



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

MĚŘENÍ VÁZANÉHO NÁBOJE POMOCÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ

FIXED CHARGE EXAMINATION BY SURFACE ENERGY MEASUREMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

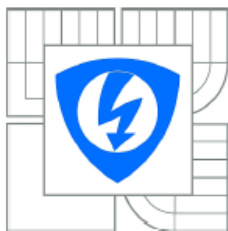
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BARBORA MOJROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. ONDŘEJ HÉGR, PH.D.

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Studentka: Barbora Mojrová
Ročník: 3

ID: 115237
Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Měření vázaného náboje pomocí povrchového napětí

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s teorií vázaného náboje a prostudujte stávající metody měření. Pomocí měření povrchové energie popište souvislost mezi vázaným nábojem a povrchovým napětím u tenkých dielektrických vrstev.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 2.6.2011

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Hégr, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato práce se zabývá vývojem alternativní metody měření vázaného náboje v tenkých dielektrických vrstvách pomocí povrchového napětí. Přítomnost náboje v pasivační vrstvě se projevuje tzv. Back Surface Field (BSF) efektem, který přispívá ke snižování povrchové rekombinační rychlosti na zadní straně solárního článku. V práci jsou popsána experimentální měření dielektrických vrstev Al_2O_3 , AlN , SiN_x , Y_2O_3 a PSG deponovaných na krystalickém křemíku. Povrchové napětí (tj. volná povrchová energie) je vyhodnocována z velikosti úhlu smáčení (kontaktního úhlu) pomocí See Systemu.

Abstract

This work is deal with development of alternative method measuring fixed charge in thin dielectric layers by surface tension. Presence fixed charge takes effect so-called Back Surface Field (BFS), which helps to decrease surface recombination velocity on back side of solar cell. In work is described experimental measuring on dielectric layers Al_2O_3 , AlN , SiN_x , Y_2O_3 and PSG deposit on crystalline silicon wafers. Surface tension (it is the same like surface free energy) is analyzed from contact angle size using See System.

Klíčová slova

Pasivační vrstva, Antireflexní vrstva, Vázaný náboj, Back surface field, Volná povrchová energie, Povrchové napětí, Kontaktní úhel, See System, Solární článek

Key words

Passivation layers, Antireflection coating, Fixed charge, Back surface field, Surface free energy, Surface tension, Contact angle, See System, Solar cell

Bibliografická citace díla

MOJROVÁ, B. *Měření vázaného náboje pomocí povrchového napětí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 33 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ondřej Hégr, Ph.D..

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 30.5.2011

.....

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Ondřeji Hégrovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu. Dále děkuji Mgr. Daně Skácelové za poskytnutí prostoru a zařízení k realizaci experimentálních měření.

Obsah

Úvod	9
1 Pasivační a antireflexní vrstva	10
1.1 Antireflexní vrstva	10
1.2 Pasivační vrstva	11
1.3 Back surface field (BSF).....	11
1.3.1 Vázaný náboj ve vrstvách oxidu křemíku	13
1.3.2 Vázaný náboj ve vrstvách nitridu křemíku.....	14
1.3.3 Vázaný náboj ve vrstvách oxidu hliníku	14
2 Metoda měření vázaného náboje v pasivační vrstvě	15
2.1 Bezkontaktní metoda měření celkového náboje v izolační vrstvě na substrátu používající doutnavý výboj – corona	15
3 Měření vázaného náboje pomocí povrchového napětí	17
3.1 Povrchová energie a povrchové napětí	17
3.2 Kontaktní úhel.....	18
3.3 Postup měření volné povrchové energie pomocí See Systemu	19
3.3.1 See System.....	19
3.3.2 Příprava měření.....	20
3.3.3 Aplikace kapek měřicích kapalin a snímání jejich profilu	20
3.3.4 Výpočet kontaktního úhlu	21
3.3.5 Kwok-Neumannův model pro výpočet volné povrchové energie	23
3.3.6 Acido-bazická teorie pro výpočet volné povrchové energie	24
4 Naměřené hodnoty kontaktního úhlu a povrchové energie	25
4.1 Vyhodnocení výsledků	28
4.1.1 Kontaktní úhly – tab. 4.3	28
4.1.2 Hodnoty volné povrchové energie vypočtené pomocí Kwok-Neumannova modelu - tab. 4.4.....	29
4.1.3 Hodnoty volné povrchové energie vypočtené pomocí acido-bazického modelu – tab. 4.5	30
5 Závěr.....	31
6 Citovaná literatura	32

