

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Miroslav Jandus

**Studium procesů v progresivních materiálech s využitím  
iontových svazků – metody RBS (Rutherford Backscattering  
Spectrometry) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)**

Ústav částicové a jaderné fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Anna Macková, Ph.D.

Studijní program: Jaderná a subjaderná fyzika

# Obsah

Obsah .....	1
Abstrakt .....	2
Kapitola 1 – Úvod .....	4
Kapitola 2 – Difúze kovů do polymerů – přehled problematiky .....	8
Kapitola 3 – Příprava vzorků .....	24
3.1. Vakuové napařování .....	24
3.2. Vakuové naprašování .....	28
Kapitola 4 – Analytické metody .....	31
4.1. Analýza látek pružným rozptylem nabitých částic metodou RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) .....	31
4.2. Analýza pomocí detekce odražených atomů – metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) .....	43
4.3. Mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy) ..	50
Kapitola 5 – Diskuze výsledků .....	54
Kapitola 6 – Závěr .....	84
Literatura .....	87

Název práce: Studium procesů v progresivních materiálech s využitím iontových svazků – metody RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Autor: Miroslav Jandus

Katedra: Ústav částicové a jaderné fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Anna Macková, Ph.D.

e-mail vedoucího: [mackova@ujf.cas.cz](mailto:mackova@ujf.cas.cz)

## ABSTRAKT

Cílem diplomové práce je výzkum difúze málo reaktivních kovů (Ag, Cu) do tenkých fólií syntetických polymerů polyimid (kapton, upilex) a PET (mylar). Tenké kovové vrstvy (desítky nm) na polymerních fóliích byly deponovány metodami magnetronového naprašování a vakuového napařování ve spolupráci s pracovišti (VŠCHT, FZÚ) při různých depozičních teplotách. Výsledné deponované vzorky byly žháný za různých podmínek tak, abychom zkoumaly vliv použité depoziční teploty a následného žhání na difúzi atomů kovu do polymerní fólie. Výsledné hloubkové profily difundovaných kovových atomů byly analyzovány pomocí metody Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) ve spolupráci s ÚJF AV ČR v Řeži. Na základě změřených koncentračních profilů byly stanoveny difúzní koeficienty (s hodnotami v rozmezí řádů  $10^{-14} \div 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ), které vykazují teplotní závislost Arrheniova typu. Informace o složení polymeru po žhání a ozáření iontových svazkem během měření RBS, zvláště o povrchové koncentraci vodíku, vypovídají o případném radiačním poškození či stárnutí polymeru. Obsah vodíku ve vzorcích byl analyzován pomocí metody Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). Topografie povrchů deponovaných vrstev byla sledována pomocí Atomic Force Microscopy (AFM), výsledné drsnosti vrstev a existence či velikost kovových zrn na povrchu deponovaných a žháných vrstev byla kombinována s výsledky měření metodami RBS a ERDA.

Klíčová slova: difúze kovů do polymer, jaderné analytické metody, RBS, ERDA, AFM

Title: The study of progressive materials using ion beams analytical methods- Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Author: Miroslav Jandus

Department: Institute of Particle and Nuclear Physics

Supervisor: RNDr. Anna Macková, Ph.D.

Supervisor's e-mail: [mackova@ujf.cas.cz](mailto:mackova@ujf.cas.cz)

## ABSTRAKT

In this work, I have studied the diffusion of low reactive metals (Ag, Cu) in the thin synthetic polymer foils - polyimide (kapton, upilex) and PET (mylar.) Thin metal films (tens of nm) were deposited on polymer foils by the magnetron sputtering and vacuum evaporation techniques in collaboration with Institute of

Chemical Technology, Prague and Institute of Physics of ASCR using a various deposition temperatures. The prepared samples were annealed at different temperatures to achieve the metal atom diffusion into the polymer surface layer. The diffused depth profiles were analysed using the Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) technique in collaboration with Nuclear Physics Institute of ASCR in Rez. The diffusion coefficients were determined using measured concentration depth profiles from RBS, the coefficients show an Arrhenius-like temperature dependence. The determined values of diffusion coefficients are in order  $10^{-14} - 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . The polymer composition, especially the hydrogen concentration in the near surface region, after the annealing and the ion irradiation during RBS measurement provides the information about the appropriate radiation damage, the ageing or degradation of the used polymer substrate. The hydrogen content in the samples was analysed by the Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). The topography of surfaces of deposited layers was investigated by Atomic Force Microscope (AFM) technique, the roughness and the presence of the metal grains or their size were combined with the results from RBS and ERDA .

Keywords: metal diffusion in polymers, nuclear analytical methods, RBS, ERDA, AFM

# Kapitola 1

## Úvod

Tato diplomová práce byla vypracována v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy ve skupině jaderných analytických metod pod vedením RNDr. A. Mackové, Ph.D. Jaderné analytické metody používající iontové svazky s energiemi řádově MeV jsou nezastupitelné v materiálovém výzkumu pevných látek. Diplomová práce se zabývá studiem difúze atomů kovů (Ag, Cu) do polymerních vrstev při měnících se depozičních podmínkách jadernými analytickými metodami.

Výzkum v oblasti difúze kovů do polymerů se začal rozvíjet v souvislosti s technologickou aplikací polymerů v mikroelektronice. Zde se vyrábí různé typy vícevrstevnatých struktur (např. mikročipy), ve kterých se střídají různé kovové a izolující vrstvy. Dnes polymery a kovy přicházejí do kontaktu v mnoha oblastech moderních technologií. Využívá se výhodných vlastností, které některé polymery nabízejí (nízká elektrická permitivita, chemická odolnost, teplotní stabilita, snadné zpracování litografickými technikami, atd.). Keramické hmoty se stále častěji nahrazují teplotně odolnými polymery. Metalizované plasty se používají například při výrobě kompaktních disků nebo automobilových reflektorů a v poslední době se zájem soustřeďuje i na kompozitní

materiály, ve kterých jsou v polymeru rozptýleny kovové klastry. V palivových článkách s polymerovými elektrolyty se někdy používají kovy jako katalyzátory. V biomedicíně jsou využívány polymery obsahující stříbro pro své antibakteriální vlastnosti. Velmi široké použití mají polymery implantované kovovými atomy. Tato úprava mění elektrické vlastnosti polymerů (vodivost) [1] tak, že mohou být použity pro elektrické přístroje na organické bázi. V neposlední řadě se iontová implantace stala efektivní technologií pro přípravu polymerních polovodičů.

Je proto důležité dobře porozumět různým fyzikálním a chemickým procesům na rozhraní kov-polymer. Mezi tyto procesy patří difúze kovových atomů do hloubky polymeru. Atraktivita základního výzkumu difúze kovů do polymerů spočívá i v kombinaci tak rozdílných materiálů- kovy jsou krystalické materiály s vysokou hustotou, polymery jsou značně otevřené struktury složené z velkého množství makromolekul, které jsou vázány slabými van der Waalsovými silami.

Hlavním úkolem diplomové práce bylo aplikovat jaderné analytické metody RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) na připravené polymerní struktury a změřit difúzní profily a určit difúzní koeficienty pro difúzi málo reaktivních kovů (Ag, Cu) do syntetických polymerů- polyimid ( $C_{22}H_{10}O_5N_2$ , obchodní název kapton a upilex) a PET ( $C_{10}H_8O_4$ , polyethylentereftalát, obchodní název mylar), které jsou komerčně vyráběny např. firmou Goodfellow. Kovové vrstvy byly na polymerní fólie nanášeny při nízkých rychlostech deponování a za různých teplotních podmínek metodou vakuového napařování ve spolupráci s Fyzikálním ústavem AV ČR a metodou vakuového napařování ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze.

Jednotlivé vzorky pak byly vyžhánány při různých teplotách a časech v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy. Analýzy vzorků se prováděly jadernými analytickými metodami RBS a ERDA na elektrostatickém urychlovači (Van de Graafův urychlovač) v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy. Úkolem diplomové práce bylo osvojit si tyto metody a použít je k charakterizaci deponovaných struktur kov-polymer. Z naměřených RBS spekter jsem určoval hloubkové profily difundujících kovů a integrální množství kovových atomů na povrchu polymerů. Metodou ERDA jsem sledoval možnou tepelnou degradaci polymerů během depozice kovů a při žhání vzorků. Degradace by mohla být spojena s nižší koncentrací vodíku v degradované vrstvě. K analýze naměřených spekter jsem používal výpočetní programy GISA 3.99 [2] (pro vyhodnocení RBS spekter) a SIMNRA verze 4.4 [3] (pro vyhodnocení ERDA spekter).

Z výsledných koncentračních profilů měřených metodou RBS jsem určil difúzní koeficienty a hledal souvislosti mezi těmito koeficienty pro různé typy kombinací polymer-kov při různých depozičních podmínkách a různých podmínkách žhání.

Část vzorků byla též analyzována metodou AFM (Atomic Force Microscopy) ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze a s Katedrou fyziky Pedagogické fakulty Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem. Metodou AFM lze studovat topografii povrchů deponovaných a žháných vrstev a odhadnout tak stupeň pokrytí polymeru i velikost agregovaných kovových částic, které se mohou v tenkých kovových vrstvách vytvářet. V závěru jsem se pokusil interpretovat naměřené výsledky difúzní aktivity v souvislosti s topografií povrchů kovových vrstev měřených metodou AFM.

Diplomová práce je rozčleněna do 6 kapitol. První kapitolou je tento úvod, v kapitole 2 je stručný přehled problematiky týkající se

difúze kovů do polymerů, kapitola 3 obsahuje popis přípravy a depozice vzorků, v kapitole 4 jsou popsány použité analytické metody RBS, ERDA a AFM, v kapitole 5 je diskuse naměřených výsledků a kapitola 6 obsahuje shrnutí výsledků diplomové práce.



## Kapitola 2

# Difúze kovů do polymerů-přehled problematiky

Difúze plynů a organických molekul v polymerech byla předmětem několika studií (např. [4], [5]), přesto jsou současné znalosti o difúzi kovů do polymerů zatím skromné. Výzkum v oblasti difúze kovů do polymerů se začal rozvíjet v souvislosti s technologickou aplikací polymerů v mikroelektronice (mikročipy). Polymery a kovy dnes přicházejí do kontaktu v mnoha oblastech moderních technologií. Atraktivita základního výzkumu difúze kovů do polymerů spočívá především v kombinaci tak rozdílných materiálů. Kovy jsou krystalické materiály s vysokou hustotou, polymery jsou značně otevřené struktury složené z velkého množství makromolekul, které jsou vázány slabými van der Waalsovými silami.

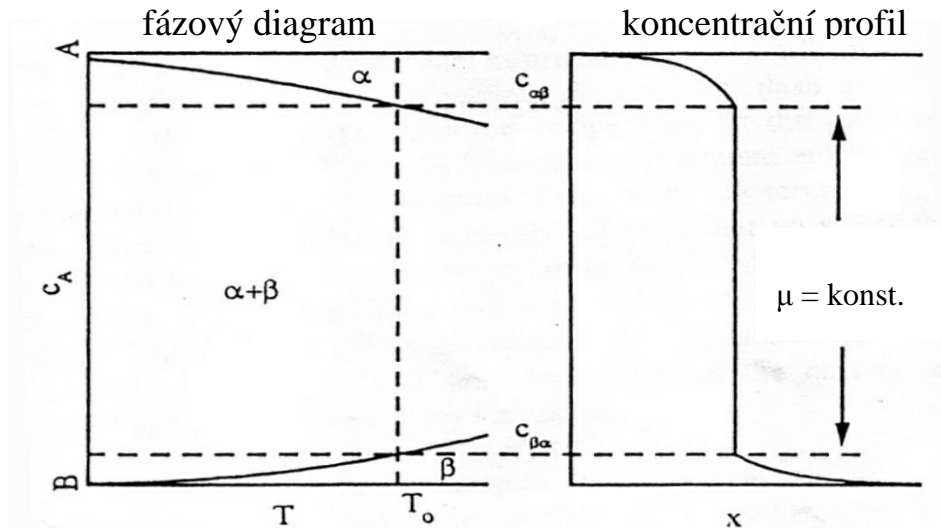
Dosud publikované studie o difúzi kovů do polymerů ukazují, že reaktivní kovy (např. Cr, Ti) působí jako efektivní difúzní bariéra [6] a tvoří relativně ostré rozhraní mezi polymerem a kovem. Tyto kovy tudíž nevykazují význačnou pohyblivost v polymerech. Naproti tomu izolované atomy méně reaktivních kovů (Ag, Au) za zvýšené teploty mohou difundovat hluboko do polymerů a vykazovat větší pohyblivost.

Difúzi pohyblivých kovových atomů do polymerů však také brání silná tendence kovů vytvářet shluky (klastry). Nemůžeme proto očekávat výraznou difúzi do polymerů ze souvislých kovových filmů. Výraznější difúze se pozoruje z tenkých kovových vrstev, které byly deponovány na polymery při nízkých rychlostech depozice a při zvýšených teplotách (srovnatelných s teplotou skelného přechodu pro daný polymer), kdy mnoho izolovaných kovových atomů může difundovat do polymeru ještě předtím, než jsou zachyceny ostatními atomy na povrchu. Skelný přechod je jev, který nastává u amorfních polymerů. Polymer pod teplotou skelného přechodu  $T_g$  je tvrdší a křehčí, podobně jako sklo. Pokud však teplota stoupne nad teplotu  $T_g$ , polymer začíná být mnohem pružnější [7].

Mikroelektronické součástky na bázi struktury polymer a kov jsou při výrobě i vlastním fungování vystaveny zvýšené teplotě, čímž dochází k různým poškozením. Příčinou je mechanické napětí, které vzniká z rozdílů koeficientů roztažnosti tak rozdílných materiálů, ze kterých jsou mnohovrstevnaté struktury vyrobeny. I difúze mezi vrstvami může vést k poškození. Proto je důležité kontrolovat mikrostrukturu a tepelnou stabilitu rozhraní kovů a polymerů. Mikrostruktura, a tedy mechanické i dielektrické vlastnosti rozhraní, může být silně ovlivněna stupněm promíchání obou vrstev na rozhraní. Proto je potřeba dobře porozumět difúzi kovů do polymerů a jejím vlivu na strukturu a utváření rozhraní mezi kovem a polymerem.

Výrazné rozdíly mezi kovy a polymery vidíme v difúzním chování, které se zřetelně odlišuje od difúze mezi dvěma podobnějšími materiály se vzájemnou rozpustností. Odpovídající fázový diagram vidíme na obr. 1. Pokud je látka A deponována na látku B při teplotě  $T_0$  dovolující difúzi, B se částečně rozpouští v A ( $\alpha$  fáze na obr. 1) a  $c_A$  (koncentrace látky A) klesá k hodnotě  $c_{\alpha\beta}$ , která je limitem rozpustnosti

B v A při teplotě  $T_0$ . Zde  $c_A$  prudce klesá k hodnotě  $c_{\beta\alpha}$ , která je limitem rozpustnosti A v B. K tomuto poklesu dochází, protože chemický potenciál  $\mu$  je konstantní v oblasti koexistence  $\alpha + \beta$ , a tudíž vymizí hnací síly utvářející dvoufázové oblasti. Chemický potenciál  $\mu$  je



Obr. 1: Fázový diagram a koncentrační profil pro dva elementy A a B se vzájemnou rozpustností.  $T_0$  je teplota deponování látky A na látku B,  $x$  je hloubka,  $c_A$  je koncentrace látky A,  $\mu$  je chemický potenciál a koncentrace  $c_{\alpha\beta}$  a  $c_{\beta\alpha}$  jsou limitem rozpustnosti A v B, resp. naopak. [12]

veličina spojená s prací nutnou pro přenos látky mezi soustavami. Gradient chemického potenciálu je hnací silou dějů spojených s tokem látky v soustavě, mezi které patří i difúze.

Nyní předpokládejme, že A je kov a B je polymer. Energie vazby mezi kovovými atomi je typicky o dva řády větší než vazebná energie polymerů. Proto je interakce mezi kovy s nízkou reaktivitou a polymery obecně slabá ve srovnání se silnými vazbovými silami mezi kovovými atomi. Rozpustnost kovů v polymerech by proto měla být velmi malá a nemělo by docházet k téměř žádnému míchání na rozhraní kovu a polymeru. Z mnoha studií je však zřejmé, že atomy kovů s nízkou reaktivitou difundují do polymerů (hlavně do polyimidů a polykarbonátů) při zvýšené teplotě, dokonce tvoří kovové klastry uvnitř

polymerů při izotermických podmínkách, např. [8],[9]. Pouze více reaktivní kovy tvoří relativně ostré a tepelně stabilní rozhraní nevykazující žádné známky míchání [10].

Ušlechtilé kovy, přestože mají špatnou rozpustnost, mohou silně difundovat do polymerů. Patrně proto, že Gibbsova volná energie (část celkové energie soustavy, která je využitelná ke konání neobjemové práce, Gibbsova volná energie homogenního systému přepočítaná na jeden mol se rovná jeho chemickému potenciálu) kovové částice v polymeru je nižší, než izolované částice na povrchu. Tento efekt se přisuzuje redukci vysoké povrchové energie atomů kovů po jejich zapuštění do hloubky [11]. Tento proces je však odlišný od běžné difúze. Průnik kovové částice do hloubky je energeticky výhodný, pokud povrchové napětí této částice  $\gamma_M$  převyšuje součet mezifázového napětí  $\gamma_{MP}$  a povrchového napětí polymeru  $\gamma_P$ , tj. platí

$$\gamma_M > \gamma_{MP} + \gamma_P \quad (1)$$

$\gamma_P$  je obvykle mnohem menší ve srovnání s  $\gamma_M$ . Mnoho polymer-kovových systémů se řídí touto nerovností. Průnik kovových částic deponovaných na polymeru při nízké teplotě se pozoruje i při ohřevu nad teplotu skelného přechodu  $T_g$  polymeru. Vysoká viskozita ve skelném stavu zabraňuje průniku velkých kovových shluků (klastřů) do hloubky polymeru. Zde se předpokládá, že difundují pouze jednotlivé kovové atomy nebo jen velmi malé shluky a až následně uvnitř polymerů vytvářejí větší klastry.

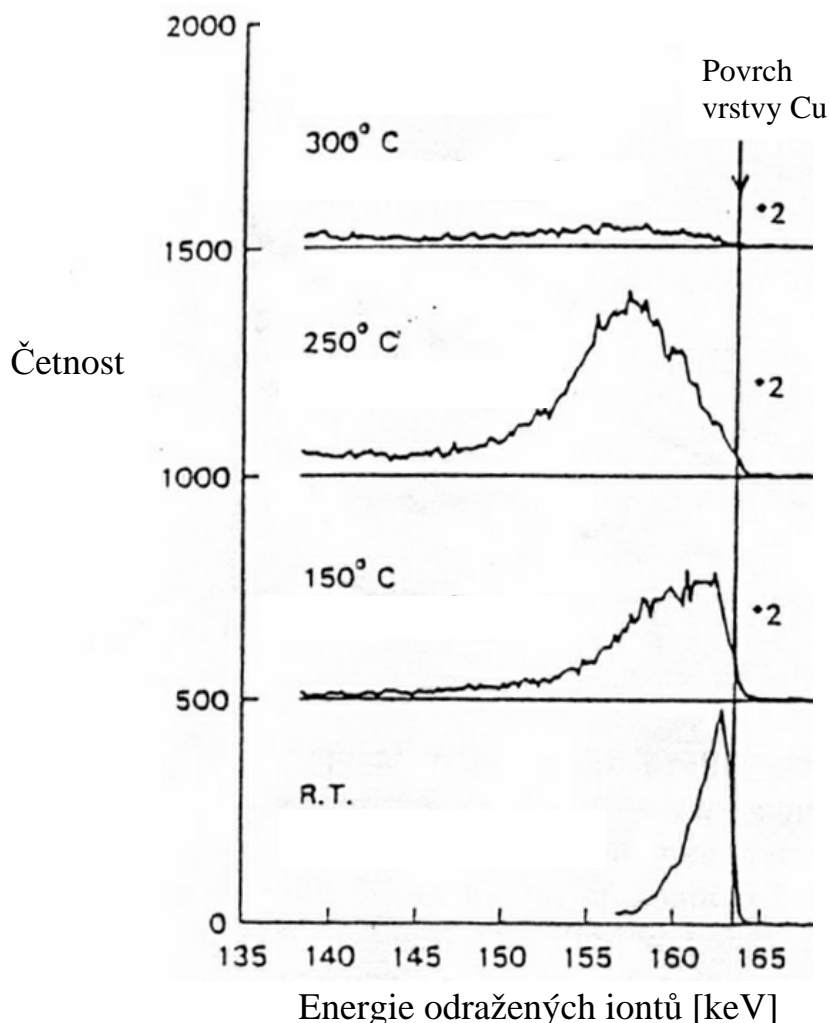
Difúzí kovů do polymerů a jejich tendencí vytvářet klastry se zabývá např. [9]. Autoři zkoumali vrstvy Cu nanesené na polymeru PMDA-ODA (pyromelliticdianhydride-oxydianilin). Pozorovali vytváření Cu klastřů i ve značné hloubce pod povrchem po deponování kovu při zvýšené teplotě (ale pod teplotou skelného přechodu polymeru  $T_g$ ) a při nízkých rychlostech depozice. Při vysokých rychlostech

depozice atomů kovu i při zvýšené teplotě však nesledovali žádné tvoření klastrů.

Podobné chování sledujeme i u dalších polymerů, např. v [12], kde při zkoumání rozhraní mezi vrstvou Au a polymerem TMC-PC (bisfenol-trimethyl cyklohexan polykarbonát) pozorovali výrazné tvoření Au shluků při deponování Au napařováním při teplotě 230 °C (teplota velmi blízká teplotě skelného přechodu polymeru TMC-PC, která je 234 °C) při velmi nízké rychlosti napařování ( $0,05 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a následném žíhání po dobu 6 hodin při stejné teplotě. Oproti tomu při rychlém napařování Au při téže teplotě se netvořily žádné shluky v polymeru ani po následném žíhání po dobu 6 hodin. Je to dáno tím, že shlukování kovu na povrchu efektivně brání difúzi do objemu, což naznačuje, že nemůžeme očekávat nijak zvlášť výraznou difúzi do polymeru ze souvislé vrstvy nebo při přítomnosti pouze velkých shluků atomů kovu na povrchu.

Difúzí Cu do polyimidů se zabývali autoři v [8]. Používali metodu rozptylu středně energetických iontů (Medium Energy Ion Scattering-MEIS), která je obdobná metodě RBS, ale hloubkové rozlišení je zvýšeno snížením energie iontu do oblasti maximálních energetických ztrát. Metoda MEIS je vysoce povrchově selektivní a dosahuje velkého hloubkového rozlišení (jednotlivé atomární monovrstvy). Při deponování Cu na polyimid při pokojové teplotě a rychlosti přibližně jedna monovrstva za minutu získali relativně úzký signál Cu v MEIS spektru. Ani následné žíhání při teplotě 300 °C po dobu 10 minut nevedlo k rozšíření Cu signálu. Byl pozorován pouze velmi malý posun celého Cu signálu směrem k nižší energii. Naznačuje to, že došlo jen k velmi malé či skoro žádné difúzi Cu během žíhání. Malý energetický posuv pravděpodobně způsobilo stínění Cu klastrů vrstvičkou polyimidu o síle  $\sim 0,5 \text{ nm}$ , která je překryla. Naprosto odlišné chování však pozorovali po

174 keV He<sup>+</sup> na polyimid/Cu



Obr. 2: Medium energy ion scattering (MEIS) spektra z difúze Cu do polyimidu při různých teplotách. [8]

napaření Cu při zvýšené teplotě (viz. obr. 2). Značné rozšíření signálu Cu v MEIS spektru do oblasti nižších energií a výrazný pokles nejvyšší zaznamenané četnosti Cu s rostoucí teplotou deponování svědčí o tepelně aktivované difúzi Cu hluboko do polymeru. (viz. obr. 2) Spektra se však odlišují od spekter normální difúze, kdy maximální četnost je vždy lokalizována na povrchu. Tento posun se vysvětluje přítomností sférických Cu klastrů skrytých v polyimidu, které zvětšují svou velikost s rostoucí teplotou. Slabá reaktivita mezi Cu a polymerem dovoluje

atomům Cu difundovat hluboko do polymeru. Silná reaktivita mezi atomy Cu, vyvolaná velkou vazbovou energií kovů, způsobuje tvoření Cu klastrů. Při deponování za pokojové teploty je difúze Cu do objemu polymeru minimální, zatímco povrchová difúze je mnohem větší a Cu klastry vznikají na či těsně pod povrchem. Stabilita rozložení Cu při následném žíhání se vysvětluje znehybněním Cu atomů v těchto klastrech. Pouze při zvýšených teplotách a nízkých intenzitách deponování Cu na polymer mohou Cu atomy difundovat hluboko do polymeru, poněvadž nejsou zachyceny ostatními atomy Cu na povrchu.

Difúzní tok  $J_D$ , tj. počet atomů procházejících jednotkovou plochou za jednotkový čas, je přímo úměrný koncentračnímu gradientu, což vyjadřuje první Fickův zákon

$$J_D = -D \text{ grad } c \quad (2)$$

kde  $D$  je difúzní konstanta a  $c$  je koncentrace difundující příměsi. Neuvažujeme přítomnost žádných vnějších silových působení. Z rovnice (2) vidíme, že koncentrační gradient přímo určuje velikost difúzního toku. První Fickův zákon platí v případě, kdy koncentrační gradient se během difúze nemění. Častěji tento předpoklad neplatí a musíme uvažovat i časovou změnu koncentračního gradientu. Tuto časovou změnu koncentrace difundujících částic určuje rovnice kontinuity

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} J_D \quad (3)$$

Dosazením z rovnice (2) dostaneme druhý Fickův zákon

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } c) \quad (4)$$

který vyjadřuje rozložení koncentrace atomů příměsi v závislosti na vzdálenosti a současně i časový průběh koncentrace v jednotlivých místech prostoru. Řešení rovnice (4) je pro daný případ závislé na okrajových a počátečních podmínkách. Difúzní rovnice se nejčastěji řeší

v jednorozměrném případě, čemuž odpovídá v praxi případ difúze ve směru kolmém k povrchu substrátu ze zdroje příměsi na jeho povrchu. Pro zjednodušení budeme dále předpokládat, že jde o difúzi do nekonečného poloprostoru (tloušťka substrátu je velká) a že difúzní konstanta nezávisí na koncentraci příměsi. Difúzní rovnici (4) pak můžeme přepsat do tvaru

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

Její řešení v případě difúze z omezeného zdroje příměsi (např. tenká vrstva kovu nanesená na povrchu polymeru) pak můžeme napsat ve tvaru

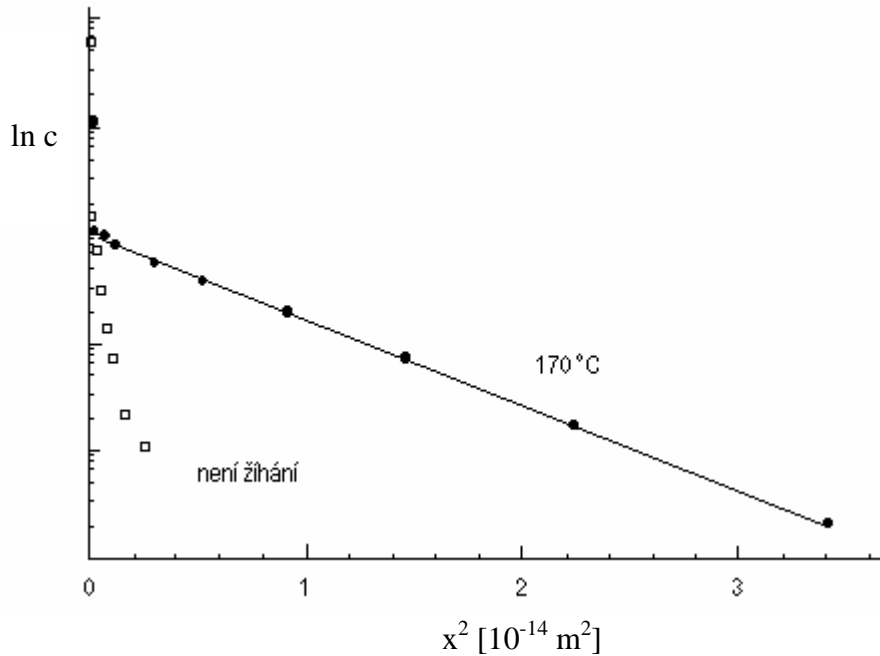
$$c(x,t) = \frac{C}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6)$$

C je počet atomů příměsi na jednotkovou plochu před započítáním difúze na povrchu substrátu, t je doba difúze a x je vzdálenost (hloubka pod povrchem vzorku).

