou 50nm měl při stejném napětí méně lomových čar než vzorek 141-46 s tloušťkou 300 nm. Kontrolní vzorek 141-91 po vytvoření kontrastních snímků pak vykázal zcela odlišné výsledky od vzorku 141- 45, který byl připraven za stejných podmínek.

6 Diskuze

Na základě výsledků z proběhlých měření bylo možné učinit několik závěrů

6.1 Scratch test

- Počet vrypů na vzorek* – minimální počet vrypů na jeden vzorek by měl být sedm vrypů. Musí se počítat s tím, že při scratch testu na flexibilní folii je velice pravděpodobné, že část vrypů nebude mít relevantní data, viz tab. 4-6. Právě tento typ dat jasně ukazuje proč je důležité, v případě scratch testu prováděném na tenkých vrstvách na flexibilním substrátu, významně navýšit počet vrypů pro relevantní vyhodnocení. Některá data nebyla zaznamenána vůbec, jiná měla výrazný rozptyl v hodnotách.
- Normálová síla vrypu* – současná normálová síla vrypu se jeví jako vhodná až pro nejsilnější vrstvu (500 nm). To je patrné z grafů pro vzorek 141-47. Naopak, u vzorku 141-45 velice pravděpodobně došlo k proniknutí hrotu až do substrátu a následnému hnutí substrátu před hrotem do odtržení. Nasvědčují tomu i výsledky ze souhrnných dat, kde L_c je pouhých 16 mN a k tomuto kritickému zatížení došlo na hloubce zhruba 1450 nm. Vzorek 141-46 se chová jako hraniční, v tom smyslu, že některé vrypy vykazují průběh zkoušky více podobný průběhu na vzorku 141-45

a některé naopak vykazují shodu s vzorkem 141-47. Nejlépe tyto rozdíly v hodnotách, v případě vzorku 141-46, ukazuje tabulka 5, sloupec scratch width. Bylo by dobré uvážit zda, pro vzorky do tloušťky vrstvy 300 nm na tomto substrátu, zvolit pro vrypovou zkoušku vhodnější normálovou sílu. V každém případě měl ze všech vzorků pouze vzorek 141-47 jako jediný výsledky odpovídající očekávanému průběhu scratch testu. Je ale možné říct, že provedený scratch test poskytl velmi dobrou představu o tom, co se při vrypové zkoušce dělo. Pro zkoumání mechanických vlastností tenkých vrstev na polymerních substrátech je rozhodně vhodnou metodou.

6.2 Zkouška odolnosti proti lomu v ohybu

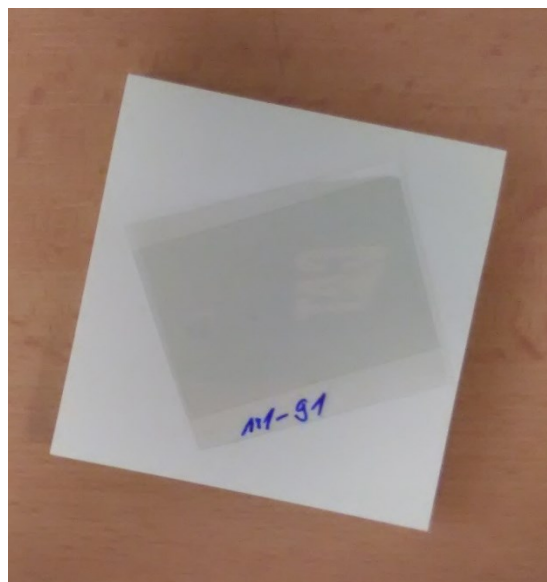
- a) *Přípravek na ohyb* – po počátečních obtížích, se celkem snadno prováděly zkoušky ohybu přes speciálně zhotovený přípravek. Tento je tedy pro provádění základních zkoušek ohybu vhodný.
- b) *Tyč pro ohyb* - tyče jsou až do průměru 4 mm plně vyhovující pro zkoušku prováděnou v této práci. Problémem je, že vzorek s nejmenší tloušťkou vrstvy (141-45) nevykazoval lomové čáry ani při ohybu přes tyč s průměrem 4 mm. Při pokusu použít tyč s nižším průměrem ze stejného materiálu (např. 3 mm) bylo zjištěno, že tyč už při minimálním zatížení pruží a zkouška se nedá provést. V běžném prodeji nebylo možné zakoupit tyč takto malých průměrů, aby nevykazovaly stejné problémy. Vzorky 141-46 a 141-47 začaly vykazovat lomové čáry při ohybech přes průměry 6 mm a 5 mm. Přesto by bylo vhodné pro opakované měření pro tuto zkoušku, vytvořit přípravek z jiného materiálu. Také by mělo jít o přípravek, který by odstranil problém s vytvářením reprodukovatelného tahového napětí při ohybu. Toho se při ručním provádění zkoušky na tomto přípravku nedalo dosáhnout.

Mikroskopické snímkování – při práci se vzorky na mikroskopu vyvstal problém. Deponované vrstvy jsou při běžné manipulaci velmi náchylné vůči mechanickému poškození. Po nanesení vrstvy na flexibilní substrát došlo k jemné deformaci celého vzorku. Vzorek byl v příčném směru nepatrně vypouklý. To však stačilo, aby při vysokém rozlišení, kterého bylo potřeba pro zkoumání lomových čar, docházelo k prakticky neřešitelným problémům při zaostření snímku. Vzorek obrácený deponovanou stranou na podložku mikroskopu se musel po stranách zatížit a to pokud možno co nejbliž zkoumanému místu. Výsledkem bylo právě poškozování vrstvy (škrábance, znečištění, pravděpodobně i trhlinky). I přes toto zatížení vzorek ve zkoumaném místě pružil a byl problém ho zaostřit. Tento jev je patrný i na obrázcích mikroskopických snímků. Protože pro vypovídající výpočet bylo potřeba spočítat lomové čáry, nedostatečná možnost snímek více zaostřit se stala velkým problémem pro následné vyhodnocení. Lze předpokládat snižující se schopnost vrstvy odolávat napětí v ohybu se zvyšující se tloušťkou vrstvy. Ale výsledky výpočtů tento předpoklad nepotvrzují. Kontrolní vzorek 141- 91 dokonce nepotvrdil ani nulovou přítomnost lomových čar na vzorku 141- 45 při prvním zkoumání. Je možné, že právě z důvodů špatného zaostření snímku byly lomové čáry špatně určeny a výsledky jsou tak neprůkazné. Proto byl i tentokrát vytvořen přípravek pro uchycení vzorku. Byl vyhotoven z běžně dostupného materiálu tak, aby při následném zkoumání pod

mikroskopem a manipulaci nedošlo ke kontaktu deponované vrstvy s jakýkoliv povrchem, viz obr. 34. Bohužel ani tento přípravek problém nevyřešil. Při zasunutí vzorku do přípravku sice došlo k narovnání vzorku a vzorek byl sice chráněn před otěrem, ale protože po zasunutí se vzorek nacházel asi 2 mm nad povrchem desky mikroskopu, byl při pětisetnásobném zvětšení pravděpodobně mimo ohnisko objektivu a problém se zaostřením trval. Pro pozorování těchto vrstev nanesených na flexibilní substráty by bylo dobré vytvořit přípravek, kdy bude folie při zkoumání pod mikroskopem v rovině s deskou mikroskopu.



Obr. 33 Přípravek k uchycení vzorku pro zkoumání světelným mikroskopem



Obr. 34 Ukázka vrstvy AZO připravené na PET

7 Závěr

- Náplní této diplomové práce bylo navrhnout a vyzkoušet metody sloužící ke zjišťování mechanických vlastností tenkých vrstev ZnO s tloušťkami 100 až 500 nm připravených na flexibilním substrátu. Byly vybrány metody Scratch test pro hodnocení adheze tenké vrstvy k substrátu a bending test pro určení odolnosti tenké vrstvy proti lomu v ohybu.
- Scratch test (vrypová zkouška) se ukázala jako metoda, která dává velmi dobré informace o tom co se na tenké vrstvě děje v průběhu testu a poskytuje dostatek informací pro následné vyhodnocení. Na grafických výstupech z této zkoušky je jasně patrné naprosto odlišné chování všech tří vrstev. Při zadaném normálovém zatížení na vrstvě o tloušťce 100 nm došlo k proniknutí až do samotného substrátu, zatímco u vrstvy o tloušťce 500 nm nedošlo k proniknutí a test vykazoval předpokládaný průběh. Vzorek s tloušťkou 300 nm vykazoval výsledné hodnoty, které svým rozptylem zasahovaly do hodnot obou předcházejících vzorků.
- Bending test (zkouška odolnosti proti lomu v ohybu) musel být navržen a zhotoven vlastní přípravek pro ohyb. Byl zkonstruován tak, aby bylo možné použít tyče o průměrech v rozsahu 4-12 mm. Tyto průměry odpovídaly ohybovému napětí v intervalu 0,0125 až 0,0375 (veličina je bezrozměrná).
U všech vrstev nedošlo k rozvoji lomových čar až do napětí $\epsilon_p 0,02$. Při vyšších napětích vykazovala nejtenčí vrstva největší hustotu lomových čar.

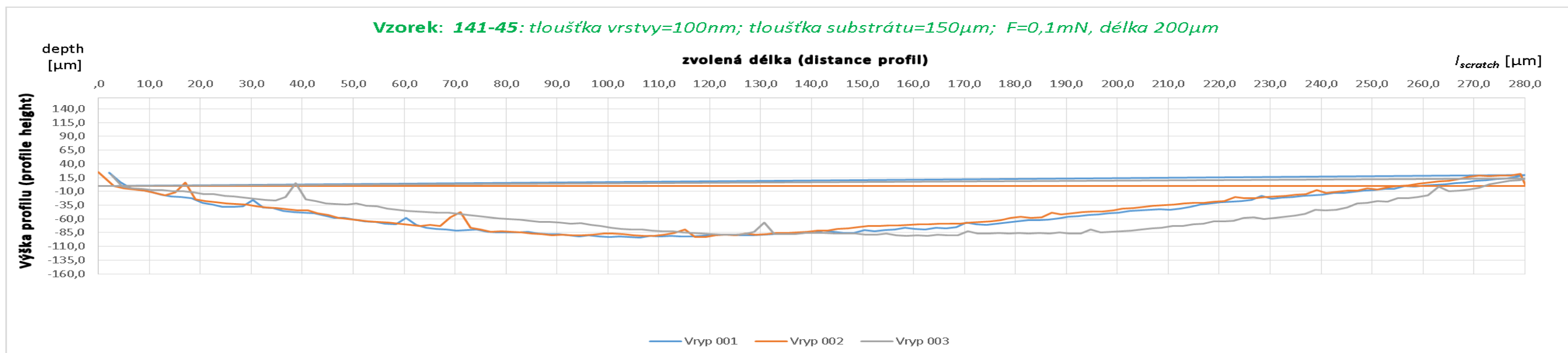
8 Použitá literatura

- [1] Leitner L., Semidubský D.: Příprava, vlastnosti a využití nanostrukturovaného ZnO. *Chemické listy* [online]. 2016, **110**, 406–417 [cit.12.11.2018]. ISSN 252525522-3654. doi:<http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/189>
- [2] Morkoç H., Özgür Ü.: *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 71(2010) 784-787, ISBN: 978-3527-40813-9
- [3] Leitner J., Kamradek M., Sedmidubský D.: *Thermochim. , Acta* 572,2 (2013)
- [4] Netrvalová M.,.: *Studium morfologie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů*. Plzeň 2012 Disertační práce, Západočeská univerzita. Fakulta strojí
- [5] Olivíková R.:*Depozice cínem dopovaného oxidu inditého a výzkum jeho optických vlastností.*, Brno, Vysoké učení technické v Brně, 2015,56 str.
- [6] ZHOU, Jianming: *Indium tin oxide (ITO) deposition, patterning, and Schottky contact fabrication.*, New York, 2005, Rochester institute of Technology
- [7] *Kvantová mechanika, Pásová teorie pevných látek*, studijní podklady, Ostrava, VŠB-TU,[on line] [cit.5.12.2018], 41 str., dostupné z: imhfyzikafbi.wz.cz/přednáškyIFpdf/45pasova_teorie_pevnych_latek.pdf
- [8] Erhart J.: *Základy piezoelektřiny pro aplikace*, Učební texty, Technická univerzita v Liberci, 2011
- [9] Maldonado F., Stathans A.: *Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties.*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 71, pp. 784–787, 2010.
- [10] Klingshirn C.: *ZnO: From basics towards applications.*, Physica status solidi (b), sv. 244, č.9, pp. 3027-3073, 2007
- [11] Společnost SITTECH CZ, s.r.o.: <http://www.sittech.cz/polyethylene-terephthalate-pet> dostupné [on line] [cit 3.12.2018]
- [12] <http://www.wikiwand.com/cs/Polyethylentereftal%C3%A1t> dostupné [on line] [cit 3.12.2018]
- [13] Bláhová O.: *Nanoindentační měření povrchových vrstev.*, Plzeň 2007, Habilitační práce, ZČU/FST/KMM,
- [14] ČSN EN ISO 14577-1: *Kovové materiály-Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – Část 1: Zkušební metoda*
- [15] ČSN EN ISO 1519: *Nátěrové hmoty - Zkouška ohybem (na válcovém trnu)*