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: ztráty v křemíkovém solárním článku.....	10
Obrázek 1.2: vysoce dotovaná vrstva p^+ - back surface field.....	12
Obrázek 1.3: působení vázaného náboje v pasivační vrstvě	12
Obrázek 1.4: efektivní doba života nosičů náboje při pasivaci různými materiály [5]	13
Obrázek 2.1: zařízení pro měření celkového náboje v izolační vrstvě [7]	15
Obrázek 2.2: interpolační metoda [7]	16
Obrázek 2.3: inkrementální metoda [7]	16
Obrázek 3.1: energie působící na molekuly v závislosti na jejich umístění [9]	18
Obrázek 3.2: kontaktní úhel.....	18
Obrázek 3.3: See System [13]	20
Obrázek 3.4: záložka Camera.....	21
Obrázek 3.5: parametry kapky pro zjištění velikosti kontaktního úhlu.....	22
Obrázek 3.6: záložka Analysis - sesouhlasení profilu kapky s kružnicí	22
Obrázek 4.1: ustalování tvaru kapky glycerolu na vrstvě nativního křemíku	29

Seznam tabulek

Tabulka 4.1: parametry měřicích kapalin [16]	25
Tabulka 4.2: vybrané parametry vzorků.....	25
Tabulka 4.3: kontaktní úhly kapalin	26
Tabulka 4.4: hodnoty volné povrchové energie vypočtené pomocí Kwok-Neumannova modelu	27
Tabulka 4.5: hodnoty volné povrchové energie a jejích složek vypočtené pomocí acidobazického modelu	27

Úvod

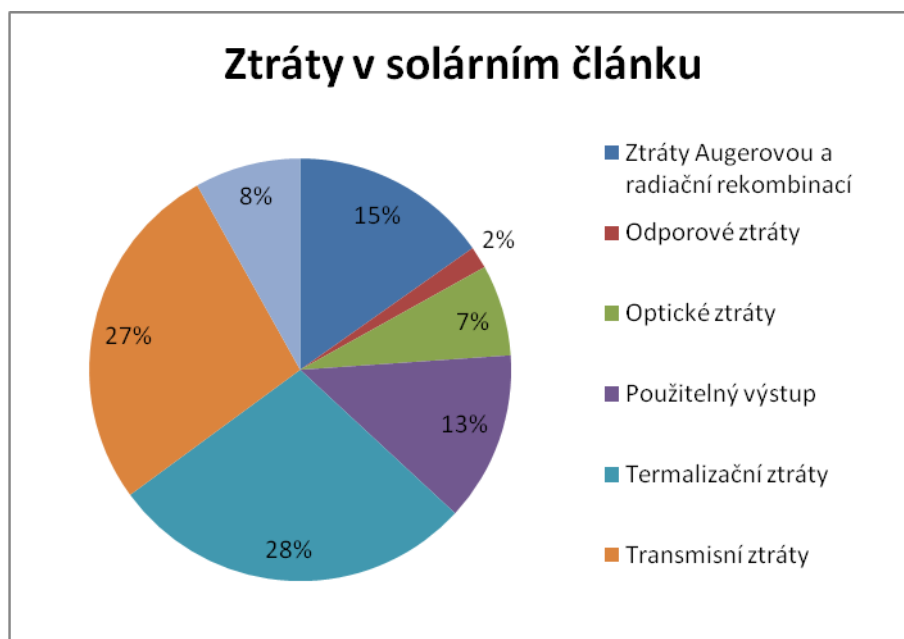
Jednou z významných příčin nízké účinnosti solárních článků je rekombinace. Pasivace povrchu solárních článků se tak provádí za účelem snížení hustoty povrchových stavů – rekombinačních center, vedoucí k prodloužení doby života nosičů náboje a v konečném důsledku zvýšení účinnosti solárního článku. Pokud se provádí pasivace přední, osvětlené strany solárního článku, musí mít pasivační vrstva i vhodné optické vlastnosti, aby nedocházelo ke zvýšení pasivačního efektu na úkor účinnosti absorpce světla. Materiály používané pro pasivaci jsou dielektrika, nejčastěji plazmaticky deponovaný oxid křemíku SiO_2 , nitrid křemíku Si_3N_4 nebo oxid hliníku Al_2O_3 . Je-li v objemu pasivační vrstvy přítomen vázaný náboj, který svým elektrostatickým polem působí na nosiče náboje, je pasivační efekt ještě výraznější. Tento efekt se obecně nazývá Back Surface Field (BSF), v případě přední strany článku se občas hovoří o Front Surface Field (FSF). Tento efekt může být způsoben i přítomností vysoce dotovaných oblastí pod kontakty.

