

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 201

ISSN 1213-418X

Vladimír Čech

**TENKÉ VRSTVY
NA BÁZI KŘEMÍKU
A JEJICH APLIKACE**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav chemie materiálů

doc. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

**TENKÉ VRSTVY NA BÁZI KŘEMÍKU
A JEJICH APLIKACE**

**THIN FILMS ON A BASIS OF SILICON
AND THEIR APPLICATIONS**

TEZE PŘEDNÁŠKY K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
„APLIKOVANÁ FYZIKA“



BRNO 2006

KLÍČOVÁ SLOVA

Tenké vrstvy, plazmová polymerace, mokvý chemický proces, vlákny vyztužené kompozity, rozhraní/mezifáze

KEY WORDS

Thin films, plasma polymerization, wet chemical process, fiber reinforced composites, interface/interphase

OBSAH

1	Úvod	6
2	Technologie přípravy tenké vrstvy	7
2.1	Plazmová polymerace	7
2.2	Mokrý chemický proces (sol-gel)	10
3	Fyzikální vlastnosti tenkých vrstev	11
3.1	Elektronické vlastnosti a-Si:H	11
3.2	Mechanické vlastnosti plazmových a kondenzovaných vrstev	13
3.3	Optické vlastnosti plazmových polymerů	15
4	Chemické vlastnosti tenkých vrstev	17
5	Aplikace tenkých vrstev	18
5.1	Vlákny vyztužené polymerní kompozity	18
5.2	Kompozity s řízenou mezifází	20
6	Závěr	22
	Použitá literatura	23
	Abstract	26

Vladimír Čech je docentem na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické VUT v Brně. Narodil se 24. srpna 1959 ve Znojmě. Po maturitě na Gymnáziu ve Znojmě studoval v letech 1978 – 1983 na Přírodovědecké fakultě Univerzity J.E. Purkyně v Brně (dnes Masarykova univerzita) obor fyzikální elektronika. Po dobu studia na střední škole a v prvním ročníku univerzity spolupracoval s Hvězdárnou a planetáriem Mikuláše Koperníka v Brně a věnoval se pozorování proměnných hvězd a výchovou mladých spolupracovníků. Od druhého ročníku na univerzitě se jako pomocná vědecká síla věnoval vysokofrekvenčním výbojům. Nejprve pod vedením prof. Trunečka se zabýval studiem a diagnostikou pochodňového výboje, později pod vedením prof. Kapičky spolupracoval na rozvoji optické emisní spektroskopie pro analýzu a monitorování nízkoteplotního plazmatu. Tato spolupráce byla završena vypracováním diplomové práce „*Určení podmínek hoření vf. výboje ve vodních parách*“. Po vysokoškolském studiu nastoupil jako technický asistent v podniku CHIRANA Stará Turá, kde se zabýval seřizováním a kontrolou lékařských elektronických přístrojů (např. EKG, umělá ledvina, apod.) v letech 1983 – 1985. Ještě v roce 1983 na základě rigorózního řízení v oboru „*Fyzikální elektronika a optika*“ získal titul RNDr. V roce 1985 odešel zpět do Brna, aby se věnoval výzkumné činnosti jako vědecký a výzkumný pracovník ve Vojenském technickém ústavu ochrany v Brně, kde se v letech 1985 – 1996 věnoval vývoji metod pro analýzu lokalizovaných elektronických stavů v polovodičových materiálech a modelování transportu náboje v elektronických strukturách. V roce 1996 odešel na Fakultu chemickou Vysokého učení technického v Brně, kde pokračoval v řešení výše zmíněné problematiky. V roce 1998 obhájil v oboru „*Materiálové inženýrství*“ na FCH VUT v Brně disertační práci „*Study of localized electronic states in amorphous silicon and its alloys using the space charge*“ a byl mu udělen akademický titul Ph.D. Od roku 1996 až dosud je zaměstnán jako akademický pracovník Ústavu chemie materiálů na FCH VUT v Brně a v letech 2000 – 2003 zde působil jako zástupce ředitele ústavu a v letech 2003 – únor 2006 jako ředitel ústavu. V habilitačním řízení na této fakultě obhájil v roce 2002 habilitační práci „*Plasma polymer films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*“ a byl jmenován docentem pro obor „*Materiálové inženýrství*“.

Odborná a vědecká činnost jmenovaného je zaměřena na problematiku nízkoteplotního neizotermického plazmatu a jeho využití pro povrchové úpravy materiálů a depozici tenkých vrstev. Rovněž se zabývá přípravou kondenzovaných vrstev mokřými chemickými procesy. Rozsáhlá je pak jeho činnost na poli analýzy tenkých vrstev s ohledem na fyzikální a chemické vlastnosti vrstev v závislosti na depozičních podmínkách. Získané zkušenosti využívá pro povrchové úpravy vláknových výztuží určených pro polymerní kompozity. Publikoval 35 původních prací v impaktovaných vědeckých časopisech, ve 2 odborných časopisech, v 21 příspěvku ve sbornících světových a evropských kongresů a konferencí, v 32 příspěvcích na mezinárodních konferencích. Web of Science uvádí 28 citací publikovaných článků. Je členem vědeckých rad FCH VUT v Brně od roku 2003 a Fakulty textilní TU v Liberci od roku 2004 a dále členem odborných společností – Jednoty českých matematiků a fyziků v ČR od roku 1988, Material Research Society v USA od roku 2000 a International Plasma Chemistry Society ve Švýcarsku od roku 2001. Rozsáhle spolupracuje s pracovišti v ČR a v zahraničí – University of Sheffield (Velké Británie) od roku 2001, Michigan State University (USA) a Shizuoka University (Japonsko) od roku 2002, University of New Orleans (USA) a CSM-Instruments ve Švýcarsku od roku 2004 a dalšími. Získal 3 granty GA ČR, 2 granty evropské spolupráce COST, 1 grant česko-japonské spolupráce KONTAKT a 1 grant pro výzkumný pobyt v Japonsku (Japan Society for the Promotion of Science).

Pedagogické činnosti se začal věnovat v letech 1993 – 1994, kdy pracoval jako externista na Fakultě stavební VUT v Brně ve výuce Fyzikálního praktika. Na plný úvazek se věnuje výuce od roku 1996, kdy nastoupil na FCH VUT v Brně jako odborný asistent. V roce 1997 zavedl nový předmět „*Tenké vrstvy*“ do doktorského studijního programu, dále v roce 1998 připravil 9 úloh pro nový předmět „*Praktikum z kompozitů*“ a v roce 1999 dalších 11 úloh pro nový předmět „*Praktikum ze struktury a vlastností polymerů*“ do magisterského studijního programu. Předmět „*Tenké polymerní vrstvy a povrchy polymerů*“ pro bakalářský studijní program zavedl v roce 2001 a další předmět s názvem „*Technologie přípravy polymerních kompozitů*“ pro magisterské studium zavedl v roce 2002. Zatím jeho posledními nově zavedenými předměty pro magisterské studium jsou „*Pokročilé materiály I, II*“ z roku 2004. V rámci bakalářského studijního programu „*Chemie a chemické technologie*“ připravil návrh na zavedení nového studijního oboru „*Chemie, technologie a vlastnosti materiálů*“, který byl přijat a získal akreditaci v roce 2005. Jmenovaný je členem oborové rady doktorského studijního programu „*Chemie, technologie a vlastnosti materiálů*“ na FCH VUT. Je školitelem tří studentů doktorského studijního programu „*Makromolekulární chemie*“ a dvou studentů doktorského studijního programu „*Chemie, technologie a vlastnosti materiálů*“. Jeden jeho doktorand již doktorské studium úspěšně dokončil. Vedl diplomovou práci 9-ti studentů FCH VUT v Brně, kteří úspěšně svoji práci obhájili. Jmenovaný byl řešitelem nebo spoluřešitelem celkem 6-ti projektů Fondu rozvoje vysokých škol.

1 ÚVOD

Mikroelektronický a optoelektronický průmysl založený na použití tenkých vrstev patří mezi nejsilnější technologické hnací síly ekonomiky, což lze prokázat prudkým nárůstem v komunikačních technologiích a zpracování informací, dále např. aplikací paměti a zobrazovacích jednotek. Tenkovrstvé technologie umožňují rozšíření použití tenkých vrstev do různých oblastí, např. povlaky všech druhů (optické, dekorativní, ekologické, otěruvzdorné), biotechnologie, získávání a uchovávání energie. Studium tenkých vrstev, technologickými aspekty a aplikacemi se zabývá mnoho monografií (např. [1-5]).

Tenké vrstvy mohou být využity v mnoha typech technických systémů a byly přizpůsobeny k plnění různých funkcí, viz několik příkladů:

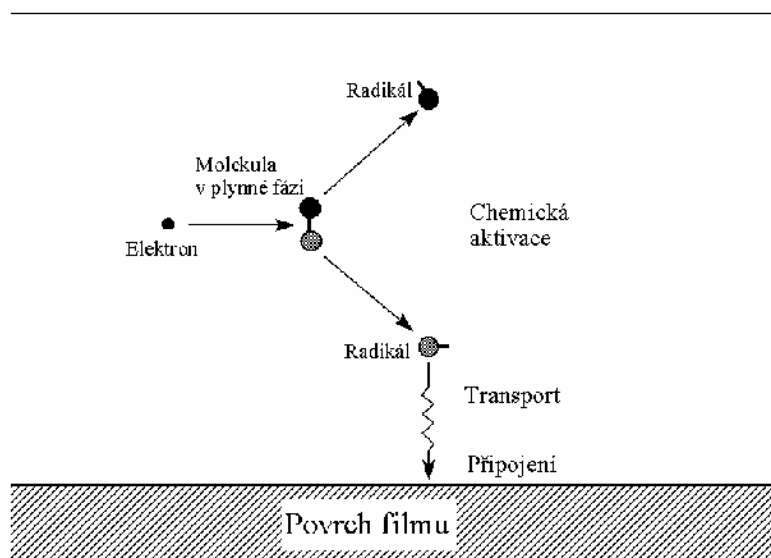
- Velký pokrok tenkovrstvé technologie byl učiněn díky rychlému rozvoji zmenšování vysoce integrovaných elektronických obvodů. V těchto prvcích je vymezení pohybu elektrického náboje dané převážně rozhraním mezi materiály s odlišnými elektronickými vlastnostmi. Potřeba zvyšovat kvalitu tenkovrstvých materiálů s reprodukovatelnými charakteristikami a vysokou spolehlivostí vedla k cílenému rozvoji technologie, která dosahuje významných úspěchů. Pokrok ve fyzice materiálových struktur, který spočívá ve vymezení nosičů náboje do kvantových jam, povede k revoluci v této oblasti.
- Využití povrchových povlaků pro ochranu konstrukčních materiálů při vysokých teplotách je spojeno s další tenkovrstvou technologií, která má obrovský komerční význam. Např. v plyných turbínách, speciální tenké vrstvy vybrané pro jejich chemickou netečnost, stabilitu při zvýšených teplotách a nízkou tepelnou vodivost, jsou využity ke zvýšení účinnosti turbíny a výrazně zvyšují životnost konstrukčních materiálů. Multivrstvy a gradientní povlaky představují struktury s vysokým potenciálem pro další pokrok v této oblasti.
- Životnost komponent vystavených tření a otěru vlivem vzájemného kontaktu může být podstatně prodloužena při využití povrchových úprav materiálů nebo nanesením vhodného povlaku. Tyto tenké vrstvy mohou být použity uvnitř spalovacích motorů, na povrchu umělých kyčlí a kolenních implantátů, a také v počítači na harddisku pro uchování magnetických dat.
- Tenké vrstvy jsou součástí mnoha mikro-elektro-mechanických systémů (MEMS) pracujících jako senzory nebo ovladače. Např. piezoelektrické vrstvy nanesené na křemíkovou membránu mohou být použity pro elektronickou detekci výchylky membrány při zvýšení tlaku na její povrch. Prvky založené na tenkovrstvé technologii jsou využívány jako mikrofony v naslouchadlech, monitory krevního tlaku při cvičení, elektronicky nastavovaná tenkovrstvá zrcadla na flexibilních podporách v optických zobrazovacích systémech, a také třeba jako sondy pro detekci zralosti ovoce.