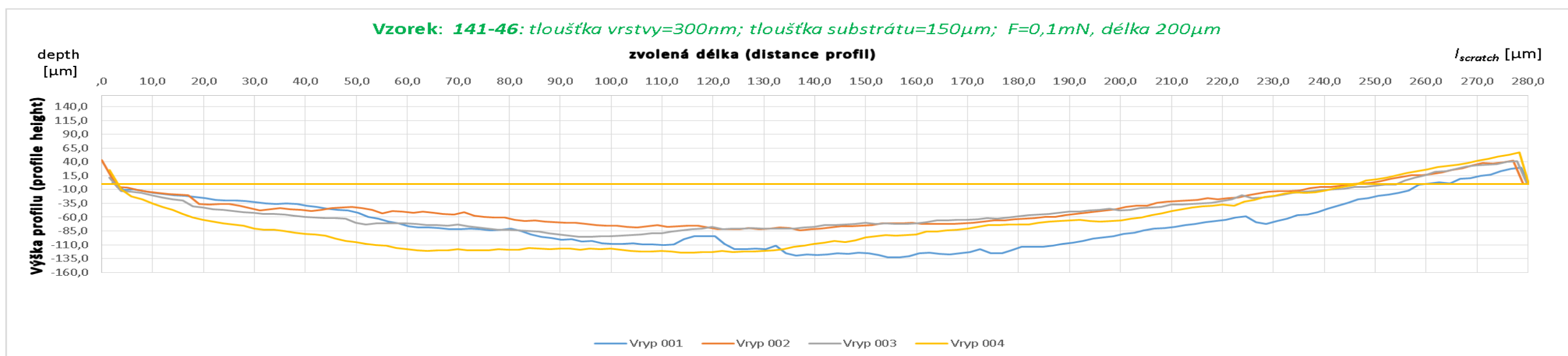
- [16] *Přednáška 6, Naprašování.*, studijní podklady, ČVÚT v Praze, dostupné:<https://www.fd.cvut.cz/personal/janes/ZC/prednasky/prednaska6/prednaska6.html> [on line] [cit 5.12.2018],
- [17] *Deponování povrchových vrstev.*, podklady ke studiu proFTPV,1 ZČÚ/FAV/Katedra fyziky, Plzeň 2016 [on line] [cit 5.12.2018]
- [18] Vonásek M.: *Reaktivní naprašování vrstev s nízkým Youngovým modulem a charakterizace jejich vlastností.*, Diplomová práce,ZČÚ/FAV/Katedra fyziky, Plzeň 2014
- [19] MUSIL J., VYSKOČIL J. *Tenké vrstvy nitridu titanu*, ACADEMIA Praha 1989. s. 181
- [20] Manuál Nano Indenter XP.: TestWorks 4 Nanoindentation. Tutorial Instrumented Scratch testing Tutorial
- [21] CHOI, Hong Rak, Senthil Kumar ESWARAN, Seung Min LEE a Yong Soo CHO. Enhanced Fracture Resistance of Flexible ZnO:Al Thin Films in Situ Sputtered on Bent Polymer Substrates. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2015, 7(32), 17569–17572. ISSN 19448252. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b04727

PŘÍLOHA

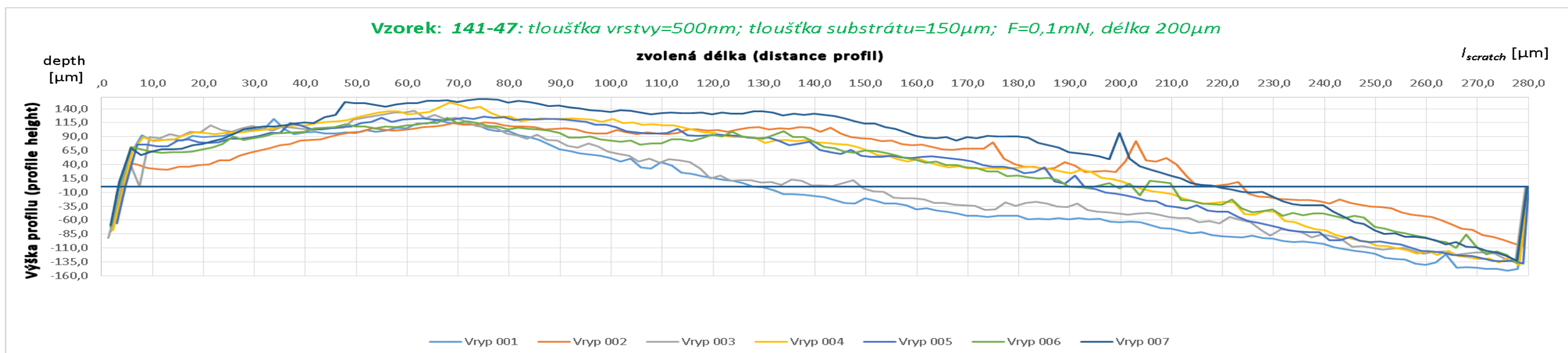
Grafické výstupy z měření scratch testu Obrazová dokumentace mikroskopického pozorování



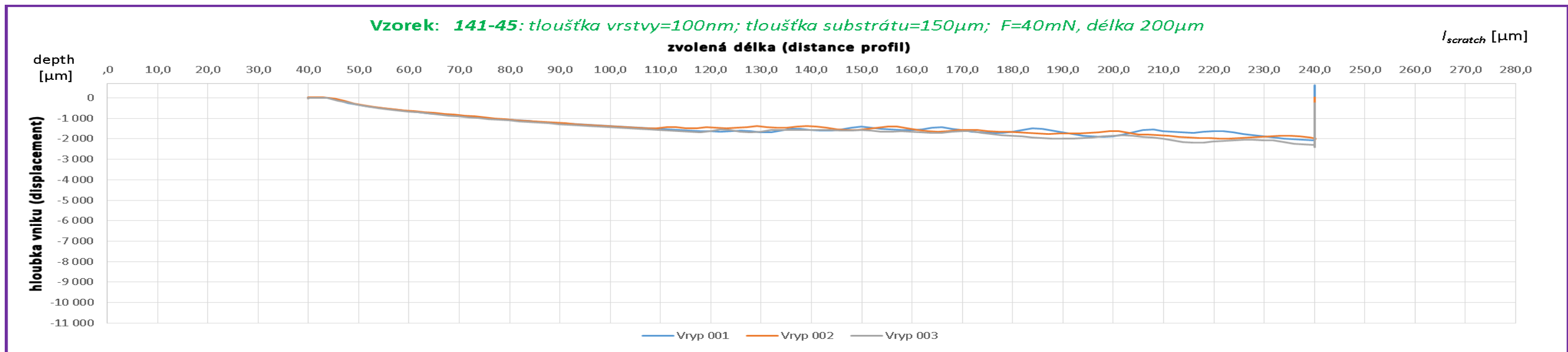
Obr. P1 Průběh drsnosti povrchu před vytvořením vrypu (first profile) vzorku 141-45



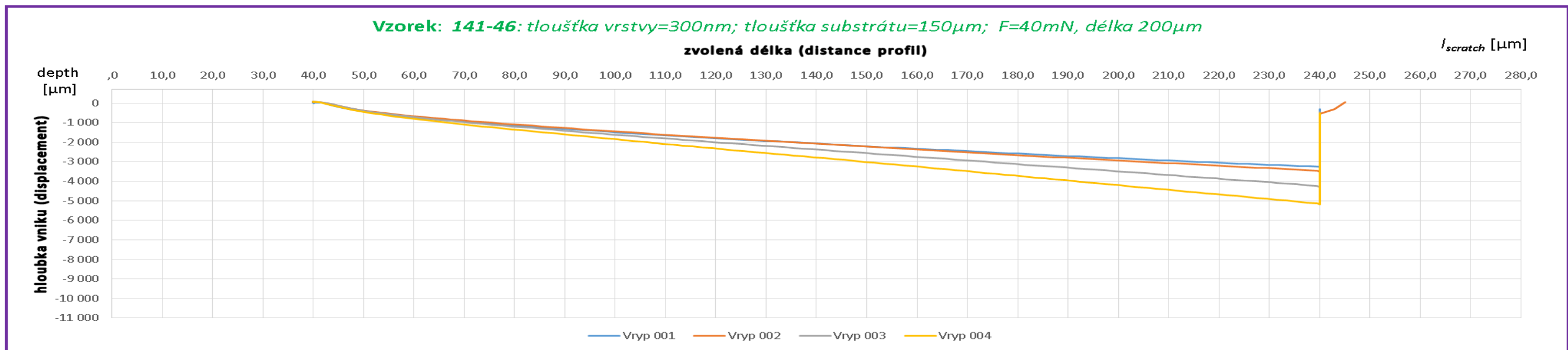
Obr. P2 Průběh drsnosti povrchu před vytvořením vrypu (first profile) vzorku 141-46



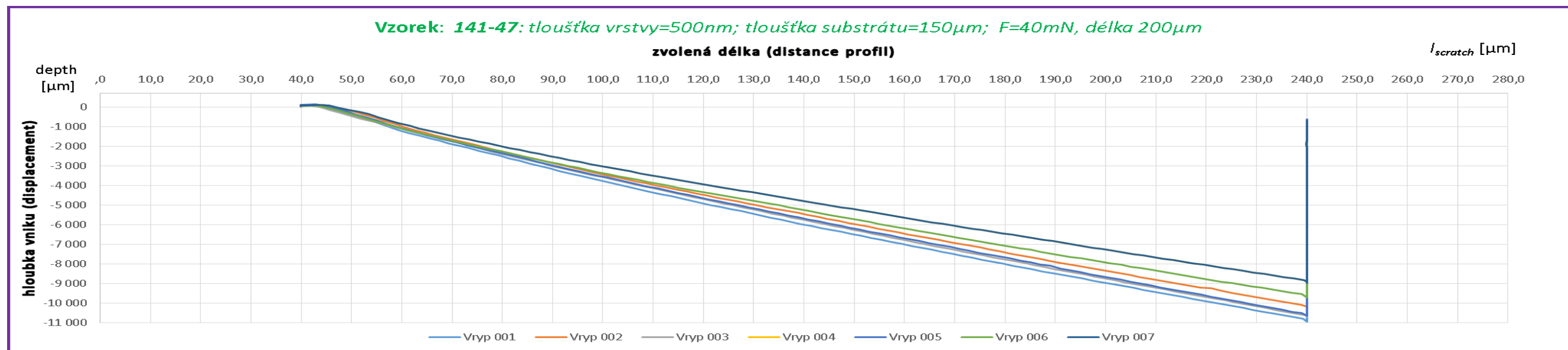
Obr. P3 Průběh drsnosti povrchu před vytvořením vrypu (first profile) vzorku 141-47