Bezkontaktní metody pro měření velikosti a pozice vázaného náboje jsou často založeny na tzv. coroně, představující doutnavý výboj. Jejich častou nevýhodou jsou vysoké energetické nároky na vytváření corony, přítomnost nebezpečného vysokého napětí apod. Je ale prokázáno, že přítomnost vázaného náboje ve vrstvě ovlivňuje její smáčivost a tedy i velikost volné povrchové energie. Tato práce je úvodem rozsáhlejšího vývoje metody založené na možné souvislosti mezi velikostí volné povrchové energie, materiálem pasivační vrstvy a nábojem, který je v ní umístěn.

Velikost volné povrchové energie je vyhodnocována pomocí See Systemu, který pracuje s kontaktními úhly několika různých druhů kapalin nanesených na měřenou vrstvu. Jedná se o nepřímou metodu stanovení velikosti volné povrchové energie. Základem měření jsou profily kapek měřicích kapalin na zkoumané vrstvě, z nichž se zjistí hodnota kontaktního úhlu a následně se pomocí modelů vypočítá hodnota volné povrchové energie. Oproti ostatním metodám by tento způsob zjišťování polaritý vázaného náboje byl jednodušší a méně energeticky náročný. Výhodou by zcela jistě bylo i to, že měření pomocí vhodných kapalin je nedestruktivní metoda.

1 Pasivační a antireflexní vrstva

Za ideálních podmínek, tj. ideální světelný přenos a nulová vnější reflexe, je teoretická účinnost křemíkového solárního článku 29,8%. Efektivita přeměny energie je omezena pouze transmisními, termalizačními ztrátami a ztrátami Augerovou a radiační rekombinací. V reálu tuto hodnotu ještě snižují odporové ztráty, optické ztráty a ztráty rekombinací skrze defekty. Účelem pasivace povrchu je přiblížit se ideálním podmínkám pomocí snížení těchto rekombinačních ztrát. V případě pasivace předního osvětleného povrchu lze vhodnou volbou snížit kromě rekombinačních i optické ztráty (1).



Obrázek 1.1: ztráty v křemíkovém solárním článku

Jedním z prostředků, pomocí něhož lze snížit rekombinaci nosičů náboje skrze defekty, je využití vázaného náboje určité polarizace v pasivační vrstvě. Přítomnost náboje se projevuje tzv. Back Surface Field (BSF) efektem, v souvislosti s pasivací předního povrchu se hovoří o Front Surface Field (FSF) efektu.

1.1 Antireflexní vrstva

Hladký křemíkový povrch má odrazivost cca 30%, tzn., že třetina dopadajícího světla je odražena zpět do okolí a nijak nepřispěje k výrobě elektrické energie. Nanesením vrstvy o vhodných vlastnostech lze tento jev snížit na méně jak 10%. Antireflexní vrstva (ARC – Antireflection coating) je tenká dielektrická vrstva světlo neabsorbujícího materiálu s nižším indexem lomu n_{ARC} než je index lomu křemíku n_{Si} , která je nanesena na povrch substrátu. Reflexe je nejmenší, pokud je šířka vrstvy (1)

$$d = \frac{\lambda_0}{4 \cdot n_{ARC}} [m] \quad (1)$$

kde λ_0 je vlnová délka, kterou je článek schopen efektivně využít, protože odražející světlo na povrchu článku není ve fázi s odraženým světlem z rozhraní substrát-antireflexní vrstva. Šířka ARC vrstvy je např. pro stechiometrický Si_3N_4 75 nm, což odpovídá vlnové délce s největším tokem fotonů. Pro snížení odrazivosti k nule je nutné, aby index lomu ARC vrstvy byl roven geometrickému průměru indexu lomu vzduchu a křemíku, ideálně $n_{\text{ARC}}=2,4$ pro vlnovou délku 600 nm. Pro antireflexní vrstvu je nejvýhodnější použití nitridu křemíku kvůli jeho hodnotě indexu lomu $n = 2,0$ až $2,4$, která je blízká ideální hodnotě (2).