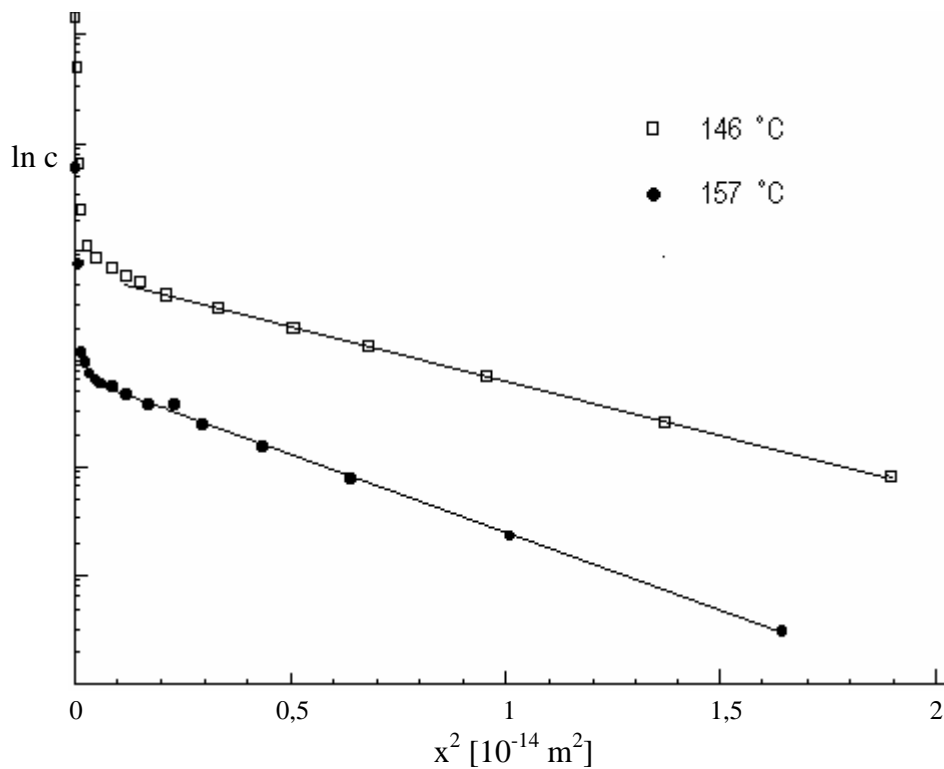
Typický příklad hloubkového profilu (resp. závislosti logaritmu koncentrace kovu na kvadrátu hloubky) vidíme na obr. 3. Pochází z deponování Au na BPA-PC (bisfenol-A polykarbonát) při teplotě 170 °C při intenzitě kolem 0,1 monovrstvy za minutu a následném žíhání při teplotě 170 °C po dobu 5800 s (viz. [13]). Vzorky byly analyzovány metodou užívající radioaktivní značkovače, kdy určitý podíl kovových atomů jsou radioaktivní izotopy jako  $^{110m}\text{Ag}$  a  $^{198}\text{Au}$ . Aktivita jednotlivých částí je úměrná koncentraci radioaktivního značkovače. Pro srovnání je na obr. 3 znázorněna i závislost logaritmu koncentrace Au na kvadrátu hloubky z deponování Au při pokojové teplotě bez žíhání. Zobrazíme-li koncentraci kovu v logaritmické škále v závislosti na kvadrátu hloubky, pak lineární interpolací části grafu odpovídající difundujícím atomů dostáváme difúzní koeficient na základě vztahu (6).



Z obrázku je zřejmé, že Au difunduje hluboko do BPA-PC během deponování při zvýšené teplotě. Vysoké koncentrace v hloubkách těsně pod povrchem naznačují, že většina atomů Au je lokalizována na či těsně



Obr. 3: Hloubkový profil Au v BPA-PC-závislost logaritmu koncentrace Au na kvadrátu hloubky. Vzorek žhán při teplotě  $170^\circ\text{C}$ . [13]



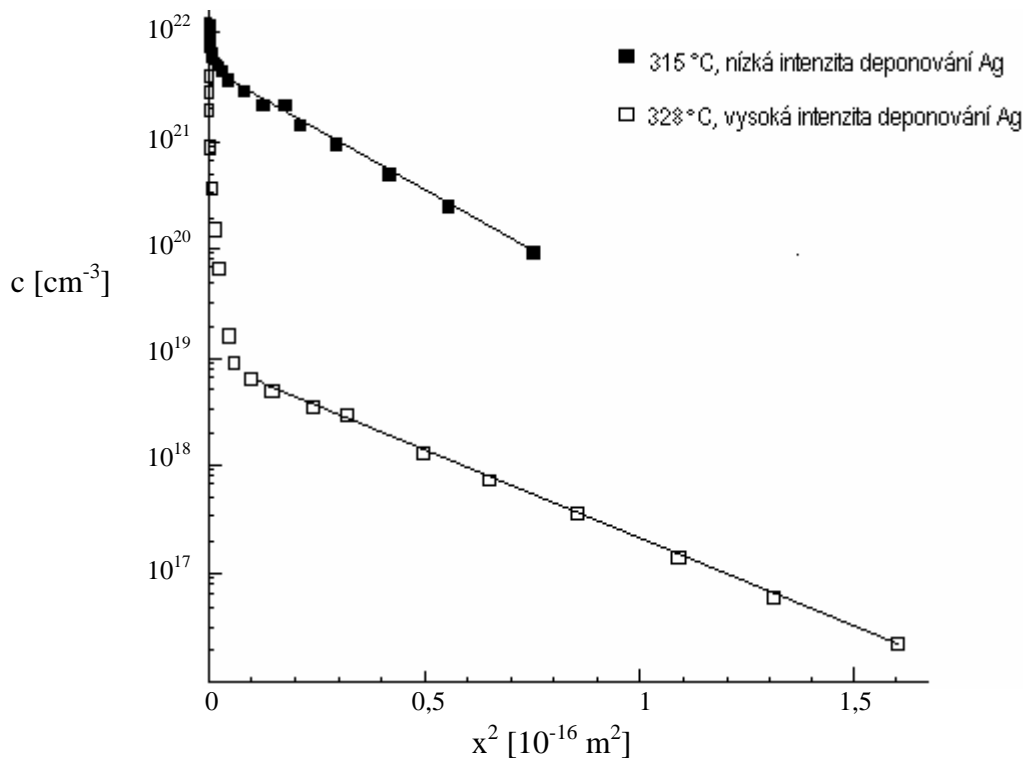
Obr. 4: Hloubkový profil Ag v BPA-PC-závislost logaritmu koncentrace Ag na kvadrátu hloubky. Vzorky žháný při teplotě  $146^\circ\text{C}$  a  $157^\circ\text{C}$ . [13]

pod povrchem. Podíl atomů, který difunduje hluboko do vzorku a přispívá k lineární části na obr. 3, je však velmi malý. Hloubkové profily podobného tvaru, tj. velmi strmý logaritmu koncentrace kovu na nebo blízko povrchu polymeru následovaný delší lineární částí, byly změřeny i pro další ušlechtilé kovy v polymerech, např. [14].

Obr. 4 znázorňuje hloubkové profily pro difúzi Ag do BPA-PC pro dva vzorky žíhané při různých teplotách [13]. V obou případech opět vidíme prudký pokles logaritmu koncentrace kovu těsně pod povrchem vzorku. Nelineární části grafů představují signál od kovové vrstvy na povrchu. V případě difúze Au do BPA-PC je situace velmi podobná [13].

Ukazuje se, že podíl kovových atomů difundujících hluboko do polymeru je závislý na intenzitě jejich deponování [13], [15]. Vidíme to na obr. 5, kde jsou znázorněny dva profily pro difúzi Ag do polyimidu PMDA-ODA získané při velmi odlišných intenzitách deponování. Při nízké intenzitě deponování dochází k téměř úplné difúzi Ag do polymeru, vidíme pouze malý nárůst povrchové koncentrace. Oproti tomu při rychlém napaření Ag na polymer dochází pouze k velmi malé difúzi, koncentrace Ag padá velmi prudce (téměř o tři řády) na povrchu polymeru. Vliv intenzity deponování na difúzi je přímým důsledkem souhry difúze atomů a jejich shlukování.

Na obr. 6 a 7 vidíme závislost difúzních koeficientů na převrácené hodnotě termodynamické teploty (tzv. Arrheniův graf) pro difúzi atomů Ag a Cu do PMDA-ODA, respektive pro difúzi atomů Ag a Au do TMC-PC viz. [8]. Pro srovnání jsou v obr. 6 vyznačeny i difúzní koeficienty molekul  $O_2$ ,  $CO_2$  a  $H_2O$ , které jsou několikanásobně větší. V obou případech lze změřené hodnoty dobře nafitovat pomocí teorie difúze do volného prostoru Vrentase a Dudy [16] (na obr. 7 je fit vyznačen plnou čarou). Tato teorie však nevysvětluje, proč je schopnost difúze vzácných kovů v polymerech o mnoho řádů nižší, než pro plynné



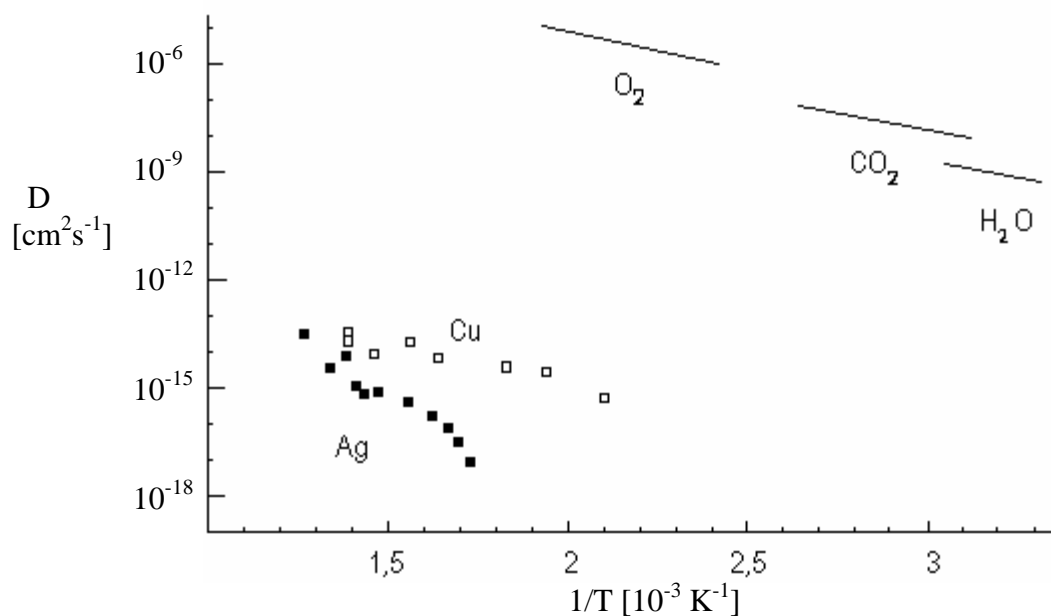
Obr. 5: Hloubkový profil Ag v PMDA-ODA-závislost koncentrace Ag na kvadrátu hloubky (logaritmické měřítko). Plné čtverce-intenzita deponování 0,1 monovrstvy Ag za minutu při teplotě 315 °C. Prázdné čtverce-rychlé napaření Ag při teplotě 328 °C. [12]

molekuly srovnatelných velikostí (viz. obr. 6). U vzácných kovů pravděpodobně při difúzi může hrát nezanedbatelnou roli i jejich interakce s polymerem. U více reaktivní kovů tyto interakce dokonce efektivně blokují difúzi (Cr i Ti tvoří ostré rozhraní s polymery bez známek míšení).

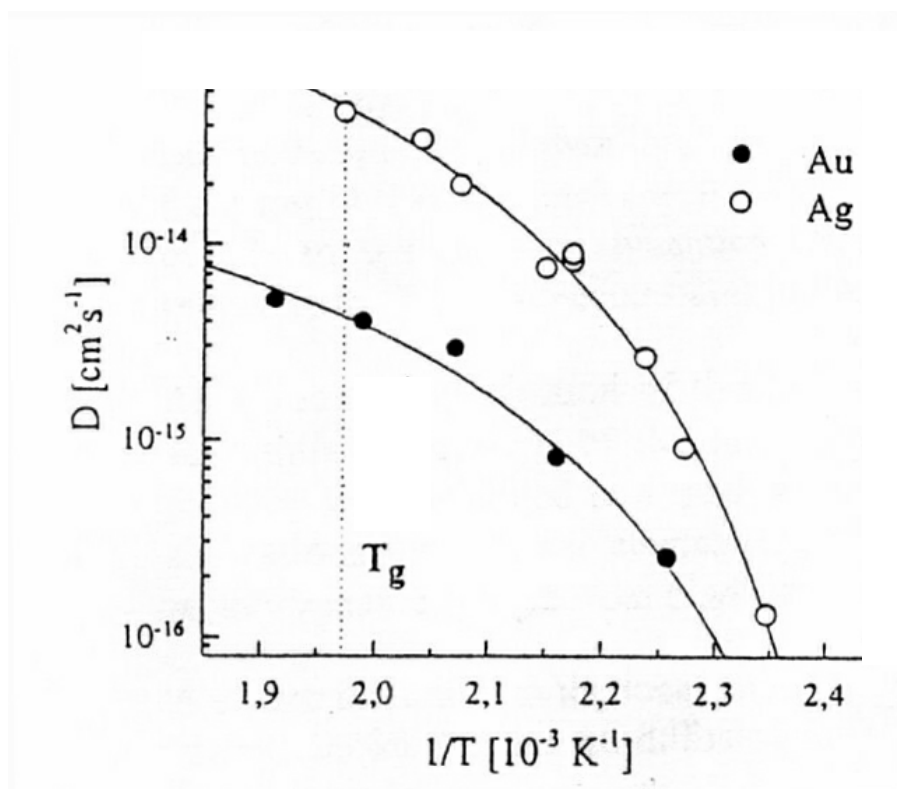
Na obr. 8 vidíme Arrheniův graf difúze Ag a Au do BPA-PC (bisfenol-A polykarbonátu) [13]. Vyznačený fit velmi dobře odpovídá Arrheniovu typu chování, který popisujeme vztahem

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (7)$$

kde  $D_0$  je frekvenční faktor (zahrnuje frekvenci tepelného pohybu atomů),  $E_A$  je aktivační energie difúze,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  termodynamická teplota. Na obr. 8 je též vyznačena hypotetická

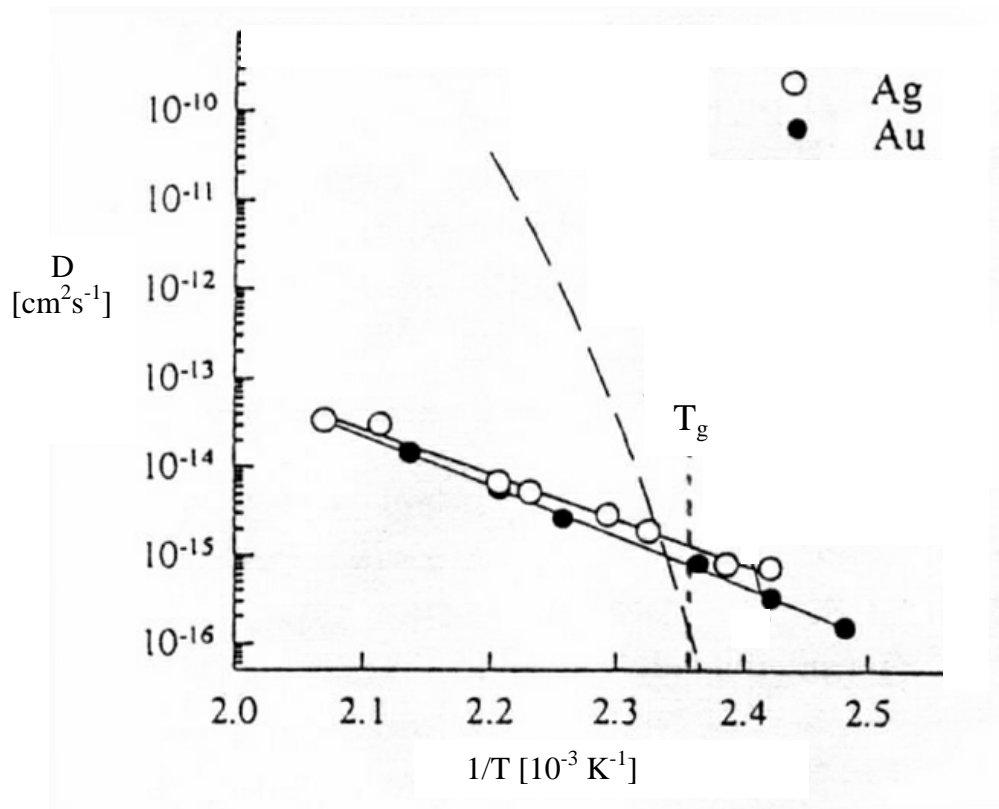


Obr. 6: Závislost difúzních koeficientů na převrácené hodnotě termodynamické teploty (Arrheniův graf) pro difúzi Ag, Cu a některých plynných molekul do PMDA-ODA. [12]



Obr. 7: Arrheniův graf pro difúzi atomů Ag a Au do TMC-PC. Fit pomocí teorie difúze do volného prostoru Vrentase a Dudy [16] je znázorněn plnými čarami. [12]

schopnost difúze segmentů polymerového řetězce, která je při vyšších teplotách mnohem větší než schopnost difúze kovových atomů. Willecke



Obr. 8: Arrheniův graf pro difúzi atomů Ag a Au do BPA-PC. Přerušovanou čarou je vyznačena hypotetická schopnost difúze segmentů polymerového řetězce.  $T_g$  je teplota skelného přechodu. [13]

a Faupel [13] toto chování vysvětlují značným lokálním poklesem řetězcové mobility ovlivněné kovovými atomy. Snížení mobility řetězců způsobují slabé příčné vazby mezi řetězci indukované kovovými atomy, které se někdy můžou i přímo navázat na jednotlivé polymerové řetězce. Frekvenční faktor  $D_0$  z rovnice (7) je dán vztahem

$$D_0 = \alpha a^2 \nu \exp\left(\frac{S}{k}\right) \quad (8)$$

kde  $\alpha$  je faktor závisející na geometrické struktuře a na korelacích mezi úspěšnými přechody,  $a$  je přechodová vzdálenost,  $\nu$  je vibrační frekvence a  $S$  je entropie difúze. Hodnoty  $D_0$  pro difúzi kovů jsou jen o trochu menší než hodnoty pro difúzi plynů. Pro difúzi plynů, která se měří ve stavu za skelným přechodem, se struktura polymeru považuje za stabilní

při difúzním přechodu molekuly plynu. Z nízkých schopností difúze kovů v polymerech ve stavech pod skelným přechodem se soudí, že strukturu polymeru nemůžeme považovat za stabilní v průběhu difúzního přechodu. Potenciální bariéry pro difúzní přechod mohou relaxovat díky pohyblivosti polymerových řetězců. Téměř stejné hodnoty  $D_0$  pro difúzi kovů i plynů naznačují, že mobilita polymerových řetězců je značně zmenšena v okolí kovových atomů ve stavu pod skelným přechodem. Můžeme to vysvětlit navázáním kovových atomů na několik polymerových řetězců. Tyto dočasné příčné vazby potom snižují mobilitu polymerových řetězců.

Mohla by vzniknout otázka, zda difúze kovů probíhá ve stavu neutrálních atomů nebo nabitých iontů. Na polymer jsou deponovány neutrální atomy. Proces ionizace atomů vzácných kovů i polymerů vyžaduje energie větší než 1 eV na jeden kovový atom. Ani při rentgenové fotoemisní spektroskopii ani při infračervené absorpční spektroskopii však nebyly detekovány žádné nabitě stavy Au, Ag či polymerů (viz. [17]). Ag a Au tedy difundují do polykarbonátů jako neutrální částice.

Mobilita kovových atomů může být výrazně snížena jednoduchými vazbami mezi kovovými atomy a řetězci polymeru. Pokud je mobilita celého polymerového řetězce zanedbatelná, tak schopnost difúze je určena tepelně aktivovaným procesem přerušování těchto vazeb a překonáním přechodové bariéry. Při nízkých teplotách toto platí. Ale při vyšších teplotách polymerový řetězec se sám stává mobilní a difúze kovů může být značně ovlivněna difúzí polymerových řetězců. V modelu, který je založen na vazbě kov-polymer [13], je difúze kovového atomu určena frekvencí přechodů mezi dvěma sousedními řetězci. Při nízkých teplotách je tento proces rychlejší než mobilita segmentů polymerových řetězců. Přechodová vzdálenost je pak dána

vzdáleností mezi dvěma řetězci. Při vyšší teplotě, kdy schopnost difúze segmentů polymerového řetězce převyšuje schopnost difúze kovových atomů, se může kovový atom pohybovat spolu se segmentem řetězce před přechodem do vedlejšího vázaného stavu. Tím se ale efektivní přechodová vzdálenost zvětšuje. Může to vést k velkému růstu schopnosti difúze při vysoké teplotě a k zakřivení Arrheniova grafu. Pokud ale nejsou zřejmé žádné odchylky od Arrheniova typu chování, musíme uvažovat o jiném vysvětlení, než je vázání kovových atomů k jednotlivým polymerovým řetězcům. Teplotní závislost Arrheniova typu může být vysvětlena molekulárními teoriemi (např. [5]), které byly vytvořeny pro popis difúze plynných molekul do polymerů, nebo můžeme využít teorii difúze do volného prostoru s přiřazeným výrazem pro tepelně aktivované zrušení vazby [16].

Naše současné znalosti o interakcích mezi kovy a polymery ještě stále nejsou úplné. Málo reaktivní kovy, jako jsou Au, Ag, Cu, Pd, interagují slabě s polymery. Měření pomocí rentgenové spektroskopie ukazují na slabou interakci mezi Ag a karbonylovou skupinou CO v polymerech, např. [18], podobné výsledky jsou i pro Cu. Tato interakce pravděpodobně má charakter interakce mezi polární karbonylovou skupinou a polarizovaným kovovým atomem [12]. Interakcemi mezi kovem a polymerem při difúzi atomů Au do PTBA (poly-t-butylakrylátu) se zabývá studie [19]. Pozorovalo se vytváření přechodných sítí vazeb mezi částicemi, které, přestože byly velmi slabé, značně zpomalovaly difúzi. Svědectvím o interakcích mezi kovy a polymery je i to, že Ag a Au katalyzují příčné vazby mezi polymerovými řetězci. Tento efekt je mnohem výraznější u reaktivních kovů, jako je Fe či Ni.

Oproti tomu vysoce reaktivní kovy, jako jsou například Cr, Ti, Al, Ni, K, Ce nebo Co, chemicky interagují velmi silně s polymery. Můžou

se vytvářet nové složky o síle jedné monovrstvy i větší. Některé experimenty naznačují, že reaktivní kovy nemusí být vázány přímo na polymer, ale že spíše porušují polymerové řetězce a tvoří různé oxidy, nitridy a karbidy [20]. Bohužel je dosud málo známo o interakcích jednotlivých kovových atomů s polymery.



## Kapitola 3

### Příprava vzorků

Pro studium difúze kovů do syntetických polymerů jsme použili fólie vyrobené z polymerů s obchodními názvy kapton, upilex a PET (mylar), které jsou komerčně vyráběny např. firmou Goodfellow. V případě prvních dvou se jedná o polyimid s chemickým názvem polypyromellitimid ( $C_{22}H_{10}N_2O_5$ ) a hustotou  $1,43 \text{ g.cm}^{-3}$ . V případě PET (mylaru) se jedná o polymer s chemickým názvem polyethyltereftalát ( $C_{10}H_8O_4$ ), který má hustotu  $1,397 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Nyní bych chtěl stručně popsat dvě v současné době nejrozšířenější metody přípravy tenkých vzorků, kterými jsou vakuové napařování a katodové napařování. Těmito metodami byly deponovány tenké vrstvy Ag a Cu na polymerních fóliích, kterými jsem se zabýval v této diplomové práci.

#### 3.1. Vakuové napařování

Vypařování ve vakuu [21] je v současné době nejrozšířenější metodou přípravy tenkých vrstev. Je to metoda poměrně jednoduchá,

kteřá při zachování určitých experimentálních podmínek může poskytovat vrstvy extrémní čistoty.

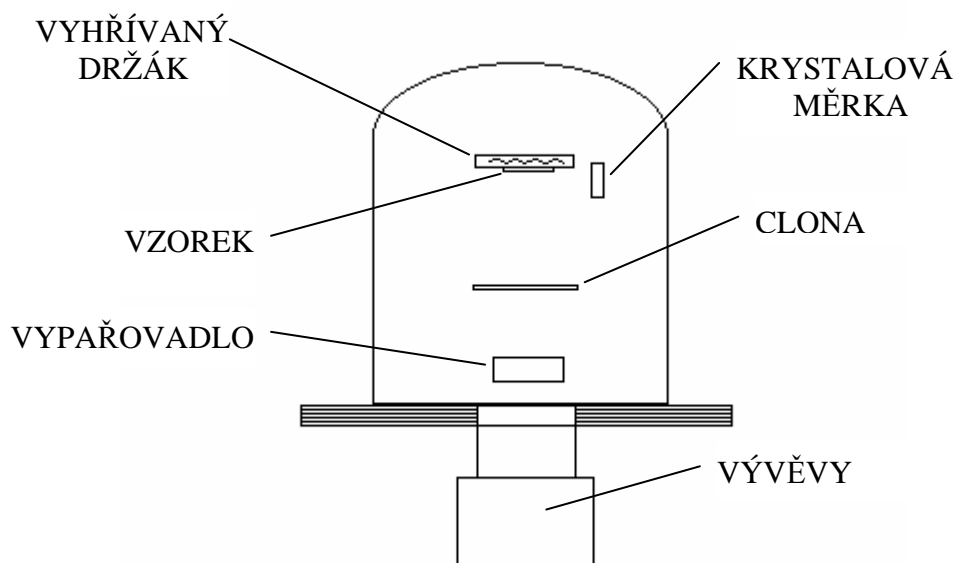
Z každé pevné či kapalně látky se při zahřívání uvolňují atomy nebo molekuly. V uzavřeném systému se při dané teplotě ustaví určitý rovnovážný tlak, který nazýváme tenzí nasycených par. Pokud systém není v rovnováze a je-li v určité části teplota nižší, potom v této části páry kondenzují. Vytvoří se tak podmínky pro přenos ze zahřívané látky na chladnější podložku.

Atomy vypařované látky se pohybují přímočaře, pokud se na své dráze nesrazí s jiným atomem nebo molekulou. Aby dráha mezi vypařovadlem a podložkou, na které chceme vrstvu připravit, byla přímočará, musí být koncentrace zbytkových plynů v tomto prostoru dostatečně malá. Proto musí být prostor vyčerpán. Srážkami s atomy zbytkových plynů je rozptýlená část atomů úměrná  $1 - e^{-\frac{d}{\lambda}}$ , kde  $d$  je vzdálenost vypařovadla od podložky a  $\lambda$  je střední volná dráha atomů vypařované látky. Zbytkové plyny v napařovací aparatuře (schématický náčrt napařovací aparatury vidíme na obr. 9) mají však ještě jiný účinek. Na podložku totiž dopadají nejen částice vypařované látky, ale i částice zbytkových plynů. Proto ve většině případů musíme pracovní tlak mnohem nižší, než jaký by stačil k minimalizování počtu srážek s atomy zbytkových plynů.

Počet částic vypařovaných za jednotku času z jednotkové plochy povrchu látky s molekulovou hmotností  $M$  je

$$N_v = 3,513 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}} \quad (9)$$

kde  $p$  je rovnovážný tlak nasycených par při teplotě  $T$ . Rovnice (9) nám dává počet částic  $N_v$  v jednotkách molekuly/(cm<sup>2</sup>s). Počet částic, které skutečně dopadnou na danou podložku, ještě závisí na geometrické konfiguraci systému, ale je úměrný veličině  $N_v$ .



Obr. 9: Schématické nákres napařovací aparatury.

Rychlost napařování a tloušťka vrstvy se v průběhu napařování nejčastěji měří tzv. krystalovou měrkou, což je křemenný rezonanční krystal. V pracovní aparatuře se vrstva napařuje nejen na podložku, ale zároveň i na jednu elektrodu křemenného výbrusu (přesně vybroušené destičky z krystalu křemene, které jsou opatřené na protilehlých stranách elektrodami) zapojeného do oscilačního obvodu. Krystal má při dané tloušťce určitou vlastní frekvenci kmitů, která se mění s tloušťkou napařené vrstvy. Průběh napařování tak můžeme velmi dobře kontrolovat.

Vakuové napařování nám umožňuje připravit monotónní a poměrně souvislé vrstvy. Čím je však vrstva souvislejší, tím horší můžeme očekávat difúzi [12]. Na druhou stranu při vakuovém napařování za zvýšené teploty již dochází k výraznější difúzi.