Technologie pro přípravu tenkých vrstev, technicky dosažitelné vlastnosti vrstev a jejich aplikace jsou velmi rozmanité. V těchto tezí se budeme věnovat především dvěma technologiím pro přípravu tenkých vrstev, a to jednak z plynné fáze v plazmatu (plazmová polymerace) a jednak z kapalné fáze (mokrý chemický proces). Na příkladech ukážeme možnosti ovlivňovat, případně řídit, fyzikální a chemické vlastnosti těchto vrstev a zaměříme se na některé úspěšné, či potenciální aplikace vrstev.

2 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY TENKÉ VRSTVY

2.1 PLAZMOVÁ POLYMERACE

Plazma bývá označováno jako čtvrté skupenství hmoty, a přestože se to na první pohled nezdá, je plazma nejběžnější formou hmoty. Plazma ve hvězdách a v mezihvězdném prostoru tvoří přes 99% viditelného vesmíru a pravděpodobně většinu vesmíru neviditelného. Plazma je tvořeno směsí volných elektronů, negativně a pozitivně nabitých částic, a neutrálních atomů a molekul. Teplota plazmatu a jeho hustota se pohybují od poměrně chladného a řídkého (např. polární záře) až po velice horké a husté (jádra hvězd) plazma. Běžné pevné látky, kapaliny a plyny jsou elektricky neutrální a příliš chladné nebo husté, aby byly v plazmatickém stavu.

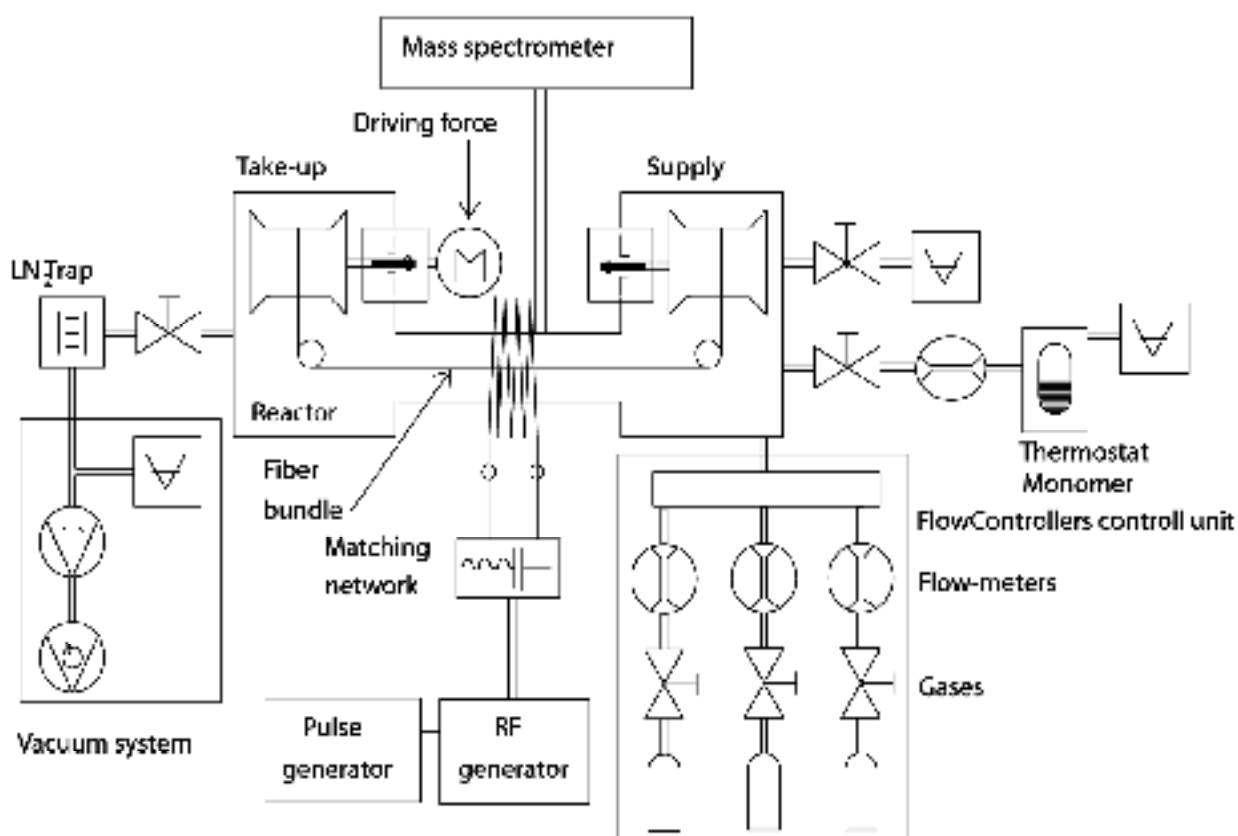


Obr. 1. Základní fáze procesu plazmové polymerace.

Nízkoteplotní plazma [6-9] je vhodné pro povrchové úpravy materiálů a pro nanášení tenkých vrstev [10-11] a je charakterizováno vysokou teplotou elektronů ($10^3 - 10^4$ K) a nízkou teplotou iontů a neutrálních částic (10^2 K). Horké elektrony mohou aktivovat a chemicky modifikovat povrch materiálu, který je v kontaktu s plazmatem, a studené ionty, často o pokojové teplotě (300 K), nenaruší povrch modifikovaného materiálu, což je důležité např. pro povrchové úpravy polymerů, které jsou snadno degradovatelné [12]. Nízkoteplotní plazma může obsahovat aktivované skupiny (např. H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , NH_3), které jsou schopny iniciovat chemické a fyzikální reakce na povrchu materiálu, což vede ke změnám povrchových vlastností a morfologie povrchu upravovaného materiálu – potom mluvíme o plazmové povrchové úpravě. Jestliže plazma interaguje s vhodnými molekulami v plynné fázi (např. SiH_4 , CH_4 , a složitější molekuly), dochází k aktivaci, fragmentaci a ionizaci těchto molekul nepružnou srážkou s energetickými elektrony a tedy k produkci elektronů, iontů a volných radikálů. Vysoce reaktivní radikály při kontaktu povrchem rostoucí vrstvy rekombinují a podílejí se na růstu této vrstvy (Obr. 1) – potom mluvíme o plazmové polymeraci [13-17]. Tento typ syntézy má atomový charakter na rozdíl od konvenčních polymerací, jako je radikálová nebo kondenzační polymerace. V mnoha případech plazmové polymery vykazují odlišné chemické složení, strukturu a vlastnosti od polymerů připravených konvenční polymerací, i když byl použit stejný výchozí monomer.

Generace plazmatu vyžaduje zdroj energie pro ionizaci plynu, vakuový systém pro udržování nízkoteplotního plazmatu, reakční komoru, zásobníky plynů a monomerů.

Vysokofrekvenční doutnavý výboj se ukázal být vhodným nástrojem pro přípravu plazmových polymerů. Schéma aparatury pro plazmové povrchové úpravy a nanášení tenkých vrstev plazmových polymerů je uvedeno na Obr. 2. Jde o zařízení, které jsme vyvinuli za účelem kontinuálních povrchových úprav svazků vláken [18,19]. Tubulární reakční komora byla zvolena pro svoji osovou symetrii a vlákna navinutá na cívce jsou naváděna podél osy komory napříč zónou plazmatu a převíjena na sběrnou cívku. Celý systém je pod vakuem. Tuto aparaturu lze snadno přestavit pro depozici vrstev na plošné substráty a jednotlivá vlákna navinutá na speciálním rámu. Typické depoziční parametry jsou uvedeny v Tab. 1.



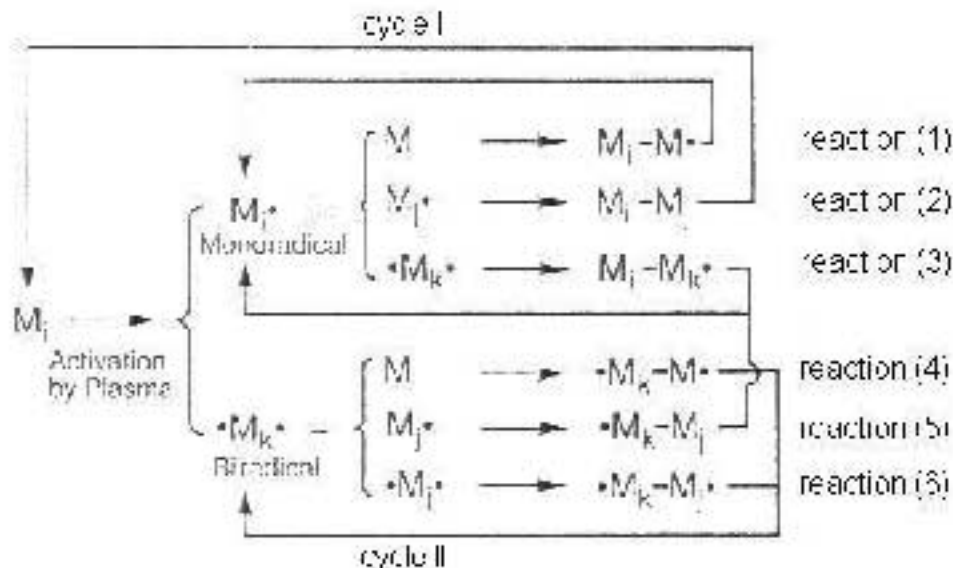
Obr. 2. Schéma aparatury pro kontinuální povrchové úpravy svazků vláken.

Tabulka 1. Typické depoziční podmínky pro přípravu plazmových polymerů

Frekvence	$10^3 - 10^9$ Hz
Výkon	10 – 500 W
Tlak v reakční komoře	$10^{-1} - 10^2$ Pa
Proud plynu/monomeru	1 – 100 standard $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Depoziční doba	1 – 30 min
Depoziční rychlost	0.1 – 10 $\mu\text{m hod}^{-1}$

Do jaké míry jsou molekuly monomeru fragmentovány na aktivované malé chemické skupiny závisí na energetické úrovni plazmatu a charakteru výchozí molekuly. Toto je důvodem, proč plazmové polymery připravené ze stejného monomeru mají odlišné chemické složení a strukturu, když plazmová polymerace probíhá při různých depozičních podmínkách jako je proud plynu nebo monomeru, RF výkon a tlak v reakční komoře. Fragmentace výchozích molekul v plazmatu je reprezentována dvěma typy reakcí, a to eliminací vodíku a štěpením chemické vazby [15].