1.2 Pasivační vrstva

Hlavním úkolem pasivace povrchu je snížit rekombinaci skrze defekty. V křemíkovém solárním článku se projevují tyto rekombinační procesy:

- radiační rekombinace je proces, při kterém dochází k zachycení volného elektronu z objemu iontem za současného vyzáření kvanta světelného záření,
- Augerova rekombinace je mezipásmová rekombinace způsobená kolizí dvou elektronů, při níž dochází k přenosu energie z jednoho elektronu na druhý. Ten, který energii odevzdá, zrekombinuje, druhý elektron je excitován na vyšší energetickou úroveň,
- Shockley-Read-Hall (SRH) rekombinace je dvoustupňový rekombinační děj, zapříčiněný přítomností poruch a nečistot v objemu článku. Tyto poruchy mají energetické hladiny v oblasti zakázaného pásu polovodiče, elektron pak může snadno přeskočit na nižší energetickou hladinu způsobenou poruchou a následně do valenčního pásu, kde zrekombinuje s dírou. Nejvyšší koncentrace poruch – povrchových stavů, je na povrchu polovodiče. Je to způsobeno nezakončenými vazbami, povrchovým chemickým znečištěním a případnými dislokacemi (3).

Pasivační vrstva snižuje počet povrchových stavů tím, že doplňuje nedokončené vazby na povrchu křemíkového substrátu. Obecně může platit, že čím je lepší pasivace, tím je delší efektivní doba života nosičů náboje τ [μs]. S ní souvisí povrchová rekombinační rychlost SRV (Surface Recombination Velocity), která udává míru rekombinace minoritních nosičů náboje v polovodičích. Vztah mezi dobou života τ a SRV je (4)

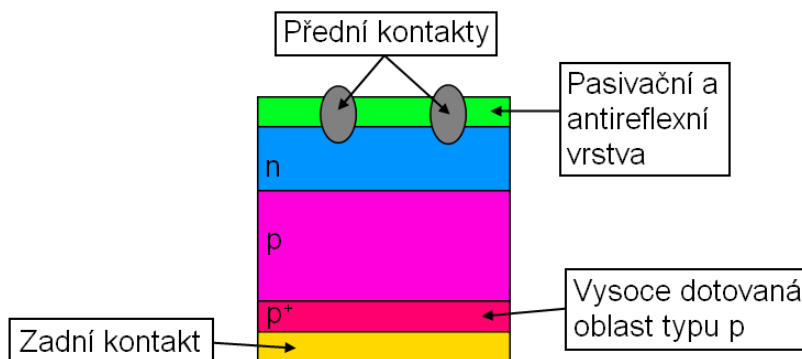
$$SRV \leq \frac{w}{2 \cdot \tau} \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (2)$$

kde w je tloušťka substrátu. Povrchová rekombinační rychlost holého, nepasivovaného křemíku je $SRV = 10^5$ cm/s.

1.3 Back surface field (BSF)

Tloušťka substrátu krystalických solárních článků je v současnosti mezi 100 a 250 μm. Při těchto rozměrech je pasivace zadního povrchu nezbytností. Kontakty na povrchu polovodiče umožňují průchod nosičů náboje mezi polovodičem a vnějším obvodem, přičemž jeden typ nosičů projde beze ztráty energie, zatímco druhý typ je blokován. Pro kvalitnější extrakci nosičů se pod kontakty vytváří vysoce dotovaná oblast – p^+ pro extrakci děr, n^+ pro extrakci elektronů. Nejčastější topologie solárních článků vychází z toho, že vrstva vodivosti typu n je vytvářena difúzí do p typového substrátu. Kontakty pro minoritní nosiče jsou umístovány na přední (osvětlenou) stranu a vysoce dotovaná vrstva pod nimi se nazývá emitor a přechod

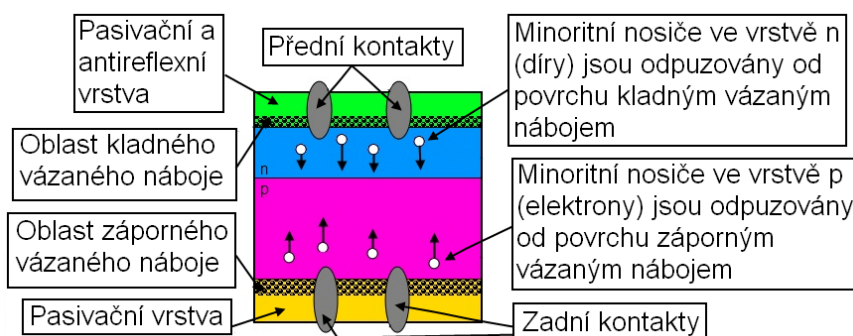
$n-n^+$ front surface field (FSF). Kontakty pro majoritní nosiče jsou umísťovány na zadní (neosvětlenou) stranu a přechod $p-p^+$ se nazývá back surface field (BSF) (2).