První část vzorků byla připravena pomocí vakuového napařování ve Fyzikálním ústavu AV ČR v Praze. Vzorky (tenké fólie z mylaru, kaptonu a upilexu) byly umístěny v nerezové vakuové komoře, ve které se dosahovalo velmi čistého vakua lepšího než  $10^{-5}$  Pa. Z vlákna

Polymer	Kov	Teplota napařování [°C]	Teplota žíhání [°C]	Doba žíhání [hod]	
KAPTON	Ag	250	80	5	
			160	5	
			240	5	
KAPTON		RT	RT	80	5
				160	5
				240	5
UPILEX		250	250	240	5
				240	10
				240	15
MYLAR	RT	RT	60	5	
			80	5	
			120	5	
UPILEX	Cu	230	-	-	
			230	10	
			5 hod 230 °C a 5 hod 300 °C		

Tab. 1: Tabulka s údaji o teplotách napařování kovů na polymerové fólie a o teplotách a dobách následného žíhání vzorků. RT je pokojová teplota.

zahříváního elektrickým proudem se odpařovaly atomy Ag (u jedné sady atomy Cu), které se následně napařovaly na vzorek. Vzorek byl umístěn na malé pídce, jejíž pomocí se mohla udržovat zvolená teplota vzorku v průběhu napařování. Tloušťka napařené vrstvy (a tak i rychlost napařování) se kontrolovala pomocí křemíkové krystalové měrky. Pomocí vakuového napařování byly připraveny následující sady vzorků (viz. tab. 1): vrstva Ag napařená na kapton při pokojové teplotě a při teplotě 250 °C, vrstva Ag napařená na upilex při teplotě 250 °C, vrstva Ag napařená na mylar při pokojové teplotě a vrstva Cu napařená na upilex při teplotě 230 °C.

Následně byly jednotlivé vzorky vyžíhány při různých teplotách a časech (viz. tab. 1). Teploty substrátů (polymerních fólií) při napařování a následném žíhání jsme zvolili s ohledem na teploty skelných přechodů polymerů. Teplota skelného přechodu pro kapton je  $T_g = 285 \text{ °C}$  a pro

mylar je  $T_g = 67\text{ }^\circ\text{C}$ . Při následném žhání jsme byli omezeni experimentálními možnostmi použité aparatury (pícky), ve které je možno dosáhnout maximální teploty žhání  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Vakuové naprašování

Dalším často užívaným způsobem přípravy tenkých vrstev je katodové naprašování, např. [21]. Je to proces, při kterém je povrch odprašovaného materiálu (terč) bombardován urychlenými ionty inertního plynu a tím rozprašován do evakuovaného prostoru. Inertním plynem nejčastěji bývají těžké atomy argonu, které vytváří při ionizaci kladné ionty. Naprašované substráty se umísťují na podložku před terčem. Na terč je přivedeno vysoké záporné napětí, takže v jeho blízkosti hoří doutnavý elektrický výboj. Záporný terč je bombardován kladnými ionty z ionizovaného plynu (plazmatu).

Naprašovací proces je kvantifikován tzv. naprašovacím výtěžkem  $s_n$ , což je počet rozprašených atomů terče ku počtu dopadajících částic. Je nezávislý na teplotě terče i na tom, zda bombardující částice jsou elektricky nabitě nebo neutrální. Ionty argonu v plazmatu mohou být před dopadem na terč neutralizovány elektrony plazmatu. Naprašovací výtěžky různých materiálů se příliš neliší od jedné. To je základní rozdíl od vakuového napařování, kdy odpařovací rychlost různých materiálů při stejné teplotě se může lišit i o několik řádů. Rychlost odprašování terče v nm/s je dána

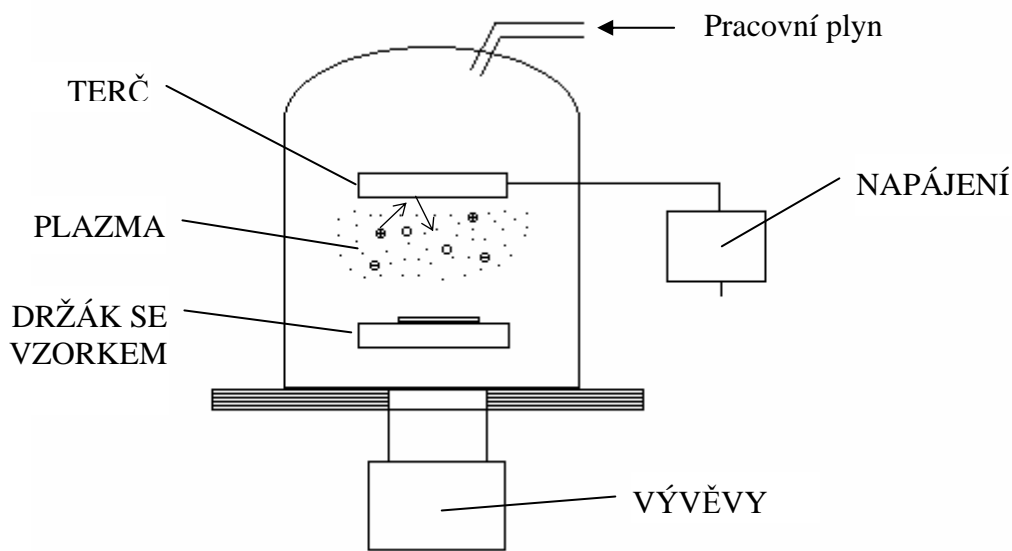
$$R = 6,23 \frac{J s_n M_A}{\rho} \quad (10)$$

kde  $J$  je proudová hustota iontů v  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $s_n$  je naprašovací výtěžek,  $M_A$  je atomová váha v gramech a  $\rho$  je hustota terče v  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Naprašovací aparatury obsahují vlastní odprašovací systém elektrod, který je umístěn v komoře odčerpávané vakuovou jednotkou.

Konstrukce aparatur pro naprašování se příliš neliší od vakuových napařovacích zařízení (schématický náčrt naprašovací aparatury vidíme na obr. 10).

Při užití vakuového naprašování získáváme méně souvislé vrstvy, než při užití vakuového napařování. Měli bychom tedy očekávat



Obr. 10: Schématické náčrt naprašovací aparatury.

výraznější difúzi.

Druhá část vzorků byla připravena pomocí katodového naprašování ve standartní aparatuře na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Jednotlivé vzorky (tenké fólie z PET) a stříbrný terč byly umístěny při pokojové teplotě ve vakuové komoře. Stříbrný terč byl bombardován vysokým napětím urychlenými ionty Ar o proudové hustotě  $20 \text{ mA/cm}^2$ , které z terče vyrážely atomy Ag, které se následně naprašovaly na vzorek. Rychlost naprašování přibližně byla  $0,2 \text{ nm za sekundu}$  [22]. Pomocí katodového naprašování byly připraveny čtyři sady vzorku z PET fólie s naprašovanou vrstvou stříbra. Sady se lišily dobami naprašování, a tedy i tloušťkou a souvislostí vrstvy Ag na povrchu polymeru. Doby naprašování byly 10 s, 25 s, 50 s a 80 s.

Polymer	Kov	Doba naprašování [s]	Teplota žhání [°C]	Doba Žhání [hod]	
PET	Ag	10	-	-	
		25	-	-	
		50	-	-	
			50	3	
			70	1	
			70	3	
			70	5	
		80	80	3	
			-	-	
			50	3	
			70	1	
			70	3	
				70	5
				80	3

Tab. 2: Tabulka s údaji o dobách naprašování Ag na PET fólie a o teplotách a dobách následného žhání vzorků. Naprašování probíhalo u všech vzorků při pokojové teplotě.

Následně byly jednotlivé vzorky vyžhány při různých teplotách a časech (viz. tab. 2). Teploty žhání jsme zvolili s ohledem na teplotu skelného přechodu PET (mylaru), která je  $T_g = 67\text{ °C}$ .

## Kapitola 4

### Analytické metody

#### 4.1. Analýza látek pružným rozptylem nabitých částic- metoda RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

Při analýze metodou RBS, jejíž principy jsou popsány např. v [23],[24],[25], bombardujeme zkoumaný vzorek monoenergetickými nabitými částicemi (protony,  $\alpha$ -částicemi nebo těžšími ionty), které jsou urychleny na energie řádově MeV. Při průchodu nabitých částic látkou dochází, kromě dalších procesů (např. excitace a ionizace atomů-elektronové brždění, jaderné reakce, polarizace atomů prostředí, nábojová výměna), k jejich pružnému rozptylu na atomových jádrech prvků obsažených ve vzorku. Spektrum energií zpětně odražených iontů vypovídá o prvkovém složení látky, což souvisí se zákonem zachování energie a hybnosti soustavy iontového projektilu a terčíkového jádra, a o hloubkových profilech prvků ve vzorku, které souvisí s energetickými ztrátami iontů během jejich průchodu zkoumaným materiálem.



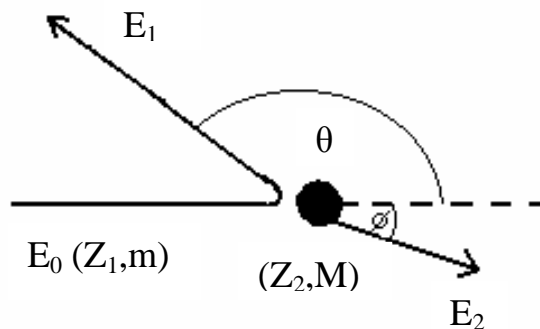
Hloubkový dosah metody RBS závisí na složení matrice, na počáteční energii a typu částic a pohybuje se v řádu  $\mu\text{m}$  pro  $\alpha$ -částice (resp.  $\sim 10 \mu\text{m}$  pro protony). Detekční meze se pohybují od  $10^{11} \text{ at. cm}^{-2}$  pro těžké prvky do  $10^{14} \text{ at. cm}^{-2}$  pro lehké prvky v závislosti na složení vzorku. Typické hloubkové rozlišení pro  $\alpha$ -částice je  $10 \text{ nm}$ , pro větší hloubky pod povrchem vzorku se hloubkové rozlišení vlivem statistických fluktuací energetických ztrát nabitých částic (tzv. straggling) zhoršuje. Metoda RBS umožňuje, v závislosti na složení matrice, stanovit prakticky všechny prvky, které jsou těžší než použitý projektil. Unikátní vlastností metody RBS je její schopnost analyzovat podpovrchové vrstvy aniž by došlo k porušení zkoumaného vzorku. Nehodí se však pro studium radiačně citlivých látek (např. radiačně nestabilních polymerů, což ovšem není náš případ) a objektů obsahujících těkavé složky.

Na obr. 11 je schématicky znázorněn pružný rozptyl částice s energií  $E_0$ , hmotností  $m$  a nábojem  $Z_1$  na atomovém jádře s protonovým číslem  $Z_2$  a hmotností  $M$ , které je před rozptylem v klidu. Nalétávající částice vlivem repulzivních coulombických sil mění směr svého pohybu a část své kinetické energie předává rozptylujícímu jádru. Energie rozptýlené částice  $E_1$  je určena vztahem

$$E_1 = KE_0 = \left[ \frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right]^2 E_0 \quad (11)$$

kde  $\theta$  je úhel rozptylu a  $K$  je kinematický faktor, který zahrnuje závislost na úhlu rozptylu a hmotnostech obou částic [26]. Jelikož veličiny  $E_0$ ,  $m$  a  $\theta$  obvykle známe, můžeme z energetického spektra rozptýlených částic v zásadě určit hmotnostní složení analyzované látky.

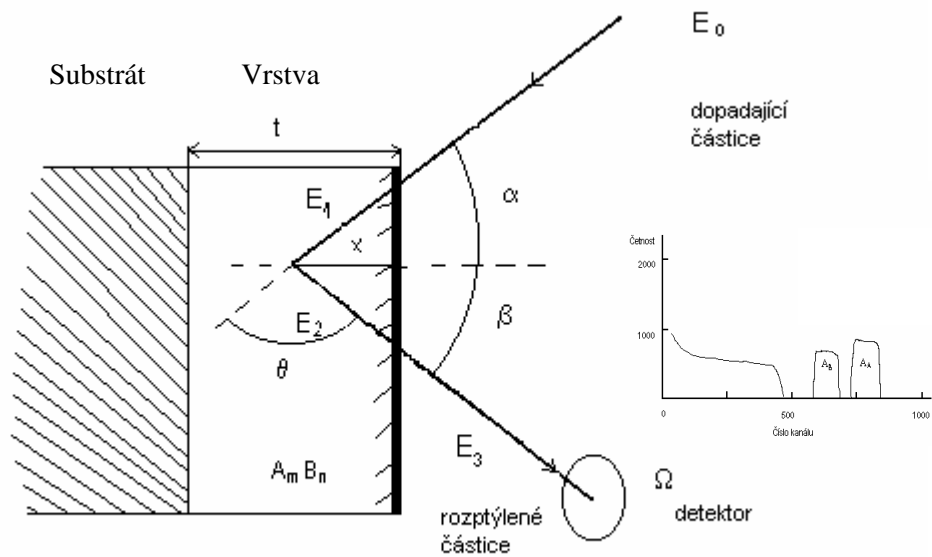
Rozptýlená částice má při vstupu do detektoru energii určenou vztahem (11) pouze v případě, že k rozptylu došlo na povrchu vzorku. Jestliže částice pronikne do analyzované látky a rozptýlí se na atomu



Obr. 11: Schéma pružného rozptylu částice o hmotnosti  $m$ , náboji  $Z_1$  a počáteční energii  $E_0$  na částici s hmotností  $M$  a nábojem  $Z_2$ , která je před rozptylem v klidu.  $\theta$  je úhel rozptylu a  $\Phi$  je úhel, pod kterým je vyražena částice, na které dochází k rozptylu.

ležícím v hloubce pod povrchem, tak musíme brát v úvahu energetické ztráty. Při průchodu látkou nabitě částice postupně ztrácejí svou kinetickou energii vlivem řady různých procesů. Energetické ztráty charakterizujeme lineární brzdou schopností  $\frac{dE}{dx}$ , která udává ztrátu energie na jednotku dráhy nabitě částice [26]. Lineární brzdá schopnost je funkcí okamžité energie nabitě částice a pro různé částice a prostředí je jiná.

Na obr. 12 je znázorněn rozptyl nabitě částice na atomu ležícím v hloubce  $x$  pod povrchem vzorku. Svazek částic dopadá šikmo pod úhlem  $\alpha$  vzhledem k normále k povrchu vzorku a rozptýlené částice se registrují detektorem umístěným pod úhlem  $\beta$ . Při rozptylu částic v malé hloubce můžeme využít tzv. povrchovou aproximaci, ve které se zanedbává závislost lineární brzdě schopnosti na energii částice. Částice v místě rozptylu v hloubce  $x$  bude mít energii  $E_1$ , kterou získáme z počáteční energie  $E_0$  odečtením energetických ztrát vzniklých při průchodu vzorkem



Obr. 12: Schéma rozptylu nabité částice na atomu ležícím v hloubce  $x$  pod povrchem vzorku ve vrstvě se složením  $A_m B_n$ , která je deponována na lehčím substrátu. Svazek nabitých částic s energií  $E_0$  dopadá šikmo pod úhlem  $\alpha$  vzhledem k normále k povrchu vzorku a rozptýlené částice se registrují detektorem umístěným pod úhlem  $\beta$ . V hloubce  $x$  se dopadající částice s okamžitou energií  $E_1$  pružně rozptyluje, těsně po rozptýlení má energii  $E_2$  a při vstupu do detektoru energii  $E_3$ .  $\Omega$  je prostorový úhel detektoru. Ve výřezu je schematicky znázorněno příslušné RBS spektrum.

$$E_1 = E_0 - \frac{x}{\cos \alpha} \frac{dE}{dx}(E_0) \quad (12)$$

kde  $\frac{dE}{dx}(E_0)$  je lineární brzdná schopnost částice o počáteční energii  $E_0$ .

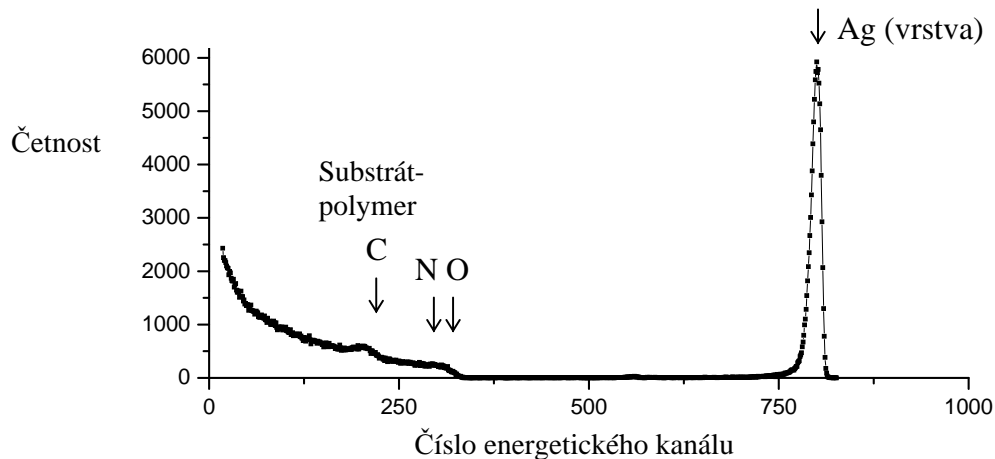
Energie bezprostředně po rozptýlení  $E_2$  je dána součinem

$$E_2 = KE_1 \quad (13)$$

kde  $K$  je kinematický faktor definovaný vztahem (11). Částice po rozptýlení při průchodu vrstvou látky zpět k povrchu opět ztrácí svou energii. Její výsledná energie  $E_3$  na povrchu vzorku je dána vztahem

$$E_3 = E_2 - \frac{x}{\cos \beta} \frac{dE}{dx}(KE_0) = KE_0 - x \left[ K \frac{dE}{dx}(E_0) \frac{1}{\cos \alpha} + \frac{dE}{dx}(KE_0) \frac{1}{\cos \beta} \right] \quad (14)$$

Výraz v lomených závorkách se nazývá faktor energetických ztrát a značí se  $[S]$ . Z rovnice (14) je vidět, že v rámci povrchové aproximace je



Obr. 13: Příklad naměřeného spektra polymeru (kapton-  $C_{22}H_{10}N_2O_5$ ) s napařenou vrstvou Ag. Na obrázku jsou vyznačeny hrany signálů od jednotlivých prvků.

energie rozptýlených částic lineární funkcí hloubky  $x$ , ve které se nachází rozptylující atom. Z toho vyplývá, že energetické ztráty částic při průchodu prostředím umožňují určit hloubkovou distribuci atomů ve vzorku.

Na obr. 12 vidíme použití RBS metody v idealizovaném případě k analýze tenké vrstvy (tenká vrstva je složena ze dvou typů atomů, které tvoří sloučeninu  $A_mB_n$ ) deponované na lehčím substrátu a na obr. 13 příklad konkrétního RBS spektra polymeru s napařenou vrstvou Ag s vyznačenými hranami signálů od jednotlivých prvků, které jsou zastoupeny ve vzorku.

Jednotlivé prvky nacházející se ve vrstvě můžeme identifikovat dosazením středních hodnot energií z jednotlivých signálů do levé části vztahu (11). Plošnou hustotu  $(Nt)_i$   $i$ -tého elementu v atomech na jednotkovou plochu můžeme určit dle vztahu

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \alpha}{Q \Omega \sigma_i(E, \theta)} \quad (15)$$

kde  $\Omega$  je prostorový úhel detektoru,  $A_i$  je celková plocha signálu odpovídající  $i$ -tému prvku pro  $Q$  dopadajících iontů a  $\sigma_i(E, \theta)$  je účinný průřez pružného rozptylu.  $N_i$  je atomová hustota (atomy na jednotkový

objem)  $i$ -tého elementu a  $t$  je tloušťka vrstvy. Účinný průřez Rutherfordova rozptylu získáme z

$$\sigma_R(E, \theta) = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{4 E^2 \sin^4 \theta} \frac{[\sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta} + M \cos \theta]^2}{M \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}} \quad (16)$$

kde  $e$  je elementární náboj. Pro velmi tenké vrstvy můžeme za hodnotu  $E$ , která představuje energii iontu těsně před rozptylem, dosadit hodnotu  $E_0$ . Pro tlustší vrstvy musíme užít střední energii iontu ve vrstvě.

Lineární brzdná schopnost  $\frac{dE}{dx}$  popisuje energetické ztráty nabitě

částice při průchodu materiálem na jednotku délky. Závisí na typu a energii iontu a na druhu materiálu. Jiná veličina, brzdný účinný průřez  $\varepsilon$ , je definovaný jako energetické ztráty na jednotku plošné hustoty materiálu, kterým částice prochází. Brzdný účinný průřez se nejčastěji uvádí v jednotkách  $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Lineární brzdná schopnost a brzdný účinný průřez jsou spojeny vztahem

$$\frac{dE}{dx} = N\varepsilon \quad (17)$$

Hodnoty brzdných účinných průřezů pro různé ionty v různých materiálech jsou tabelovány, např. [27]. Pro výpočet brzdných účinných průřezů ve složených materiálech se využívá tzv. Braggovo pravidlo. Braggovo pravidlo předpokládá, že každý atom působí v procesech energetických ztrát nezávisle na ostatních-zanedbávají se chemické vazby v materiálech. Celkovou energetickou ztrátu  $\Delta E$ , kterou ztratí iont při průchodu látkou, vypočteme integrací brzdné schopnosti

$$\Delta E = \int \frac{dE}{dx} dx \quad (18)$$

V případě tenké vrstvy často můžeme položit brzdnou schopnost jako konstantu (tzv. povrchová aproximace) nebo užijeme střední energii částice ve vzorku (tzv. aproximace střední energií). Pro tlusté vrstvy obvykle používáme numerickou integraci rovnice (18) pomocí počítače

pro vypočtení energetické ztráty iontu v hloubce pod povrchem vzorku. Tento výpočet vyžaduje znalost složení vzorku, které však často neznáme. Proto na začátku výpočtu vložíme předpokládané složení vzorku a iterativní procedura postupně zlepšuje tyto hodnoty.

Při hloubkovém profilování prvků ve vzorku musíme znát závislost energie odražené částice na hloubce, ve které k rozptylu došlo. Ta závisí na energetické ztrátě částice ve vzorku, kinematickém faktoru rozptylu a na geometrii- na úhlech  $\alpha$  a  $\beta$  (viz. obr. 12). Rozdíl mezi energií částice detekované v detektoru odražené na povrchu vzorku a částice odražené v hloubce  $x$  označíme  $\Delta E$ . Tato veličina je funkcí  $x$

$$\Delta E = KE_0 - E_3 = [S]x \quad (19)$$

kde  $[S]$  je faktor energetických ztrát, pro nějž platí

$$[S] = \left[ K \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \alpha} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{1}{\cos \beta} \right] \quad (20)$$

Vztah (20) je vlastně totožný se vztahem (14), který platí pro povrchovou aproximaci, ve které jsme předpokládali konstantní brzdou schopnost částice při průchodu dovnitř i směrem ven ze vzorku. Ve skutečnosti brzdna schopnost závisí na energii částice. Výrazy  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{in}$  a  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{out}$  znamenají brzdou schopnost částice na cestě dovnitř a směrem ven ze vzorku. Odpovídající rovnice obsahující plošnou hustotu a brzdny účinný průřez pro jednosložkový vzorek je

$$\Delta E = [\varepsilon]Nx \quad (21)$$

kde  $[\varepsilon]$  je faktor brzdného účinného průřezu, který je definován jako

$$[\varepsilon] = \left[ K \varepsilon_{in} \frac{1}{\cos \alpha} + \varepsilon_{out} \frac{1}{\cos \beta} \right] \quad (22)$$

Pro vícesložkový vzorek musíme psát samostatné rovnice pro každý element ze vzorku, protože  $K$  a  $\varepsilon_{out}$  závisí na typu rozptylového atomu.

V povrchové aproximaci se  $\varepsilon_{in}$  a  $\varepsilon_{out}$  pokládají za konstantní (nezávislé na energii, dosazujeme energii  $E_0$ , resp.  $KE_0$ ) a výsledný faktor brzdného účinného průřezu se označuje [ $\varepsilon_0$ ].

Celkové energetické rozlišení  $\delta E$  je složeno z několika příspěvků, které sčítáme ve čtvercích

$$(\delta E)^2 = (\delta E_d)^2 + (\delta E_s)^2 + (\delta E_{ms}^{in})^2 + (\delta E_{ms}^{out})^2 + (\delta E_g)^2 \quad (23)$$

kde  $\delta E_d$  je rozlišení detektoru,  $\delta E_s$  je příspěvek od statistických fluktuací energetických ztrát nabitých částic (tzv. straggling- nabitá částice při průchodu hmotou ztrácí svou energii mnoha jednotlivými srážkami. Fluktuace mají za následek, že dvě identické částice, které měly na počátku stejnou energii, nebudou mít přesně stejnou energii po průchodu homogenní hmotou o určité tloušťce.),  $\delta E_{ms}^{in}$  a  $\delta E_{ms}^{out}$  jsou příspěvky způsobené vícenásobným rozptylem na cestě částice dovnitř a ven ze vzorku a  $\delta E_g$  je geometrické rozlišení. Geometrický příspěvek k energetickému rozlišení je způsoben konečným průřezem svazku a konečným prostorovým úhlem detektoru. Na povrchu a v malých hloubkách pod ním je energetické rozlišení dáno hlavně rozlišením detektoru (a případnými nerovnostmi povrchu), ostatní příspěvky jsou zanedbatelné. Teprve s rostoucí hloubkou se zvětšují příspěvky od stragglingu a vícenásobného rozptylu.

Ke stanovení hloubkového rozlišení uijeme vztah (19). Z něho plyne, že hloubkové rozlišení  $\delta x$  (minimální rozlišitelný rozdíl hloubek) je spojeno s energetickým rozlišením  $\delta E$  vztahem

$$\delta x = \frac{\delta E}{[S]} \quad (24)$$

Hloubkové rozlišení klesá s hloubkou ve vzorku, protože fluktuace brzdných ztrát se zvyšují s rostoucí dráhou částice v látce. Hloubkové rozlišení můžeme zvýšit zvětšením  $[S]$ , čehož docílíme skloněním normály vzorku vzhledem k dopadajícímu svazku, tj. zvětšíme úhel  $\alpha$

nebo  $\beta$ . Prodloužíme tím dráhu částice vzorkem do dané hloubky, ale zároveň zvětšujeme i energetickou diferenci odražené částice.

Analýza vzorků s dokonale hladkým povrchem a ostrými rozhraními mezi jednotlivými vrstvami obvykle nepřináší žádné velké problémy. Bohužel v praxi tomu tak většinou nebývá. Obvykle analyzujeme vzorky s nerovným povrchem i substrátem či s nehomogenitostmi v tloušťkách jednotlivých vrstev. Vliv nerovností je v mnoha případech podobný vlivu tzv. stragglingu a můžeme ho k němu připočítat jako další příspěvek [28]. Dochází tak k dalšímu rozmazání signálu ve spektru a zhoršení celkové rozlišení. Hlavně při větších úhlech  $\alpha$  a  $\beta$  je třeba, aby povrch vzorku byl co nejhladší.

Experimentální výsledky ukazují, že ve skutečnosti se účinný průřez  $\sigma$  odchyluje od Rutherfordovského  $\sigma_R$  při vysokých i při nízkých energiích dopadajících částic. Nízkoenergetické odchylky jsou způsobeny částečným odstíněním nábojů jader elektronovými poli. Z experimentálních měření známe různé semiempirické výrazy [29], které zahrnují tyto nízkoenergetické odchylky s velmi dobrou přesností. Vysokoenergetické odchylky účinného průřezu od Rutherfordovského chování jsou způsobeny jadernými silami krátkého dosahu. Tyto odchylky musí být měřeny, protože není žádná dostatečně přesná metoda jejich započítání. Vyhodnocovací programy GISA 3.99 i SIMNRA využívají na internetu přístupnou databázi účinných průřezů (tzv. Sigabase) [30].

Započtení odchylek účinného průřezu od Rutherfordovské hodnoty zlepšuje přesnost v určení stechiometrických poměrů a zvyšuje citlivost metody RBS při detekci lehkých prvků v těžší matici.

Překrývání jednotlivých signálů můžeme zmenšit zvýšením energie dopadajících iontů, protože energetické ztráty částic v látce s rostoucí energií klesají (v uvažované energetické oblasti).



Důležitou charakteristikou RBS-spektra je výška signálu  $Y$ , tj. počet detekovaných částic v daném kanálu. Samozřejmě uvažujeme jen případy, kdy jednotlivé signály jsou mnohem širší než energetické rozlišení. Výška signálu ve spektru pro jednosložkový vzorek je v povrchové aproximaci dána vztahem

$$Y = \frac{\sigma(E_0)\Omega Q\Sigma}{[\varepsilon_0]\cos\alpha} \quad (25)$$

kde  $\Sigma$  je šířka energetického kanálu,  $Q$  je počet dopadajících iontů,  $\Omega$  je prostorový úhel detektoru a  $[\varepsilon_0]$  je faktor brzdného účinného průřezu v povrchové aproximaci. Tento vztah je odvozen z rovnice (15), kde plošná hustota ( $Nt$ ) přispívající do jednoho kanálu spektra na povrchu je  $\Sigma/[\varepsilon_0]$  (viz. rovnice (21)). Porovnáním výšek jednotlivých signálů můžeme získat stechiometrii vícesložkového vzorku.