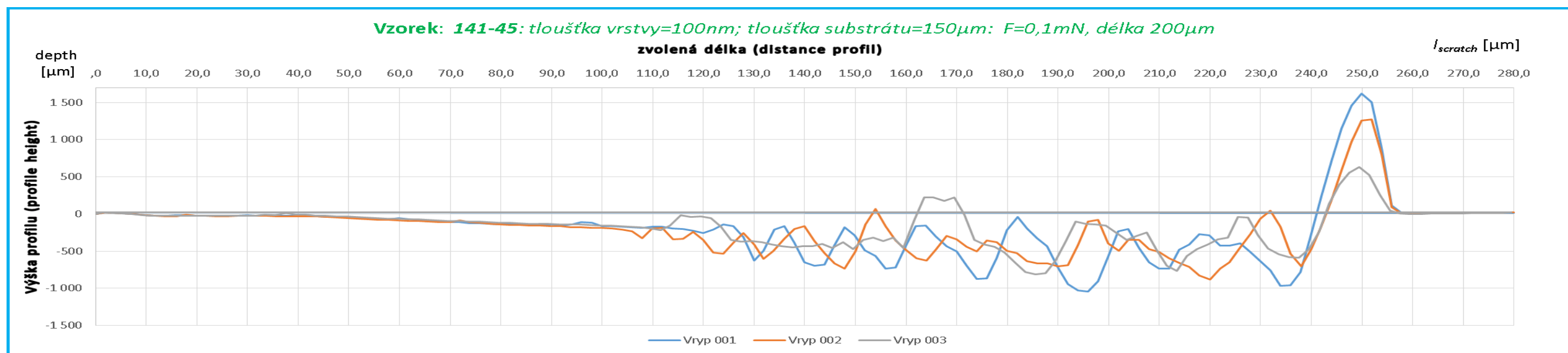
Obr. P4 Průběh vniknutí hrotu při vytvoření vrypu (scratch) vzorku 141-45



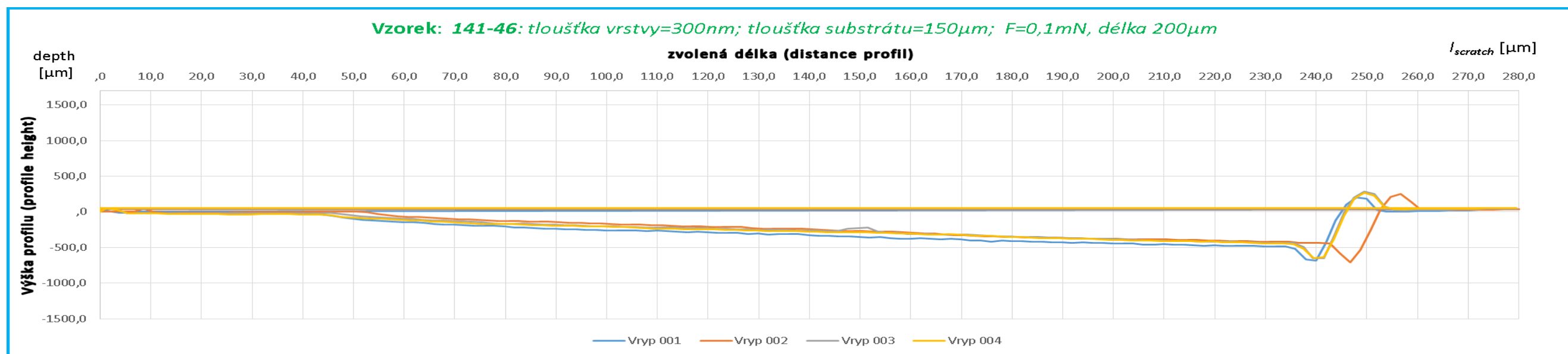
Obr. P5 Průběh vniknutí hrotu při vytvoření vrypu (scratch) vzorku 141-46



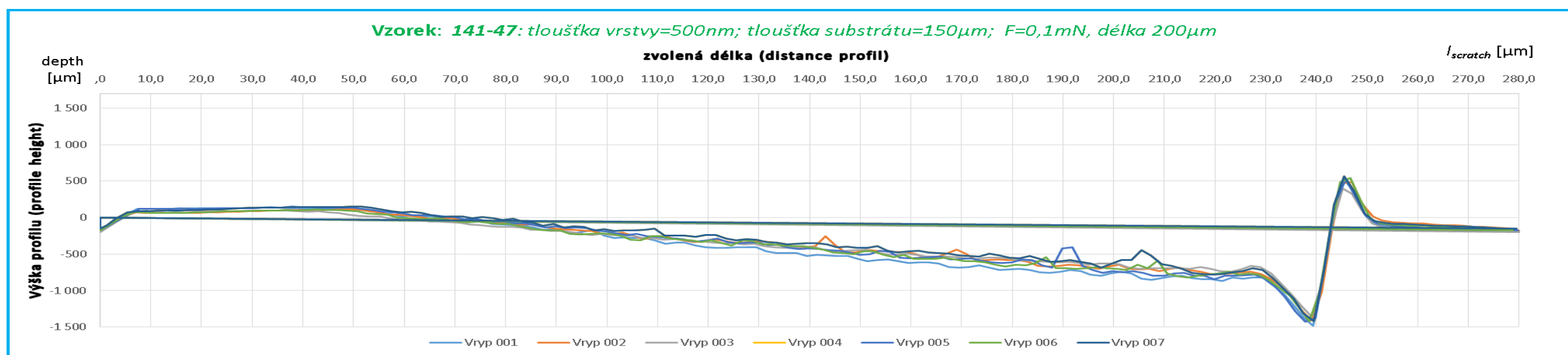
Obr. P6 Průběh vniknutí hrotu při vytvoření vrypu (scratch) vzorku 141-47



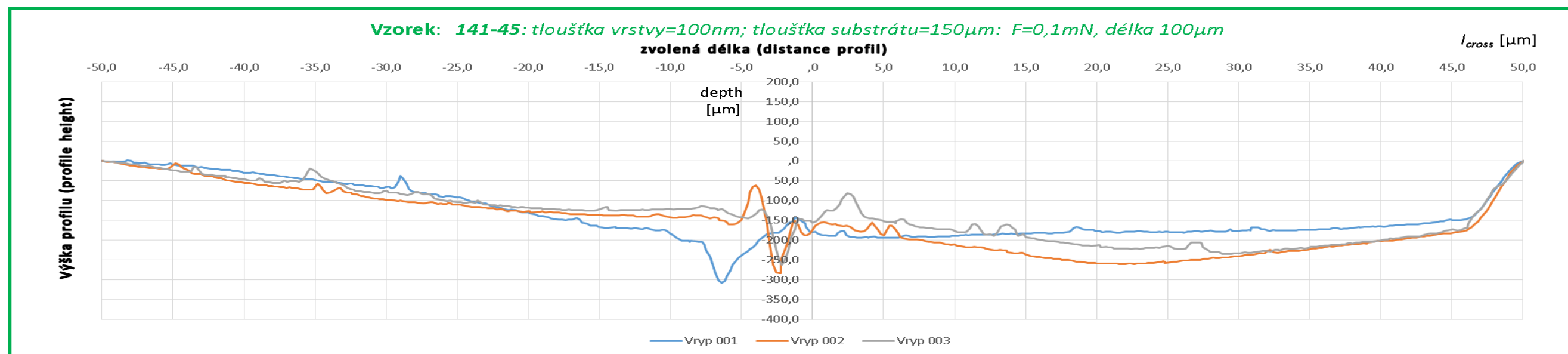
Obr. P7 Průběh drsnosti povrchu po vytvoření vrypu (final profile) vzorku 141-45



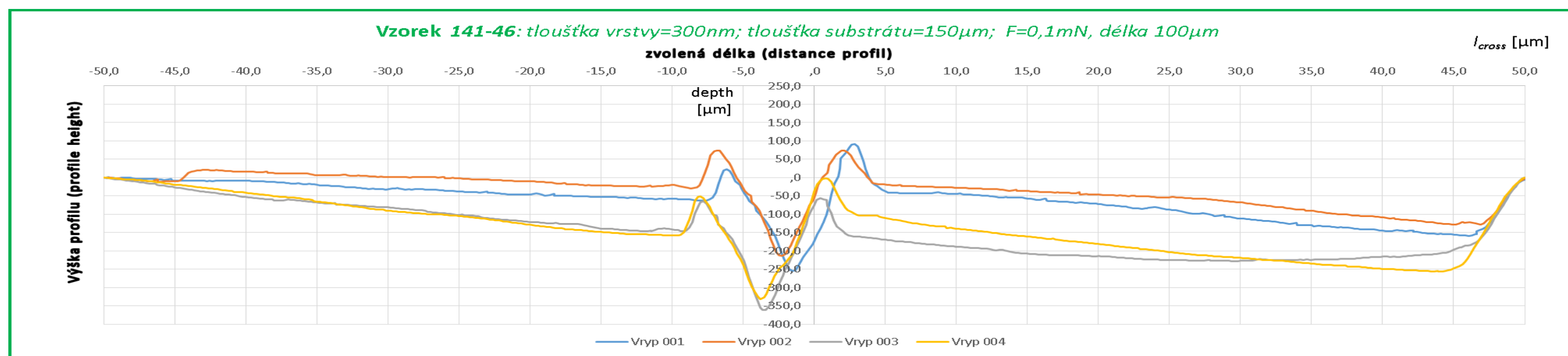
Obr. P8 Průběh drsnosti povrchu po vytvoření vrypu (final profile) vzorku 141-46



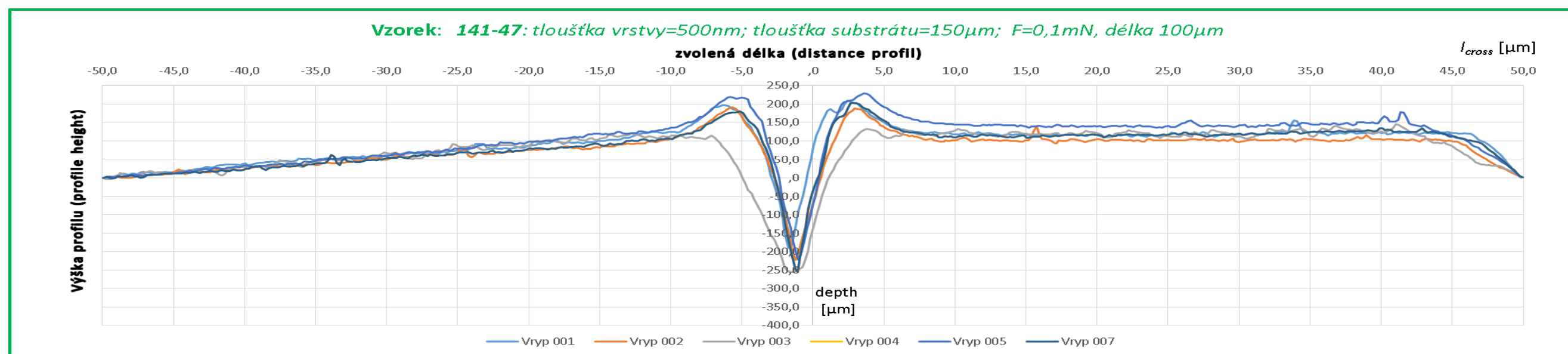
Obr. P9 Průběh drsnosti povrchu po vytvoření vrypu (final profile) vzorku 141-47