Obrázek 1.2: vysocě dotovaná vrstva p^+ - back surface field

Šířka vysocě dotované vrstvy musí být mnohem větší než difúzní délka minoritních nosičů, tudíž málo z těchto nosičů dosáhne kontaktu. Velmi vysoká úroveň dotace snižuje odpor mezi kontaktem a substrátem a koncentraci minoritních nosičů.

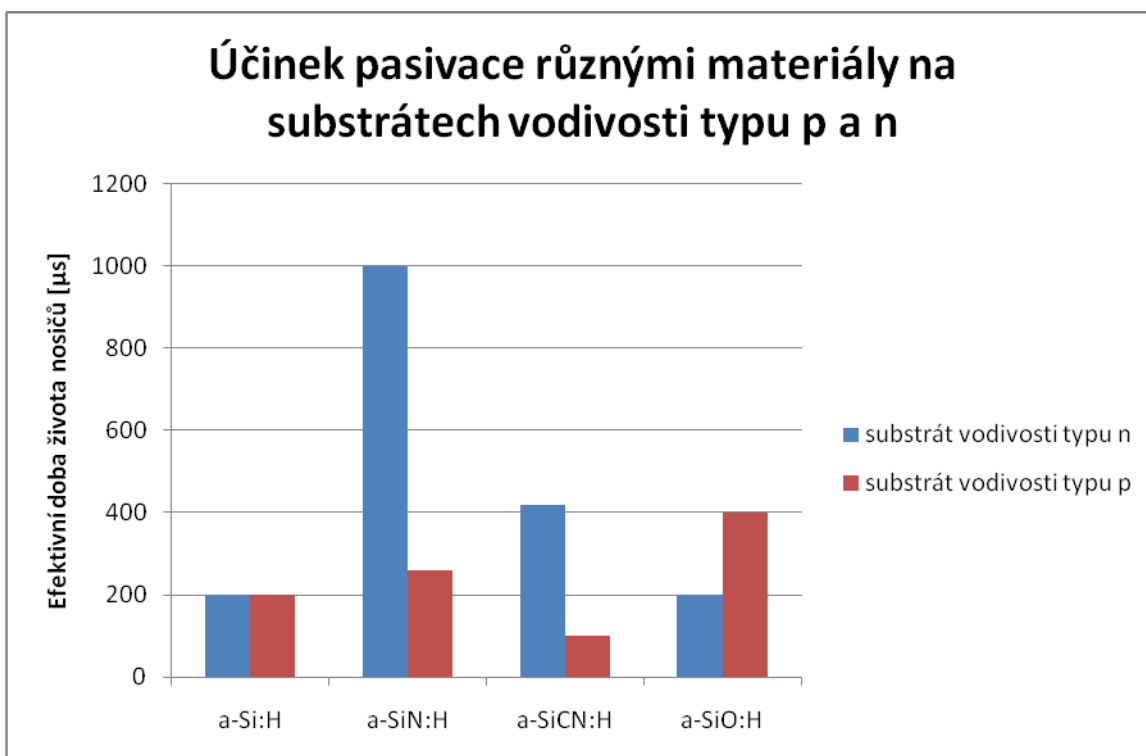
Na vytváření efektu BSF se může podílet i vytvořená pasivační vrstva a to svým vázaným nábojem, který vytváří elektrické pole podobně jako vysocě dotovaná oblast. Minoritní nosiče jsou odpuzovány elektrickým polem do objemu substrátu a nedochází tak k jejich rekombinaci na povrchu. Mírou působení elektrického pole je opět povrchová rekombinační rychlost SRV. Hustota pevného náboje v oxidu Q_f [cm^{-2}] udává množství náboje umístěného většinou na rozhraní pasivační vrstvy a substrátu. Negativní náboj v dielektrické vrstvě je užitečný při pasivaci materiálu vodivosti typu p, kdy jsou minoritní nosiče náboje – elektrony efektivně odstíněny od povrchu substrátu a naopak (1).



Obrázek 1.3: působení vázaného náboje v pasivační vrstvě

V souvislosti s BSF efektem jsou nejčastěji zmiňovány tyto materiály pro pasivaci: oxid křemičitý SiO_2 , amorfní nestechiometrický hydrogenovaný nitrid křemíku $a\text{-SiN}_x\text{:H}$, amorfní hydrogenovaný křemík $a\text{-Si:H}$ a oxid hlinitý – korund Al_2O_3 . Každý materiál má ale odlišné vlastnosti a úroveň pasivace n a p typového substrátu stejným materiálem bývá rozdílná. Vliv na kvalitu pasivace má i kvalita substrátu a metoda nanášení pasivační vrstvy.