Energetickou šířku signálu  $\Gamma$  (šířka signálu v polovině jeho výšky) můžeme spočítat ze vztahu (21), když nahradíme  $x$  celkovou tloušťkou vrstvy  $t$ . Jednotlivé signály samozřejmě musí být alespoň částečně rozlišeny a musí být širší, než je energetické rozlišení detekčního systému. Obráceně při znalosti brzdného účinného průřezu můžeme spočítat plošnou hustotu vzorku z experimentálně změřené šířky signálu. Šířka signálu souvisí mimo jiné s energetickými ztrátami částic při průchodu vrstvou a s energetickým rozlišením detektoru na jeden kanál.

Vlastní měření vzorků jsem prováděl v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy. Zde je k měření využíván lineární elektrostatický urychlovač s Van de Graafovým generátorem s možností urychlovat protony a  $\alpha$ -částice na energie 1-3,5 MeV ve svazku kolimovaném do průměru kolem 1 mm. Detekce odražených částic je prováděna ve zpětné geometrii polovodičovým povrchově bariérovým detektorem Si(Au) připojeným přes rychlé elektronické obvody k mnohokanálovém analyzátoru. Energetické rozlišení systému (FWHM) je 12 keV pro

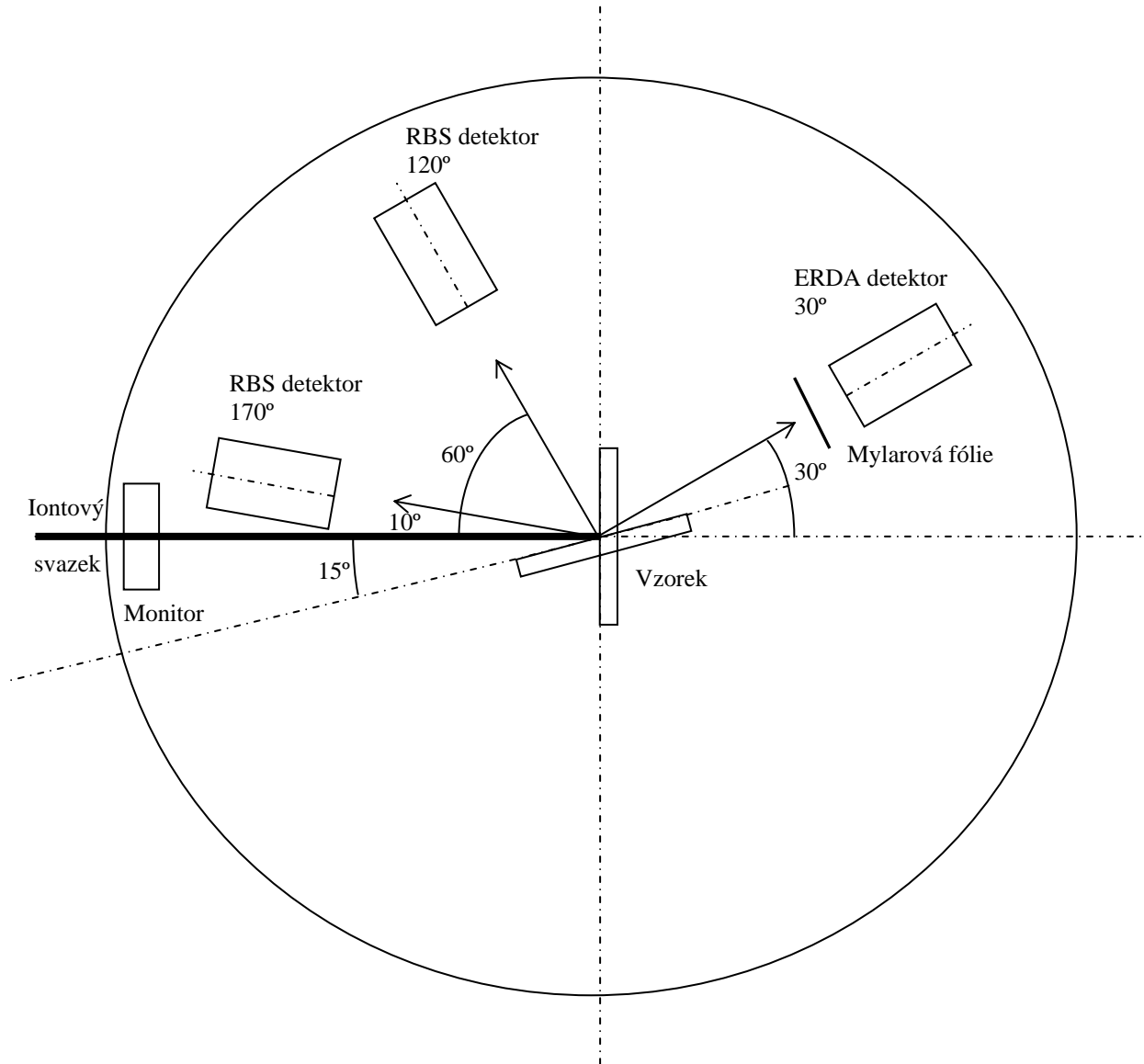
protony a 15 keV pro  $\alpha$ -částice. To limituje hloubkové rozlišení na cca 10 nm při rozptylovém úhlu  $170^\circ$  a kolmém dopadu svazku. Pro šikmý dopad svazku na vzorek (úhel dopadu  $75^\circ$ ) může být dosaženo i několikanásobně menšího hloubkového rozlišení. Prostorový úhel detektoru je 5,102 mSr.

Vzorky se umisťují do vakuové komory se třemi detektory (viz. obr. 14), které umožňují současně měřit ERDA i RBS spektra. Při vstupu do komory svazek prochází monitorem svazku (jehož spektrum je snímáno zvlášť určeným detektorem), kterým měříme náboj dopadající na vzorek. Při měření metodou ERDA je před detektorem 12  $\mu\text{m}$  silná brzdící fólie z mylaru. Získaná energetická spektra se vyhodnocují pomocí programů GISA 3 [2] (RBS spektra) a SIMNRA [3] (ERDA spektra).

První část vzorků s vakuově naprášenými vrstvami Ag (viz. tab. 2) jsem analyzoval metodou RBS s využitím svazku  $\alpha$ -částic s energií 2,180 MeV. Vzorek byl ve vakuové komoře umístěn kolmo vůči dopadajícímu svazku (viz. obr. 14), úhel mezi dopadajícím svazkem a normálou k povrchu vzorku je  $\alpha=0^\circ$ . RBS detektor je umístěn pod úhlem  $170^\circ$  vůči směru dopadajícího svazku, tj. úhel rozptylu detekovaných  $\alpha$ -částic je  $\theta=170^\circ$ .

Analýzy metodou RBS druhé části vzorků s vakuově napařenými vrstvami Ag nebo Cu (viz. tab. 1) jsem provedl pomocí svazku  $\alpha$ -částic s energií 2,745 MeV. Na těchto vzorcích jsme současně metodou ERDA zkoumali množství vodíku. Vzorek byl ve vakuové komoře umístěn šikmo vůči dopadajícímu svazku (viz. obr. 14), proto bylo možno zároveň provádět měření detektory pod rozptylovými úhly  $170^\circ$  a  $30^\circ$ , tedy měřit spektra RBS i ERDA. Úhel mezi dopadajícím svazkem a normálou k povrchu vzorku je  $\alpha=75^\circ$ . RBS detektor je umístěn pod úhlem  $170^\circ$  vůči směru dopadajícího svazku, tj. úhel rozptylu

detekovaných  $\alpha$ -částic je  $\theta=170^\circ$ , a ERDA detektor je umístěn pod úhlem  $30^\circ$ , tj. vyražené atomy H jsou detekovány pod úhlem  $\Phi=30^\circ$ .



Obr. 14: Nákres vakuové komory se třemi detektory. Při analýze metodou RBS můžeme měřit při úhlu rozptylu  $120^\circ$  nebo  $170^\circ$ , při analýze metodou ERDA při úhlu rozptylu  $30^\circ$  (vzorek je nakloněn vůči dopadajícímu svazku).

## 4.2. Analýza látek pomocí detekce odražených atomů- metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Podobně jako RBS je metoda ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ([24],[25]) založena na pružném rozptylu nabitých částic. Experimentální uspořádání obou metod je velmi podobné. V RBS detekujeme a analyzujeme odražené lehčí nabité částice, které se rozptylují na těžších atomech terče, v ERDA naopak detekujeme lehčí částice vyražené z terče těžšími dopadajícími ionty. Metodou RBS můžeme velmi přesně měřit příměsi a hloubkové profily těžších prvků v lehčí matrici, oproti tomu metodou ERDA měříme příměsi lehkých prvků v těžší matrici. Přes svou podobnost s RBS je metoda ERDA mladší, poprvé byla využita až v roce 1976 [31].

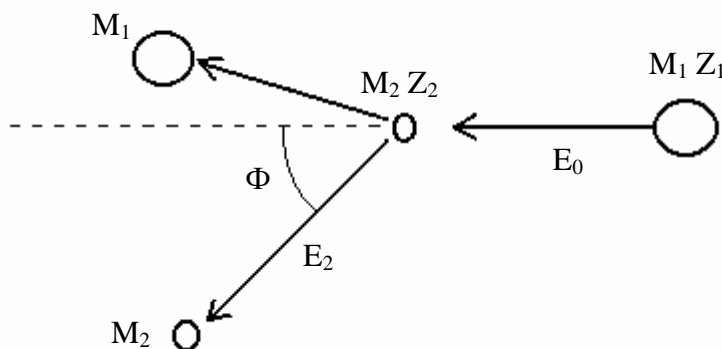
Na obr. 15 je schématicky znázorněn pružný rozptyl částice s energií  $E_0$ , hmotností  $M_1$  a nábojem  $Z_1$  na terčovém jádře o hmotnosti  $M_2$  a protonovém čísle  $Z_2$ , které je před rozptylem v klidu. Při rozptylu je terčová částice vyražena pod úhlem  $\Phi$  a s energií  $E_2$ . Energie vyražené částice  $E_2$  je dána vztahem

$$E_2 = K_{ER} E_0 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \cos^2 \Phi \quad (26)$$

kde symbol  $K_{ER}$  značí kinematický faktor vyražené částice. Při měření metodou ERDA je  $M_1 > M_2$ , kdy kinematický faktor  $K_{ER}$  vzrůstá s rostoucí  $M_2$  a má maximum při  $M_1 = M_2$ .

Schématiký náčrt experimentu s ERDA vidíme na obr. 16. Na vzorek pod úhlem  $\alpha$  vzhledem k normále k povrchu vzorku dopadá svazek nabitých částic s energií  $E_0$ , hmotností  $M_1$  a nábojem  $Z_1$ . Při průchodu látkou nabitá částice postupně ztrácejí svou kinetickou energii. Tyto energetické ztráty charakterizujeme lineární brzdou schopností

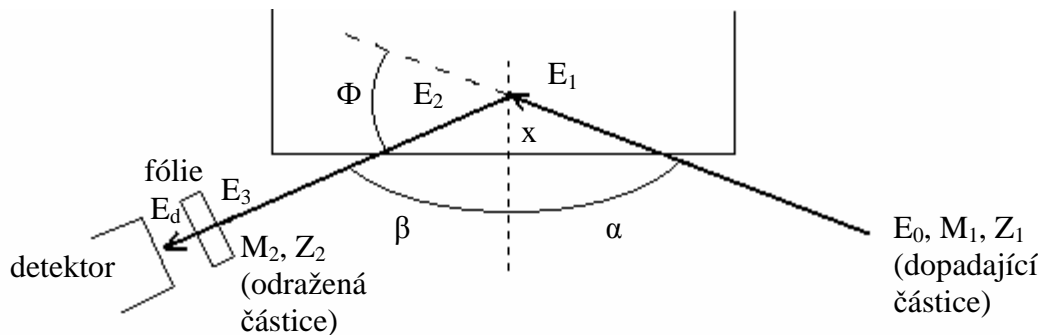
$\frac{dE}{dx}$  (podrobněji viz. výše). V okamžiku rozptylu v hloubce  $x$  pod povrchem vzorku má nalétávající částice energii  $E_1$ . Terčová částice je



Obr. 15: Schéma pružného rozptylu- dopadající částice s hmotností  $M_1$ , nábojem  $Z_1$  a energií  $E_0$  se rozptyluje na částici s hmotností  $M_2$  a nábojem  $Z_2$ , která byla před srážkou v klidu. Tato částice je odražena s energií  $E_2$  pod úhlem  $\Phi$ .

při rozptylu vyražena pod úhlem  $\beta$  vzhledem k normále k povrchu vzorku (resp. pod úhlem  $\Phi$  vzhledem k původní dráze dopadající částice) a s energií  $E_2$ , kterou získáme ze vztahu (26). Při průchodu vzorkem zpět k povrchu vyražená částice ztrácí svou kinetickou energii a při opuštění vzorku má energii  $E_3$ . Před vstupem do detektoru musí částice projít skrz brzdící fólii, kde opět ztrácí energii. Při vstupu do detektoru má částice energii  $E_d$ .

Brzdící fólie zabraňuje vniku rozptýlených primárních částic do detektoru. Je umístěna rovnoběžně před detektorem. Optimální tloušťka a typ brzdící fólie závisí na doletu vyražených částic ve fólii i na doletu projektilu ve fólii. Brzdící fólie musí mít homogenní tloušťku a být vyrobena z izotropního materiálu bez nehomogenních oblastí. Její tloušťka musí být větší či rovna doletu rozptýlených primárních částic ve fólii (v našem případě  $\alpha$ -částic) a zároveň menší než dolet vyražených



Obr. 16: Schématický nákres ERDA-experimentu. Svazek nabitých částic s energií  $E_0$ , hmotností  $M_1$  a nábojem  $Z_1$  dopadá na vzorek pod úhlem  $\alpha$  vzhledem k normále k povrchu vzorku. V hloubce  $x$  pod povrchem vzorku a při energii  $E_1$  dopadající částice dochází k pružnému rozptylu, při němž je ze vzorku vyražena terčová částice s energií  $E_2$ , hmotností  $M_2$  a nábojem  $Z_2$ . Tato částice vylétává ze vzorku s energií  $E_3$  pod úhlem  $\beta$  vzhledem k normále k povrch vzorku, resp. pod úhlem  $\Phi$  vzhledem k původní dráze dopadající částice, a prochází fólií před detektorem, do něhož vstupuje s energií  $E_d$ .

atomů (v našem případě protonů) v ní. Nejčastěji se používají fólie z mylaru nebo z hliníku.

Na obr. 17 vidíme příklad naměřeného ERDA spektra kaptonové fólie s vakuově napařenou vrstvou Ag, kde je signál pouze od vodíku přítomného ve vrstvě.

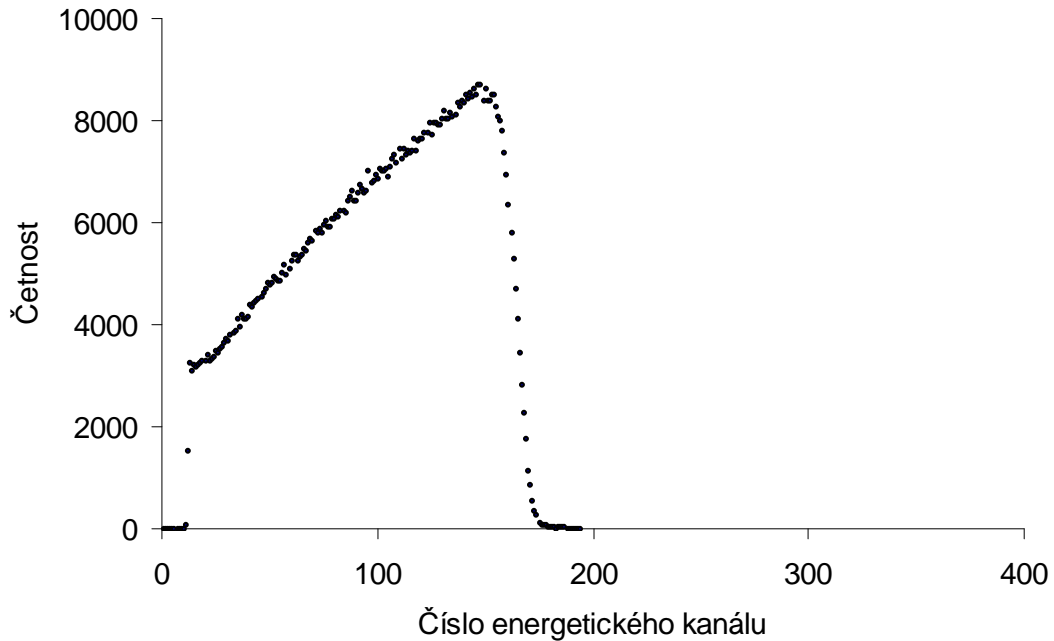
Kvantitativní analýza i hloubkové profilování prvků ve vzorku pomocí metody ERDA je velmi podobné jako u metody RBS (podrobněji viz. výše).

Kvantitativní analýza je založena na pravděpodobnosti pružného rozptylu, která je charakterizována účinným průřezem. Účinný průřez pro pružné vyražení částice v laboratorním souřadném systému získáme ze vztahu

$$\sigma_{ER}(E, \Phi) = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{4 M_2^2 E^2 \cos^3 \Phi} (M_1 + M_2)^2 \quad (27)$$

kde  $E$  je energie dopadající částice s hmotností  $M_1$  a nábojem  $Z_1$ , která vyráží ze vzorku částici s hmotností  $M_2$  a nábojem  $Z_2$  pod úhlem  $\Phi$  (viz. obr. 15), a  $e$  je elementární náboj.

Hlubkové profilování je založeno na energetických ztrátách nabitých částic ve vzorku, navíc musíme připočíst energetické ztráty vyražené částice v brzdící fólii před detektorem. Protože dopadající částice se liší od vyražené částice, kterou detekujeme, musíme výrazy



Obr. 17: Příklad naměřeného ERDA spektra kaptonu s napařenou vrstvou Ag.

pro faktor energetických ztrát  $[S]$  a pro faktor brzdného účinného průřezu  $[\varepsilon]$  velmi jednoduše modifikovat jako

$$[S]_{ER} = \left[ K_{ER} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \frac{1}{\cos \alpha} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out}^{ER} \frac{1}{\cos \beta} \right] \quad (28)$$

respektive

$$[\varepsilon]_{ER} = \left[ K_{ER} \varepsilon_{in} \frac{1}{\cos \alpha} + \varepsilon_{out}^{ER} \frac{1}{\cos \beta} \right] \quad (29)$$

kde  $K_{ER}$  je kinematický faktor odražené částice,  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{in}$  (resp.  $\varepsilon_{in}$ ) popisuje lineární brzdou schopnost (resp. brzdny účinný průřez) nalétávající částice na dráze od povrchu vzorku do místa pružného

rozptylu,  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}^{ER}$  (resp.  $\varepsilon_{out}^{ER}$ ) popisuje lineární brzdou schopnost (resp. brzdny účinný průřez) odražené částice na dráze od místa rozptylu směrem ven ze vzorku a  $\alpha$  a  $\beta$  jsou úhly dopadu nalétávající částice a výletu odražené částice vzhledem k normále k povrchu vzorku. Faktor energetických ztrát  $[S]_{ER}$  i faktor brzdneho účinného průřezu  $[\varepsilon]_{ER}$  pak obsahují příspěvky od dopadající i od odražené částice.

Výška signálu (energetický výtěžek)  $Y$  od vyražených atomů detekovaných v energetickém kanálu  $E_d$  se šířkou  $\delta E_d$  je dána vztahem

$$Y(E_d) = \frac{QN(x)\sigma_{ER}(E_1, \Phi)\Omega\delta E_d}{\cos\theta_1 \frac{dE_d}{dx}} \quad (30)$$

kde  $Q$  je počet dopadajících iontů,  $N(x)$  je atomová hustota vyražených iontů v hloubce  $x$  pod povrchem vzorku,  $\sigma_{ER}(E_1, \Phi)$  je diferenciální účinný průřez pro pružné vyražení částice (viz. vztah (27)),  $\Omega$  je prostorový úhel detektoru a  $dE_d$  je změna energie detekované částice odpovídající změně hloubky o  $dx$ . Veličiny  $Q$ ,  $\Omega$  a  $\theta_1$  jsou dány experimentálním zařízením. Před detektor se obvykle umísťují aperturní clony, aby se zlepšilo hloubkové rozlišení, které může být zhoršováno registrací částic vstupujících do detektoru s různými úhly rozptylu.

Energetické rozlišení metody ERDA je ovlivněno rozlišením detektoru, geometrickými faktory, hladkostí povrchu vzorku, vícenásobným rozptylem ve vzorku i ve fólii, energetickým rozptylem v dopadajícím svazku a statistickými fluktuacemi energetických ztrát nabitých částic (tzv. straggling) ve vzorku i ve fólii. Právě tyto fluktuace v brzdící fólii značně zhoršují energetické rozlišení. Nezanedbatelný vliv vícenásobného rozptylu na energetické rozlišení je důsledkem malého úhlu rozptylu  $\theta$ . Při metodě ERDA je  $\theta < 90^\circ$ , oproti tomu při metodě RBS je  $\theta > 90^\circ$ . Při poklesu úhlu rozptylu roste pravděpodobnost, že



částice, která se vícekrát rozptýlila, vlétne do detektoru. S rostoucí hloubkou se energetické rozlišení zhoršuje. V malých hloubkách blízko povrchu převažuje vliv geometrických efektů a fluktuací energetických ztrát v brzdící fólii, s rostoucí hloubkou se zvyšuje vliv vícenásobného rozptylu a fluktuací energetických ztrát ve vzorku.

Parametry systému, jako je hmotnost a energie primární částice, úhel dopadu svazku a rozptylový úhel či typ a tloušťka brzdící fólie, které ovlivňují citlivost, hloubkové rozlišení a maximální analyzovatelnou hloubku, můžeme poměrně dobře kontrolovat. Oproti tomu vlastnosti vzorku, jako je hladkost povrchu, lineární brzdná schopnost primárních částic a vyražených iontů ve vzorku i ve fólii či tzv. stragglings, jsou obecně mimo naši kontrolu.

Mez detekce metody ERDA definujeme jako nejmenší detekovatelnou plošnou hustotu. Typická dosahovaná mez detekce je  $\sim 10^{13}$  atomů/cm<sup>2</sup>, tj.  $\sim 0,1$  at. %.

Hloubkové rozlišení je schopnost rozlišit v energetickém spektru signály od atomů vyražených z různých hloubek ve vzorku. Nejmenší rozlišitelný hloubkový interval  $\delta x$  je určen nejmenší rozlišitelnou detekovanou energií  $\delta E_d$  podle vztahu

$$\delta x = \frac{\delta E_d}{\frac{dE_d}{dx}} \quad (31)$$

Pro případ jedné vrstvy ve vzorku v Gaussově aproximaci sčítáme jednotlivé příspěvky do energetické šířky  $\delta E_d$  ve čtvercích

$$(\delta E_d)^2 = (\Delta E_d)_{\text{det}}^2 + (\delta E_d)_{\text{str. fólie}}^2 + [S_i^f(E_d) \delta x^f]^2 + \left[ \frac{S_i^f(E_d)}{S_i^f(E_3)} \right]^2 (\delta E_3)^2 \quad (32)$$

kde  $S_i^f$  je lineární brzdná schopnost  $i$ -tého atomu v brzdící fólii. První člen v rovnici (32) odpovídá rozlišení detektoru, druhý člen statistickým fluktuacím energetických ztrát (tzv. stragglings) v brzdící fólii. Největší

příspěvek však dává třetí člen, který je způsoben nehomogenitami v tloušťce brzdící fólie. Mylar i další polymery se pro svou velmi dobrou homogenitu nejčastěji používají pro výrobu brzdící fólie. Poslední člen v rovnici (32) je způsoben neurčitostmi v energii vyražené částice, které vznikly před jejím vstupem do brzdící fólie. V členu  $\delta E_3$  jsou zahrnuty příspěvky způsobené statistickými fluktuacemi energetických ztrát projektilu i vyražené částice ve vzorku, energetickým rozšířením způsobeným nehomogenitami v tloušťce vzorku (hrubým povrchem vzorku), geometrickým rozlišením, vícenásobným rozptylem, energetickým rozptylem ve svazku dopadajících částic a kinematickými faktory při pružném rozptylu [24]. Při metodě ERDA se používají velké vstupní i výstupní úhly, proto vliv povrchových nerovností na hloubkovém rozlišení  $\delta x$  hraje mnohem větší roli než v metodě RBS. Typické hloubkové rozlišení u metody ERDA bývá několik desítek nm. V našem experimentálním uspořádání je hloubkové rozlišení asi 40 nm.

Maximální analyzovatelná hloubka závisí na doletu primární částice a vyraženého atomu ve vzorku a na brzdných ztrátách vyražené částice v brzdící fólii. Svou roli hraje i minimální detekovatelná energie, která je pro detektory s povrchovou bariérou  $\sim 50$  keV. Maximální analyzovatelná hloubka je řádově  $\mu\text{m}$ .

Pomocí metody ERDA jsem měřil obsah vodíku u části vzorků s vakuově napařenou vrstvou Ag (viz. tab. 1). Vzorky se umísťují do vakuové komory se třemi detektory (viz. obr. 14), které umožňují současně měřit ERDA i RBS spektra. Při měření metodou ERDA je před detektorem  $12 \mu\text{m}$  silná brzdící fólie z mylaru. Analýzu vzorků jsem provedl pomocí svazku  $\alpha$ -částic s energií 2,745 MeV. Vzorek byl ve vakuové komoře umístěn šikmo vůči dopadajícímu svazku (viz. obr. 14). Úhel mezi dopadajícím svazkem a normálou k povrchu vzorku je  $\alpha=75^\circ$ . ERDA detektor je umístěn pod úhlem  $30^\circ$ , tj. vyražené atomy H jsou

detekovány pod úhlem  $\Phi=30^\circ$  vzhledem k původní dráze dopadajících  $\alpha$ -částic.

### 4.3. Mikroskopie atomárních sil (AFM-Atomic Force Microscopy)

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy-AFM) [32],[33] je poměrně mladá metoda studia povrchů látek. Objeví ji G. Binnig, C. F. Quate a C. Gerber v roce 1986 [34]. Obraz povrchu vzorku je snímán po jednotlivých řádcích sondou, kterou pohybuje piezoelektrické polohovací zařízení, které ovládá i vzdálenost sondy od povrchu vzorku. Zpětnou vazbou je tato vzdálenost řízena velikostí signálu vyvolaného interakcí sondy s povrchem vzorku. Informace o povrchu se získává ze signálu vyvolaném působením meziatomových (o velikosti  $10^{-6}$  až  $10^{-9}$  N) sil mezi sondou a vzorkem. Jedná se hlavně o síly působící na krátkou vzdálenost, které prudce vzrůstají při těsném přiblížení sondy k povrchu vzorku a jejichž původ leží v silovém působení mezi atomy vzorku a atomy na hrotu sondy.

Obraz vzorku silně závisí na konstrukci sondy. K detekci velikosti síly vyvolané interakcí sondy s povrchem vzorku je využíván ohyb ploché mikropružinky, opatřené na konci miniaturním hrotem obvykle ze stejného materiálu. Obvyklá výška hrotu bývá 5 – 15  $\mu\text{m}$ . Pružinky mívají různou délku (100 – 200  $\mu\text{m}$ ) a tloušťku (0,3 – 5  $\mu\text{m}$ ), a tedy i tuhost, která určuje jejich modul pružnosti a vlastní rezonanční frekvenci (10 -600 kHz). Předpokládá se, že ohyb pružinky  $x$  závisí lineárně na velikosti síly  $F$  podle vztahu

$$F = -kx \tag{33}$$

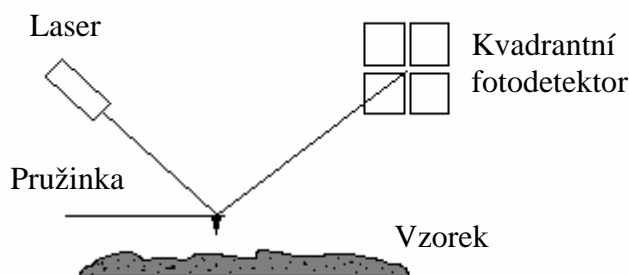
kde  $k$  je konstanta. Pružinka je z jedné nebo obou stran pokovena reflexivní vrstvou hliníku, zlata nebo platiny.

Při přibližování hrotu sondy k povrchu vzorku začnou mezi hrotem sondy a vzorkem působit nejprve přitažlivé síly delšího dosahu (magnetické a elektrostatické síly). Při bližším přiblížení se začnou uplatňovat mezi atomy vrcholu hrotu a atomy povrchu vzorku přitažlivé van der Waalsovy síly krátkého dosahu. Při ještě větším přiblížení, kdy se hrot dostane do kontaktu s povrchem vzorku, převládnu naopak odpudivé síly mezi elektronovými obaly atomů hrotu a vzorku.

Mikropružinka se vlivem přitažlivých sil ohýbá směrem ke vzorku, odpudivé síly ji ohýbají opačným směrem. Na materiálově nehomogenním povrchu s různým koeficientem tření mezi hrotem a povrchem vzorku může navíc dojít i ke stranovému (laterálnímu) zkručení pružinky. Síly vyvolávající deformaci mikropružinky jsou obvykle velmi malé, řádově velikosti  $10^{-9}$  N. Detekce ohybu a zkrutu pružinky je proto technicky velmi náročnou záležitostí.