Eliminace vodíku významně přispívá k procesu tvorby polymeru při plazmové polymeraci. Jak je známo z experimentu, plynná fáze v uzavřeném systému obsahuje po plazmové polymeraci především vodík a množství vodíku eliminovaného plazmatem (výtěžek vodíku vztahovaný na molekulu monomeru) v plynné fázi narůstá se zvyšováním počtu atomů vodíku v molekule monomeru. Tedy je pravděpodobné, že eliminace vodíkových atomů v plazmatu vede k tvorbě monoradikálů, $M_i\cdot$, a biradikálů, $\cdot M_k\cdot$, a poté připojováním radikálů k monomeru a rekombinace dvou radikálů vede k vytváření větších molekul s radikálem nebo bez. Monoradikál $M_i\cdot$ se může připojit k monomeru a vytvořit nový radikál $M_j - M\cdot$ (reakce (1) na Obr. 3) nebo monoradikál $M_i\cdot$ může nekombinovat s dalším monoradikálem $M_j\cdot$ a vytvořit neutrální molekulu $M_i - M_j$ (reakce (2)) anebo reakce s biradikálem $\cdot M_k\cdot$ povede k tvorbě nového monoradikálu $M_i - M_k\cdot$ (reakce (3) a (5)). Biradikál $\cdot M_k\cdot$ se může připojit k monomeru a vznikne nový biradikál $\cdot M_k - M\cdot$ (reakce (4)). Biradikál $\cdot M_k\cdot$ může nekombinovat s biradikálem $\cdot M_j\cdot$ a vytvořit nový biradikál $\cdot M_k - M_j\cdot$ (reakce (6)). Nově vytvořená neutrální molekula $M_i - M_j$ je v plazmatu opět aktivována plazmatem a vytvoří mono- nebo biradikál, viz cyklus I. Nové mono- $M_i - M_k\cdot$ a biradikály $\cdot M_k - M_j\cdot$ dále rekombinují a vytvářejí větší radikály, viz cyklus II. Obr. 3 ukazuje nevyhnutelný proces vytváření polymeru při plazmové polymeraci navržený Yasudem [13]. Tyto stupňovité reakce mohou převládat při vytváření plazmového polymeru. Řetězové reakce radikálů skrze dvojné a trojné vazby vedoucí k tvorbě polymeru jsou vzácné z důvodů nízké polymerační teploty.



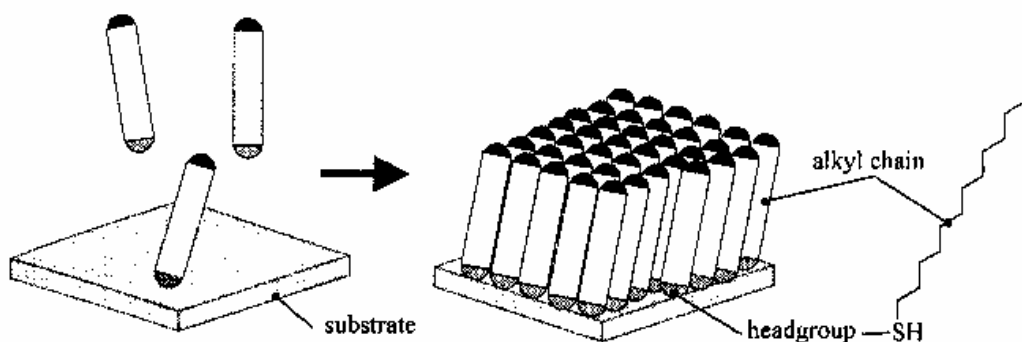
Obr. 3. Mechanismus plazmové polymerace podle Yasudy [13].

Plazmové polymery na bázi křemíku mají velice zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti a lze jich využít jak v elektronických a optických aplikacích, tak i jako separační či ochranné vrstvy nebo jako kompatibilní vrstvy v multikomponentních soustavách. V dalších kapitolách se budeme věnovat jejich vlastnostem.

2.2 MOKRÝ CHEMICKÝ PROCES (SOL-GEL)

Při mokřém chemickém procesu (sol-gel) je roztok nebo suspenze nanášena na povrch rotačním litím, ponořením nebo rozprášením a následně vytvrzena při zvýšené teplotě, UV zářením nebo elektronovým svazkem. Mokré chemické procesy jsou užívány pro přípravu hybridních organicko-anorganických filmů. Tento technologický proces bezprostředně souvisí s přípravou samovolně seskupených, tzv. SA (self-assembled) vrstev [20,21].

SA monovrstva je molekulární seskupení [22,23], které je zformováno samovolně při ponoření vhodné podložky (substrátu) do roztoku povrchově aktivního činidla a organického rozpouštědla. Molekula vhodná pro přípravu SA monovrstvy má tři význačné části: Čelní skupinu, alkylový řetězec a koncovou skupinu. Čelní skupina zajišťuje chemisorpci molekuly k povrchu substrátu, který musí obsahovat vhodné vazební skupiny. Tato exotermická reakce je spojená s energií v rozmezí 40-50 kcal/mol. Výsledkem silné interakce mezi čelní skupinou a funkčními skupinami na povrchu substrátu je snaha molekuly obsadit každé vazební místo na povrchu podložky. Molekula, která dosáhne povrchu podložky, se pohybuje po povrchu než najde volné vazební místo. S přibývajícím počtem adsorbovaných molekul dochází ke stěsnání molekul a zorientování alkylového řetězce, viz Obr. 4.



Obr. 4. Schéma formování SA monovrstvy [23].

Alkylové řetězce vzájemně interagují v SA monovrstvě prostřednictvím slabých disperzních, Londonových, a van der Waalsových sil. Energie spojená s tímto typem interakcí je < 10 kcal/mol. To platí pro jednoduché řetězce typu C_nH_{2n+1} . Jestliže jsou do řetězce zabudovány polární skupiny, bude elektrostatická interakce mezi těmito skupinami působit na velkou vzdálenost podél monovrstvy a z energetického hlediska je tento typ interakce mnohem významnější, než interakce slabé. Koncovou skupinou u jednoduchých alkylových řetězců je metylová skupina (CH_3). Tyto skupiny jsou při pokojové teplotě neuspořádané a změna konformace vyžaduje energii kolem 1 kcal/mol.

SA monovrstvy lze z chemického pohledu považovat za uspořádaná a stěsnaná molekulární uskupení. Z pohledu fyzikálního, při srovnání s krystalickou strukturou, je SA monovrstva vysoce neuspořádaný systém s mnoha defekty (díry, nečistoty). Struktury obsahující defekty, jejichž velikost přesahuje několik molekulárních průměrů, nemohou být stabilní.

Silanová vazební činidla se komerčně používají pro povrchové úpravy skleněných vláken [24], určených jako výztuž do polymerních kompozitů. Primární funkcí vazebních činidel je pevná chemická vazba mezi oxidy na povrchu vlákna a molekulami polymeru tvořícího matici. Silanová vazební činidla mají obecný chemický vzorec $R-Si-X_3$. Je to vícefunkční molekula, jejíž jeden konec reaguje s povrchem skleněného vlákna, a druhý reaguje s polymerní fází. Části X představují hydrolyzovatelné skupiny jako jsou metoxy, etoxy, atd., případně to může být Cl.

Silan je hydrolyzován na odpovídající silanol (Obr. 5 (a)) a do tohoto vodného roztoku jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu se snaží vytvořit vodíkové vazby s hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vlákna (Obr. 5 (b)). Při následném sušení je voda odstraněna a dochází ke kondenzačním reakcím jak mezi molekulou silanolu a povrchem vlákna, tak i mezi sousedními molekulami silanolů (Obr. 5 (c)). Výsledkem je polysiloxanová monovrstva chemicky vázaná k povrchu vlákna s volnými R skupinami směřujícími od vlákna. V případě, že matricí je termosetová pryskyřice, lze skupinu R vybrat tak, aby reagovala s pryskyřicí během polymerace, a byla tak vytvořena pevná vazba vlákno polymer (Obr. 4 (d)). Pro termoplastickou matricí lze vybrat R s krátkým řetězcem, který může difundovat mezi řetězce matrice a vytvořit tak také poměrně pevnou vazbu [25]. Kondenzované vrstvy je možné nanášet na svazky vláken pomocí kontinuální techniky, kterou jsme vyvinuli pro tento účel.

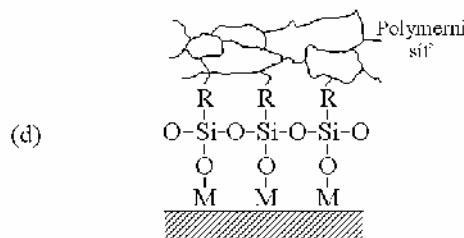
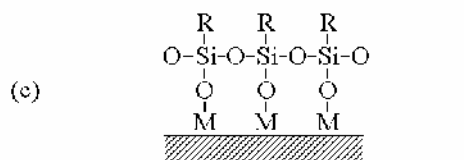
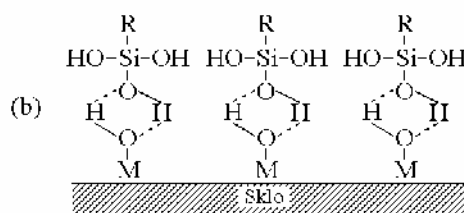
Jak upozornil Plueddemann [26] siloxanová vazba je hydrolyticky nestabilní a rovnováha mezi jejím vznikem a rozpadem je dána koncentrací vody v systému. Při zvýšení koncentrace vody (difúze vody podél vláken je 500-krát rychlejší, než difúze přes matrici) je siloxanová vazba hydrolyzována a spojení vlákno matrice je přerušeno. Po odstranění vody však dochází pouze k částečné obnově siloxanových vazeb.

3 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV

3.1 ELEKTRONICKÉ VLASTNOSTI a-Si:H

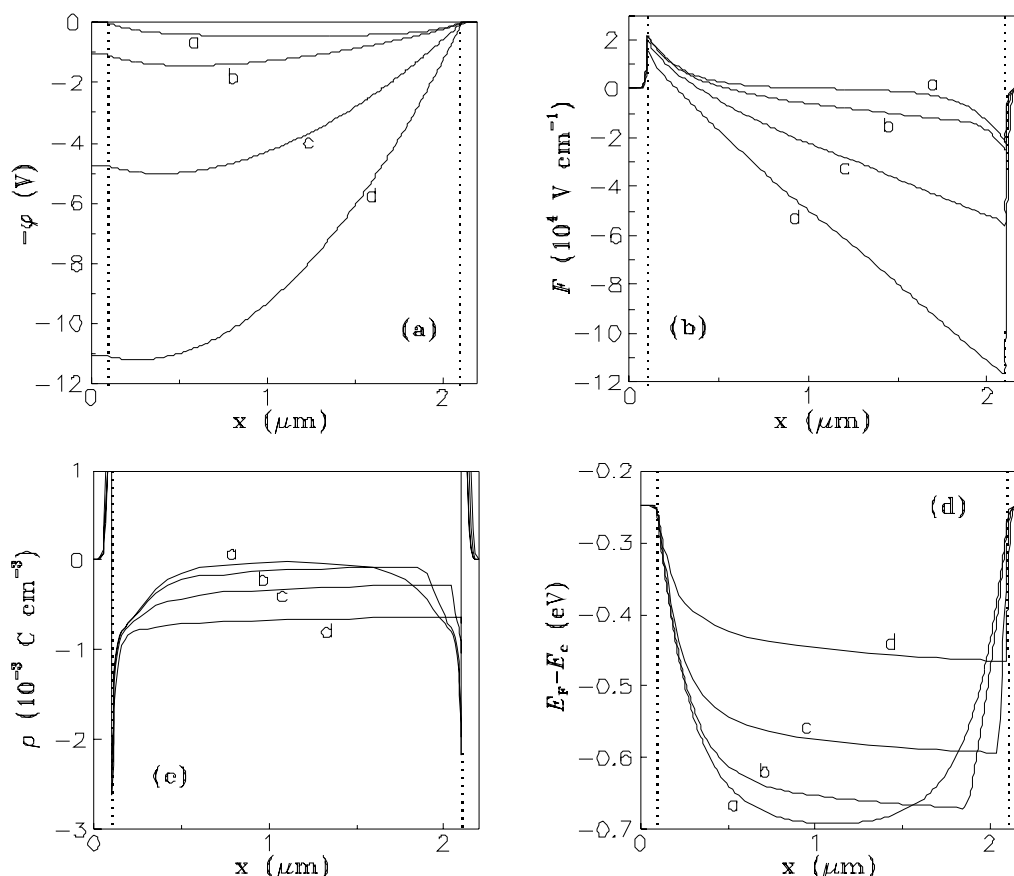
Hydrogenizovaný amorfnní křemík (a-Si:H) je tenkovrstvý polovodičový materiál s vynikajícími elektronickými vlastnostmi. Poprvé se jej podařilo připravit v roce 1969 Chittickovi a jeho spolupracovníkům [27] metodou popsanou v kap. 2.1. Tato metoda umožňuje připravit a-Si:H materiál s dostatečně nízkou hustotou lokalizovaných stavů v oblasti zakázaného pásu. Později se prokázalo, že tento materiál může být efektivně a reprodukovatelně dopován (n-typ, p-typ polovodiče) [28], čímž narostl zájem o jeho praktické využití. O přípravě prvního *p-n* přechodu a prvním fotovoltaickém článku bylo referováno již v roce 1976. Vývoj materiálu pokračoval a vznikla celá řada ne-fotovoiltaických aplikací, viz např. monografie Streeta [29].