Na obrázku 1.4 jsou srovnány různé typy pasivačních vrstev nanesených na p a n typový substrát dle pasivačního efektu na krystalickém křemíku.



Obrázek 1.4: efektivní doba života nosičů náboje při pasivaci různými materiály (a-Si:H je amorfni hydrogenovaný křemík; a-SiN:H amorfni hydrogenovaný nitrid křemíku; a-SiCN:H amorfni hydrogenovaný nitrid karbidu křemíku; a-SiO:H je amorfni hydrogenovaný oxid křemíku) (5)

1.3.1 Vázaný náboj ve vrstvách oxidu křemíku

Polarita vázané náboje ve vrstvách oxidu křemíku je určena:

- přítomností nezakončených vazeb kyslíku v trojných vazbách s křemíkem. Jejich důsledkem je přítomnost kladného vázaného náboje. Jeho velikost závisí na krystalografické orientaci substrátu ($100 < 111$), úrovni dotace křemíku (vysoká > nízká), teplotě při oxidaci (vysoká > nízká), vlhkosti při oxidaci (mokrá O_2 > suchý O_2) a průběhu chlazení (pomale > rychle).
- potenciálem povrchu křemíkového substrátu. Ten ovlivňuje náboj, který se nachází na rozhraní substrát – pasivační vrstva. Tento náboj tak může být jak kladný, tak i záporný.
- přítomností nosičů náboje (děr) v objemu oxidu křemíku. Protože tyto nosiče vznikají působením ionizačního záření, průchodem proudu oxidovou vrstvou nebo lavinovou injekcí, dochází současně i ke generaci elektronů. Tento náboj tak může být i záporný.
- přítomností kladných alkalických iontů (Na^+ , K^+ , Li^+) či záporných iontů těžkých kovů (6).

1.3.2 Vázaný náboj ve vrstvách nitridu křemíku

Kladný vázaný náboj ve vrstvách nitridu křemíku způsobují:

- nezakončené vazby defektů v tenké (2 nm) vrstvě oxidu křemíku na rozhraní substrát – pasivační nitridová vrstva. Tyto defekty v tzv. nativním oxidu vznikají v době mezi přípravou substrátu na depozici SiN_x a samotným začátkem depozice.
- nezakončené vazby defektů v nitridu – vrstva SiN_y . Hustota náboje v této vrstvě roste s její tloušťkou a konstantní hodnoty dosahuje při tloušťce 20 nm. Současně platí, že s rostoucí tloušťkou se prodlužuje doba života nosičů náboje a po dosažení hodnoty 20 nm je na nízké konstantní hodnotě.
- K-centra – pasivační vrstvy nitridu křemíku vytvořené na křemíkovém substrátu vykazují zkracování doby života nosičů náboje vlivem osvětlení. Tento jev lze vysvětlit přítomností tzv. K-center, což jsou kladné ionty draslíku obsažené ve struktuře pasivační vrstvy. Působením UV záření se dochází k přeměně iontu K^+ na neutrální atom K^0 a současně se zkracuje doba života. Do původního stavu lze vrstvu vrátit vyžeháním, kdy se z K^0 opět stane iont K^+ (6).