Nejvíce se osvědčilo jejich optické měření (viz. obr. 18). Fokuzovaný paprsek diodového laseru se odráží od konce zadní pozlacené strany pružinky a po odrazu zrcadlem dopadá na kvadrantní fotodetektor. Při deformaci pružinky dojde k vychýlení stopy paprsku na fotodetektoru. Ohyb pružinky je pak detekován jako rozdílový signál mezi horním a dolním kvadrantem fotodetektoru, zkrut pružinky může být současně měřen jako rozdíl signálu mezi pravým a levým kvadrantem.

Vzhledem k tomu, že na sondu mohou současně působit i rozdílné síly, jako například van der Waalsovy a elektrostatické, musíme dbát, aby byly pokud možno eliminovány jiné síly než ty, které chceme měřit. Například u nevodivých vzorků a sond vznikají vážné potíže existencí elektrostatických nábojů, které zkreslují a někdy i zcela znemožňují měření.



Obr. 18: Schématické znázornění detekce ohybu pružinky paprskem laseru

Podobně rušivě mohou působit i přitažlivé kapilární síly, které se projevují při měření na vzduchu, kdy je povrch pokryt tenkou vrstvou adsorbované vody. Při práci ve vakuu nebo v naprosto suché atmosféře však často dochází k nadměrnému nárůstu třecích sil mezi hrotem a vzorkem. Proto je vhodnější snímat vzorek pod hladinou kapaliny, která překrývá celou pružinku a zmenšuje tření mezi hrotem a povrchem vzorku, aniž by došlo ke vzniku nežádoucích kapilárních sil.

Pro získání obrazu povrchu vzorku s vysokým rozlišením má zásadní význam tvar, poloměr, resp. vrcholový úhel hrotu sondy. Výsledný obraz AFM je vždy funkcí (konvolucí) geometrie hrotu a vzorku. Tupý hrot s velkým vrcholovým úhlem nemůže podat obraz strmých nerovností povrchu a nelze jím dosáhnout nejlepšího rozlišení. Kvalita hrotu se může náhle prudce snížit poškozením konce hrotu nárazem na vyvýšená místa povrchu vzorku nebo usazením pohyblivých nečistot ze vzorku na hrot.

U AFM se dosahuje příčné rozlišovací schopnosti řádově  $10^{-1}$  nm a podélné rozlišovací schopnosti řádově  $10^{-2}$  nm [35].

Metodou AFM jsme studovali topografii povrchů deponovaných vrstev. Mohli jsem tak sledovat stupeň pokrytí polymerů kovem i

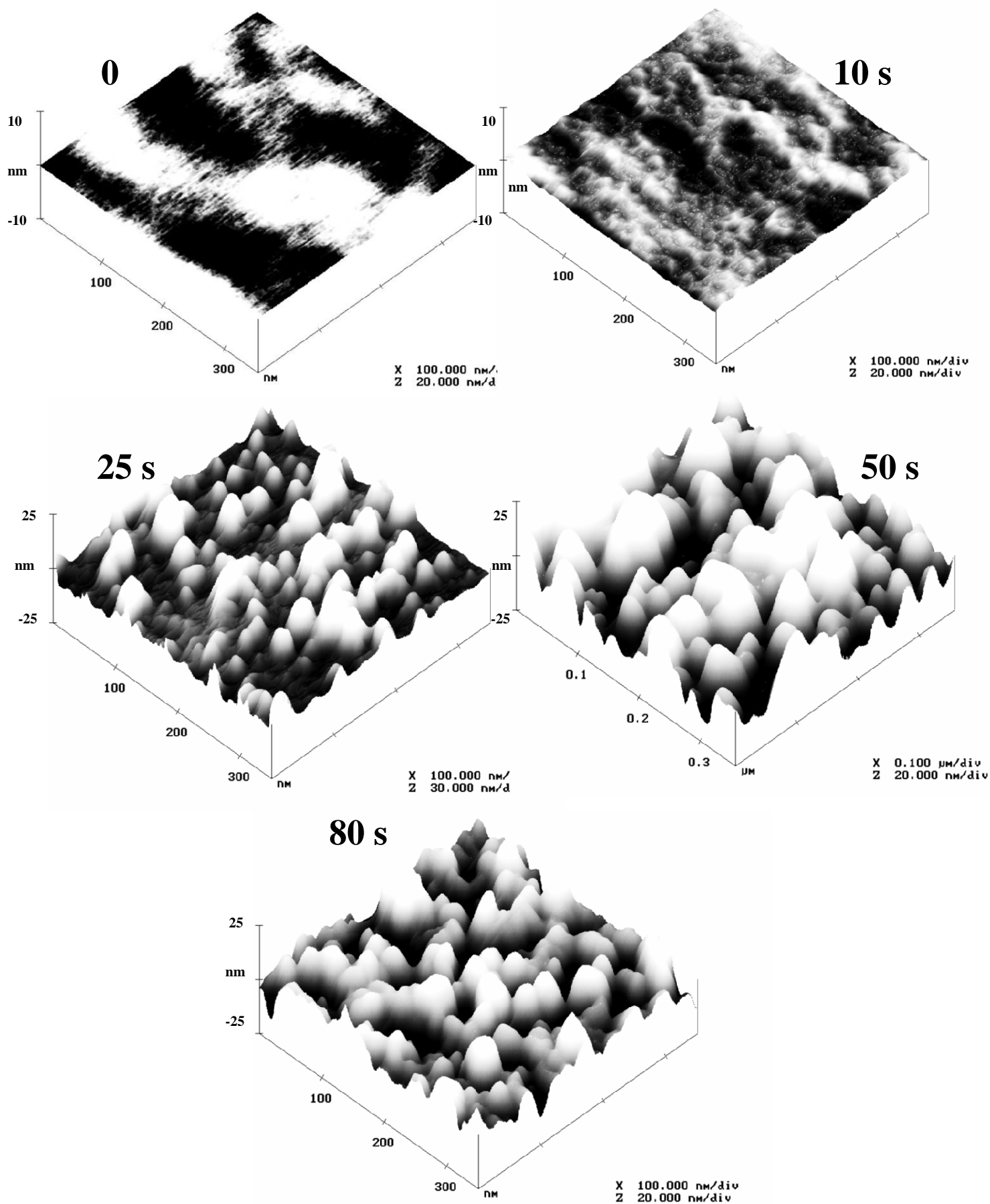
velikost agregovaných kovových částic, které se mohou v tenkých kovových vrstvách vytvářet. Analýzy metodou AFM byly provedeny ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze a s Pedagogickou fakultou Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem.

## Kapitola 5

### Diskuse výsledků

V této kapitole jsou popsány a diskutovány výsledky, které jsem získal při výzkumu deponovaných kovových vrstev na polymerech v rámci studia difúze kovů do polymerů.

Nejprve se budu věnovat první skupině vzorků, kterou představují tenká fólie z PET (polyetylentereftalát), na které byla při pokojové teplotě metodou magnetronového naprašování nanese tenká vrstva Ag. Během depozice se měnila doba naprašování (viz. tab. 2 v kapitole 3). Byly připraveny čtyři sady vzorků s různou tloušťkou vrstvy Ag na povrchu polymeru. V případě první sady, která odpovídá době naprašování 10 s (částečně též u druhé sady odpovídající době naprašování 25 s), byla vrstva Ag na povrchu polymeru nesouvislá, což jsme ověřili měřením metodou AFM (viz. AFM obrázky vzorků na obr. 19). Metoda RBS může být limitována tím, že v případě granulovitých a nesouvislých vrstev jsou signály odpovídající deponované kovové vrstvě zkresleny vlivem nerovnoměrného pokrytí polymeru. Proto jsme brali v úvahu především souvislejší vrstvy, které odpovídají dobám naprašování 50 s a 80 s. Na druhou stranu z méně



Obr. 19: AFM obrazy fólií z PET s naprášenou vrstvou Ag. Doba naprašování vyznačena u jednotlivých obrázků (vlevo nahoře čistý PET bez vrstvy Ag).



souvislých vrstev můžeme očekávat lepší difúzi, ale z výše uvedených důvodů jsme museli volit určitý kompromis.

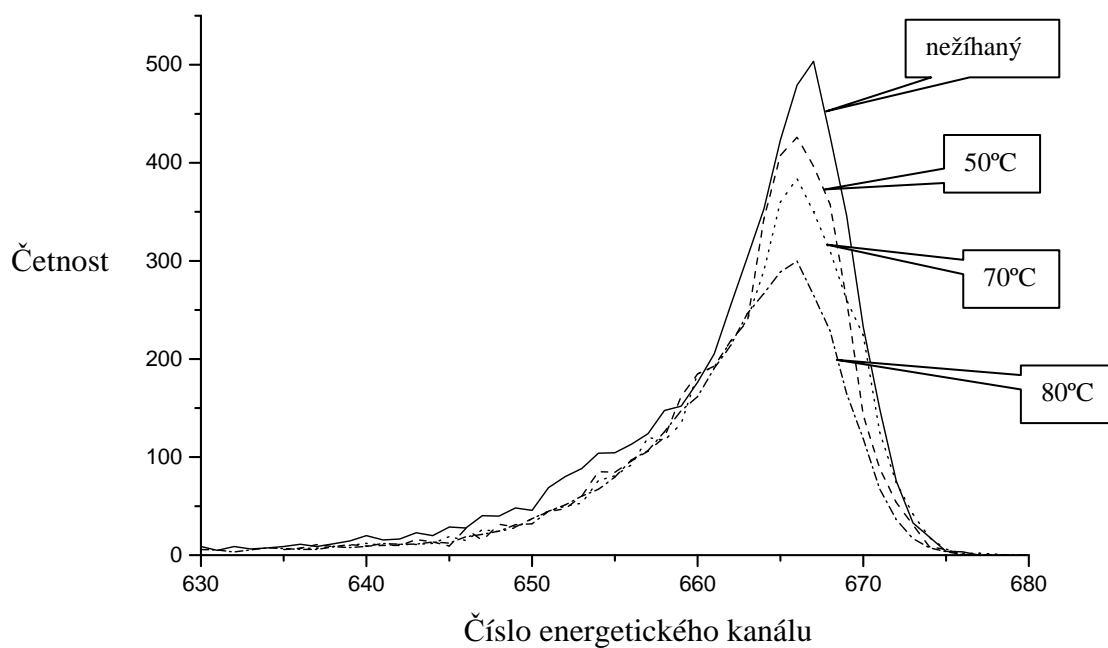
Vzorky z první sady, na které bylo naprašováno Ag po dobu 80 s, byly vyžháný při různých teplotách a časech (viz. tab. 3). Část vzorků byla žhána po stejnou dobu 3 hodin, ale při různých teplotách 50 °C,

Polymer	Kov	Doba naprašování [s]	Teplota žhání [°C]	Doba žhání [hod]
PET	Ag	50	-	-
			50	3
			70	1
			70	3
			70	5
			80	3
		80	-	-
			50	3
			70	1
			70	3
			70	5
			80	3

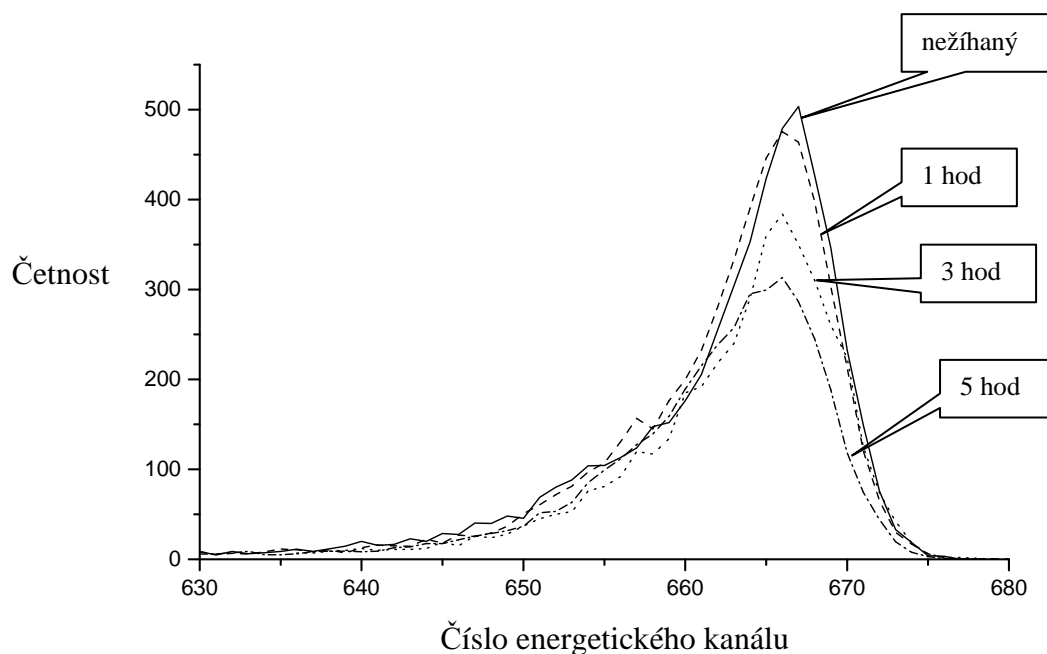
Tab. 3: Tabulka s údaji o dobách naprašování Ag na PET-fólie a o teplotách a dobách následného žhání vzorků. Naprašování probíhalo u všech vzorků při pokojové teplotě.

70 °C a 80 °C. Teploty jsme zvolili s ohledem na teplotu skelného přechodu PET ( $T_g = 67$  °C). Jejich RBS spektra (respektive část odpovídající signálu od Ag) jsou ukázány na obr. 20, kde vidíme, že s narůstající teplotou žhání postupně klesá výška signálu. Podobnou situaci vidíme na obr. 21, kde jsou opět znázorněny části spekter odpovídajících signálu od Ag, tentokrát pro trojici vzorků vyžháných při stejné teplotě 70 °C, ale po různé doby 1 hod, 3 hod a 5 hod.

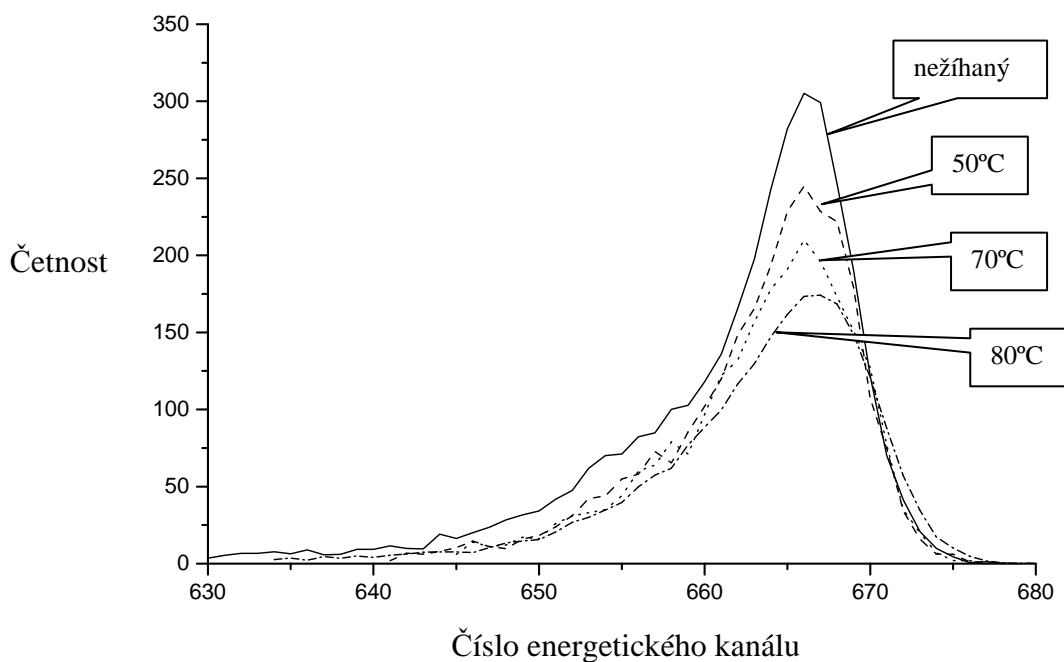
Také vzorky z druhé sady, na které bylo naprašováno Ag po dobu 50 s, byly vyžháný při různých teplotách a časech (viz. tab. 3). Část vzorků byla žhána po stejnou dobu 3 hodin, ale při různých teplotách



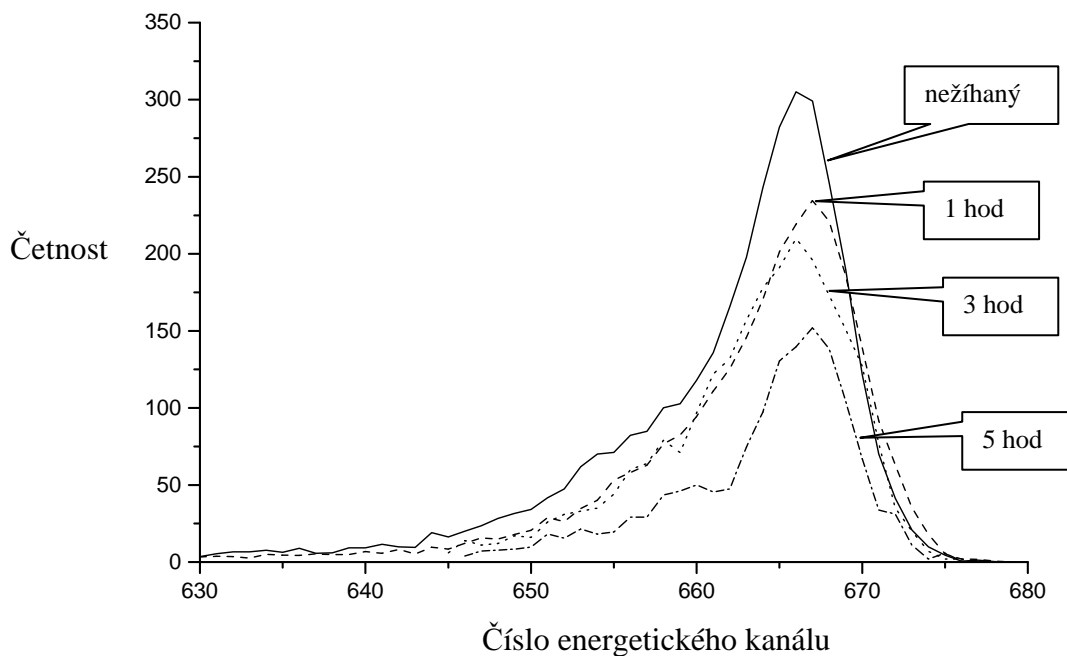
Obr. 20: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) PET-fólií s naprášenou vrstvou Ag vyžáhaných při různých teplotách. Doba naprašování Ag je 80 s a doba žíhání je 3 hod.



Obr. 21: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) PET-fólií s naprášenou vrstvou Ag vyžáhaných při různých časech. Doba naprašování Ag je 80 s a teplota žíhání je 70 °C.



Obr. 22: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) PET-fólií s naprášenou vrstvou Ag vyžíhaných při různých teplotách. Doba naprašování Ag je 50 s a doba žíhání je 3 hod.

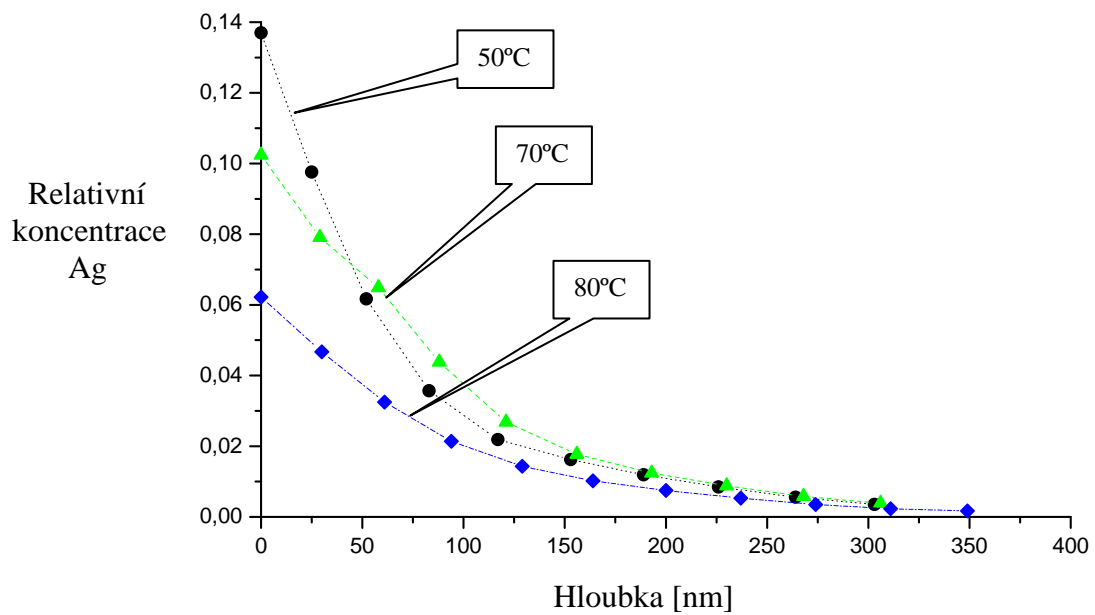


Obr. 23: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) PET-fólií s naprášenou vrstvou Ag vyžíhaných při různých časech. Doba naprašování Ag je 50 s a teplota žíhání je 70 °C.

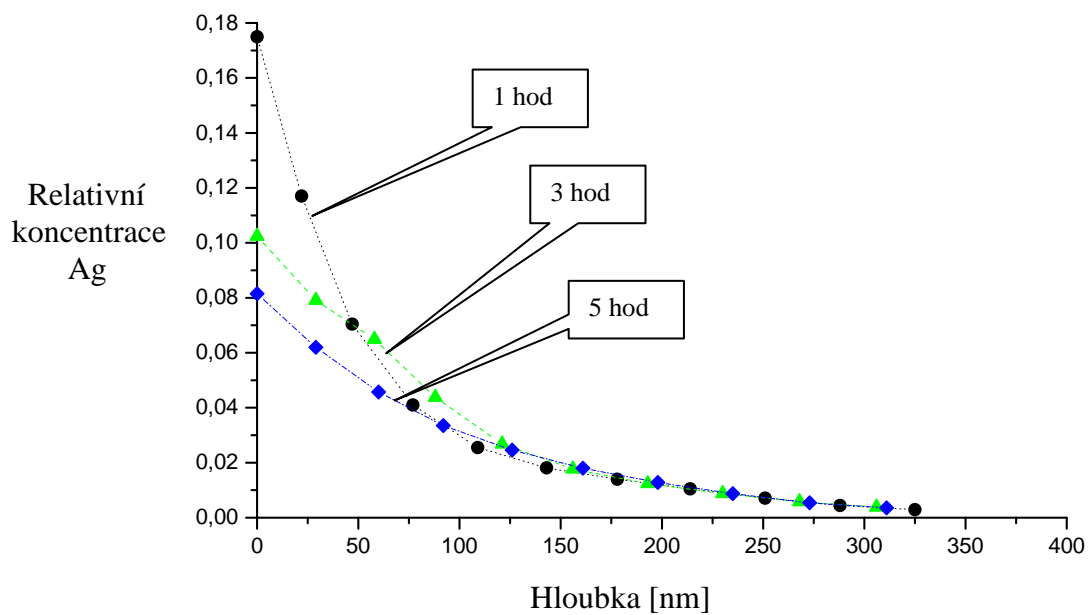
50 °C, 70 °C a 80 °C. Jejich RBS spektra (respektive část odpovídající signálu od Ag) jsou znázorněny na obr. 22, kde, podobně jako v předchozím případě, vidíme, že s narůstající teplotou žíhání postupně klesá výška signálu. Podobnou situaci vidíme na obr. 23, kde jsou znázorněny části RBS spekter odpovídajících signálu od Ag, tentokrát pro trojici vzorků vyžíhaných při stejné teplotě 70 °C, ale po různé doby 1 hod, 3 hod a 5 hod.

Spektra vyobrazená na obr. 20 (Ag naprašováno 80 s) a obr. 22 (Ag naprašováno 50 s) jsou si velmi podobná, v obou případech se zvyšující se teplotou žíhání klesá výška signálu. Tento pokles je způsoben snižováním povrchové koncentrace Ag s rostoucí teplotou žíhání. Obě spektra se liší absolutní výškou signálu, což odpovídá odlišným množstvím Ag ve vrstvách, které byly na povrch polymeru deponovány po různou dobu. Stejně vypadá srovnání spekter na obr. 21 a obr. 23 (Ag naprašováno 80 s, resp. 50 s, a měnila se doba žíhání jednotlivých vzorků).

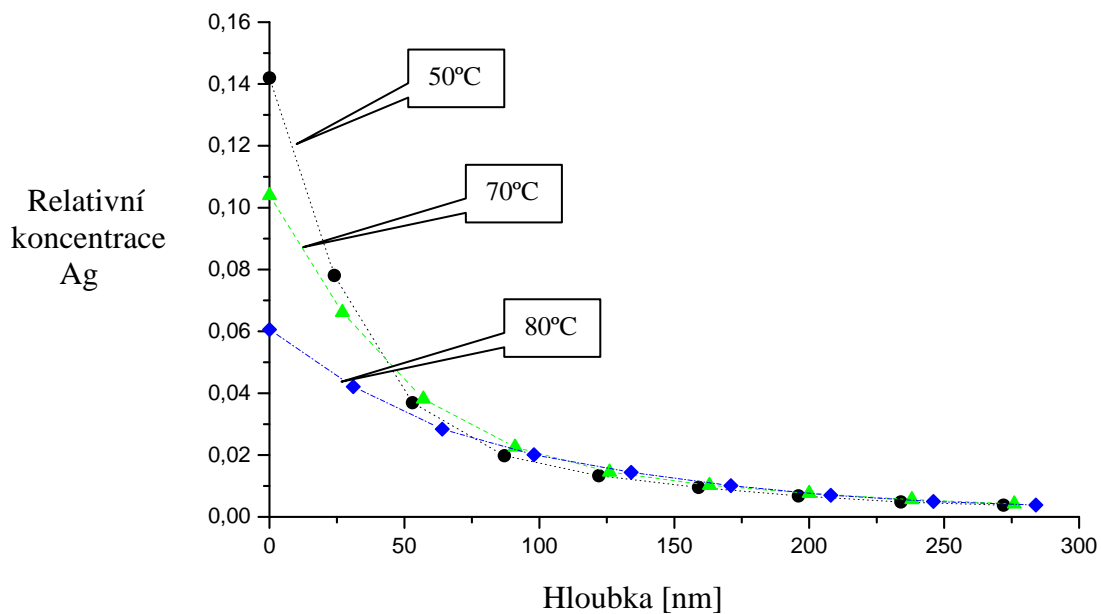
Spektra naměřená metodou RBS jsem vyhodnocoval pomocí programu GISA 3 [2]. Pomocí tohoto programu jsem z naměřených spekter získal hloubkové rozdělení koncentrace atomů Ag v polymeru (PET). Hloubkové distribuce Ag v PET jsou vyobrazeny na obr. 24 až 27, ve kterých jsou v grafech vyneseny závislosti relativní koncentrace Ag na hloubce v polymeru. V grafech na obr. 24 a obr. 25 (sada vzorků, u kterých se Ag naprašovalo po dobu 80 s) vidíme nejprve prudký pokles koncentrací Ag až do hloubky kolem 150 nm a dále difúzi atomů Ag až do hloubky kolem 350 nm. Podobný prudký pokles koncentrací Ag do menší hloubky kolem 100 nm a difúzi atomů Ag do hloubky téměř 300 nm vidíme i na obr. 26 a obr. 27. Z grafů je též zřejmé, jak s rostoucí teplotou žíhání klesá povrchová koncentrace Ag.



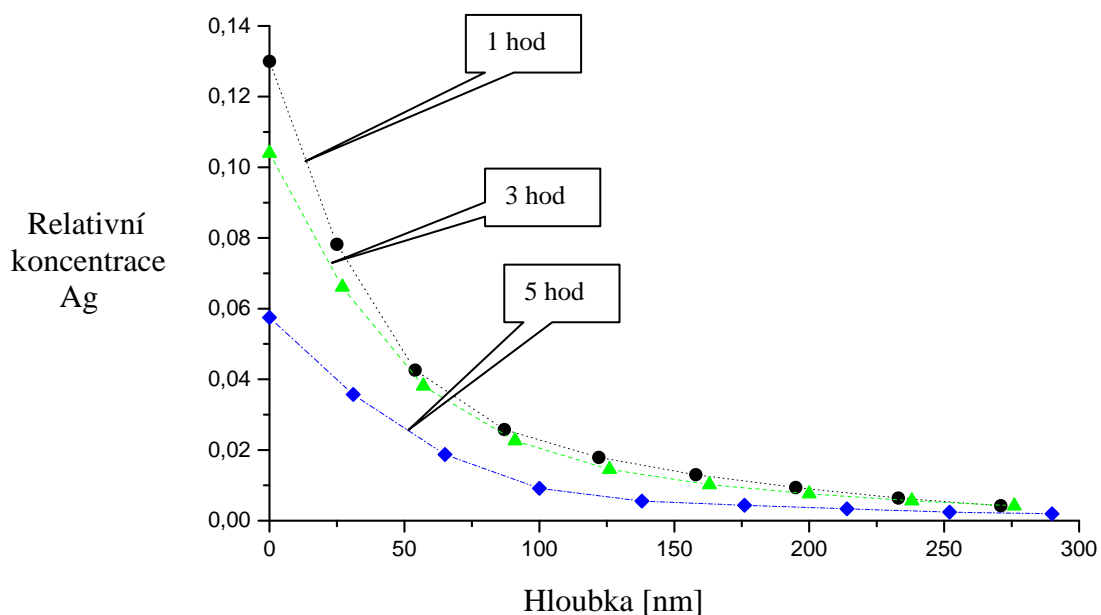
Obr. 24: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v PET. Doba naprašování je 80 s pro všechny vzorky, které byly následně žihány při různých teplotách po dobu 3 hod.