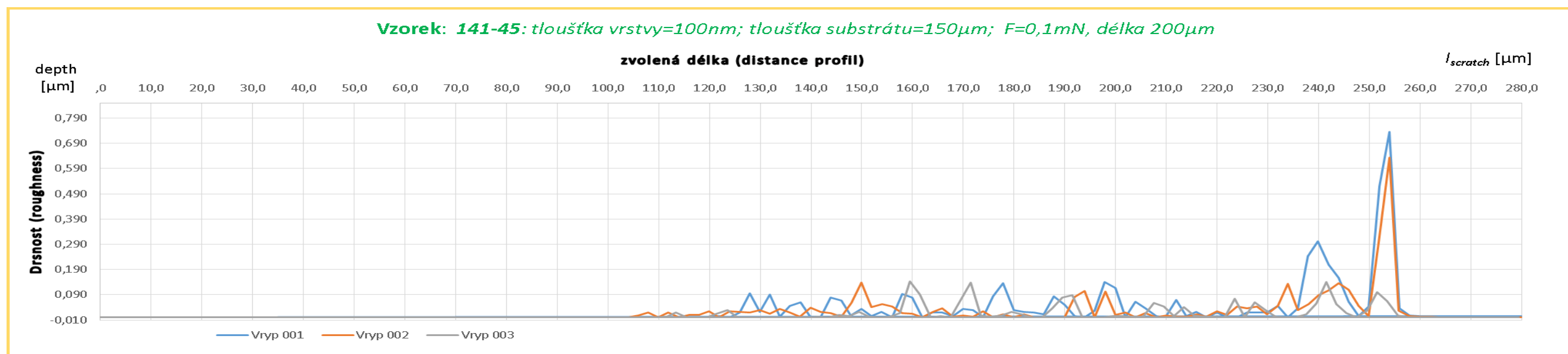
Obr. P10 Příčný profil vrypu v polovině zvolené délky vrypu (cross profile) vzorku 141-45



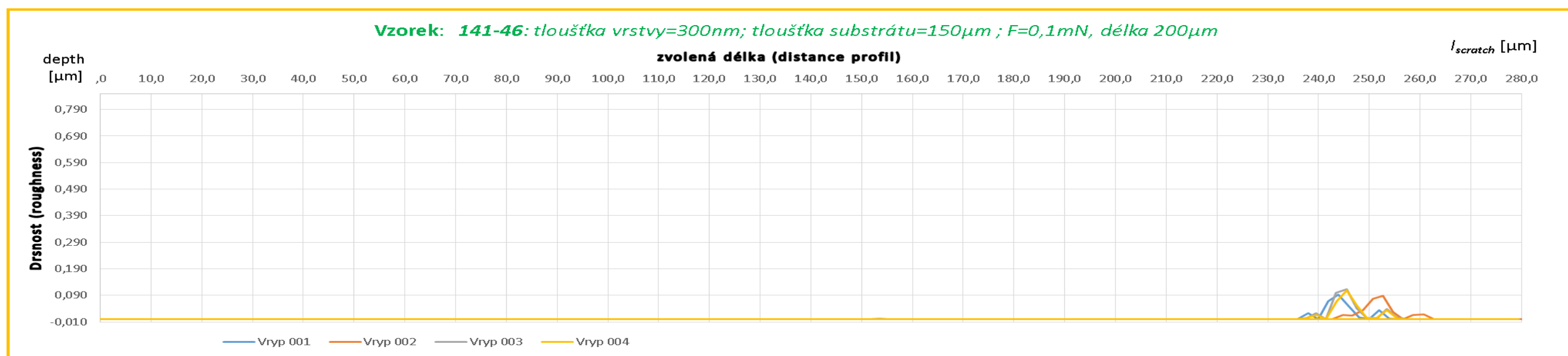
Obr. P11 Příčný profil vrypu v polovině zvolené délky vrypu (cross profile) vzorku 141-46



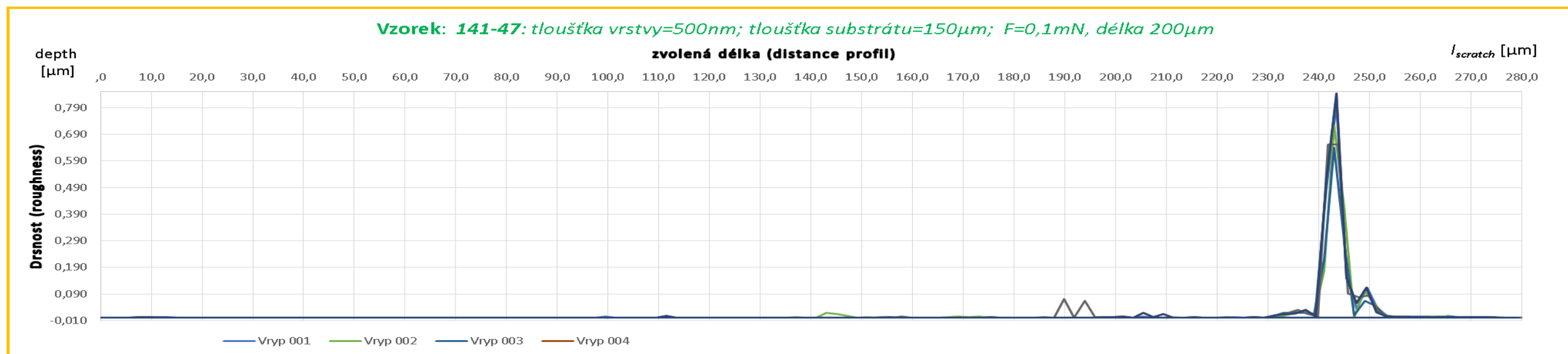
Obr. P12 Příčný profil vrypu v polovině zvolené délky vrypu (cross profile) vzorku 141-47



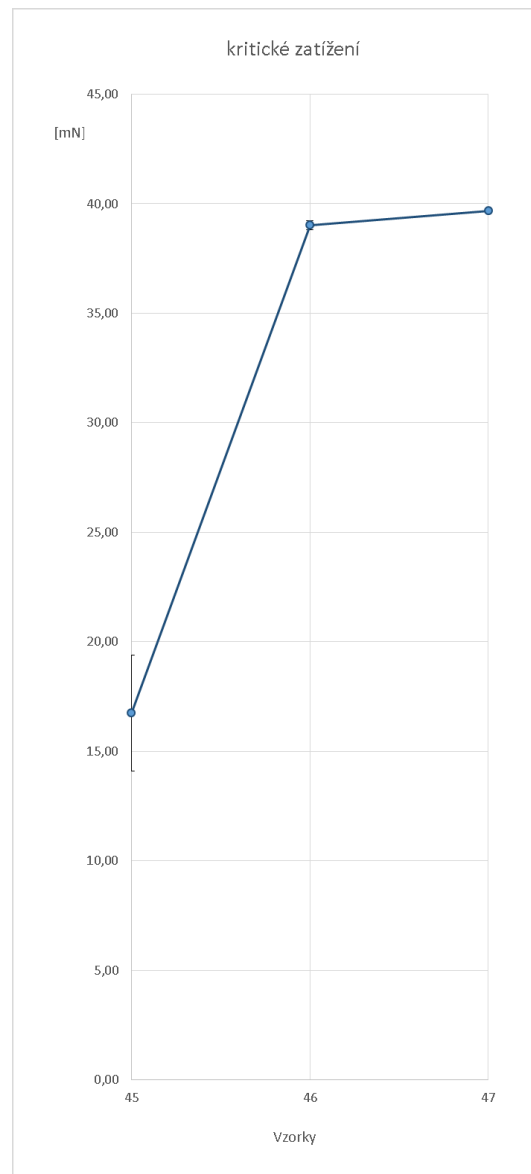
Obr. P13 Závislost zbytkové drsnosti na vzdálenosti (residual roughness level) vzorku 141-45



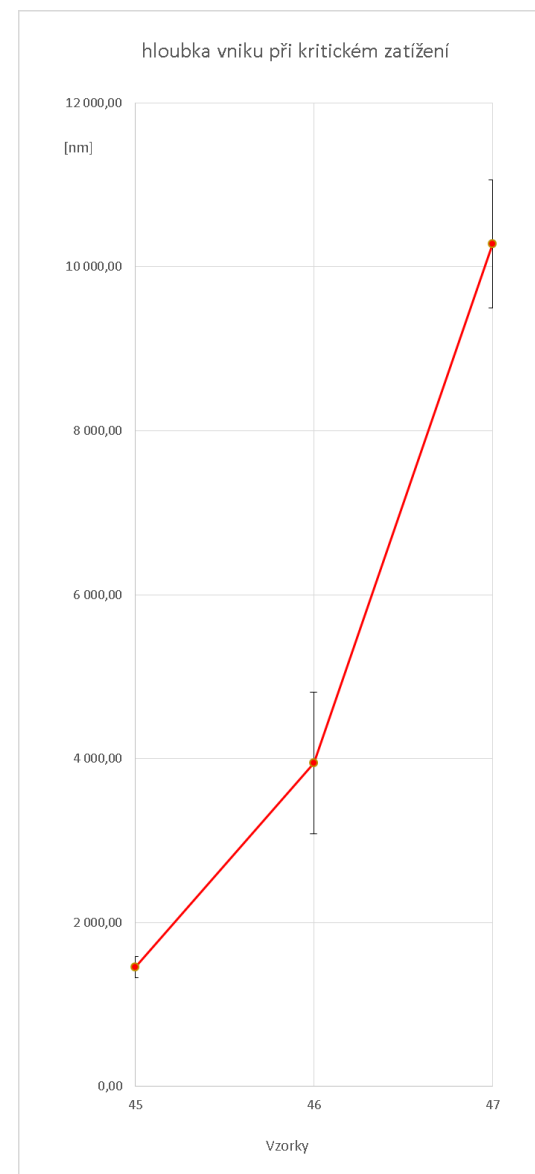
Obr. P14 Závislost zbytkové drsnosti na vzdálenosti (residual roughness level) vzorku 141-46



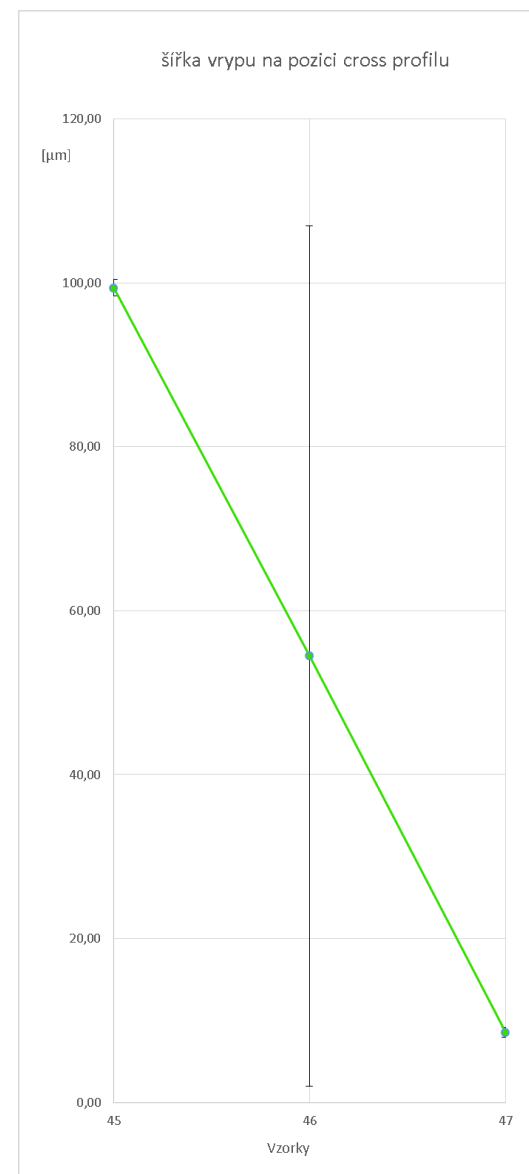
Obr. P15 Závislost zbytkové drsnosti na vzdálenosti (residual roughness level) vzorku 141-47