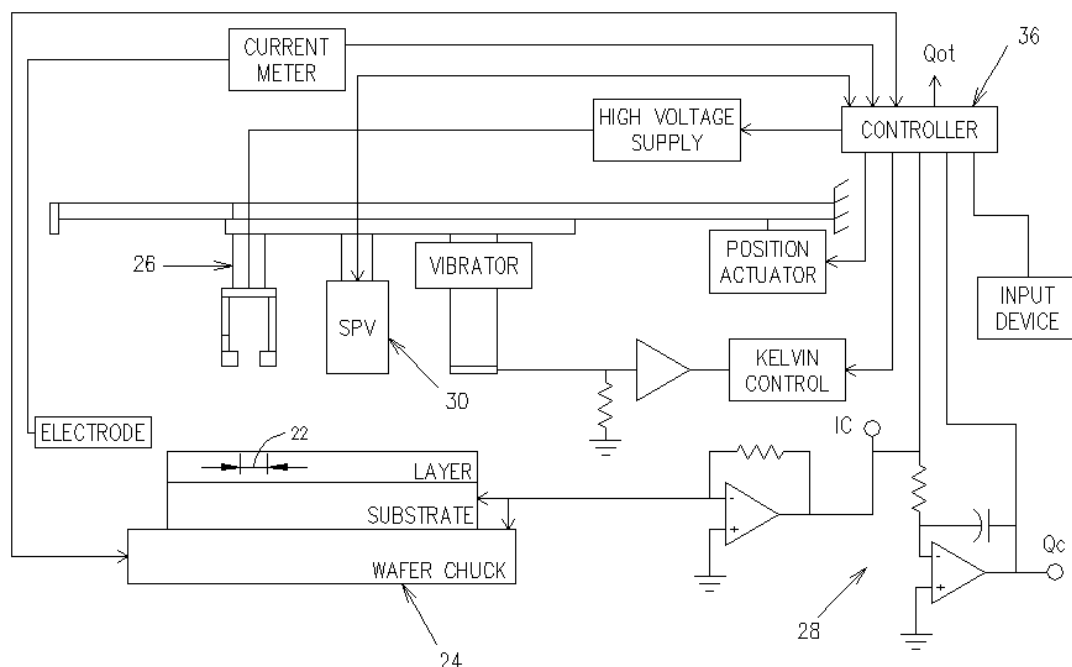
1.3.3 Vázaný náboj ve vrstvách oxidu hliníku

Původ záporného vázaného náboje ve vrstvách Al_2O_3 je nejspíše ve vakancích, které jsou nejvíce přítomné na rozhraní křemíkového substrátu a vrstvy oxidu, což je v souladu s pozicí negativního vázaného náboje.

2 Metoda měření vázaného náboje v pasivační vrstvě

2.1 Bezkontaktní metoda měření celkového náboje v izolační vrstvě na substrátu používající doutnavý výboj – corona

V literatuře se tato metoda často nazývá corona (doutnavý výboj = corona discharge). Princip spočívá v aplikaci doutnavého výboje na izolační vrstvu a následném měření povrchového fotonapětí V_{SPV} po každém výboji. Intenzita náboje v každém výboji je měřena coulombmetrem (7).

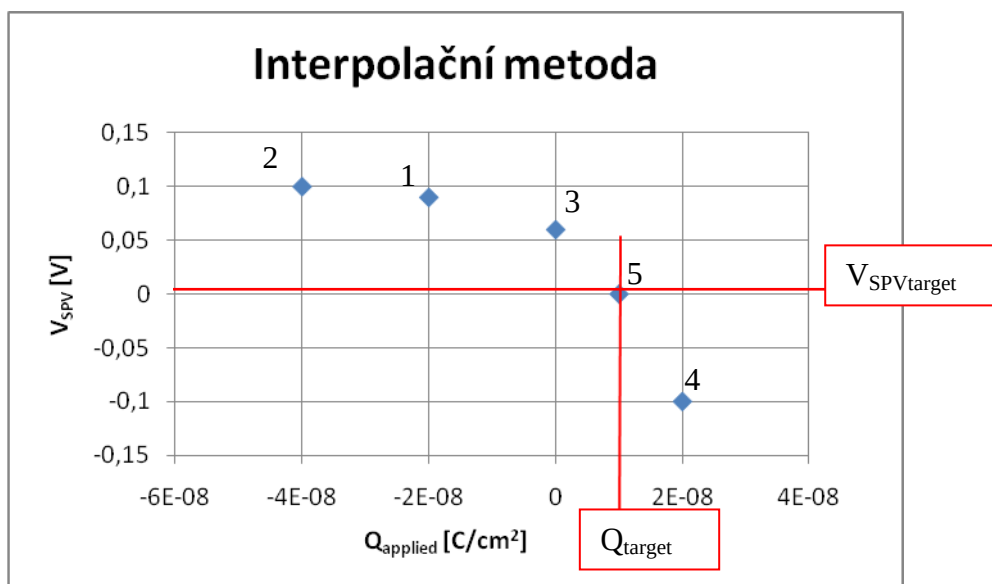


Obrázek 2.1: zařízení pro měření celkového náboje v izolační vrstvě (7)