Energetické rozdělení lokalizovaných stavů je určující pro elektronické a optické vlastnosti a-Si:H. Byla tedy snaha vyvinout experimentální metody, které by umožnily sledovat lokalizované stavy u těchto materiálů. Jednou z nich byla metoda proudů omezených prostorovým nábojem založená na pracích Roseho [30] a Lamberta a Marka [31,32]. Tito autoři ukázali, že průběh volt-



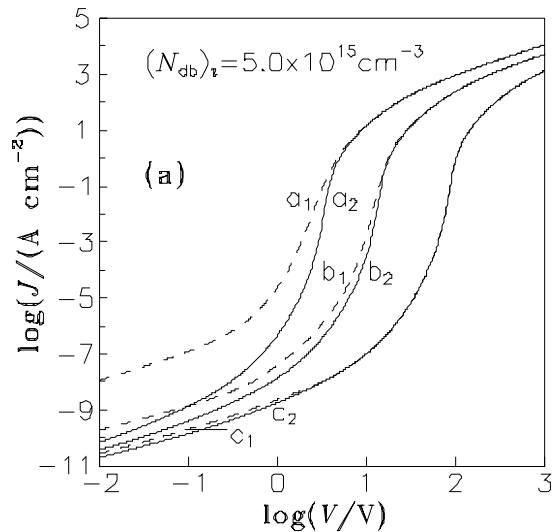
Obr.5. Silanová vazební činidla: (a) hydrolyza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k polymerní matrici [25].

ampérové (VA) charakteristiky je ovlivněn záchytnými hladinami, a v principu by tedy bylo možné z této charakteristiky stanovit parametry těchto záchytných hladin. Tato metoda byla postupně rozvíjena mnoha dalšími autory. Hlavního pokroku bylo dosaženo v 80-tých letech minulého století pracemi Stockmanna [33], Weisfiolda [34], Nešpůrka a Sworakowského [35-37]. Experimentální metoda byla také podpořena rozvojem numerických simulací, které vyvrcholily řešením systému transportních rovnic pro elektrony a díry, včetně rekombinace, v pracích Hacka a Shura [38,39], Hacka a den Boera [40], Wentincka a spolupracovníků [41,42]. Nicméně, jejich modely obsahovaly některá závažná fyzikální a prostorová zjednodušení, tj. diskrétní záchytné hladiny, zanedbání difúzních proudů, apod.

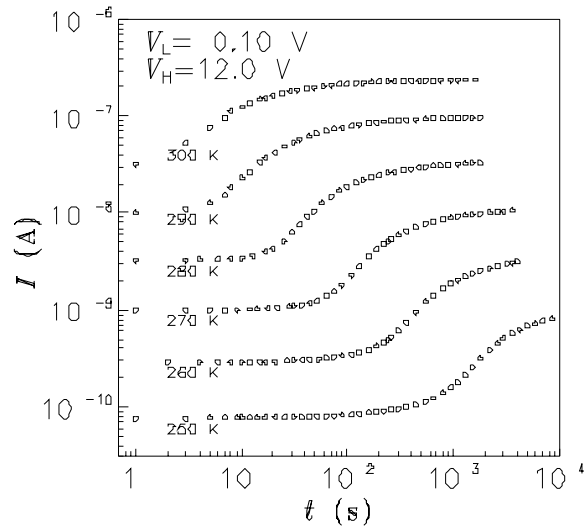


Obr. 6. Průběh (a) potenciálu, (b) intenzity elektrického pole, (c) hustoty prostorového náboje a (d) Fermiho energie podél $n^+ - i - n^+$ struktury při nulovém napětí (křivka *a*) a při napětích: 1,1 V (křivka *b*), 4,8 V (křivka *c*), 11,1 V (křivka *d*) [43].

Autor ve svých pracích vyvinul nástroje (metody a techniky) pro úspěšné vyhodnocení hustoty lokalizovaných elektronických stavů v materiálu, nejdůležitějšího materiálového parametru pro a-Si:H, z ustálených a relaxačních proudů omezených prostorovým nábojem. Autorem navržený model struktury $n^+ - i - n^+$ založený na numerických simulacích umožňuje výpočet průběhu transportních parametrů podél struktury (Obr. 6) a navíc jeho jedinečnost spočívá v možnosti volby prostorového rozložení hustoty stavů ve struktuře [43]. Tento model jako první úspěšně řeší otázku vlivu difúzních proudů na průběh volt-ampérových charakteristik použité struktury (Obr. 7). Teplotní závislosti časové relaxace proudů omezených prostorovým nábojem umožňují efektivně stanovit relaxační konstantu (Obr. 8) [44, 45].



Obr.7. Modelové j - V charakteristiky zahrnující (čárkovaná čára) nebo nezahrnující (plná čára) difúzní proud pro případ koncentrace defektů $(N_{db})_i = 5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a tloušťku i -vrstvy rovnou $1 \mu\text{m}$ (křivka a), $2 \mu\text{m}$ (křivka b) a $5 \mu\text{m}$ (křivka c) [43].

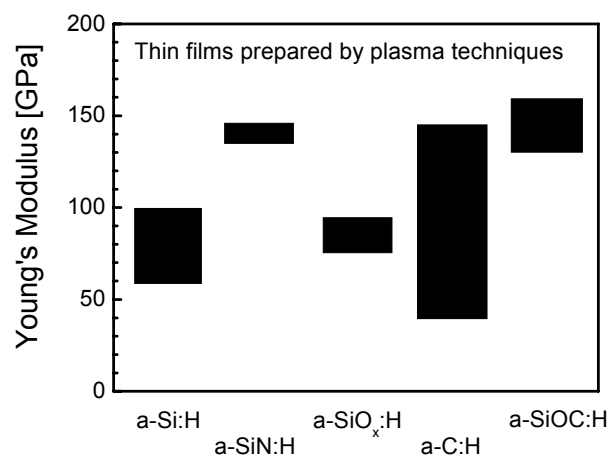


Obr.8. Časová relaxace proudů omezených prostorovým nábojem při různých teplotách [44].

3.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI PLAZMOVÝCH A KONDENZOVANÝCH VRSTEV

Jednou z možných aplikací plazmových polymerů a kondenzovaných vrstev na bázi křemíku jsou povrchové úpravy skleněných případně čedičových vláken, určených jako výztuže pro polymerní kompozity. Úkolem takové kompatibilní mezivrstvy je vytvořit pevné ale houževnaté propojení mezi vláknem a polymerní maticí, přičemž závisí také na fyzikálních a chemických vlastnostech mezivrstvy, viz podrobněji v kap. 5.1. Jedním z důležitých parametrů je modul pružnosti mezivrstvy a experimentální a teoretické studie naznačují, že hodnota modulu pružnosti mezivrstvy by měla být podobná hodnotě modulu pružnosti polymerní matrice (4 GPa, polyesterová pryskyřice).

Experimentální data nalezená v literatuře ukazují, že je možné připravit tenké vrstvy plazmových polymerů s jistou variabilitou hodnot modulu pružnosti (Obr. 9). Nicméně, materiál ve formě $a\text{-Si:H}$ [46], $a\text{-SiN:H}$ [47], $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ [47] nebo

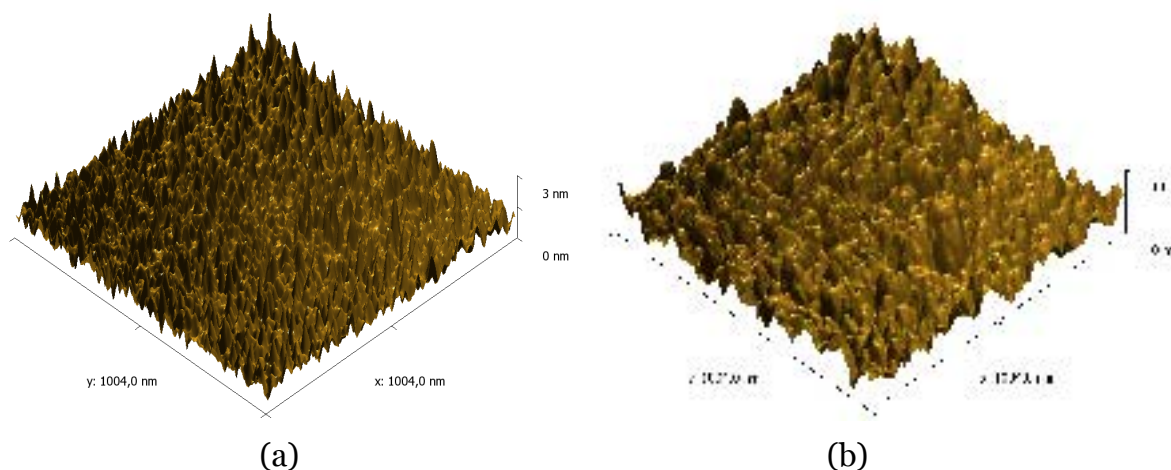


Obr. 9. Rozsah modulu pružnosti tenkých vrstev připravených plazmatickými technologiemi.

a-SiOC:H [48] je příliš tuhý, než aby mohl být úspěšně použit pro kompozitní mezivrstvu. V případě hydrogenizovaného amorfního uhlíku byl připraven materiál s relativně nižší hodnotou modulu pružnosti – 40 GPa [46,49]. Ale i tato hodnota je příliš vysoká a naším úkolem bylo pokusit se připravit materiál ve formě a-SiOC:H, jehož hodnota modulu pružnosti by byla < 40 GPa, pro kompatibilní mezivrstvu kompozitního systému skleněné vlákno – polyesterová pryskyřice.

Pro přípravu elastických vrstev s nízkým modulem pružnosti bylo využito pulsní plazma o relativně nízkém efektivním výkonu za účelem snížení zesítní plazmového polymeru. Efektivní výkon pulsního plazmatu (W_{eff}) je řízen změnou poměru mezi časem (t_{on}), kdy plazma hoří, a časem (t_{off}), kdy plazma nehoří, $W_{\text{eff}} = t_{\text{on}}/T \times W_{\text{celk}}$, kde perioda je definována jako $T = t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ a $W_{\text{celk}} = 50$ W. Výsledky jsou uváděny pro vrstvy připravené na křemíkových podložkách transparentních pro infračervené záření. Adheze vrstev byla sledována pro skleněnou podložku (mikroskopické podložní sklíčko s nepoškozeným povrchem). Rozsah vlastností plazmového a kondenzovaného polymeru uvedeme pro vrstvy připravené ze stejného monomeru – vinyltrioxysilanu (VTES, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$). Vrstvy plazmového polymeru jsou označena jako pp-VTES vrstvy a kondenzované vrstvy jsou označena jako pc-VTES vrstvy.