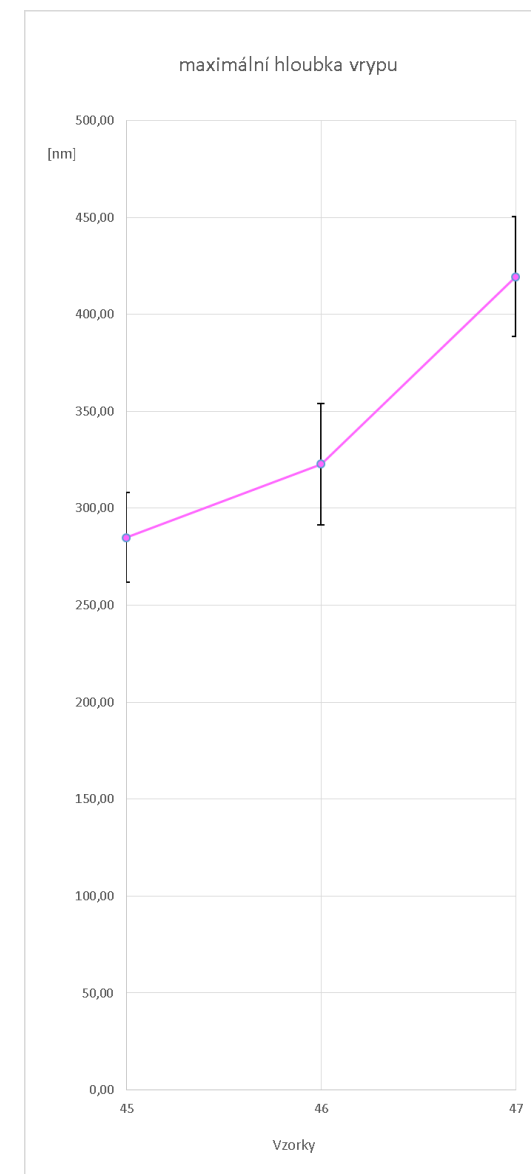
*Obr. P16 Kritické zatížení
porovnání vzorků: 141-45;141-46;141-47*



*Obr. P17 Hloubka vniku při kritickém zatížení
porovnání vzorků: 141-45;141-46;141-47*



*Obr. P18 Šířka vrypu na pozici cross profilu
porovnání vzorků: 141-45;141-46;141-47*



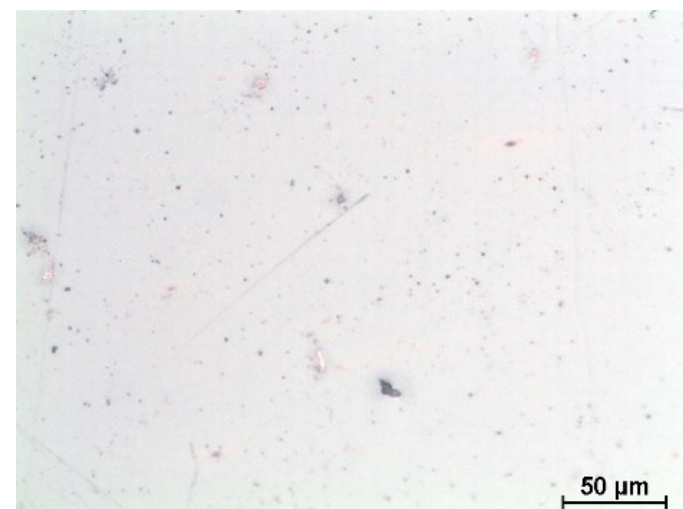
*Obr. P19 Maximální hloubka vrypu
porovnání vzorků: 141-45;141-46;141-47*



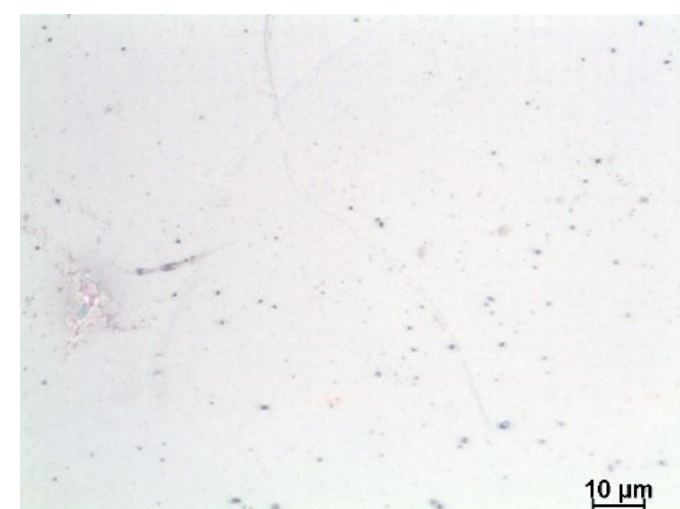
*Obr. P20 Hloubka vrypu po odlehčení
porovnání vzorků: 141-45;141-46;141-47*