Obr. 25: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v PET. Doba naprašování je 80 s pro všechny vzorky, které byly následně žihány při teplotě 70 °C po různou dobu.



Obr. 26: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v PET. Doba naprašování je 50 s pro všechny vzorky, které byly následně žháný při různých teplotách po dobu 3 hod.

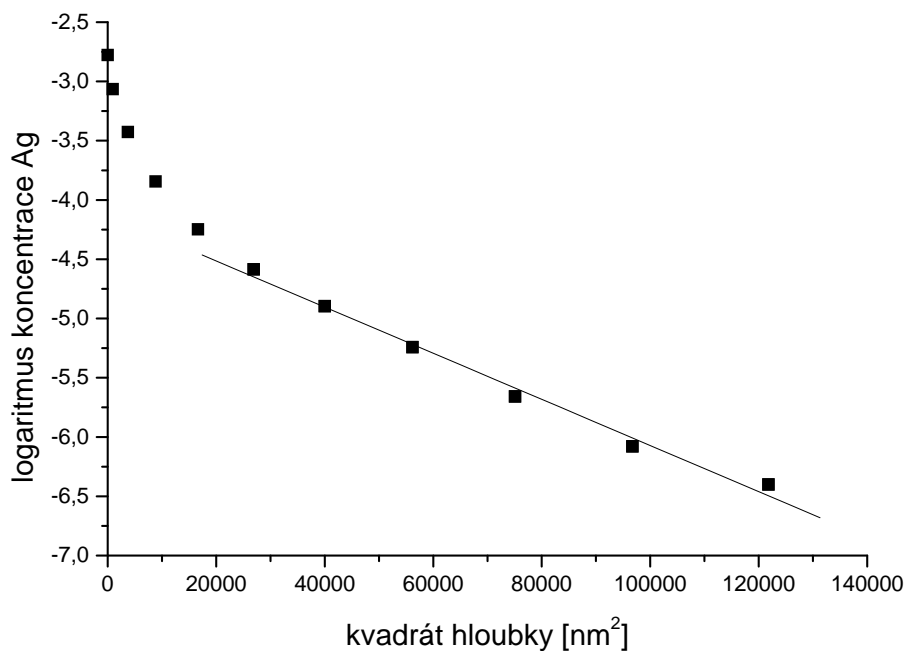


Obr. 27: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v PET. Doba naprašování je 50 s pro všechny vzorky, které byly následně žháný při teplotě 70 °C po různou dobu.

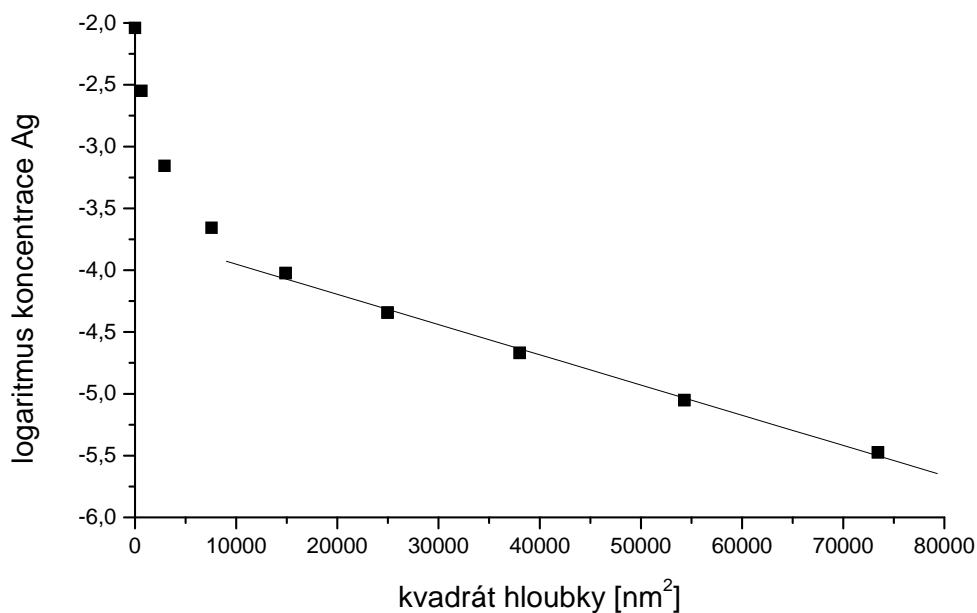
Na obr. 28 a obr. 29 jsou znázorněny dva vybrané příklady závislosti logaritmu koncentrace Ag v PET na kvadrátu hloubky. V grafech vidíme nejprve prudký pokles logaritmu koncentrace Ag v oblasti těsně pod povrchem vzorku (nelineární část grafu souvisí s tloušťkou deponované vrstvy), který přechází v dlouhou téměř lineární část, která odpovídá atomům Ag difundujícím dovnitř polymeru. Lineární části závislosti logaritmu koncentrace Ag na kvadrátu hloubky, ze kterých jsem lineární interpolací pomocí vztahu (61) získával difúzní koeficienty, jsou proloženy přímkou.

Na obr. 30 jsou zobrazeny tzv. Arrheniovy grafy (tj. závislosti difúzního koeficientu na převrácené hodnotě termodynamické teploty) pro difúzi atomů Ag do PET pro obě sady vzorků (Ag napařováno při pokojové teplotě po dobu 80 s a 50 s). Hodnoty difúzních koeficientů pro jednotlivé vzorky jsou vyneseny v tab. 7. V grafu na obr. 30 vidíme pokles difúzních koeficientů s převrácenou hodnotou termodynamické teploty. Hodnoty difúzních koeficientů u sady s vrstvou Ag napařovanou 80 s jsou nižší než u sady s vrstvou Ag napařovanou po dobu 50 s (např.  $D = 1,11 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pro vrstvu Ag napařovanou po dobu 50 s a  $D = 1,29 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pro vrstvu Ag napařovanou po dobu 80 s, oba vzorky byly žíhány při teplotě 70 °C po dobu 3 hod). Vrstva v prvním případě je totiž více souvislá a tlustší a tak předpokládáme, že difúze z ní probíhá pomaleji než z méně souvislé vrstvy.

Druhou zkoumanou skupinu vzorků představují tenké polymerové fólie (kapton, upilex, mylar), na které byla metodou vakuového napařování nanесena tenká vrstva Ag, resp. Cu (viz. tab. 1 v kapitole 3). Touto metodou bylo připraveno několik sad vzorků. Jedná se o dvě sady fólií z kaptonu, na jednu z nich byla vakuově napařena vrstva Ag při pokojové teplotě a na druhou při teplotě 250 °C, a dále o sadu fólií z mylaru, na které byla vakuově napařena vrstva Ag při pokojové

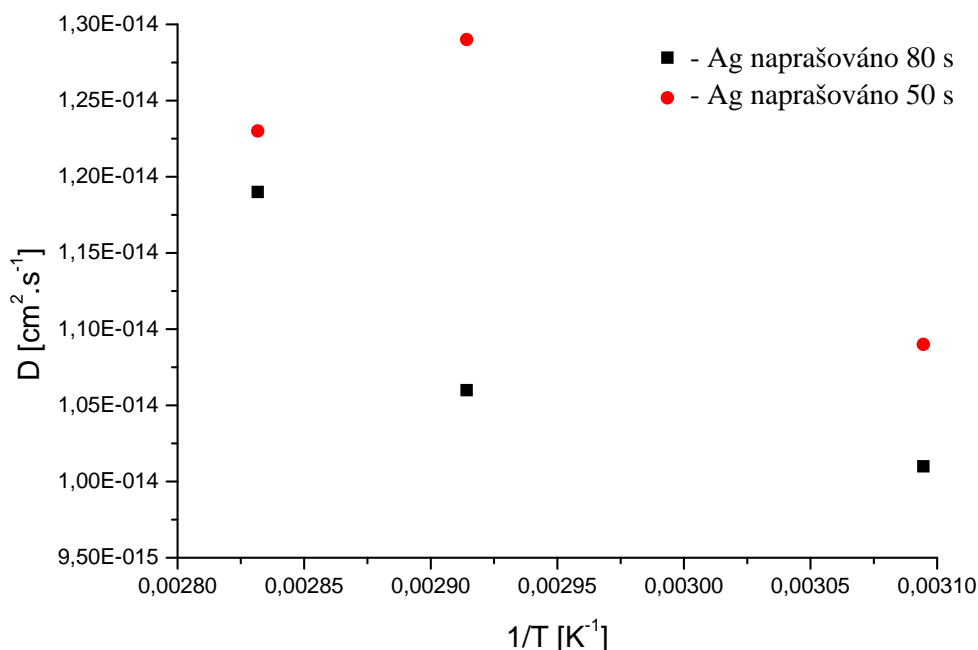


Obr. 28: Závislost logaritmu koncentrace Ag v PET na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Ag vakuově naprašováno po dobu 80 s při pokojové teplotě a vzorek byl následně žhán při teplotě 80 °C po dobu 3 hod.



Obr. 29: Závislost logaritmu koncentrace Ag v PET na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Ag vakuově naprašováno po dobu 50 s při pokojové teplotě a vzorek byl následně žhán při teplotě 70 °C po dobu 1 hod.





Obr. 30: Závislost difúzního koeficientu na převrácené hodnotě termodynamické teploty (tzv. Arrheniův graf) pro difúzi atomů Ag do PET. Ag naprašováno při pokojové teplotě po dobu 50 s, resp. 80 s.

teplotě. Dále byla připravena sada fólií z upilexu, na které byla vakuově napařena vrstva Ag při teplotě 250 °C, a na další sadu fólií z upilexu byla vakuově napařena vrstva Cu při teplotě 230 °C.

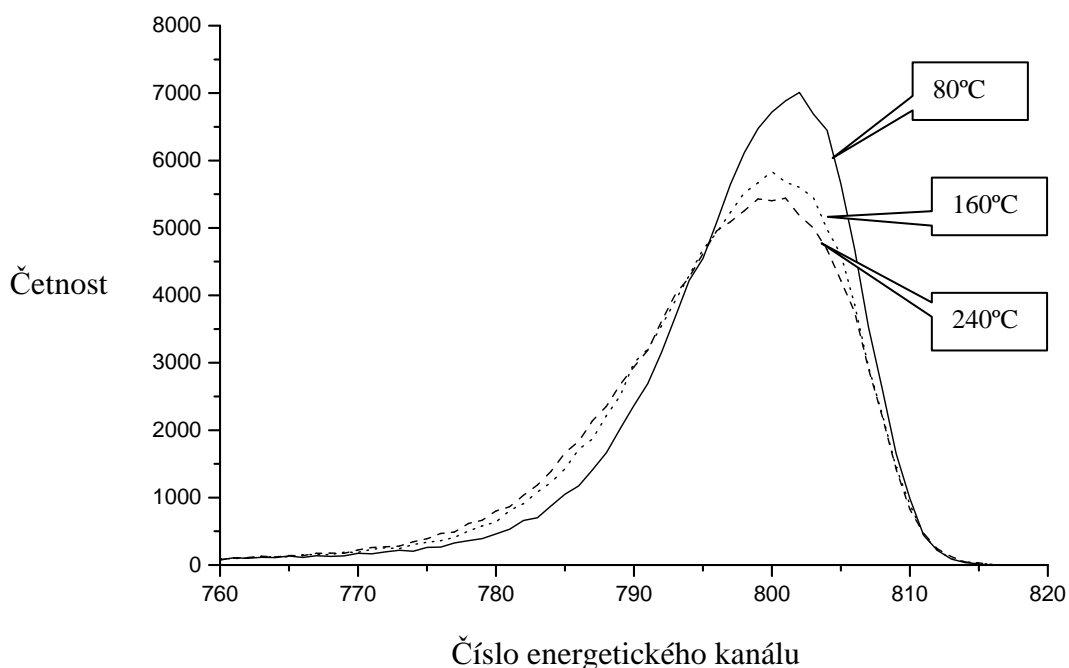
Jednotlivé vzorky z kaptonu s vakuově napařenou vrstvou Ag při pokojové teplotě a při teplotě 250 °C byly žíhány po stejnou dobu 5 hod, ale při různých teplotách 80 °C, 160 °C a 240 °C (viz. tab. 4). RBS spektra těchto vzorků jsou na obr. 31 (Ag napařeno při pokojové teplotě) a na obr. 32 (Ag napařeno při teplotě 250 °C). Na obr. 31 vidíme, jak s rostoucí teplotou žíhání postupně klesá výška signálu odpovídajícího Ag a signál se rozšiřuje směrem doleva, tj. atomy stříbra difundují do hloubky polymeru. Na obr. 32 jsou znázorněny části energetických spekter odpovídajících signálu od Ag, tentokrát pro trojici vzorků s vrstvou Ag vakuově napařenou při 250 °C. Vidíme, že signál od vzorků vyžíhaných při teplotách 80 °C a 160 °C je prakticky totožný, k poklesu

Polymer	Kov	Teplota napařování [°C]	Teplota žíhání [°C]	Doba žíhání [hod]
KAPTON	Ag	250	80	5
		250	160	5
		250	240	5
		RT	80	5
		RT	160	5
		RT	240	5

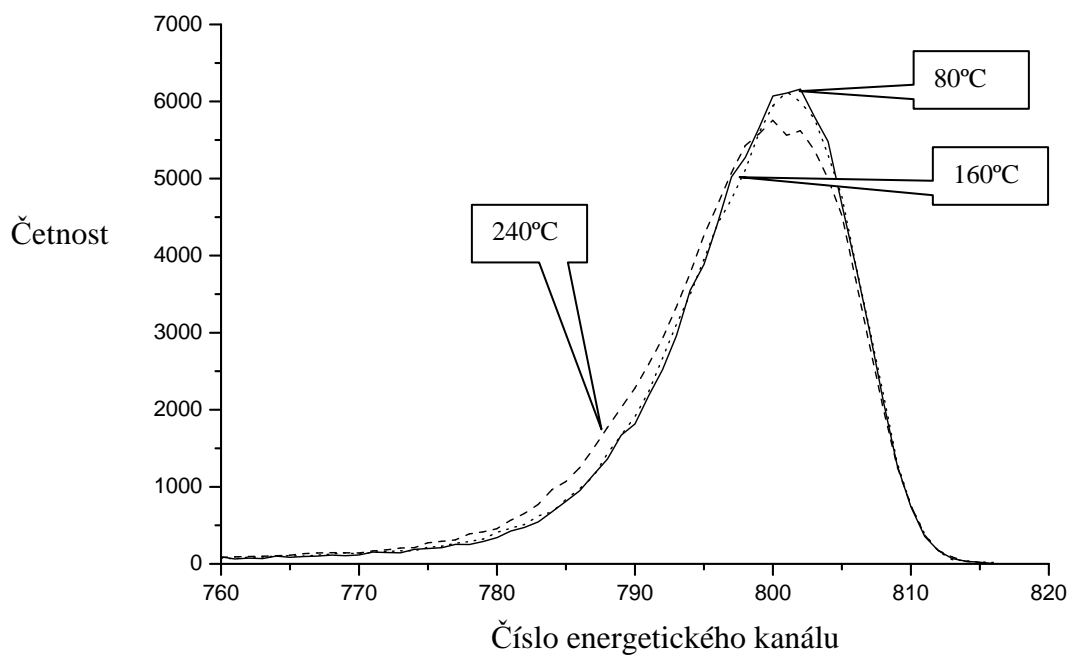
Tab. 4: Tabulka s údaji o teplotách napařování Ag na kaptonové fólie a o teplotách a dobách následného žíhání vzorků. RT je pokojová teplota.

povrchové koncentrace a zvýšení koncentrace Ag v hloubce dochází až u vzorku vyžíhaném při teplotě 240 °C. K difúzi atomů Ag do polymeru docházelo pravděpodobně již při napařování Ag při teplotě 250 °C, kdy polymer mohl být ve stavu blízkém skelnému přechodu.

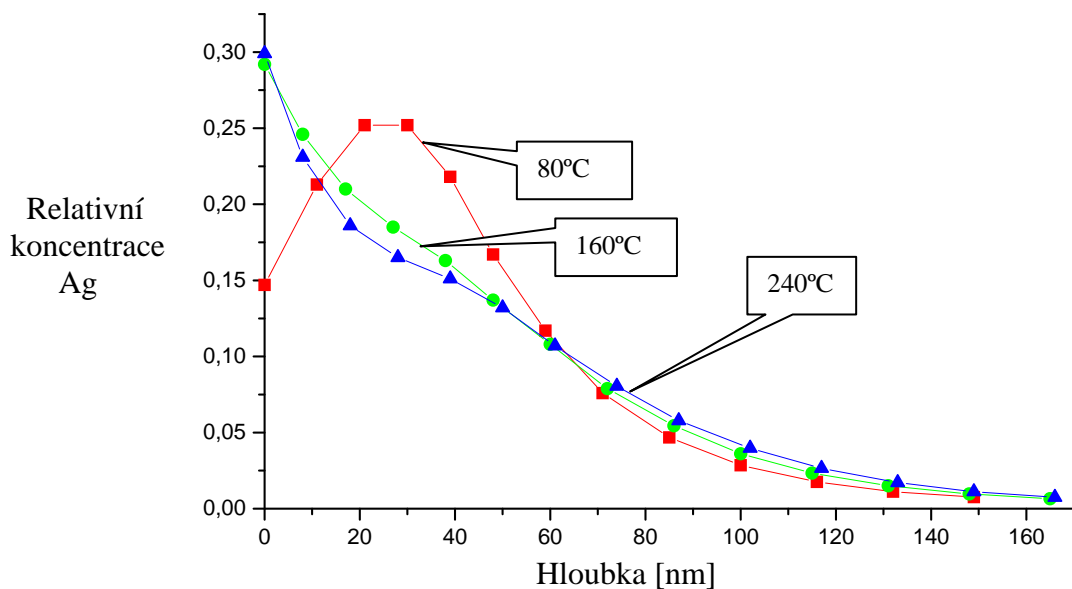
Pomocí programu GISA 3 jsem získal z RBS spekter hloubkové



Obr. 31: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) fólií kaptonu s při pokojové teplotě napařenou vrstvou Ag. Jednotlivé vzorky byly vyžíhány při různých teplotách po dobu 5 hod.



Obr. 32: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) fólií kaptonu s při teplotě 250 °C napařenou vrstvou Ag. Jednotlivé vzorky byly vyžháný při různých teplotách po dobu 5 hod.



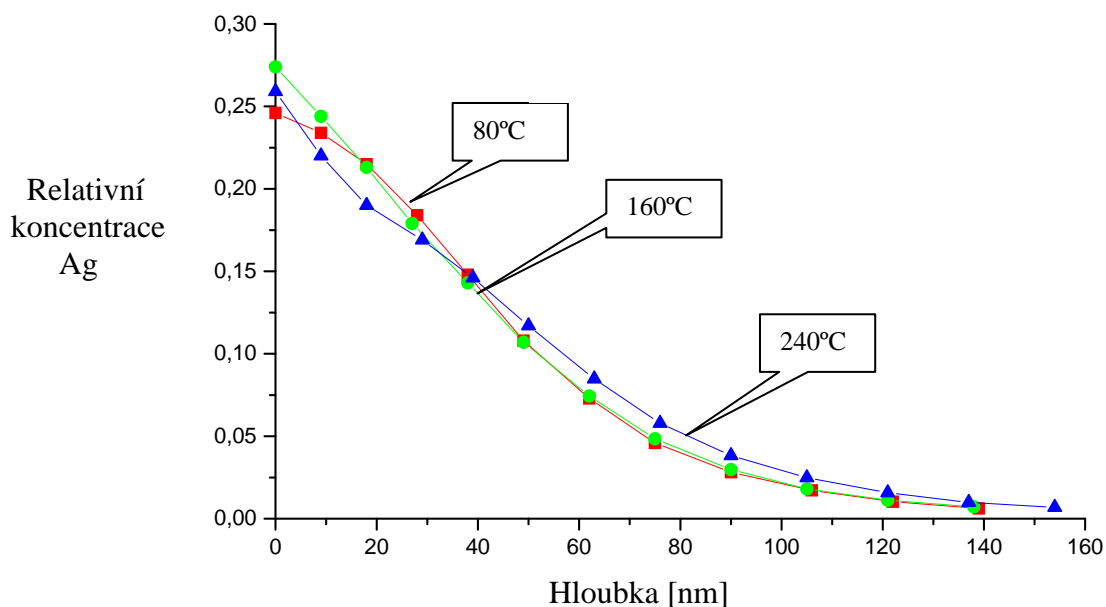
Obr. 33: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v kaptonu. Ag bylo napařeno při teplotě pokojové teplotě. Jednotlivé vzorky pak byly žháný při různých teplotách po dobu 5 hod.

rozložení koncentrace Ag ve fóliích z kaptonu. Získané hloubkové distribuce Ag v kaptonu jsou vyobrazeny na obr. 33 (Ag napařeno při pokojové teplotě) a na obr. 34 (Ag napařeno při teplotě 250 °C), ve kterých jsou v grafech vyneseny závislosti relativní koncentrace Ag na hloubce v polymeru. V grafu na obr. 33 vidíme, že koncentrace Ag nejprve s rostoucí teplotou klesá rychleji. Ale v hloubkách nad 60 nm rostoucí teplota žíhání je následována mírným zvýšením koncentrace Ag. Atomy Ag difundují z povrchové vrstvy do hloubky polymeru tím více, čím více stoupá teplota žíhání vzorků. Pokles koncentrace Ag v blízkosti povrchu u vzorku z obr. 33, který byl žíhán při teplotě 80 °C, je pravděpodobně způsoben buď nehomogenitou ve vrstvě na vzorku napařeného Ag v místě dopadu analyzujícího svazku  $\alpha$ -částic, který byl použit při vyšetřování vzorku metodou RBS, nebo přítomností Ag klastrů, které mohou se zvyšující se teplotou zvětšovat svou velikost. Na obr. 34 je situace pro teploty 80 °C a 160 °C prakticky totožná, změnu lze pozorovat až u vzorku žíhaném při teplotě 240 °C.

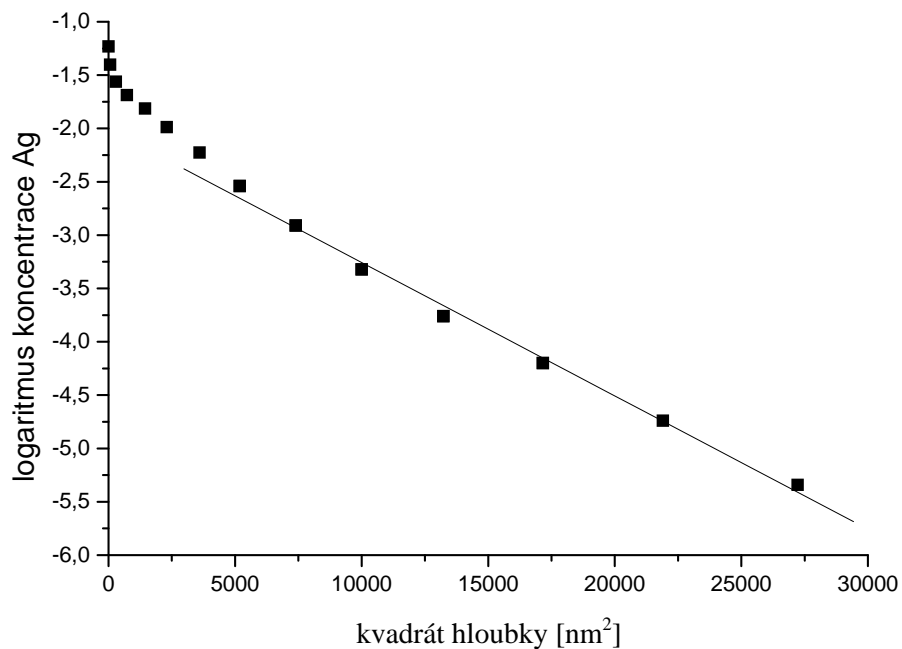
Na obr. 35 a 36 jsou znázorněny dvě vybrané závislosti logaritmu koncentrace Ag v kaptonu na kvadrátu hloubky.

Na obr. 37 jsou zobrazeny tzv. Arrheniovy grafy pro difúzi atomů Ag do kaptonu pro obě sady vzorků (Ag vakuově napařeno při pokojové teplotě a při teplotě 250 °C). V obou případech vidíme přibližně lineární pokles hodnoty difúzního koeficientu s rostoucí velikostí převrácené hodnoty termodynamické teploty, což je trend, který jsme očekávali a který je rovněž doložen v publikacích [12],[13],[15]. Hodnoty difúzních koeficientů pro jednotlivé vzorky jsou vyneseny v tab. 7.

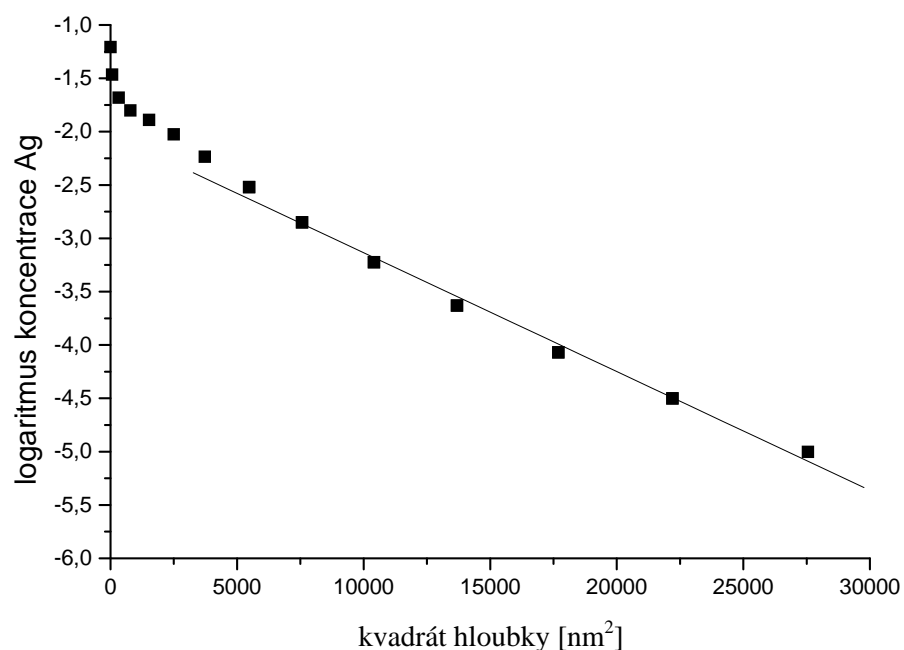
Další zkoumanou sadou vzorků byly mylarové fólie, na něž byla při pokojové teplotě vakuově napařena vrstvou Ag. Tato sada byla rozdělena na tři části a jednotlivé vzorky byly žíhány po stejnou dobu 5 hod, ale při různých teplotách 60 °C, 80 °C a 120 °C (viz. tab. 5). Jejich



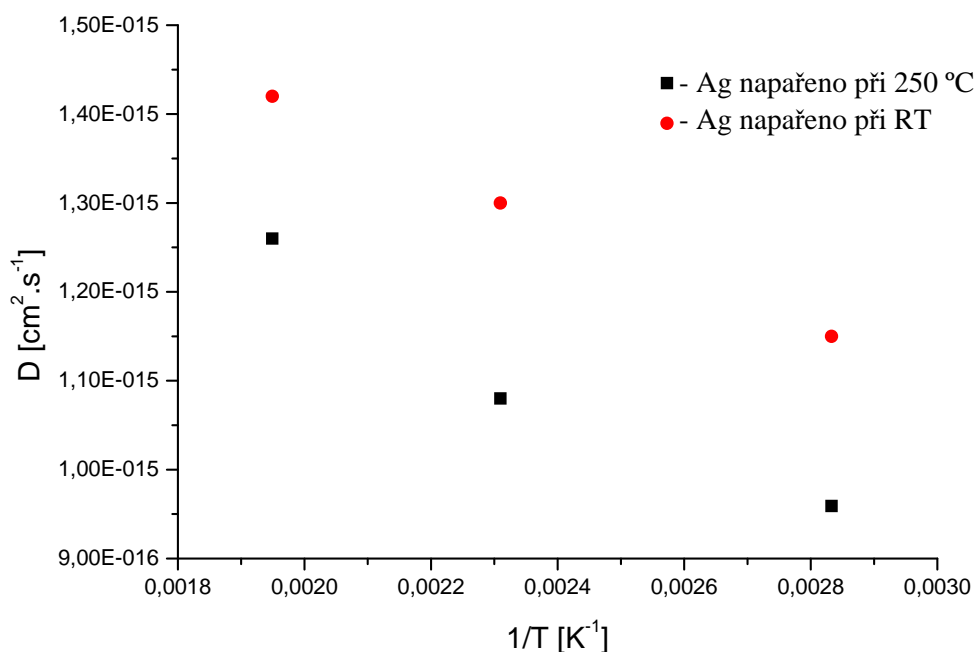
Obr. 34: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v kaptonu. Ag bylo napařeno při teplotě 250 °C. Jednotlivé vzorky pak byly žihány při různých teplotách po dobu 5 hod.