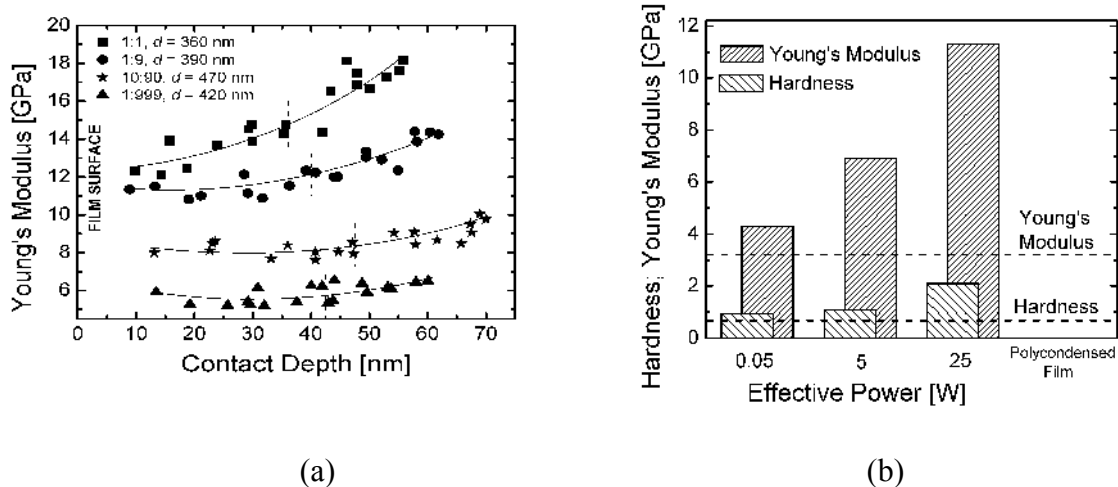
Morfologie povrchu vrstev je sledována mikroskopií atomárních sil (AFM), viz Obr. 10. Vrstvy deponované při nízkých výkonech mají vysoce rovinný povrch o RMS drsnosti 0,1 – 10 nm a tedy vhodný pro analýzu nanoindentační technikou.



Obr. 10. Morfologie povrchu pp-VTES vrstvy deponované při výkonu 5 W o tloušťce (a) 102 nm (RMS drsnost 0,3 nm), (b) 963 nm (RMS drsnost 1,9 nm).

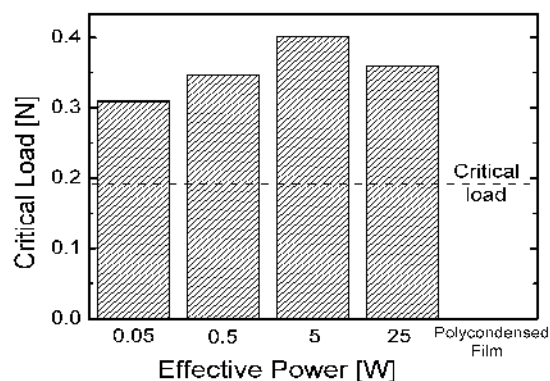
Nanoindentační měření [50] spočívá v zatěžování diamantového hrotu, který postupně proniká do vrstvy, až do maximální požadované hodnoty zatížení, a poté postupné odtěžování hrotu při současném sledování posuvu hrotu ve vrstvě. Vyhodnocení odtěžovacích charakteristik umožňuje stanovení modulu pružnosti a tvrdosti vrstvy. Tímto způsobem lze proměřit hloubkový profil [51] těchto mechanických parametrů až do 10% tloušťky vrstvy [52], kdy měření není ovlivněno podložkou (Obr. 11a). Dnešní zařízení pro nanoindentaci jsou velice citlivá (1 nN) a umožňují analýzu vrstvy již od několika nanometrů pod povrchem vrstvy. Střední hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti vrstev jsou uvedeny v Obr. 11b. Modul pružnosti plazmových polymerů deponovaných při výkonech v desítkách nebo i stovkách watů se běžně pohybuje od 40 do 160 GPa (Obr. 9). Jak je patrné z Obr. 11b, podařilo se nám snížením výkonu dodávaného do výboje připravit plazmové polymery s hodnotou modulu kolem 10 GPa a případně nižším, což pravděpodobně souvisí s menším zesítním polymeru díky nižší koncentraci reaktivních radikálů

přítomných v plazmatu. Těmito výsledky demonstrujeme možnost řídit mechanické vlastnosti (modul pružnosti, tvrdost) plazmových polymerů pomocí RF výkonu [53].



Obr. 11. Vybrané mechanické vlastnosti pp-VTES vrstev, (a) hloubkový profil pro vrstvy připravené v pulsním plazmatu ($t_{on} : t_{off}$, tloušťka vrstvy), (b) modul pružnosti a tvrdost plazmových polymerů ve srovnání s kondenzovanou vrstvou.

Adheze vrstev na skleněné podložce byla testována pomocí vrypové zkoušky (scratch test). Během vrypové zkoušky se diamantový hrot přesune přes vrstvu při narůstajícím normálovém zatížení a hodnota zatížení, při níž dojde k odloupení vrstvy od podložky, je nazývána kritickým zatížením, jehož velikost charakterizuje adhezi vrstvy. Velikost kritického zatížení v závislosti na efektivním výkonu použitým pro depozici pp-VTES vrstvy je uvedena na Obr. 12 [54]. Ze zobrazených dat lze vyčíst, že adheze plazmového polymeru byla ve všech případech vyšší, než tomu bylo u kondenzované vrstvy, a se zvyšujícím se výkonem adheze pp-VTES vrstvy mírně narůstá.

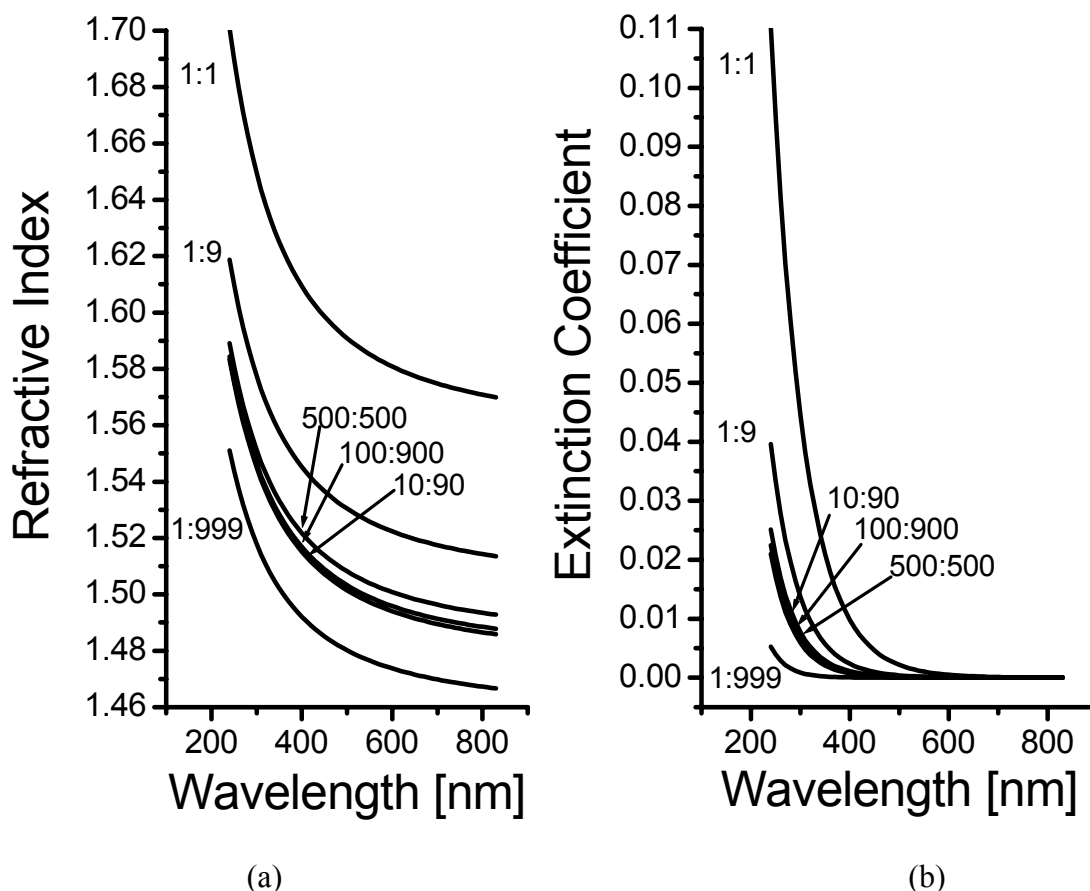


Obr. 12. Kritické zatížení jako měřítko adheze mezi pp-VTES vrstvou a skleněnou podložkou.

3.3 OPTICKÉ VLASTNOSTI PLAZMOVÝCH POLYMERŮ

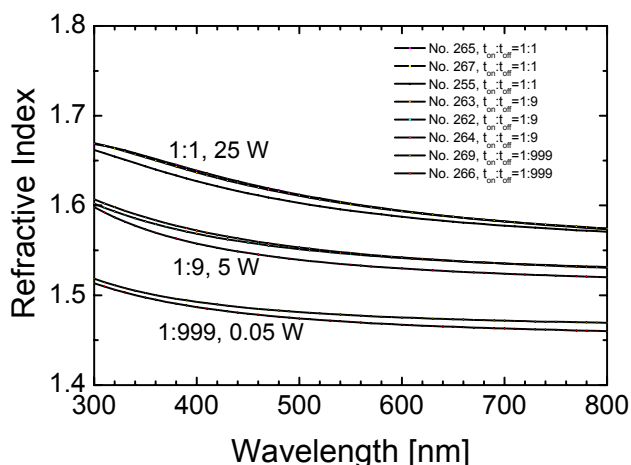
Podobně jako lze řídit mechanické vlastnosti plazmových polymerů, lze cíleně měnit také jejich optické vlastnosti. Pp-VTES vrstvy jsou transparentní a mohou být proměřeny elipsometricky. Analýza těchto měření umožňuje stanovit tloušťku vrstvy a její optické vlastnosti (index lomu, absorpční koeficient) v závislosti na vlnové délce. Disperze indexu lomu a absorpčního koeficientu odpovídající pp-VTES vrstvám připraveným při různých pulsních režimech ($t_{on} : t_{off}$) jsou vyneseny na Obr. 13 [51]. Je dobře patrné, že index lomu pro vrstvy připravené při narůstajícím efektivním výkonu ($t_{on} = 1$ ms) se výrazně zvyšuje, viz posuv disperzní

křivky na Obr. 13. Absorpční koeficient prudce narůstá v UV oblasti vlnových délek a rovněž se zvětšuje se vzrůstajícím výkonem.



Obr. 13. Disperze (a) indexu lomu a (b) absorpčního koeficientu pro pp-VTES vrstvy připravené při různých pulsních režimech.