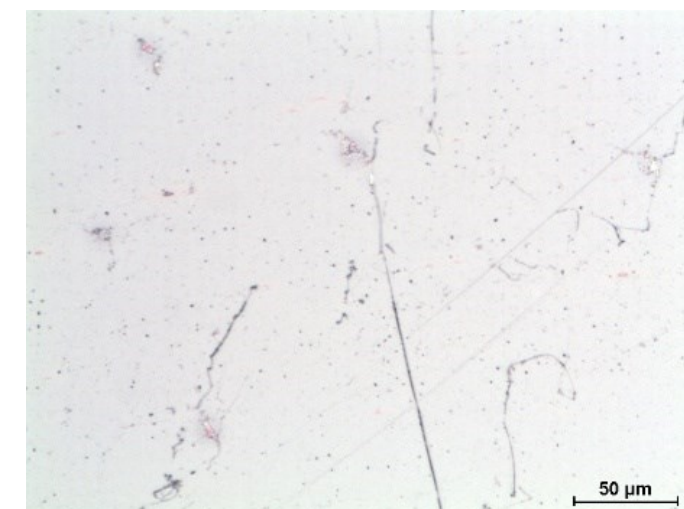
Obr. P21 Snímek 141_45_12_20x



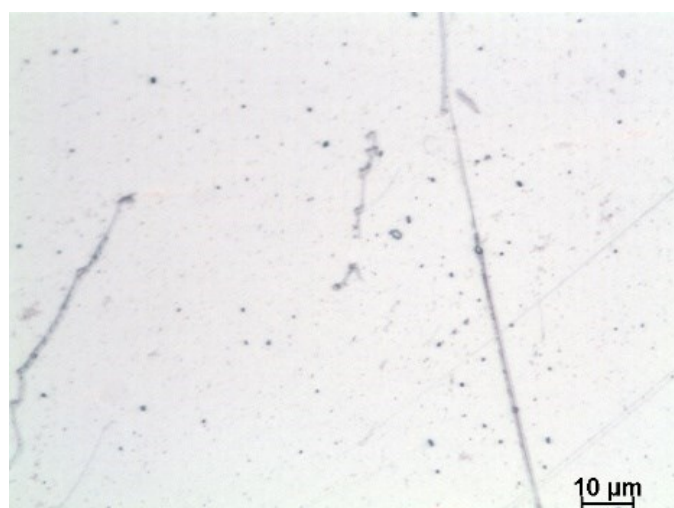
Obr. P22 Snímek 141_45_10_20x



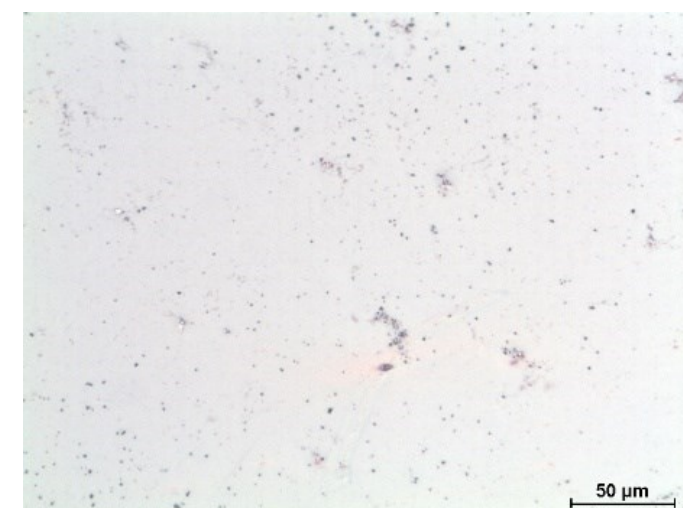
Obr. P23 Snímek 141_45_10_50x



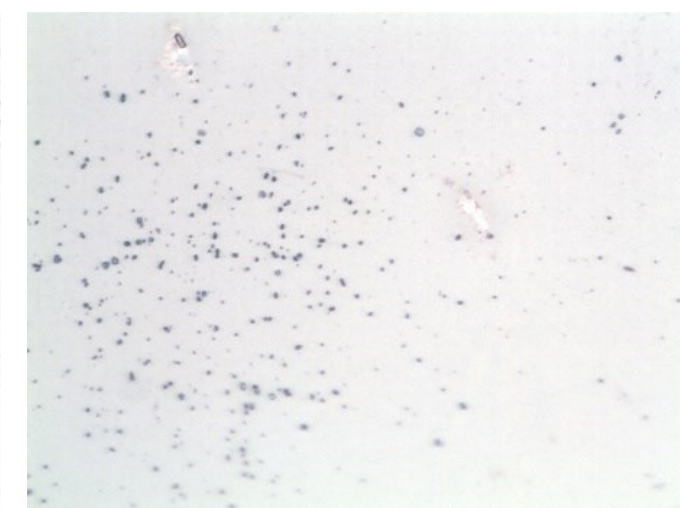
Obr. P24 Snímek 141_45_8_20x



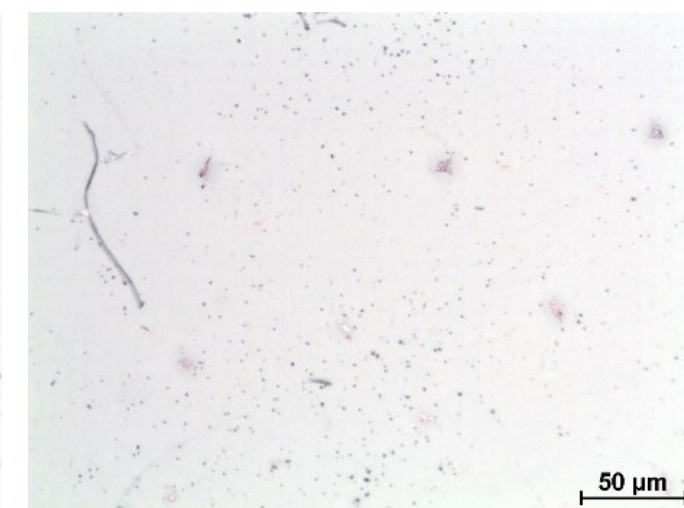
Obr. P25 Snímek 141_45_8_50x



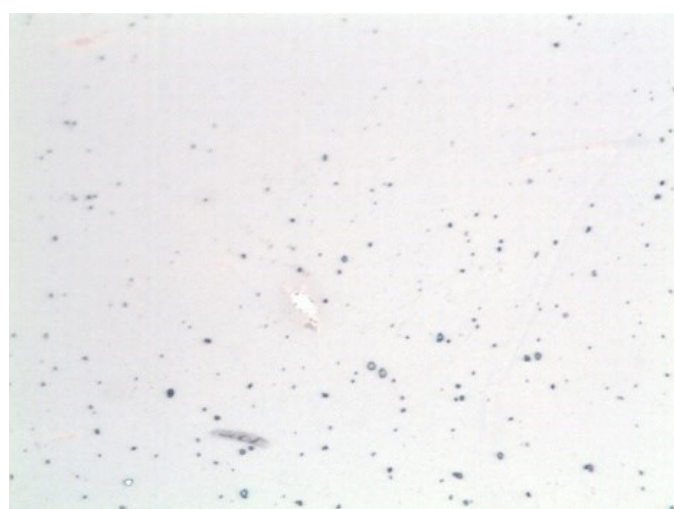
Obr. P26 Snímek 141_45_6_20x



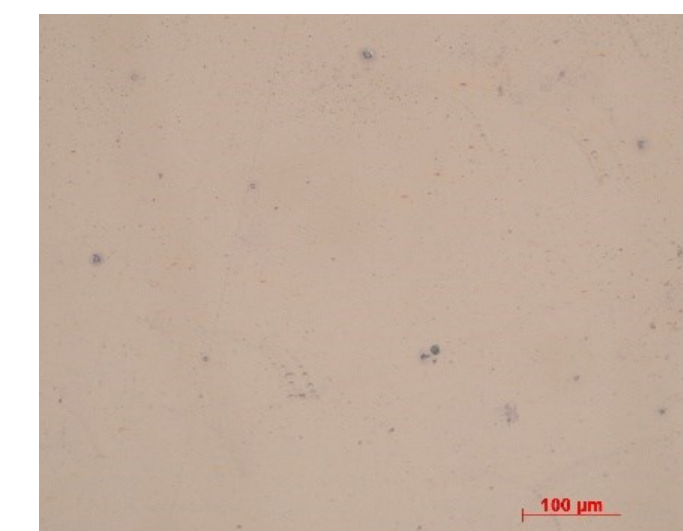
Obr. P27 Snímek 141_45_6_50x



Obr. P28 Snímek 141_45_5_20x



Obr. P29 Snímek 141_45_5_50x




Obr. P30 Snímek 141_45_4_20x

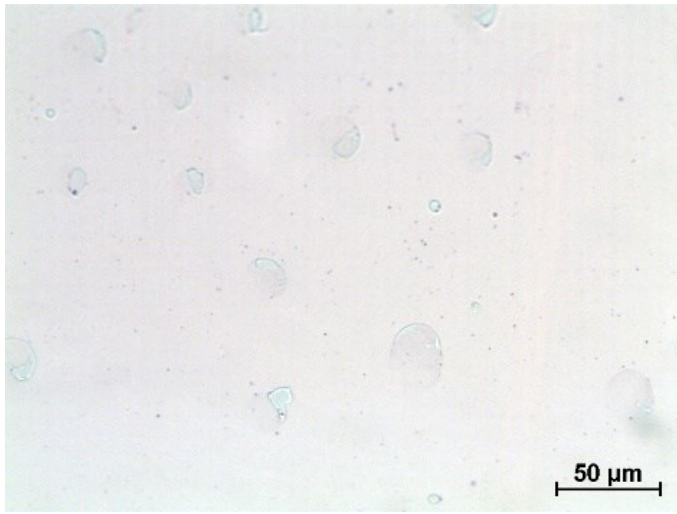


Obr. P31 Snímek 141_45_4_50x

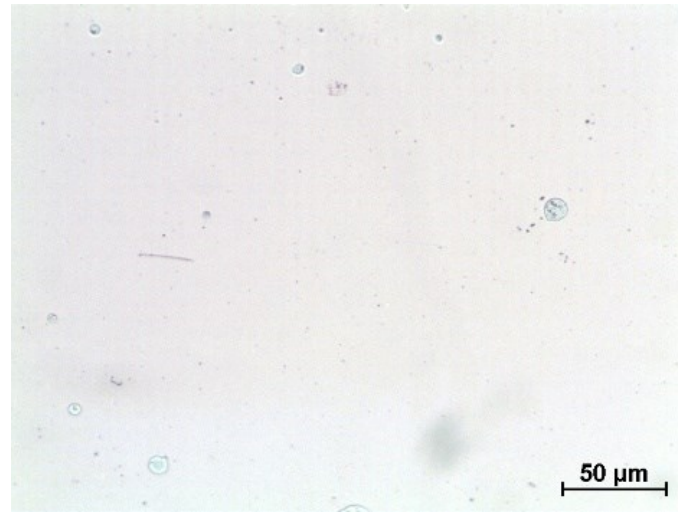
System označení snímku

XXX_YY_12_12x – velikost objektivu
 Ø tyče přes kterou byl ohyb proveden
 XXX_YY - označení vzorku

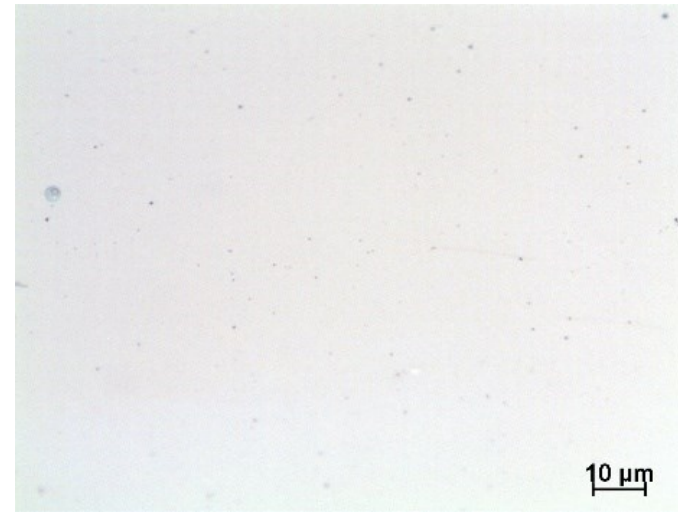
Příklad: 141_46_8_20x
 vzorek 141 – 46: ohyb proveden přes tyč průměru 8 mm, objektiv 20