Obr. 35: Závislost logaritmu koncentrace Ag v kaptonu na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Ag napařeno při pokojové teplotě a vzorek byl následně žihán při teplotě 160 °C po dobu 5 hod.



Obr. 36: Závislost logaritmu koncentrace Ag v kaptonu na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Ag napařeno při pokojové teplotě a vzorek byl následně žhán při teplotě 240 °C po dobu 5 hod.



Obr. 37: Závislost difúzního koeficientu na převrácené hodnotě termodynamické teploty (tzv. Arrheniův graf) pro difúzi atomů Ag do kaptonu. Ag bylo napařeno při pokojové teplotě, resp. při teplotě 250 °C.

RBS spektra (respektive část odpovídající signálu od Ag) jsou ukázána na obr. 38, kde vidíme, jak s rostoucí teplotou žíhání postupně klesá výška signálu na povrchu a jeho těžiště se posouvá doleva, tj. atomy stříbra difundují do hloubky polymeru.

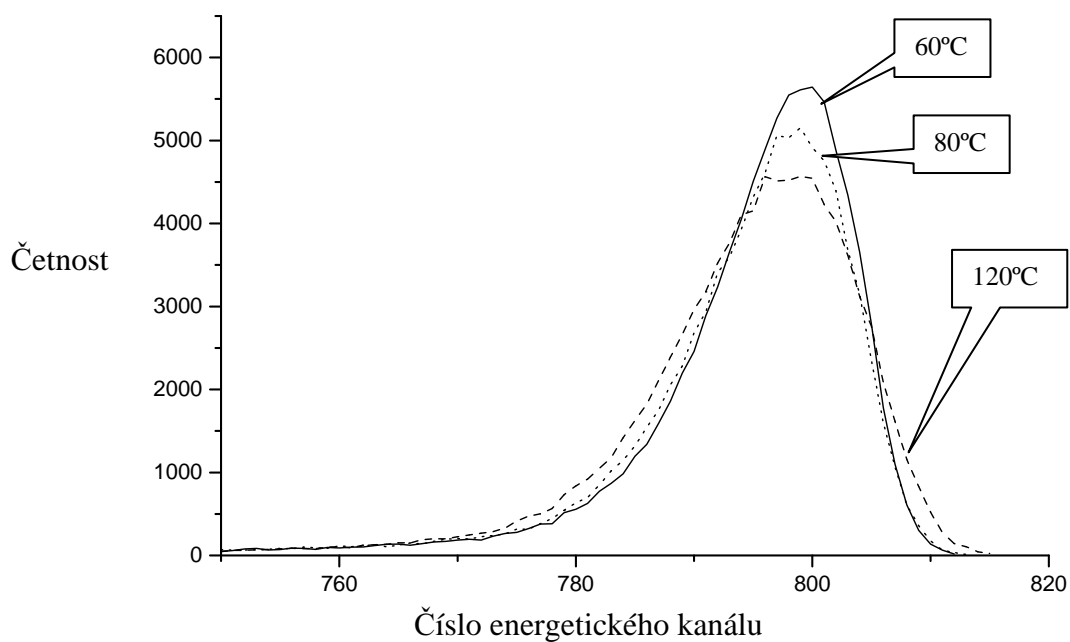
Získané hloubkové profily Ag v mylaru jsou vyobrazeny na obr. 39. V tomto případě můžeme opět sledovat trend, kdy zvyšující se teplota žíhání je následována zvýšením koncentrace Ag v hloubce větší než 50 nm pod povrchem polymeru. To odpovídá naší představě, že žíhání velmi tenké vrstvy Ag deponované na polymeru iniciuje při vyšší teplotě přechod polymeru do fáze, kdy mohou kovové atomy být zabudovávány hlouběji do polymeru. Atomy Ag opět difundují z

Polymer	Kov	Teplota napařování [°C]	Teplota žíhání [°C]	Doba žíhání [hod]
MYLAR	Ag	RT	60	5
		RT	80	5
		RT	120	5

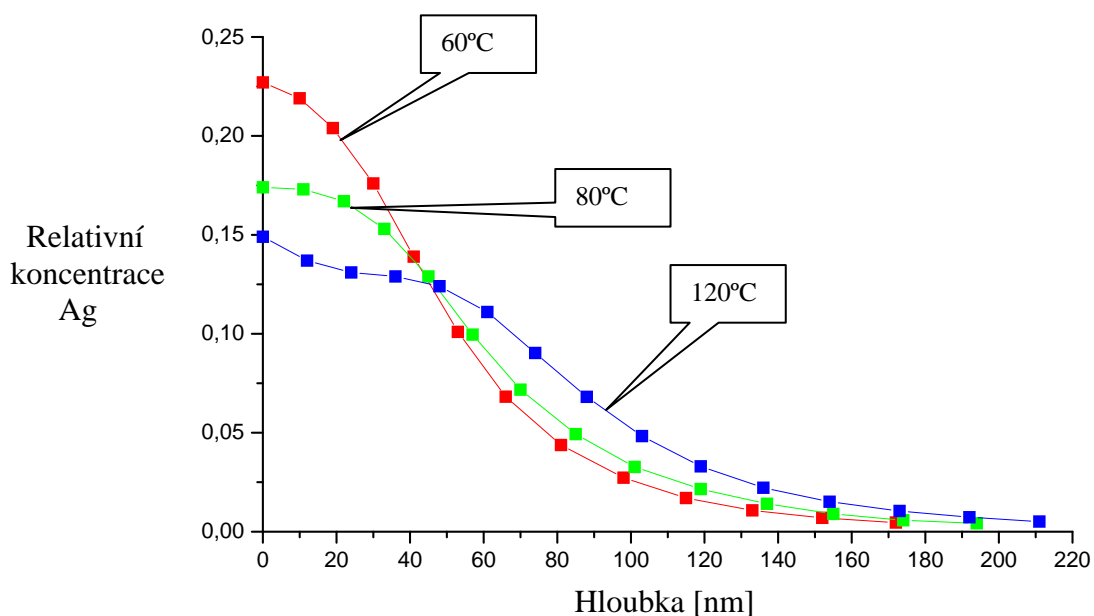
Obr. 5: Tabulka s údaji o teplotách napařování Ag na mylarové fólie a o teplotách a dobách následného žíhání vzorků. RT je pokojová teplota.

povrchové vrstvy do hloubky polymeru tím více, čím více stoupá teplota, při níž byly vzorky vyžehány.

Na obr. 40 je znázorněna vybraná závislosti logaritmu koncentrace Ag na kvadrátu hloubky a obr. 41 je vyobrazeny tzv. Arrheniův graf pro difúzi atomů Ag do mylarové fólie, na kterou bylo vakuově napařeno Ag při pokojové teplotě. Opět vidíme přibližně lineární pokles hodnoty difúzního koeficientu s rostoucí velikostí převrácené hodnoty termodynamické teploty. Hodnoty difúzních koeficientů pro jednotlivé vzorky jsou vyneseny v tab. 7.

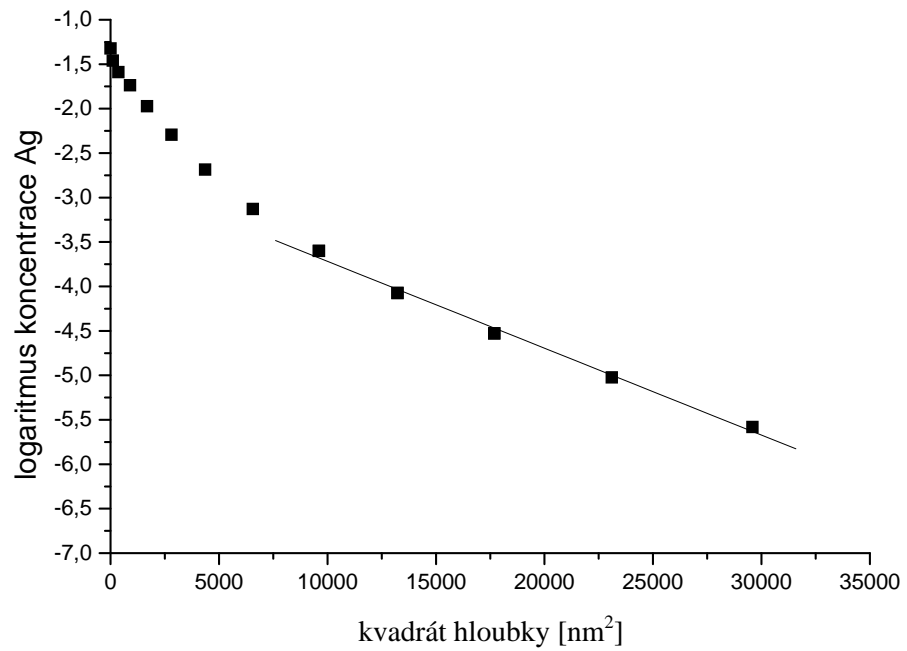


Obr. 38: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) fólií mylaru s při pokojové teplotě napařenou vrstvou Ag. Jednotlivé vzorky byly vyžhány při různých teplotách po dobu 5 hod.

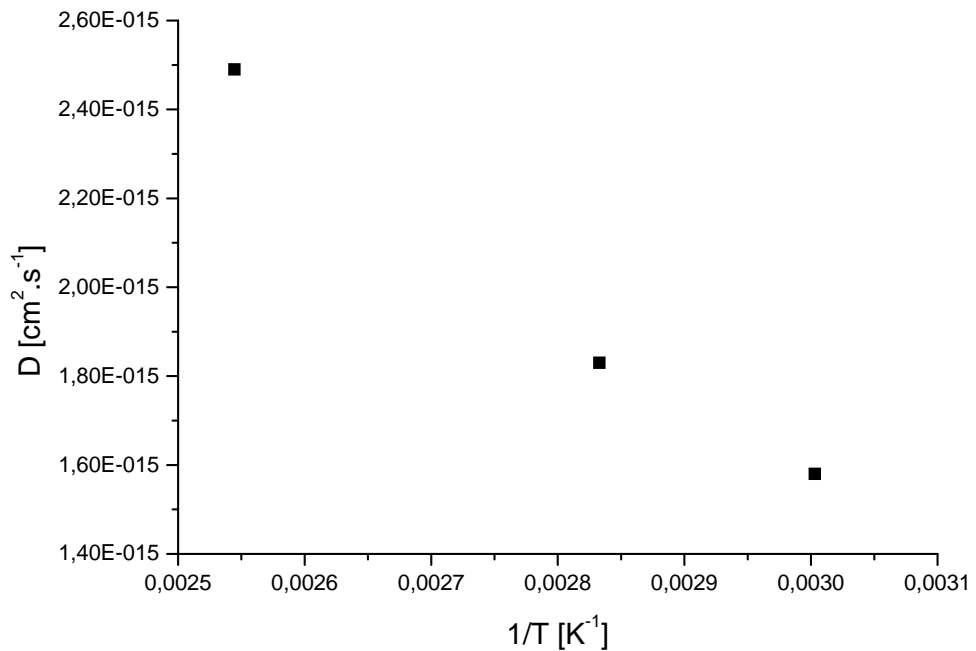


Obr. 39: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v mylaru. Ag bylo napařeno při pokojové teplotě. Jednotlivé vzorky pak byly žhány při různých teplotách po dobu 5 hod.





Obr. 40: Závislost logaritmu koncentrace Ag v mylaru na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Ag napařeno při pokojové teplotě a vzorek byl následně žhán při teplotě 60 °C po dobu 5 hod.



Obr. 41: Závislost difúzního koeficientu na převrácené hodnotě termodynamické teploty (tzv. Arrheniův graf) pro difúzi atomů Ag do mylaru. Ag bylo napařeno při pokojové teplotě.

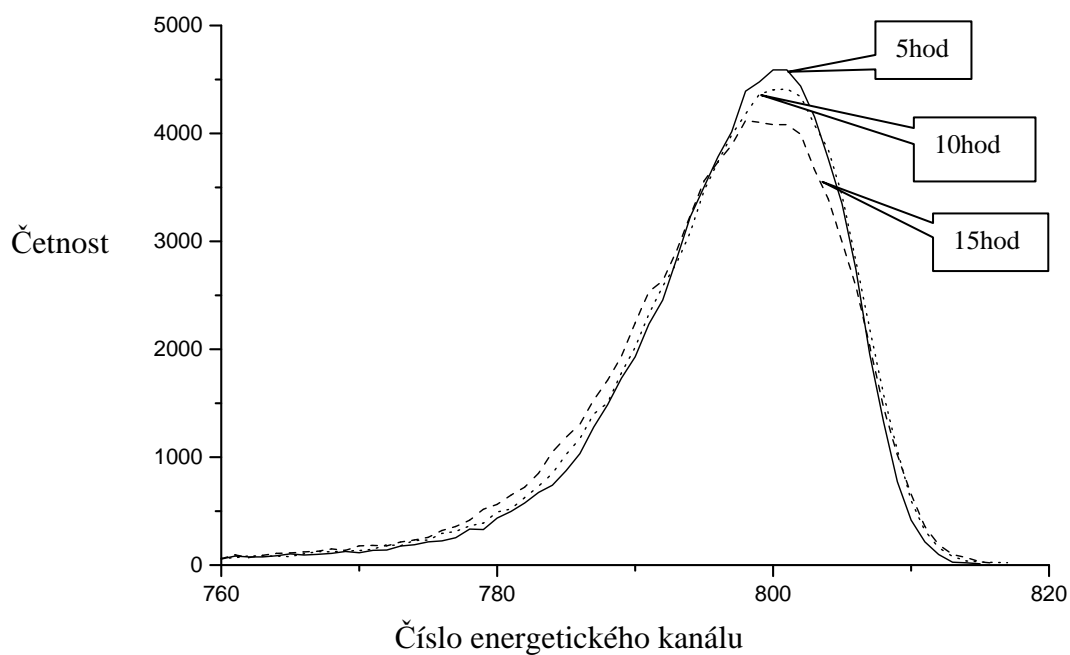
Poslední zkoumanou sadou vzorků byl fólie z upilexu. Na první část vzorků byla při teplotě 250 °C vakuově napařena tenká vrstva Ag a jednotlivé vzorky pak byly žháný po různou dobu 5 hod, 10 hod a 15 hod při totožné teplotě 240 °C (viz. tab. 6). RBS spektra jsou zobrazena na obr. 42, kde opět vidíme pokles signálu a jeho mírný posun směrem doleva s rostoucí dobou žhání. Naznačuje to difúzi atomů Ag do hloubky upilexové fólie.

Na druhou část upilexových fólií byla při teplotě 230 °C vakuově napařena vrstva Cu. První vzorek nebyl žhán, druhý vzorek byl žhán při teplotě 230 °C po dobu 10 hod a třetí vzorek byl žhán při teplotě 230 °C po dobu 5 hod a následně při teplotě 300 °C po dobu 5 hod.

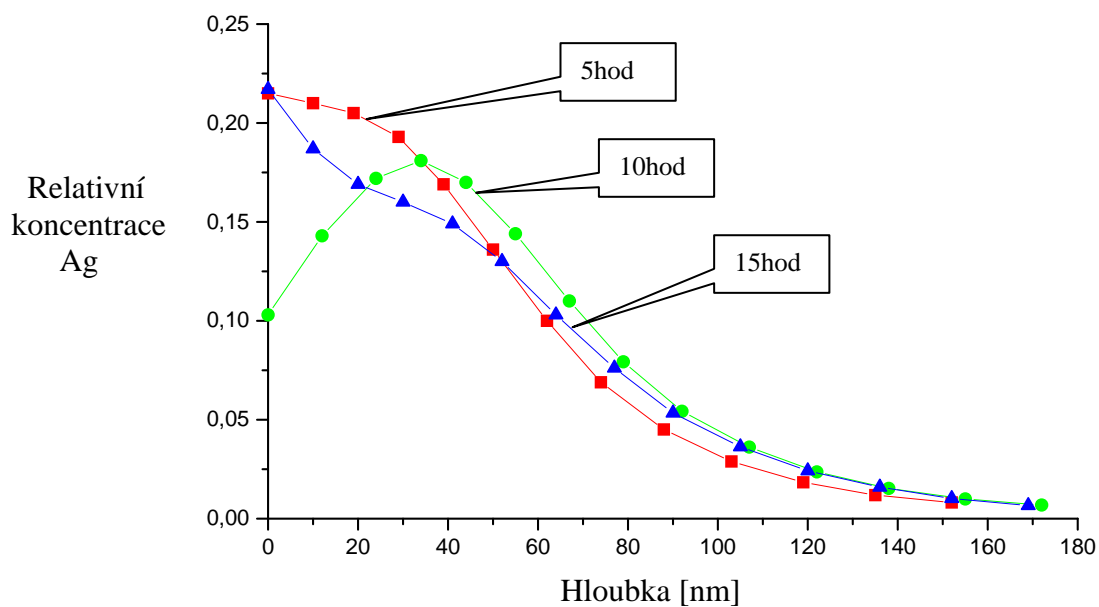
Polymer	Kov	Teplota napařování [°C]	Teplota žhání [°C]	Doba žhání [hod]
UPILEX	Ag	250	240	5
		250	240	10
		250	240	15
UPILEX	Cu	230	-	-
		230	230	10
		230	5 hod 230 °C a 5 hod 300 °C	

Tab. 6: Tabulka s údaji o teplotách napařování Ag na upilexové fólie a o teplotách a dobách následného žhání vzorků.

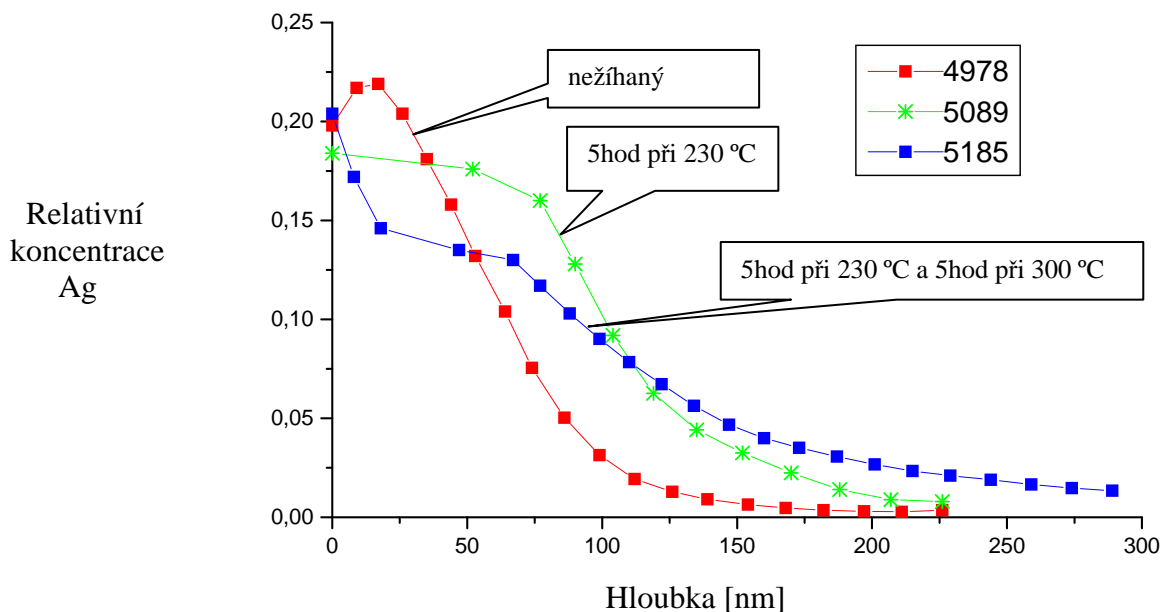
Hloubkové distribuce Ag (resp. Cu) v upilexu jsou vyobrazeny na obr. 43 (resp. na obr. 44). V grafu na obr. 43 vidíme, že v hloubkách větších než cca 50 nm pod povrchem polymeru koncentrace Ag roste s prodlužující se dobou žhání. Je pravděpodobné, že atomy Ag opět difundují z povrchové vrstvy do hloubky polymeru s prodlužující se dobou žhání vzorků. Na obr. 44 vidíme u žháných vzorků pokles koncentrace Cu v povrchových vrstvách a naopak nárůst koncentrace Cu v hlubších vrstvách vzorku oproti situaci u nežháného vzorku. Atomy Cu difundují z povrchové vrstvy do hloubky polymeru tím více,



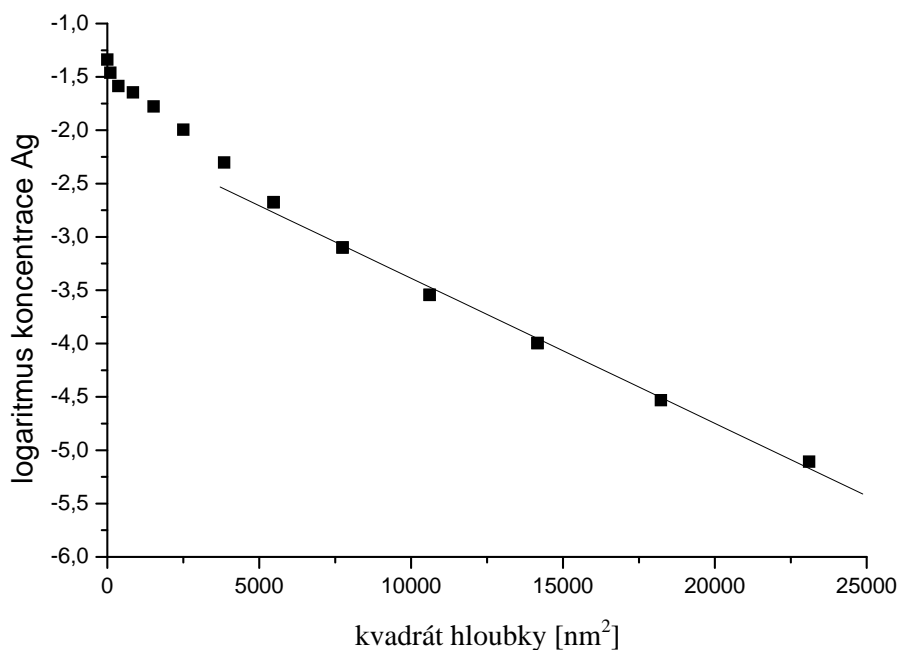
Obr. 42: Části energetických spekter (odpovídající signálu od Ag) fólií upilexu s při pokojové teplotě napařenou vrstvou Ag. Jednotlivé vzorky byly vyžhány při teplotě 240 °C po různou dobu.



Obr. 43: Závislost relativní koncentrace Ag na hloubce v upilexu. Ag bylo napařeno při pokojové teplotě. Jednotlivé vzorky pak byly žhány při teplotě 240 °C po různou dobu.



Obr. 44: Závislost relativní koncentrace Cu na hloubce v upilexu. Cu bylo napařeno při teplotě 230 °C. Jednotlivé vzorky pak byly žháný při různých teplotách.



Obr. 45: Závislost logaritmu koncentrace Ag v upilexu na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Ag napařeno při pokojové teplotě a vzorek byl následně žháný při teplotě 240 °C po dobu 5 hod.

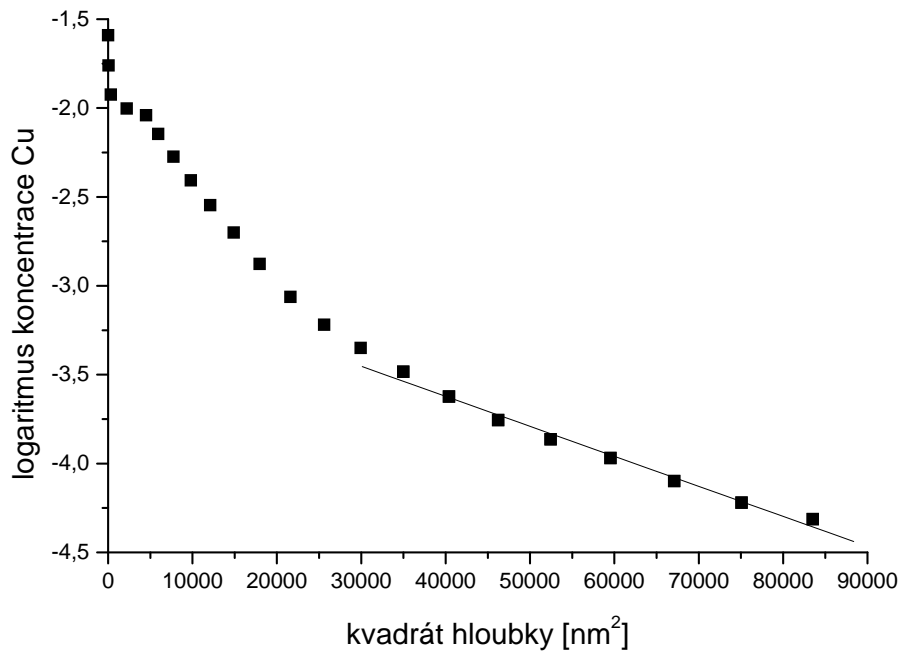
čím více stoupá teplota, při níž byly vzorky vyžháný. Pokles koncentrace Ag v blízkosti povrchu u vzorku z obr. 43, který byl žhán po dobu 10 hod, je pravděpodobně způsoben nehomogenitou ve vrstvě napařeného Ag v místě dopadu analyzujícího svazku  $\alpha$ -částic, nebo přítomností Ag klastrů. U nesouvislých nebo tenkých vrstev dochází ke vzniku napětí ve vrstvě na rozhraní kov a polymer a vrstva má tendenci se trhat a loupat.

Na obr. 45 a obr.46 jsou pro vybrané vzorky znázorněny závislosti logaritmu koncentrace Ag (resp. Cu) na kvadrátu hloubky.

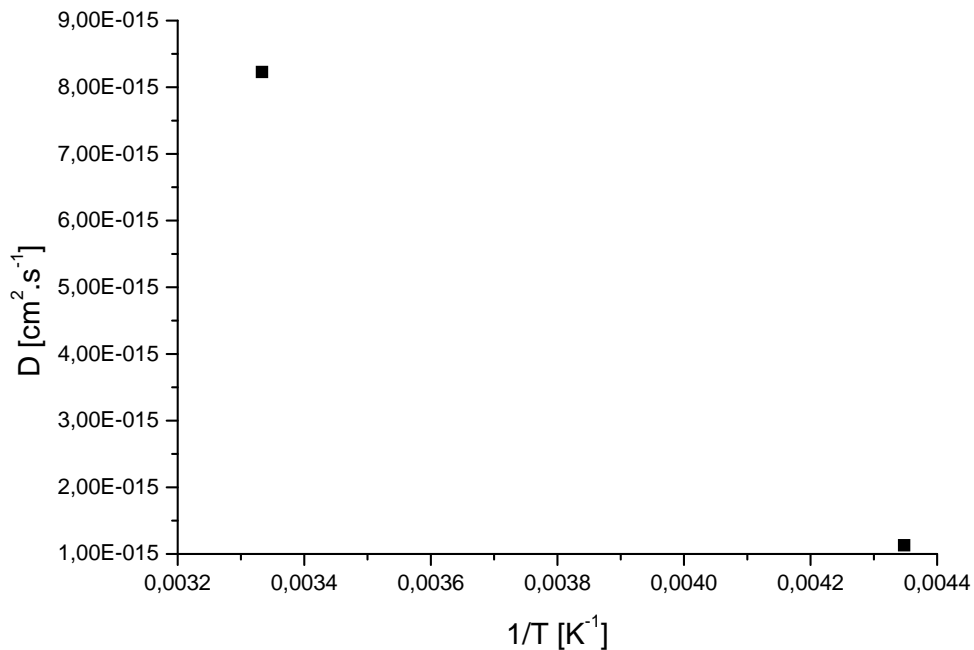
Na obr. 47 je zobrazen tzv. Arrheniův graf pro difúzi atomů Cu do upilexu. Cu bylo vakuově napařeno při teplotě 230 °C. Hodnoty difúzních koeficientů pro jednotlivé vzorky jsou vyneseny v tab. 7.