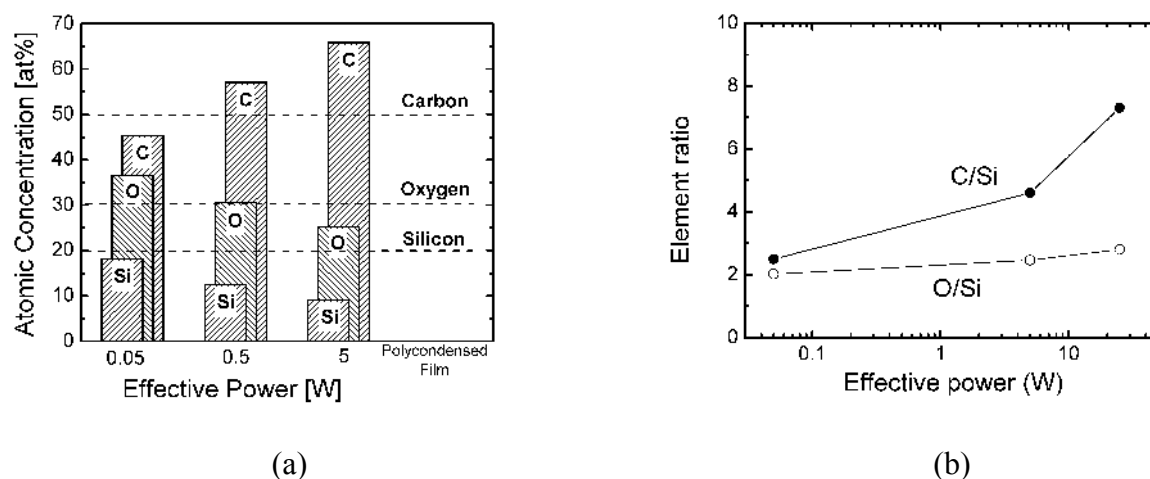
Velikost indexu lomu plazmového polymeru velice dobře koreluje s modulem pružnosti dané vrstvy a průběh disperzní křivky je citlivý na dodržení depozičních podmínek. Porovnáním disperzních křivek, odpovídajících plazmovým polymerům připraveným při shodných depozičních podmínkách, je tak možné posuzovat reprodukovatelnost připraveného materiálu (Obr. 14).



Obr. 14. Disperze indexu lomu pro pp-VTES vrstvy připravené při různých efektivních výkonech.

4 CHEMICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV

Chemické složení povrchu vrstvy do hloubky 6-8 nm bylo stanoveno ze spekter rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Atomární složení plazmových polymerů v závislosti na efektivním výkonu použitým pro depozici vrstvy je zobrazeno na Obr. 15a [55]. Pro srovnání jsou uvedeny hodnoty atomární koncentrace odpovídající kondenzované pc-VTES vrstvě. Pc-VTES vrstva byla připravena z roztoku odpovídajícího silanolu kondenzační reakcí. Z obr. 15a je dobře patrný nárůst obsahu atomů uhlíku a naopak pokles zastoupení atomů křemíku ve vrstvě připravené při vyšším výkonu. Možnost řízení organicko/anorganického charakteru pp-VTES vrstvy (daného poměrem koncentrace C/Si) v poměrně širokém intervalu 2,5 – 7,3 je dokumentována na obr. 15b. Shodné výsledky byly získány také pro chemické složení objemu vrstvy ze spekter Rutherfordova zpětného rozptylu (RBS) a metody zpětného odrazu (ERDA). Metoda zpětného odrazu umožnila stanovit obsah vodíku v pp-VTES vrstvách, přičemž se hodnota pohybovala kolem 50 at% pro všechny hodnoty výkonu. Ze srovnání dat uvedených v obr. 15a pro pp-VTES vrstvu připravenou při 0,05 W a kondenzovanou vrstvu se zdá, že jejich složení je obdobné. Jde však pouze o náhodnou shodu, neboť chemická struktura uvedených vrstev je zcela odlišná, jak v zápleti prokážeme.

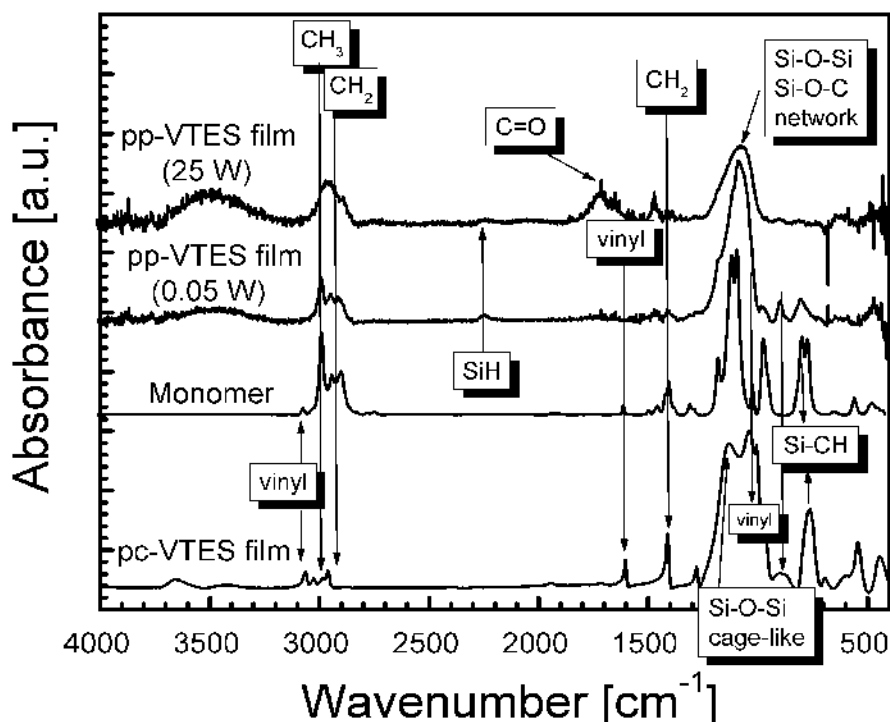


Obr. 15. Srovnání elementárního složení pp-VTES vrstev s pc-VTES vrstvou, (a) atomární zastoupení křemíku, kyslíku a uhlíku, (b) poměry zastoupených prvků.

Infračervená spektra odpovídající plazmovému polymeru připravenému při 0,05 W a 25 W jsou srovnávána se spektrem monomeru a polykondenzovanou vrstvou na Obr. 16 [55]. Přiřazení významných absorpčních pásů je vyznačeno přímo v grafu. Pp-VTES vrstva připravená při nízkém výkonu (0,05 W) je tvořena amorfní a-SiOC:H sítí na kterou jsou navázány boční etoxy skupiny. Polykondenzovaná vrstva je tvořena polyedrální siloxanovou strukturou s bočními vinylovými skupinami. Plazmový polymer deponovaný při vyšším výkonu (25 W) je tvořen amorfní převážně uhlíkovou sítí, na niž jsou navázány boční nově vzniklé hydroxylové a karbonylové skupiny. Absorpční pásy odpovídající vibracím vinylové skupiny nebyly ve spektrech plazmových polymerů patrné ani při použití extrémně nízkých výkonů < 0,05 W.

Na příkladu plazmových polymerů a kondenzovaných vrstev připravených ze stejného monomeru – vinyltriethoxysilanu, jsme ukázali přednost plazmových polymerů v možnosti deponovat homogenní vrstvy s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi a to v poměrně velké šíři. Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů mohou být využity nejen jako kompatibilní vrstvy v multikomponentních materiálech, ale také jako optické vrstvy a nanovrstvy s řízenými

parametry, dielektrické vrstvy (low-k materials) pro využití v elektronice, jako ochranné vrstvy, a také pro separační membrány, vzhledem k řízené kompaktnosti materiálu.

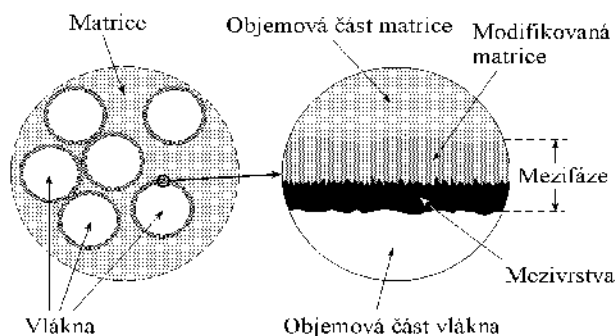


Obr. 16. Infračervená spektra plazmových polymerů, monomeru a kondenzované vrstvy.

5 APLIKACE TENKÝCH VRSTEV

5.1 VLAKNY VYZTUŽENÉ POLYMERNÍ KOMPOZITY

Kompozit je materiál, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více komponent s výrazně se lišícími fyzikálními vlastnostmi [56]. Kompozity tvoří jedna nebo více nespojitých fází, ponořených ve spojitě fázi. Nespojitá fáze je obvykle tužší a pevnější než spojitá fáze a nazývá se výztuž, zatímco spojitá fáze se nazývá matrice. Úkolem matrice je jednak chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením a jednak udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a dále umožnit přenos vnějších napětí do výztuže. Nositelem pevnosti a tuhosti jsou u dlouhvláknových (poměr délky vlákna k jeho průměru >100) polymerních kompozitů vyztužující vlákna a matrice k nim výrazněji

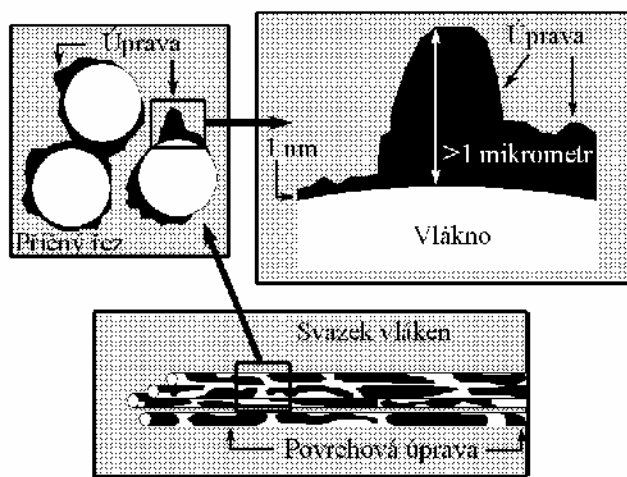


Obr. 17. Schématické znázornění příčného řezu vlákny vyztuženého kompozitu.

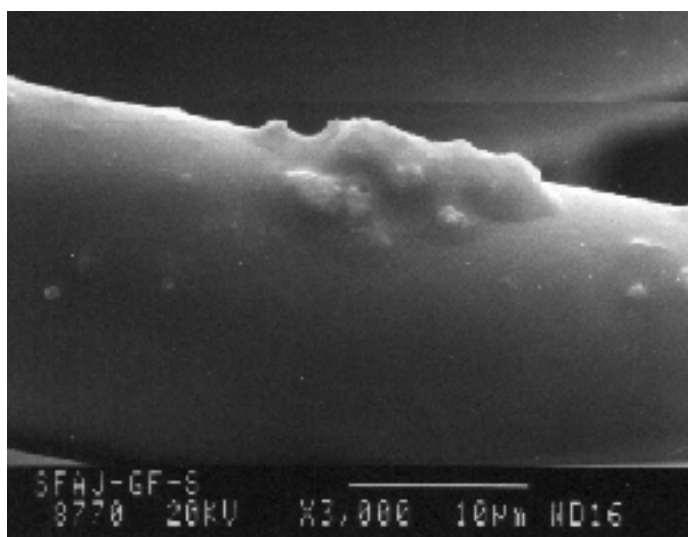
neprispívá. Tedy, vyztužující vlákna, mající o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s polymerní maticí, se při vnějším namáhání deformují méně než polymer. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno-polymer. Vlastnosti tenkých hraničních vrstev na rozhraní vlákno-polymer určují velikost přenosu napětí z nepevné matrice do vláken a odolnost celé kompozitní struktury vůči působení okolního prostředí. Tenké hraniční vrstvě říkáme mezivrstva a společně s modifikovanou částí polymerní matrice tvoří kompozitní mezifázi (Obr. 17) [57]. V případě dokonalé adheze mezi polymerem a vláknem nesou dlouhá vlákna veškerá napětí na kompozitním materiálu, takže nepevná ale deformovatelná matrice je prakticky bez napětí. S nárůstem objemového podílu vláken vzrůstá význam hraničních vrstev. Při obvyklém objemovém podílu vláken 40-65% a průměru vláken 10-25 μm je vliv mezifáze na mechanické vlastnosti kompozitu dominantní [19]. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snadnému poškození kompozitního materiálu.