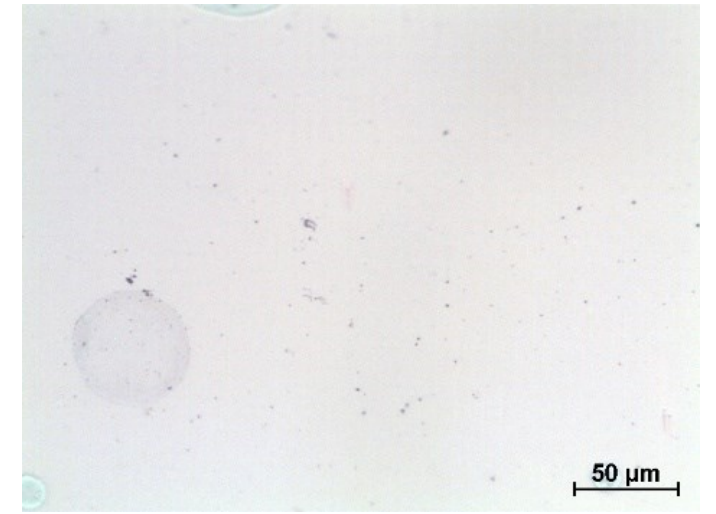
Obr. P32 Snímek 141_46_12_20x



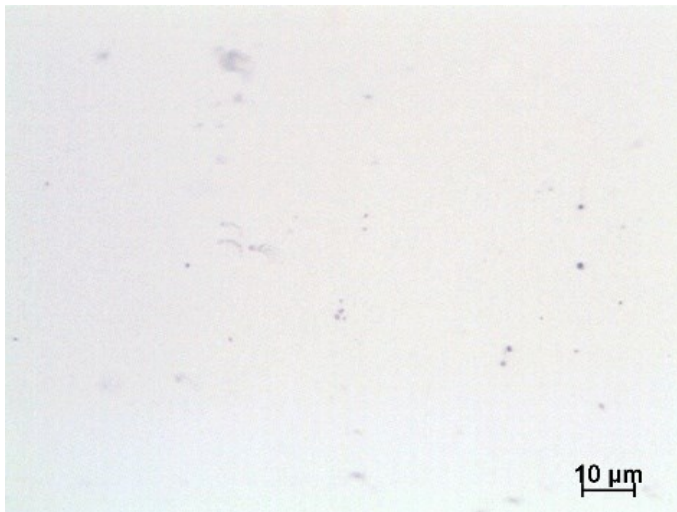
Obr. P33 Snímek 141_46_10_20x



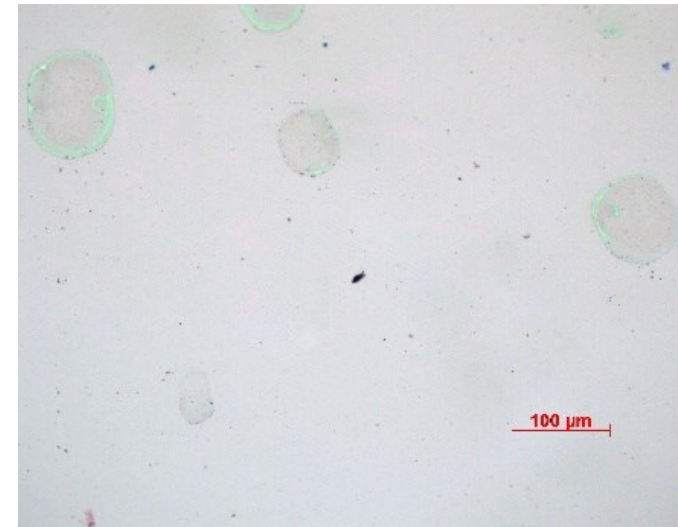
Obr. P34 Snímek 141_46_10_50x



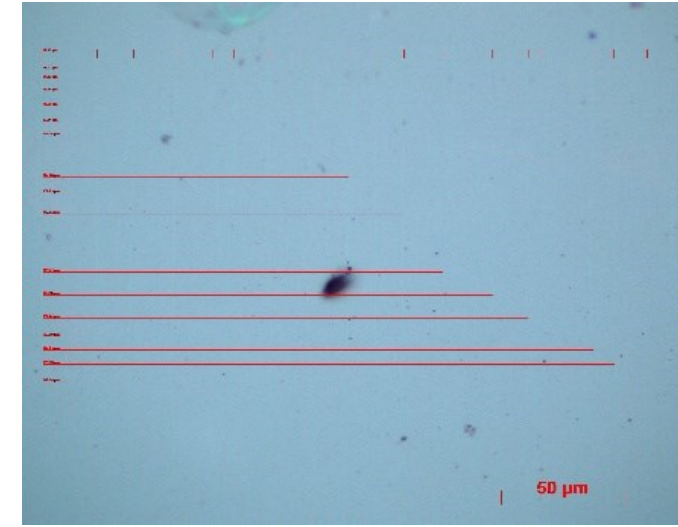
Obr. P35 Snímek 141_46_8_20x



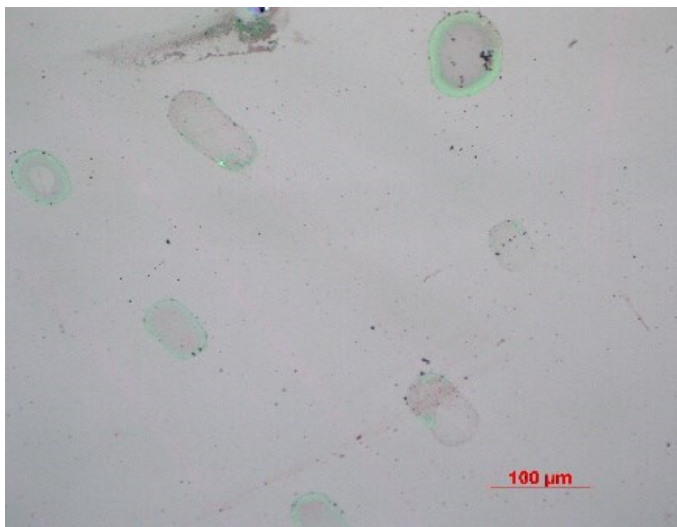
Obr. P36 Snímek 141_46_8_50x



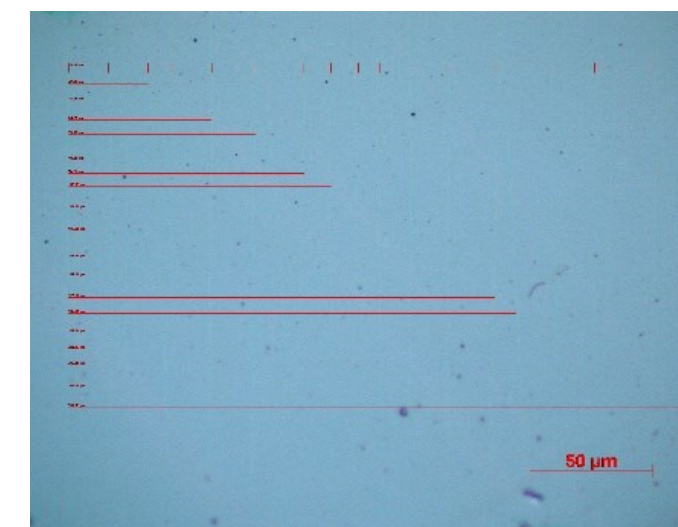
Obr. P37 Snímek 141_46_6_20x



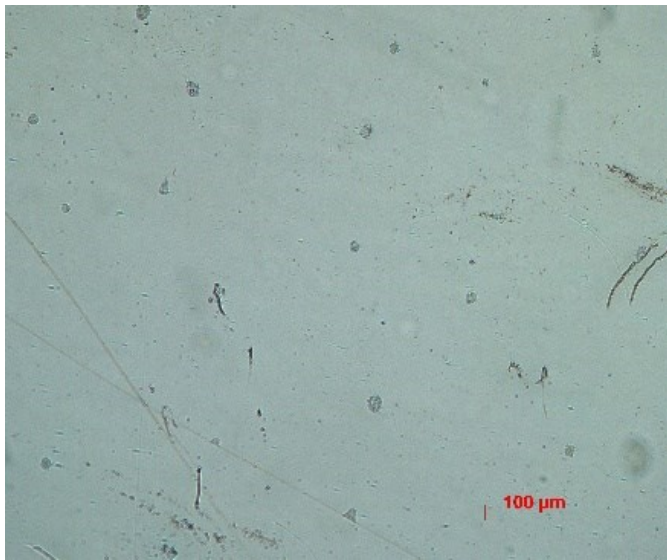
Obr. P38 Snímek 141_46_6_50x



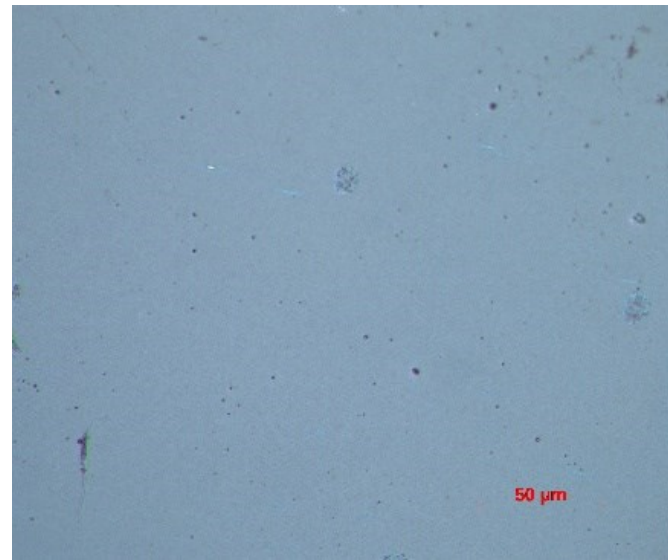
Obr. P39 Snímek 141_46_5_20x



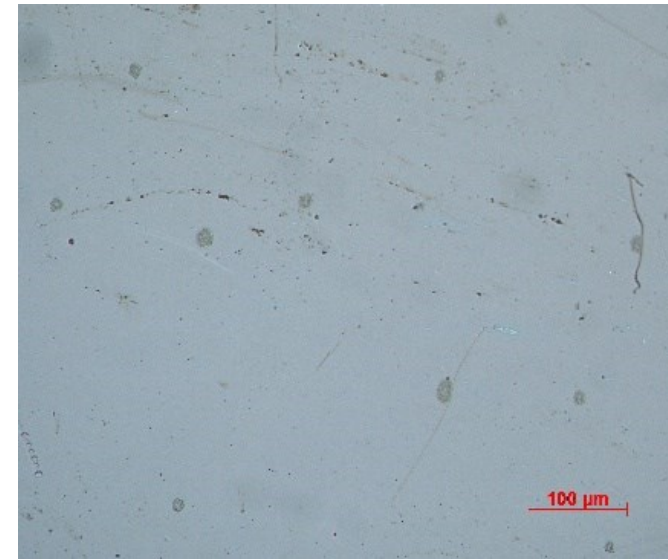
Obr. P40 Snímek 141_46_5_50x



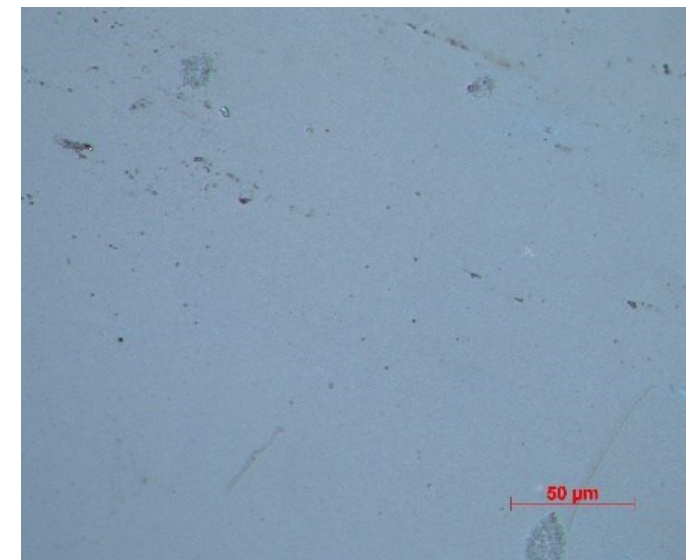
Obr. P41 Snímek 141_47_12_20x



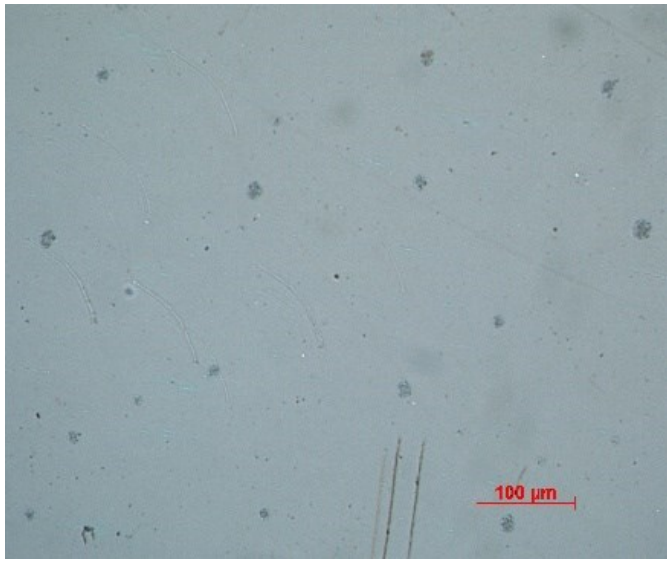
Obr. P42 Snímek 141_47_12_50x



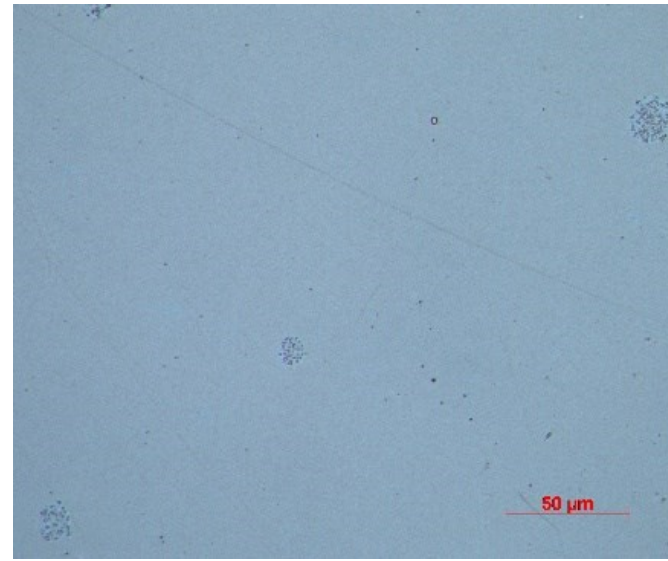
Obr. P43 Snímek 141_47_10_20x



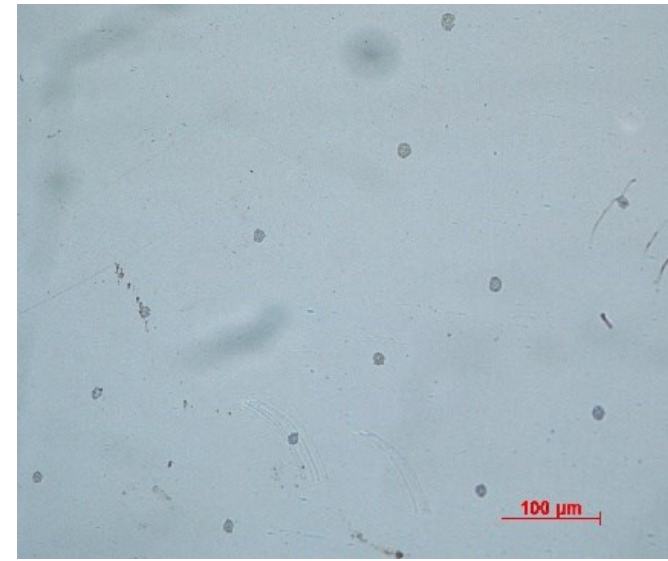
Obr. P44 Snímek 141_47_10_50x