Z tab. 7 je vidět, že se projevila očekávaná závislost difúzních koeficientů na době a teplotě žhání. Difúzní koeficienty jsou pro PET (Ag vakuově naprášeno) přibližně o jeden řád vyšší než pro kapton a upilex (Ag vakuově napařeno). Pravděpodobně to je způsobeno různými vlastnostmi polymerů (PET má menší hustotu a je méně zasíťovaný polymer a proto předpokládáme lepší možnost difúze, kapton byl vyroben tak, aby měl větší tepelnou a radiační odolnost). Při užití vakuového napařování získáváme méně souvislé vrstvy, než při užití vakuového napařování. U méně souvislých vrstev můžeme očekávat výraznější difúzi, než u vrstev souvislých. Difúzní koeficienty pro difúzi Cu do upilexu ( $D \sim 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) jsou dle předpokladu (viz. obr. 6) přibližně o řád větší, než pro difúzi Ag do upilexu ( $D \sim 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) za přibližně stejných podmínek. Vysvětlit to můžeme menším poloměrem atomů Cu a jejich větší mobilitou v polymeru.

Naměřené difúzní koeficienty pro Ag i Cu odpovídají publikovaným hodnotám v případě podobných polymerů, např. v [13] pro difúzní koeficient pro Ag v BPA-PC (bisfenol-A-polykarbonát) jsou uvedeny



Obr. 46: Závislost logaritmu koncentrace Cu v upilexu na kvadrátu hloubky. Lineární část závislosti je v grafu proložena přímkou. Cu napařeno při teplotě 230 °C a vzorek byl následně žhán při teplotě 230 °C po dobu 5 hod a pak při teplotě 300 °C po dobu 5 hod..



Obr. 47: Závislost difúzního koeficientu na převrácené hodnotě termodynamické teploty (tzv. Arrheniův graf) pro difúzi atomů Cu do upilexu. Cu bylo napařeno při teplotě 230 °.

hodnoty v rozmezí  $D = 7,3 \cdot 10^{-16} \div 3,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (v závislosti na teplotě žhání) nebo v [15] pro difúzní koeficient Ag ve fotoodporu AZ1350-J (typické složení  $\text{C}_{6,17}\text{H}_6\text{O}_1\text{N}_{0,14}\text{S}_{0,063}$ ) uvádějí hodnoty v rozmezí  $D = 2,1 \cdot 10^{-15} \div 4,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (v závislosti na teplotě žhání a intenzitě depozice).

Polymer	Kov	Teplota napařování [°C]	Teplota žhání [°C]	Doba žhání [hod]	D [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
KAPTON	Ag	250	80	5	$9,59 \cdot 10^{-16}$
		250	160	5	$1,08 \cdot 10^{-15}$
		250	240	5	$1,26 \cdot 10^{-15}$
KAPTON	Ag	RT	80	5	$1,15 \cdot 10^{-15}$
		RT	160	5	$1,30 \cdot 10^{-15}$
		RT	240	5	$1,42 \cdot 10^{-15}$
UPILEX	Ag	250	240	5	$4,78 \cdot 10^{-16}$
		250	240	10	$7,62 \cdot 10^{-16}$
		250	240	15	$1,38 \cdot 10^{-15}$
MYLAR	Ag	RT	60	5	$1,58 \cdot 10^{-15}$
		RT	80	5	$1,83 \cdot 10^{-15}$
		RT	120	5	$2,49 \cdot 10^{-15}$
UPILEX	Cu	230	230	10	$1,13 \cdot 10^{-15}$
		230	5 hod 230 °C a 5 hod 300 °C		$8,23 \cdot 10^{-15}$
Polymer	Kov	Doba napařování [s]	Teplota žhání [°C]	Doba žhání [hod]	D [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
PET	Ag	50	50	3	$1,09 \cdot 10^{-14}$
		50	70	1	$8,56 \cdot 10^{-15}$
		50	70	3	$1,29 \cdot 10^{-14}$
		50	70	5	$2,84 \cdot 10^{-14}$
		50	80	3	$1,23 \cdot 10^{-14}$
		80	50	3	$1,01 \cdot 10^{-14}$
		80	70	1	$5,82 \cdot 10^{-15}$
		80	70	3	$1,11 \cdot 10^{-14}$
		80	70	5	$3,20 \cdot 10^{-14}$
80	80	3	$1,19 \cdot 10^{-14}$		

Tab. 7: Tabulka vzorků se získanými difúzními koeficienty.

Obecně pozorujeme na následujících obr. 28, 29, 35, 36, 40, 45 a 46 trend - velmi prudký pokles logaritmu koncentrace kovu v polymeru v hloubkách těsně pod povrchem vzorku. Naznačuje to, že většina atomů kovu je lokalizována na či těsně pod povrchem. Podíl atomů, který

difundují hluboko do vzorku a přispívají k lineární části grafů na výše jmenovaných obrázcích, je velmi malý. Hloubkové profily podobného tvaru, tj. velmi strmý pád koncentrace kovu na nebo blízko povrchu polymeru následovaný delší lineární částí, byly změřeny i pro další ušlechtilé kovy v polymerech, např. pro Au v BPA-PC (bisfenol-A-polykarbonátu) [13]. Vysoká koncentrace kovu u povrchu vzorků je způsobována formováním nepohyblivých kovových shluků na povrchu při deponování kovu na polymer i při následném žíhání. Pouze malá část atomů kovu pak difunduje do hloubky polymeru. S rostoucí intenzitou deponování kovu na polymer se zvyšuje tendence atomu kovu ke shlukování na povrchu polymeru a klesá tak podíl izolovaných kovových atomů, které difundují do hloubky polymeru. Velká tendenci kovů ke shlukování je způsobena velkou vzájemnou reaktivitou mezi atomy kovů, která je mnohem silnější, než interakce kov-polymer. Navíc velmi slabá interakce mezi vzácnými kovy a funkčními skupinami polymerů umožňuje vysokou mobilitu kovů na povrchu. Proto většina kovových atomů, pokud jsou deponovány při vysokých hustotách, formuje na povrchu vzorku nepohyblivé kovové klastry.

Při malých intenzitách deponování může velká část izolovaných kovových atomů difundovat do hloubky polymeru. Tyto atomy pak odpovídají za lineární část závislosti logaritmu koncentrace kovu na kvadrátu hloubky v polymeru [13]. Mobilita kovových atomů může být výrazně snížena jednoduchými vazbami mezi kovovými atomy a řetězci polymeru. Když je mobilita celého polymerového řetězce zanedbatelná, tak schopnost difúze je určena tepelně aktivovaným procesem přerušování těchto vazeb a překonáním přechodové bariéry. Při nízkých teplotách toto platí. Ale při vyšších teplotách polymerový řetězec se sám stává mobilní a difúze kovů může být značně ovlivněna difúzí polymerových řetězců [13].



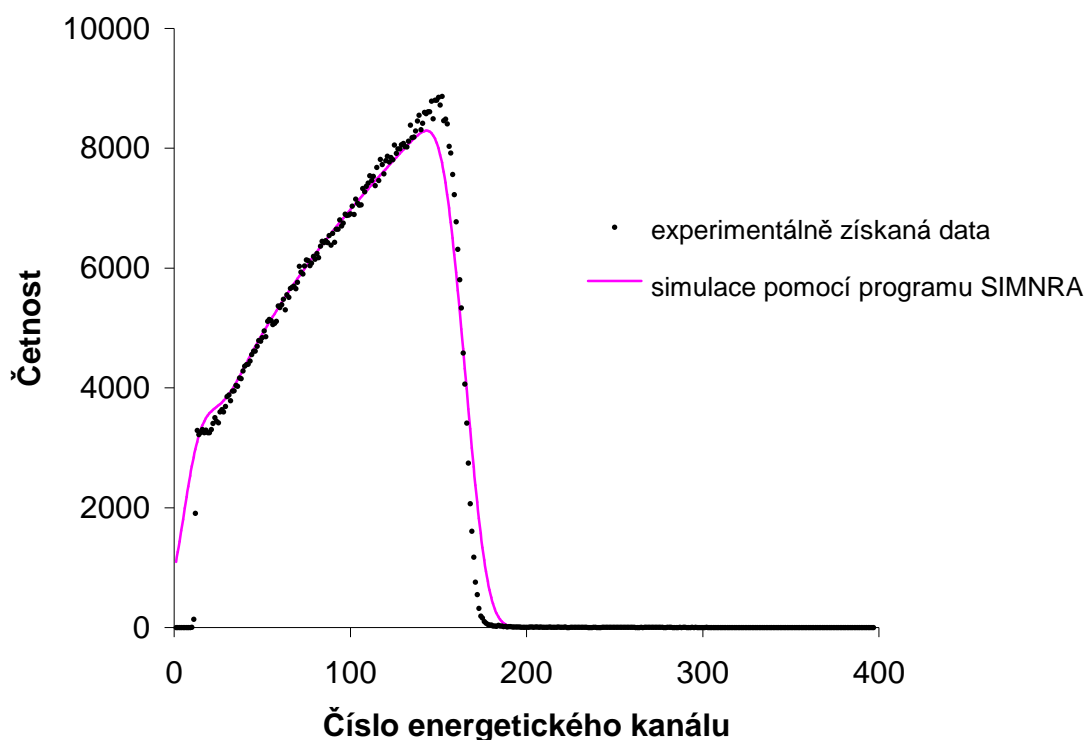
Na obr. 30, 37, 41 a 47 jsou zobrazeny závislosti získaných difúzních koeficientů na převrácené hodnotě termodynamické teploty pro jednotlivé vzorky. V grafech vidíme, že závislost odpovídá Arrheniovu typu chování (hodnota difúzního koeficientu lineárně klesá s rostoucí převrácenou hodnotou termodynamické teploty), kterou popisujeme vztahem (9). Naměřená teplotní závislost Arrheniova typu je popsána molekulárními teoriemi (např. [5]), které byly vytvořeny pro popis difúze plyných molekul do polymerů, nebo můžeme využít teorii difúze do volného prostoru s přiřazeným výrazem pro tepelně aktivované zrušení vazby [16].

V experimentu jsem při získávání RBS spekter zároveň nabíral i spektra pomocí metody ERDA. Metodou ERDA získaná energetická spektra jsem poté vyhodnotil pomocí programu SIMNRA a získal tak

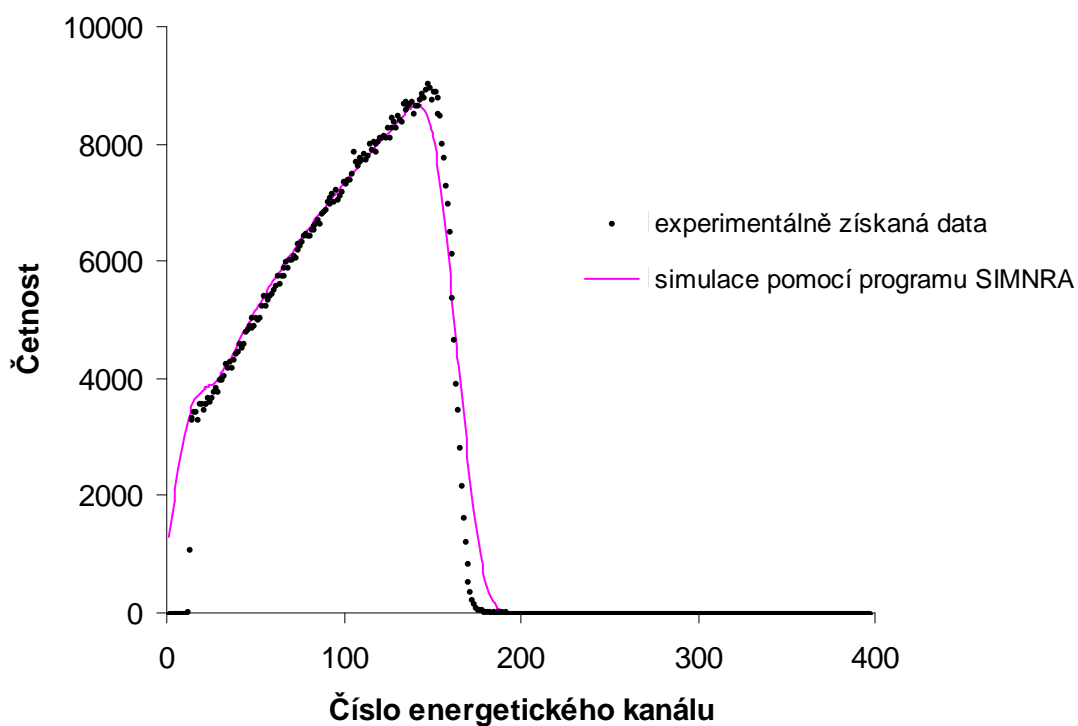
Polymer	Kov	Teplota napařování [°C]	Teplota žíhání [°C]	Doba žíhání [hod]	Koncentrace H [%]
KAPTON	Ag	250	80	5	28,1
		250	160	5	27,8
		250	240	5	27,6
KAPTON	Ag	RT	80	5	28,5
		RT	160	5	27,2
		RT	240	5	28,0
UPILEX	Ag	250	240	5	31,0
		250	240	10	30,0
		250	240	15	29,3
MYLAR	Ag	RT	60	5	39,8
		RT	80	5	41,2
		RT	120	5	40,6

Tab. 8: Naměřené průměrné koncentrace H v jednotlivých vzorcích.

obsah vodíku ve vzorcích. Na obr. 48 a obr. 49 vidíme experimentálně naměřená ERDA spektra a simulovaná spektra pro dva vybrané vzorky (kapton a upilex s napařenou vrstvou Ag). V tab. 8 jsou uvedeny průměrné koncentrace vodíku v jednotlivých vzorcích získané z naměřených spekter. Tabelaované hodnoty pro obsah jednotlivých prvků



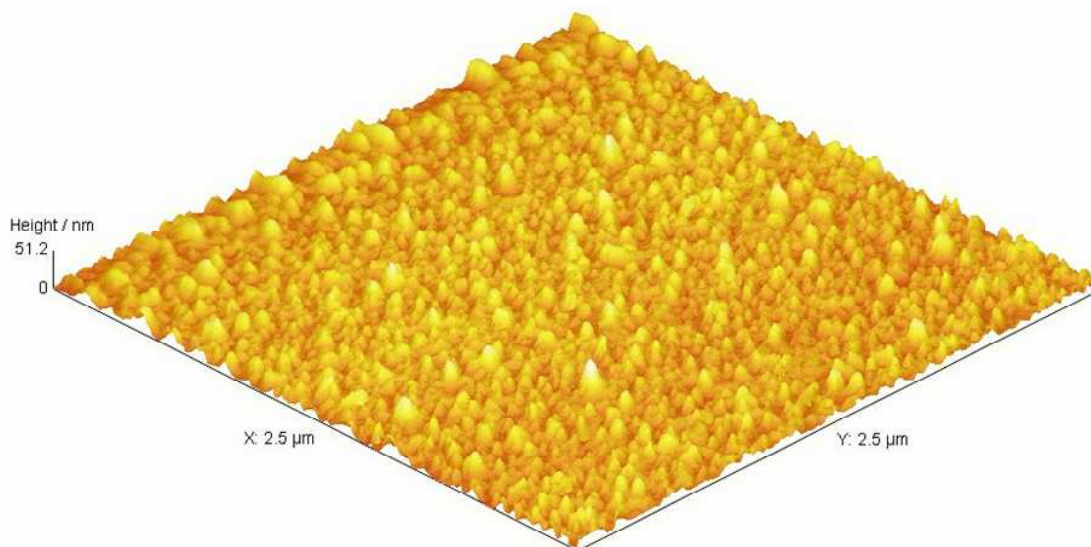
Obr. 48: Metodou ERDA získané energetické spektrum fólie z kaptonu s při teplotě 250 °C napařenou vrstvou Ag. Vzorek byl následně žíhán 5 hod při teplotě 160 °C.



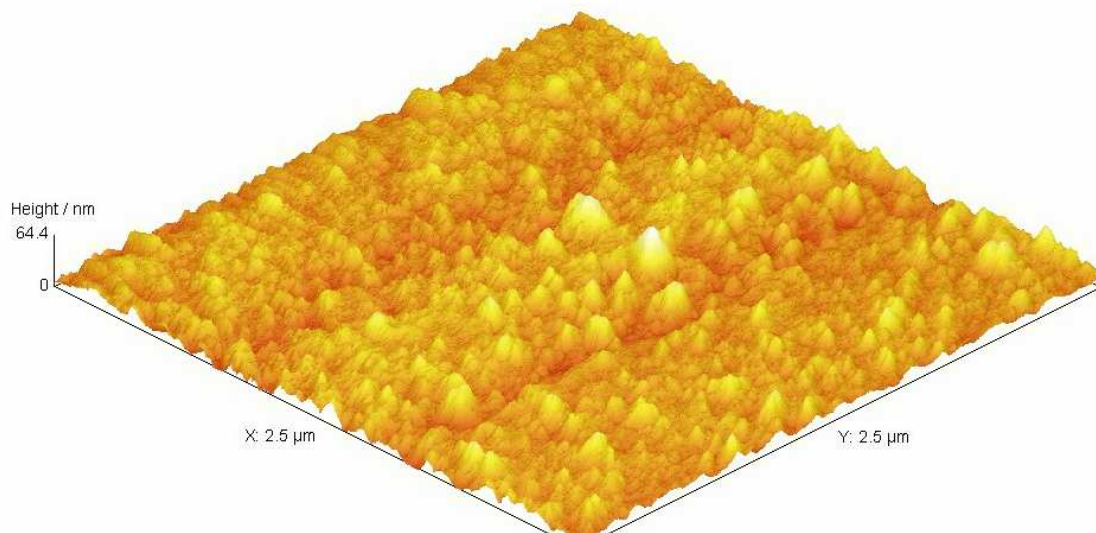
Obr. 49: Metodou ERDA získané energetické spektrum fólie z upilexu s při teplotě 250 °C napařenou vrstvou Ag. Vzorek byl následně žíhán 10 hod při teplotě 240 °C.

v kaptonu (upilexu) jsou 25,7 % vodíku, 56,4 % uhlíku, 5,1 % dusíku a 12,8 % kyslíku, složení mylaru jsou 36,4 % vodíku, 45,4 % uhlíku a 18,2 % kyslíku. Nesoulad mezi tabelovanými hodnotami a naměřenými hodnotami koncentrace H, které jsou mírně zvýšené, je vysvětlitelný tím, že každý výrobce polymerních fólií může mít mírně odlišné složení polymerů stejného typu, ale jiného obchodního názvu. V průběhu přípravy vzorků ani při vlastním měření nedochází ke stárnutí či degradaci polymeru, což by se projevilo případným úbytkem vodíku nebo kyslíku.

Na obr. 50 a 51 jsou ukázky AFM obrazů žíhaných PET fólií s vakuově naprášenou vrstvou Ag (na obr. 50 Ag naprašováno po dobu 80 s a na obr. 51 po dobu 50 s). Na těchto obrázcích je vidět, že se po vyžhání ve vrstvách objevují větší objekty (klastry) a drsnosti vrstev se zvětšují (AFM obrazy nežíhaných vrstev jsou na obr. 19). Tento jev může souviset s tepelnou aktivací kovových atomů, které se ve vrchních monovrstvách shlukují do větších objektů, tj. dochází pravděpodobně



Obr. 50: Příklad AFM obrazu žíhané fólie z PET s naprášenou vrstvou Ag. Ag bylo naprašováno po dobu 80 s.



Obr. 51: Příklad AFM obrazu žíhané fólie z PET s naprášenou vrstvou Ag. Ag bylo naprašováno po dobu 50 s.

k agregaci kovových částic, nicméně velikost objektů však není výrazně větší než v případě nežíhaných vzorků (cca 1,5 x). Řádové rozměry objektů ve vertikálním směru (cca 20 – 40 nm) na žíhaných vzorcích neovlivní významně interpretaci RBS měření.

# Kapitola 6

## Závěr

Ve své diplomové práci jsem se zabýval studiem procesů na rozhraní málo reaktivních kovů (Ag, Cu) a syntetických polymerů polyimid (kapton, upilex) a PET (mylar) s využitím jaderných analytických metod Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) a Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) a pro studium topologie deponovaných vrstev byla použita metoda Atomic Force Microscopy (AFM).

Část vzorků byla připravena ve spolupráci s VŠCHT v Praze metodou vakuového napařování Ag při pokojové teplotě na polymerové fólie, druhá část vzorků byla připravena ve spolupráci s FZÚ v Praze metodou vakuového napařování Ag na polymerové fólie za různých depozičních podmínek. Vzorky následně byly vyžihány při měnících se teplotách a časových intervalech.

Jaderné analytické metody RBS a ERDA byly použity pro stanovení hloubkových koncentračních profilů deponovaných kovů. Hloubkové profily určené z RBS měření sloužily k určení difúzních koeficientů jednotlivých kovů při měnících se depozičních podmínkách a pro různé typy polymerů. Závislosti difúzních koeficientů na převrácené

hodnotě velikosti termodynamické teploty jsem vynesl v tzv. Arrheniových grafech. Ve výsledcích se projevila předpokládaná závislost difúzních koeficientů na době a teplotě žíhání. Difúzní koeficienty zachovávají trend růstu pro rostoucí teplotu a dobu žíhání. Difúzní koeficienty jsou pro polymer PET (Ag vakuově naprášeno) přibližně o jeden řád vyšší než pro polymer polyimid (Ag vakuově napařeno). Výše uvedený výsledek interpretujeme jako důsledek rozdílnosti ve vlastnostech polymerů (PET je méně zasíťovaný polymer s menší hustotou než polyimid, který má větší tepelnou a radiační odolnost) a různým způsobem deponování Ag vrstev (metoda vakuového naprašování poskytuje méně souvislé vrstvy, kde je zvýšená pravděpodobnost difúze kovových atomů do polymeru). Změřené difúzní koeficienty pro difúzi Cu do upilexu ( $D \sim 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) jsou přibližně o řád větší, než pro difúzi Ag do upilexu ( $D \sim 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). Tento jev souvisí s menším poloměrem atomů Cu a jejich větší mobilitou v polymeru. Naměřené difúzní koeficienty pro Ag i Cu odpovídají trendu, který byl popsán a publikován pro jiné polymery, např. v [13] nebo [15].

Množství vodíku ve vzorcích bylo stanoveno souběžným měřením metodou ERDA a RBS. Bylo ověřeno, že v průběhu deponování vrstev ani při následné analýze nedocházelo k degradaci či radiačnímu poškození vzorků, které by se projevilo změnou složení polymeru, zvláště s ohledem na koncentraci vodíku a kyslíku.

Měření metodou AFM probíhalo ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze a s Pedagogickou fakultou Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem. Metoda AFM sloužila k rozdělení deponovaných vrstev podle stupně pokrytí polymeru a ke zkoumání změn topologie a míry drsnosti kovových vrstev v souvislosti s post-depozičním žíháním. AFM měření ukazují v případě Ag vrstev vakuově

naprášených na polymeru PET, že po vyžhání se ve vrstvě objevují větší objekty (klastry) a drsnost vrstvy se mírně zvětšuje. Tento jev může souviset s tepelnou aktivací kovových atomů, které se shlukují do větších objektů.

Výše uvedené výsledky této diplomové práce jsou prvním krokem ve výzkumu problematiky interakce polymerů s kovy jadernými analytickými metodami, která je řešena na pracovišti ÚJF AV ČR v Řeži u Prahy. Dalším nezbytným krokem bude studium vazeb mezi atomy polymerních řetězců a kovovými atomy metodou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Pro jednoznačné potvrzení míry difúze kovových částic do polymeru je zapotřebí použít analytické techniky TEM (Transmission Electron Microscopy), která je schopna rozlišit objekty velikosti v řádu nm na rozhraní polymer a kov. Výsledky uvedené v této diplomové práci budou součástí plánovaných publikací na konferenci ECAART (European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology) v září 2004.

## LITERATURA:

- [1] V.N.Popov, I.I.Azarko, R.I. Khaibullin, A.I.Stepanov, V. Hnatowicz, A. Macková, S.V. Prasalovich: „Radiation-induced change of polyimide properties under high-fluence and high ion current densit implantation“, Applied Physics A 78, 2004, 1067
- [2] J. Saarilahti: GISA 3.99-Short Users Guide, Technical Research Centre of Finland, Espoo, 1994
- [3] M. Mayer: SIMNRA Users Guide, Inst. für Plasmaphysik, Forschungszentrum Julich, 1998
- [4] J. Crank, G.S. Park: Diffusion in Polymers, London 1968
- [5] R.W. Vieth: Diffusion in and through Polymers, Munich 1991
- [6] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran: „Diffusion of Metals in Polymers“, Materials Science & Engineering R 22, 1998, 1
- [7] D. Lukkassen, A. Meidel: Advanced Materials and Structures and their Fabrication Processes, Narvik, 2003
- [8] R.M. Tromp, F.K. LeGoues, P.S. Ho: „Interdiffusion at the Polyimide-Cu Interface“, Journal of Vacuum Science and Technology A 3, 1985, 782



- [9] F.K. LeGoues, B.D. Silverman, P.S. Ho: „The Microstructure of Metal-Polyimide Interfaces“, Journal of Vacuum Science Technology A 6, 1988, 2200
- [10] P.O. Hahn, G.W. Rubloff, J.W. Bartha, F.K. Legoues, P.S. Ho: „Chemical Interactions at Metal-Polymer Interfaces“, Materials Research Society Symposium Proceedings 40, 1985, 251
- [11] F. Faupel: „Diffusion and Interface Formation at Polymer-Metal Interfaces“, J.J. Pireaux, P. Bertrand, J.L. Brédas: Polymer-Solid Interfaces, Bristol, 1992, 171
- [12] F. Faupel, R. Willecke, A. Thran, M. Kiene, C. v. Bechtolsheim, T. Strunskus: „Metal Diffusion in Polymers“, Defect and Diffusion Forum Vols. 143-147, 1997, 887
- [13] R. Willecke, F. Faupel: „Diffusion of Gold and Silver in Bisphenol A Polycarbonate“, Macromolecules vol. 30, 1997, 567
- [14] F. Faupel, D. Gupta, B.D. Silverman, P.S. Ho: „Direct Measurement of Cu Diffusion into a Polyimide below the Glass-Transition Temperature“, Applied Physics Letters 55, 1989, 357
- [15] M.R.F. Soares, L. Amaral, M. Behar, D. Fink: „Diffusion of Ag implanted into the AZ1350 photoresist“, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 191, 2002, 690
- [16] J.S. Vrentas, J.L. Duda: „Diffusion in Polymer-Solvent Systems I, II, III“, Journal of Polymer Science 15, Polymer Physics Edition, 1977, 403
- [17] T. Strunskus, C. Hahn, D. Frankel, M. Grunze: „Interaction of Evaporated Copper with Vapor-Deposited Thin Polyimide Films“, Journal of Vacuum Science and Technology A 9, 1991, 1272
- [18] L.J. Gerenser: „Photoemission Investigations of Silver/Poly (Ethylene Terephthalate) Interfacial Chemistry: The Effect of Oxygen-

Plasma Treatment“, Journal of Vacuum Science Technology A 8, 1990, 3682

[19] D.H. Cole, K.R. Shull, L.E. Rehn, P. Baldo: „Metal-Polymer Interactions in a Polymer/Metal Nanocomposite“, Physical Review Letters 26/78, 1997, 5006

[20] L.J. Matienzo, W.J. Unertl: „Adhesion of Metals to Polyimide“, M. Ghosh, K.L. Mittal (eds.): Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications, New York 1996

[21] I. Hüttel: Technologie materiálů pro elektroniku a optoelektroniku, Praha, 2000

[22] V. Švorčík, J. Zehentner, V. Rybka, P. Slepíčka, V. Hnatowicz: „Characterization of Thin Gold Layers on Polyethyleneterephthalate: Transition from Discontinuous Homogenous Layer“, Applied Physics A 75, 2002, 541

[23] W. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet: Backscattering Spectrometry, New York 1978

[24] J.R. Tesmer, M. Nastasi (eds.): Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, Material Research Society, Pittsburgh 1995

[25] Z.B. Alfassi (ed.): Chemical Analysis by Nuclear Methods, Chichester, 1994

[26] L.C. Feldman, J.W. Mayer: Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, New York, 1986

[27] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark: „The Stopping and Range of Ions in Solids“, Volume 1 of The Stopping Ranges of Ions in Matter, New York 1985

[28] N.P. Barradas: „Rutherford backscattering analysis of thin films and superlattices roughness“, Journal of Physics D: Applied Physics 34, 2001, 2109

- [29] W.A. Wenzel, W. Whaling: „The Stopping Cross Section of D<sub>2</sub>O Ice“, *Physics Review* 87, 1952, 499
- [30] [www.physics.isu.edu/sigmabase/](http://www.physics.isu.edu/sigmabase/)
- [31] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschenes, J.P. Labrie, B. Terrault, J.G. Martel, R. St.-Jacques: „An Accurate and Sensitive Method for the Determination of the Depth Distribution of Light Elements in Heavy Materials“, *Journal of Applied Physics* 47, 1976, 381
- [32] J. Weber, P. Janda: “Mikroskopie atomárních sil”, *Československý časopis pro fyziku* 48, 1998, 196
- [33] R. Howland, L. Benatar: *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, 1996
- [34] G. Binnig, C. F. Quate C. Gerber: “Atomic Force Microscope”, *Physics Review Letters* 56, 1986, 930
- [35] P. Tománek: “Mikroskopie v blízkém poli s lokální sondou”, *Jemná mechanika a optika* 43, 3/1998, 89