Analýzy komerčních povrchových úprav skleněných vláken ukázaly, že mezivrstvy jsou heterogenní vzhledem k nerovnoměrnému pokrytí vláken, ale také vzhledem k nerovnoměrné tloušťce mezivrstvy (Obr.18) [58]. Tloušťka vrstvy může kolísat od několika nanometrů až po několik mikrometrů. Na Obr. 19 je mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu zachycující povrchovou nehomogenitu na komerčně upraveném skleněném vlákně. Při mechanické manipulaci s vlákny může dojít k odloupení částí mezivrstvy z povrchu vlákna a vzniklé částice ulpívající na vláknech mají za následek snížení parametrů mechanických vlastností kompozitů vyrobených z těchto vláken. Dalším omezením efektivity povrchových úprav je snaha molekul silanových vazebních činidel vytvářet siloxanové oligomery, díky vzájemné kondenzaci, spíše než vytvořit chemickou vazbu k povrchu skleněného vlákna [59,60]. Tak vzniká poměrně nízká hustota vazeb mezi siloxanovou mezivrstvou a povrchem vlákna a množství těchto vazeb může ještě dále klesat v důsledku hydrolytické nestability vazby. Jak již bylo řečeno v kap. 2.2 je siloxanová vazba hydrolyticky nestabilní [26], což vede při použití polymerních kompozitů ve vlhkých a vodních prostředích k zásadnímu snížení jejich užitných hodnot.

Výše zmíněné nedostatky komerčních úprav vláken vedou ke snaze najít nové postupy a nové technologie



Obr. 18. Schématické znázornění heterogenity komerční povrchové úpravy skleněných vláken.



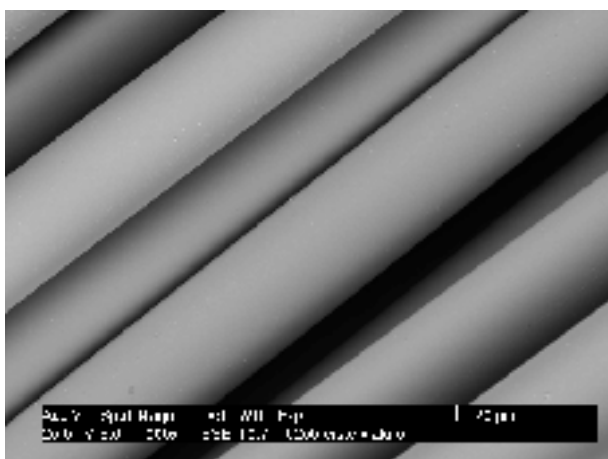
Obr. 19. Mikrofotografie komerčně povrchově upraveného skleněného vlákna.

povrchových úprav, které by zajistily vyšší výkonnost kompozitních materiálů využitých ve standardních, ale také náročnějších (vlhkých, korozivních, ...) prostředích. Vedle zdokonalování přípravy mezivrstev z vodných roztoků se rozvíjejí technologie chemického roubování, ale také plazmochemické technologie. Snaha o zvýšení adheze na rozhraních kompozitní mezifáze vede ke zvýšení pevnosti kompozitního materiálu, ale často na úkor snížení houževnatosti kompozitu. Díky dobré vazbě na rozhraní je přetržení vazeb obtížnější a šířící se trhlinka v kompozitu postupuje napříč vlákny, což má za následek snížení rázové houževnatosti kompozitu. Pevná vazba je tak předpokladem křehkého lomu materiálu. Jestliže je však vybrán vhodný materiál a technologie pro přípravu mezivrstvy, pak lze docílit zvýšení pevnosti i houževnatosti kompozitu současně. Teoretické a experimentální práce ukazují, že nanášený materiál by měl být poddajný a přizpůsobivý s modulem pružnosti podobným nebo dokonce nižším, než je modul použité matrice. Přestože stále není zcela jasné, jaký optimální materiál by měl být vybrán pro specifický kompozitní systém (výztuž-matrice), bylo zjištěno, že rozhodujícími parametry jsou modul pružnosti mezivrstvy, její tloušťka a složení, interakce na jednotlivých rozhraních mezifáze, a modul pružnosti matrice [61].

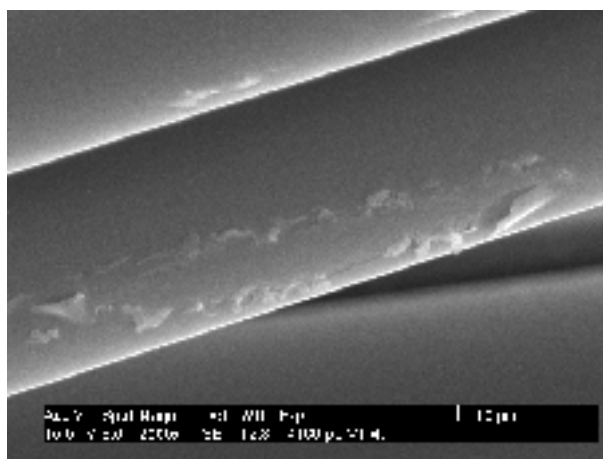
5.2 KOMPOZITY S ŘÍZENOU MEZIFÁZÍ

Vhodné kondenzované vrstvy nebo vrstvy plazmových polymerů mohou být nanášeny na povrch čistého (povrchově neupraveného) vlákna (Obr. 20a) a testovány jako mezivrstvy v polymerním kompozitu. Jestliže je pouze jedno vlákno zabudováno do polymerní matrice, mluvíme o modelovém kompozitu. Pevnost mezifáze ve smyku lze potom testovat speciálními technikami jako je fragmentační test, mikro-kapkový test a některými dalšími.

Pro povrchové úpravy svazků vláken jsme vyvinuly kontinuální technologie jak pro nanášení plazmových polymerů (kap. 2.1), tak i nanášení kondenzovaných vrstev (kap. 2.2). Tenké vrstvy na bázi křemíku byly nanášeny na skleněná vlákna určená jako výztuže pro polyesterovou pryskyřici. Na rozdíl od kondenzovaných vrstev jsou vrstvy plazmových polymerů velice homogenní a tenká vrstva není na vlákně dobře patrná. Z tohoto důvodu byla pp-VTES vrstva o tloušťce 0,1 μm záměrně poškozena, abychom demonstrovali její přítomnost na vlákně (Obr. 20b).



(a)



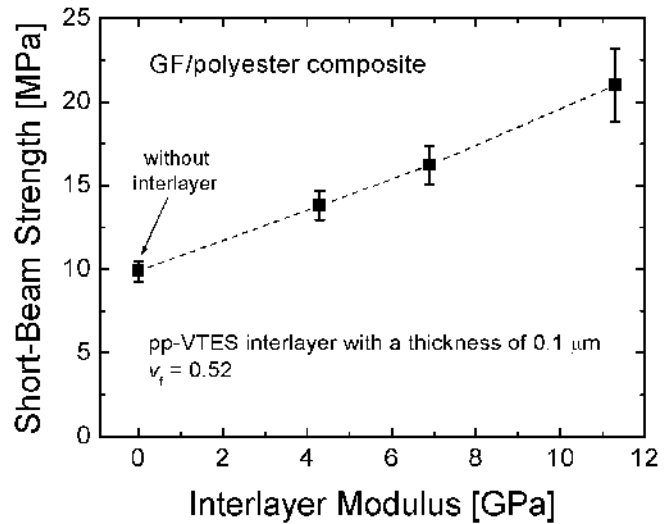
(b)

Obr. 20. Mikrofotografie skleněných vláken (a) bez povrchové úpravy, (b) s povrchovou úpravou (pp-VTES vrstva, tloušťka 0,1 μm).

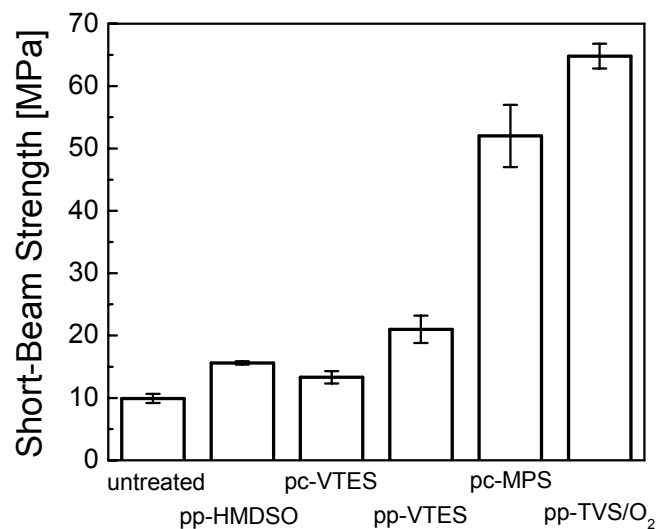
Ručně kladené kompozity, ve formě krátkých trámečků ($6 \times 10 \times 40$) mm³, byly vyztuženy jednosměrně s využitím povrchově upravených svazků vláken uložených podél hlavní osy trámečku. Krátké kompozitní trámečky byly testovány v 3-bodém ohybu podle normy ASTM D 2344/D 2344M - 00 [62]. Pevnost krátkých trámečků, která je výsledkem tohoto testu, souvisí s interlaminární smykovou pevností.

Mezivrstvy tvořené pp-VTES vrstvou o tloušťce 0,1 μm byly testovány pro kompozitní systém skleněné vlákno – polyesterová pryskyřice (GF/polyester kompozit). Objemový podíl vláken v kompozitu byl kolem 52% pro všechny vzorky. Pevnost krátkých trámečků v závislosti na modulu pružnosti mezivrstvy je uvedena na Obr. 21. Počáteční hodnota pevnosti odpovídá kompozitu s povrchově neupravenými vlákny. Z obrázku je patrné, že pevnost trámečků narůstá lineárně se zvyšujícím se modulem pružnosti mezivrstvy. Nárůst pevnosti pro vrstvu o modulu pružnosti 11 GPa je o 112% vůči kompozitu s neupravenými vlákny. Zvyšováním modulu pružnosti ze 4 GPa (0,05 W) na 11 GPa (25 W) došlo ke zvýšení pevnosti krátkých trámečků o 40%. Toto jsou výsledky první systematické studie o vlivu modulu pružnosti mezivrstvy na smykové vlastnosti kompozitu. Je však třeba mít na paměti, že při zvyšování modulu pružnosti mezivrstvy dochází také ke změnám složení a chemické struktury plazmového polymeru a tedy také ke změně adheze na jednotlivých rozhraních kompozitní mezifáze.

Srovnání pevnosti krátkých trámečků pro různé mezivrstvy tvořené jak kondenzovanými vrstvami nebo vrstvami plazmových polymerů uvádí Obr. 22. Je zde ukázáno, že systematická práce s optimalizací mezivrstvy může vést k výrazně vyšším užitným vlastnostem polymerních kompozitů, viz vrstva pp-TVS/O₂.



Obr. 21. Pevnost krátkých trámečků GF/polyester kompozitu jako funkce modulu pružnosti mezivrstvy.



Obr. 22. Pevnost krátkých trámečků GF/polyester kompozitu pro různé povrchové úpravy (HMDSO - hexametyldisiloxan, VTES – vinyltriethoxysilan, MPS - metakryloxypropyltrimetoxysilan, TVS/O₂ – směs tetra vinylsilan a kyslík).

6 ZÁVĚR

Tenkovrstvé technologie procházejí rychlým vývojem, který je určován především aplikacemi v mikroelektronice, optoelektronice a nejnověji také v biotechnologiích. Podmínkou uplatnění těchto technologií je vysoká míra automatizace technologického procesu a vysoké požadavky na kvalitu a reprodukovatelnost deponovaných vrstev. Tyto vysoké nároky přímo souvisí se značnými finančními náklady na tyto technologie. Není tedy jednoduché obstát v konkurenci se zahraničními laboratořemi.