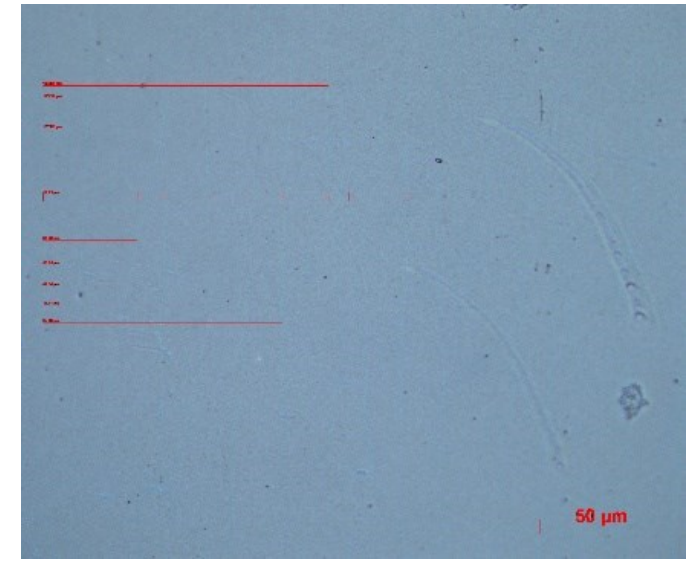
Obr. P45 Snímek 141_47_8_20x



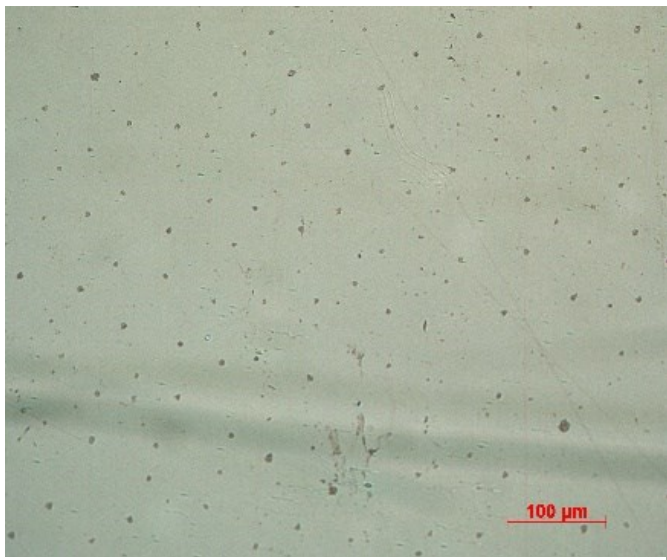
Obr. P46 Snímek 141_47_8_50x



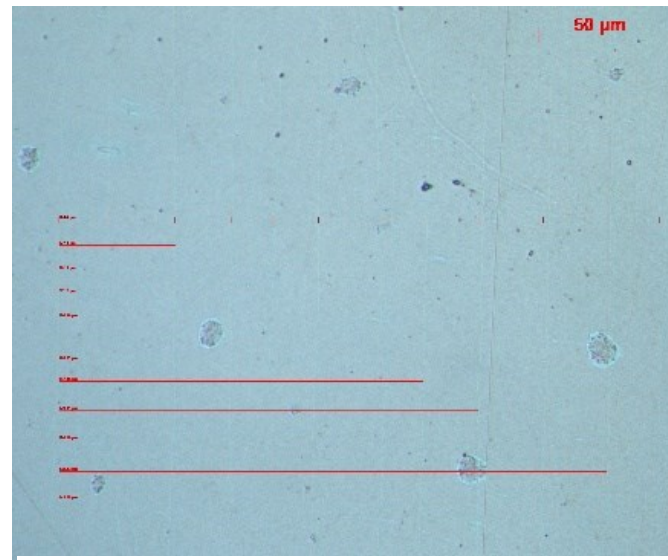
Obr. P47 Snímek 141_47_6_20x



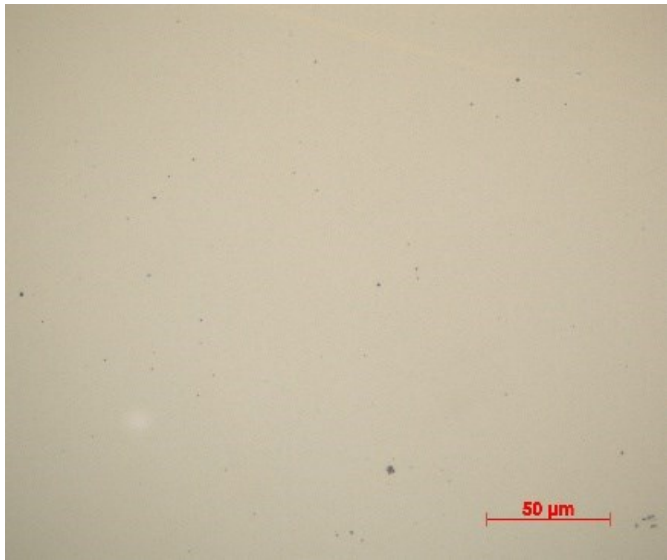
Obr. P48 Snímek 141_47_6_50x



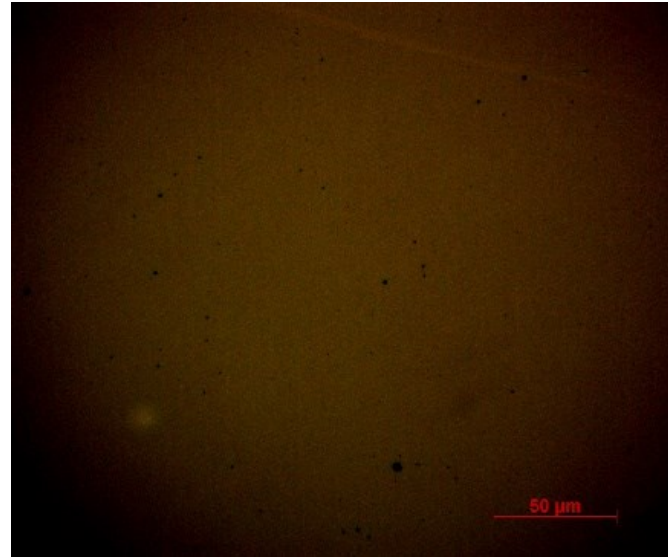
Obr. P49 Snímek 141_47_5_20x



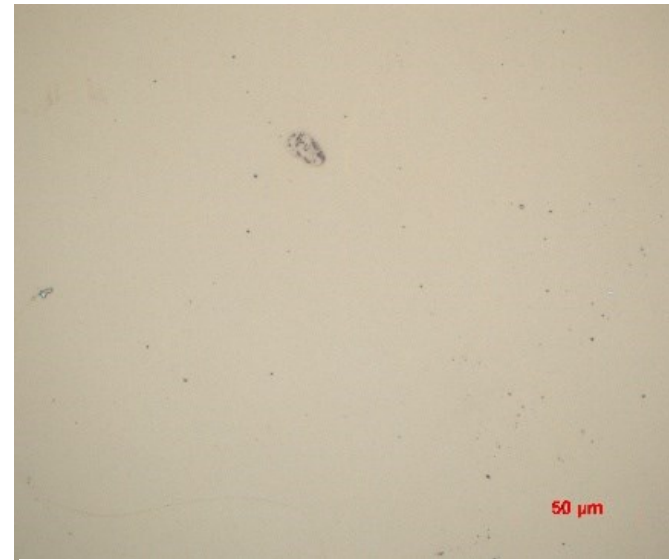
Obr. P50 Snímek 141_47_5_50x



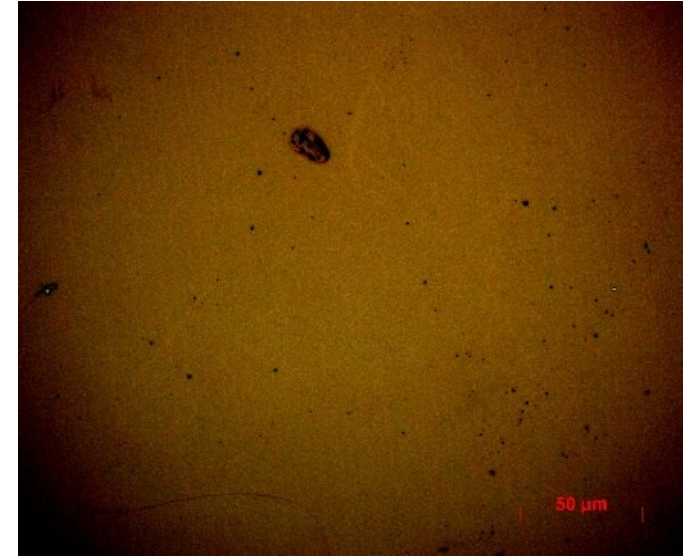
Obr. P51 Snímek 141_91_8mm_50x



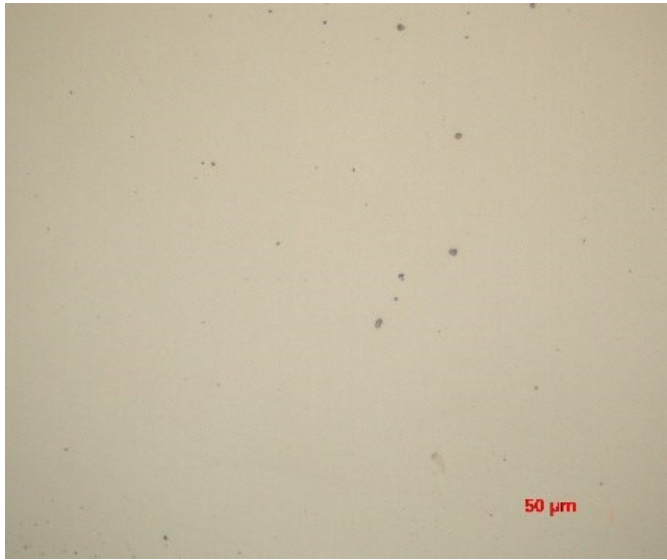
Obr. P52 Snímek 141_91_8mm_50x_kontrast



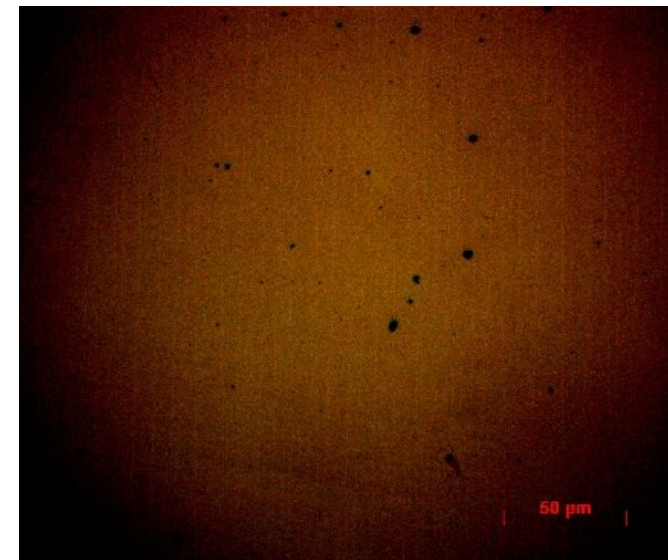
Obr. P53 Snímek 141_91_6mm_50x



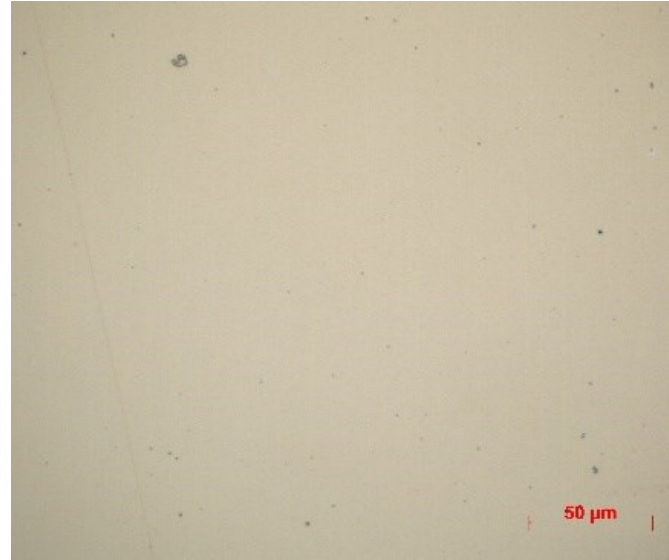
Obr. P54 Snímek 141_91_6mm_50x_kontrast



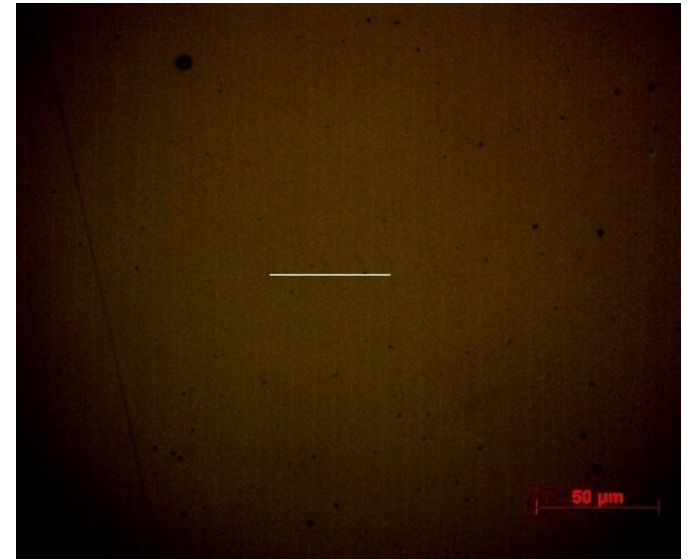
Obr. P55 Snímek 141_91_5mm_50x



Obr. P56 Snímek 141_91_5mm_50x_kontrast



Obr. P57 Snímek 141_91_4mm_50x



Obr. P58 Snímek 141_91_4mm_50x_kontrast