V těchto tezích jsme se pokusili ukázat, že lze nalézt oblasti výzkumu tenkých vrstev a jejich aplikací, které nepatří k tzv. „tradičním“ oblastem, jímž se věnuje většina pracovišť, ale přesto patří k velice zajímavým tématům s vysokým aplikačním potenciálem.

Ukazujeme, že plazmová polymerace je perspektivní technologií pro přípravu funkčních materiálů ve formě tenkých a ultratenkých vrstev s řízenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Tato technologie umožňuje depozici souvislé homogenní vrstvy o tloušťce od několika nanometrů do několika mikrometrů na rovinné podložky. Podložkou může být sklo, křemíková deska, kov, polymer, keramika nebo i kompozitní materiál. Vrstva plazmového polymeru může být rovněž úspěšně nanášena na vlákna a částice. Nízkoteplotní neizotermické plazma může být využito jako citlivý, ale významný nástroj pro povrchové úpravy materiálů, aniž by došlo k degradaci i tak subtilních materiálů jako jsou vlákna.

Používání mokrých chemických procesů je dalším nezávislým procesem pro tvorbu vrstev a multivrstev. Navíc obě technologie mohou být vzájemně kombinovány. Jednak nízkoteplotní plazma umožňuje předúpravu povrchu materiálu za účelem přípravy povrchových vazebních skupin, na které v dalším kroku mohou být roubovány funkční molekuly v rámci depozice z kapalné fáze. A jednak SA vrstvy či multivrstvy připravené mokrým chemickým procesem mohou být následně modifikovány nízkoteplotním neizotermickým plazmatem. Variabilita možností těchto technologií je vysoká.

Nastíhli jsme možnosti přípravy optimalizovaných mezivrstev využitelných pro studium řízené mezifáze, ale také aplikace pro polymerní kompozity se zvýšenými užitnými vlastnostmi. Jsou tu otevřené možnosti využití tenkých vrstev a nanovrstev pro přípravu vrstevnatých struktur se stupňovitě či gradientně proměnlivým indexem lomu (optická vlákna, filtry). Plazmové polymery na bázi organokřemičitanů jsou v současné době perspektivními materiály pro přípravu dielektrických vrstev s nízkou permitivitou. Naše zkušenosti s řízenou chemickou strukturou plazmových polymerů jsou předurčeny pro vytváření porézních vrstev s řízenou distribucí nanopórů. Plazmové polymery testujeme rovněž jako bariérové vrstvy pro povrchové úpravy polymerních kompozitů.

Tato koncepce výzkumu je těsně spjata s koncepcí výuky tenkých vrstev a polymerních kompozitů na pracovišti Ústavu chemie materiálů. Součástí přednášek jsou také návštěvy laboratoří s ukázkami výzkumné činnosti a jejich výsledků. Studenti od 2.ročníku jsou zapojováni jako pomocné vědecké síly do problematiky řešené na pracovišti. Četné odborné a výukové projekty umožňují cíleně zapojit do jejich řešení také diplomanty a především studenty doktorských studijních programů „Chemie, technologie a vlastnosti materiálů“ a „Makromolekulární chemie“. Finanční zázemí tak umožňuje prezentaci výsledků studentů i na prestižních zahraničních konferencích a jejich studijní pobyty na pracovištích zahraničních partnerů.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Academic Press, New York 2002.
- [2] L.B. Freund, S. Suresh, *Thin film materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 2003.
- [3] H.K. Pulker, *Coatings on glass*, Elsevier, New York 1999.
- [4] H. Bubert, H. Janett, *Surface and thin film analysis*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [5] O. Auciello, A.R. Krauss, *In situ real-time characterization of thin films*, J. Wiley, New York 2001.
- [6] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, *Low temperature plasma physics*, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [7] T. Makabe, *Advances in low temperature RF plasma*, Elsevier, New York 2002.
- [8] B.M. Smirnov, *Physics of ionized gases*, J. Wiley, New York 2001.
- [9] Y.P. Raizer, M.N. Shneider, N.A. Yatsenko, *Radio-frequency capacitive discharges*, CRC Press, London 1995.
- [10] A. Grill, *Cold plasma in materials fabrication*, IEEE Press, New York 1994.
- [11] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, J. Wiley, New York 2005.
- [12] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer surfaces*, J. Wiley, New York 1998.
- [13] H. Yasuda, *Plasma polymerization*, Academic Press, New York 1985.
- [14] H. Biederman, Y. Osada, *Plasma polymerization processes*, Elsevier, New York 1992.
- [15] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*, Technomic, Lancaster 1996.
- [16] H. Biederman, *Plasma polymer films*, Imperial College Press, London 2004.
- [17] H. Yasuda, *Luminous chemical vapor deposition and interface engineering*, Marcel Dekker, New York 2005.
- [18] R. Prikryl, O. Salyk, J. Vanek, V. Cech, *Czech. J. of Physics* 52 (2002) D816-823.
- [19] V. Cech, R. Prikryl, R. Balkova, J. Vanek, and A. Grycova, *J. Adhesion Sci. and Technology* 17 (2003) 1299.
- [20] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.* 1 (1946) 513.
- [21] W.A. Zisman, *Advanced of Chemistry Series* 43 (1964) 1.
- [22] A. Ulman, *Ultrathin organic films*, Academic Press, New York 1991.
- [23] T.H. Richardson, *Functional organic and polymeric materials*, J. Wiley, New York 2000.
- [24] D. Hull, T.W. Clyne: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1996.
- [25] J.G. Marsden: v *Handbook of Adhesives* (I. Skeist, Ed.), Chapman & Hall, New York 1990.
- [26] E.P. Plueddemann: *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York 1991.
- [27] R.C. Chittick, J.H. Alexander, H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 77.
- [28] W.E. Spear, P.G. LeComber, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1193.

- [29] R.A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1991.
- [30] A. Rose, Phys. Rev. 97 (1955) 1538.
- [31] M.A. Lampert, Phys. Rev. 103 (1956) 1648.
- [32] M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York 1970.
- [33] F. Stöckmann, Phys. Status Solidi A64 (1981) 475.
- [34] R.L. Weisfield, J. Appl. Phys. 54 (1983) 6401.
- [35] S. Nešpůrek, J. Sworakowski, Phys. Status Solidi A41 (1977) 619.
- [36] S. Nešpůrek, J. Sworakowski, Phys. Status Solidi A49 (1978) K149.
- [37] S. Nešpůrek, J. Sworakowski, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2098.
- [38] M. Hack, M. Shur, J. Appl. Phys. 54 (1983) 5858.
- [39] M. Hack, M. Shur, J. Appl. Phys. 58 (1985) 997.
- [40] M. Hack, W. den Böer, J. Appl. Phys. 58 (1985) 1554.
- [41] H.M. Wentinck, *Carrier Injection in Amorphous Silicon Devices* (thesis), Delft University 1988.
- [42] H.M. Wentinck, B.F.P. Jansen, F. van Rijs, R. van der Klauw, W. Crans, *Amorphous Semiconductor Analysis (ASA)-Package*, in *Software Tools for Process, Device and Circuit Modeling* (ed. W. Crans), Boole Press, Dublin 1989.
- [43] V. Cech, J. Appl. Phys. 88 (2000) 5374.
- [44] V. Cech, F. Schauer, J. Stuchlík, J. Non-Cryst. Solids 227-230 (1998) 185.
- [45] V. Cech, J. Stuchlík, Phys. Status Solidi A187 (2001) 487.
- [46] X. Jiang, K. Reichelt, B. Stritzker, J. Appl. Phys. 66 (1989) 5805.
- [47] D. Rats, V. Hajek, And L. Martinu, Thin Solid Films 340 (1999) 33.
- [48] J.F. Zhao, P. Lemoine, Z.H. Liu, J.P. Quinn, P. Maguire, J.A. McLaughlin, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 1070.
- [49] J.C. Sanchez-Lopez, C. Donnet, J.L. Loubet, M. Belin, A. Grill, V. Patel, C. Jahnes, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 1063.
- [50] W.C. Oliver And G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [51] R. Prikryl, V. Cech, L. Zajickova, J. Vanek, S. Behzadi, F.R. Jones, Surface and Coatings Technology 200 (2005) 468.
- [52] B.N. Lucas, C. T. Rosenmayer, W.C. Oliver, Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 505 (1998) 97.
- [53] V. Cech, J. Vanek, A.A. Goruppa, and F.R. Jones, J. Materials Science 40 (2005) 5099.
- [54] R. Prikryl, V. Cech, L. Kripal, J. Vanek, Int. J. Adhesion and Adhesives 25 2 (2005) 121-125.
- [55] V. Cech, N. Inagaki, J. Vanek, R. Prikryl, A. Grycova, J. Zemek, Thin Solid Films 502 (2006) 181.
- [56] D. Hull, T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1996.
- [57] V. Cech, New progress in composite interphases: a use of plasma technologies, (A.G. Gibson, Ed.), Proc. of FRC 2000, Newcastle 2000, p.246-252.

- [58] D.W. Dwight, Glass fiber reinforcements, (A. Kelly, C. Zweben, Eds.) *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Volume 1.
- [59] G.M. Nishioka, *J. Non-Cryst. Solids* 120 (1990) 102.
- [60] W. Wang, A.T. DiBenedetto, *J. Adhesion* 68 (1998) 183.
- [61] M. Labronici, H. Ishida, *Comp. Interfaces* 2 (1994) 199.
- [62] ASTM D2344. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2001.

ABSTRACT

Thin film technologies are progressive techniques used by microelectronic and optoelectronic industries. Besides, the technologies have a strong potential to be applied in many areas of nanotechnology and biotechnology. Technological applications of new materials often require them to be in the form of thin films. Many thin-film processing techniques have been developed for the fabrication of monolayers and homogeneous layers. Some of the techniques are able to prepare high quality thin films with high reproducibility. This level of technology will enable us to deal with more complicated film systems. Over the last ten years, scientists from varying backgrounds have rallied around a versatile new method for the synthesis of multilayer thin films. Because the layer-by-layer assembly method provides opportunities for creative design and application of function-specific films, the field has experienced an initial period of exponential growth. In complex systems, new properties appear that are not observed for each individual component.

Plasma polymerization is one of the perspective techniques. Plasma polymerization is a process where monomer molecules are activated and fragmented during the plasma process forming free radicals, electrons and ions and the free radicals can recombine at the substrate surface constituting thin film of distinct material properties with respect to conventional polymerization. Plasma polymerization is a film-forming process, in which growth of low-molecular-weight molecules (monomers) into high-molecular-weight molecules (polymers) occurs with the assistance of the plasma energy.

Plasma-polymerized organosilicones constitute a class of materials with a rich and varied scientific background. This class of materials possesses a special characteristic, which distinguishes it from other plasma polymers. It is the ability to vary and control the degree of organic/inorganic character (that is, the carbon content) by appropriate choice of fabrication variables. This allows one to control many physico-chemical properties over wide ranges resulting in an extraordinary potential for useful applications, which are now only beginning to be tapped. The organosilicon plasma polymers are widely observed with respect to the potential for optical, mechanical and electronics applications.

Self-assembled monolayers and multilayers belong among very interesting materials as well. In a wet-chemical process (sol-gel) a solution or suspension is applied onto a surface by spinning, dipping or spraying and then hardened by thermal treatment, UV or electron irradiation. Wet-chemical processes are used for hybrid organic-inorganic coatings. Combination of the wet-chemical process and the plasmachemical technology brings a variety of possibilities how to control construction of functional thin-film materials.

Multicomponent materials such as composites require functional films (interlayers) that are embedded among components (reinforcing fiber, polymer matrix) to improve their compatibility. It is expected that ductile and flexible films on a basis of silicon are expected to fulfill the demands for glass fiber/polyester composite system. The Young's modulus and thickness of the interlayer are among the main parameters influencing composite performance. Model calculations and experimental data even suggest controlling the composite strength and toughness by varying the interlayer modulus.