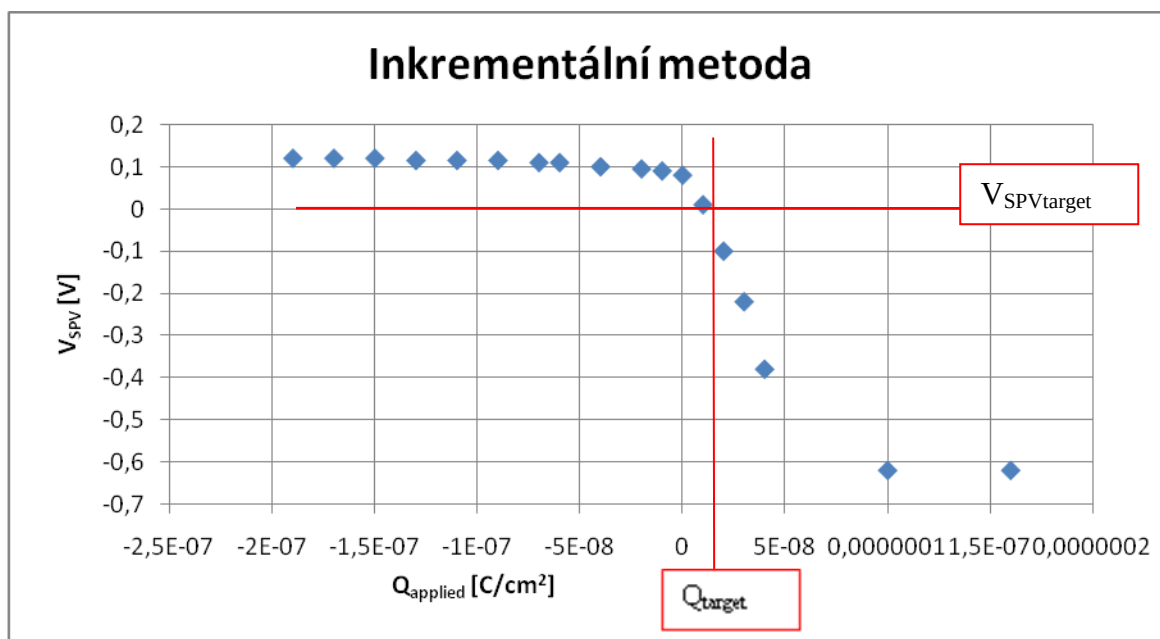
Měřicí zařízení se skládá z podložky pro vzorek 24, zdroje doutnavých výbojů 26, coulombmetru 28, zařízení pro měření povrchového fotonapětí 30, kontroleru 36, který řídí celý proces měření a dalších pomocných zařízení. Velikost měřené oblasti na vzorku 22 je dána parametry zdroje doutnavých výbojů a jeho pozicí (7).

Princip metody spočívá v nalezení takové hodnoty náboje Q_{applied} ve výboji, při kterém je hodnota povrchového napětí V_{SPV} rovna nule nebo se k ní blíží. Velikost náboje v izolační vrstvě je pak rovna velikosti aplikovaného náboje. Na obr. 2.2 a 2.3 jsou tyto cílové hodnoty označeny Q_{target} a $V_{SPV\text{target}}$. Pro nalezení nulové hodnoty V_{SPV} je v prvním případě použita interpolace, kdy se podle poslední naměřené hodnoty V_{SPV} určuje polarita a hodnota dalšího aplikovaného náboje Q_{applied} . Postup takového měření je vidět na obrázku 2.2. Druhý způsob měří celou závislost $V_{SPV} = f(Q_{\text{applied}})$ a poté je dohledána hodnota Q_{applied} , při níž je hodnota

$V_{SPV} = 0$ V a která tak odpovídá hodnotě náboje v izolační vrstvě. Postup této metody je na obrázku 2.3 (7).



Obrázek 2.2: interpolační metoda(7)



Obrázek 2.3: inkrementální metoda (7)

3 Měření vázaného náboje pomocí povrchového napětí

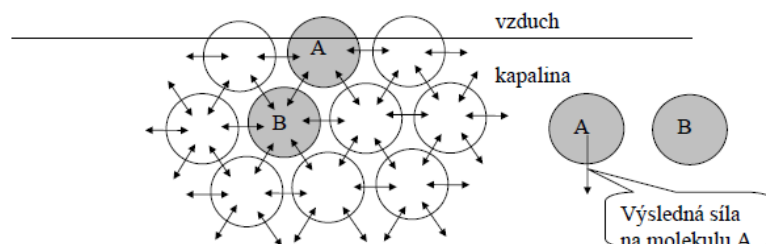
Tato práce se zabývá nalezením vztahů mezi vázaným nábojem v pasivační vrstvě a kontaktním úhlem, resp. volnou povrchovou energií. V roce 1986 publikovali A. M. Stoneham a P. W. Tasker článek *The wetting of oxide films on silicon and the monitoring of fixed charge* (8), kde popisují, jak vázaný náboj na povrchu oxidové vrstvy působí na kapku vody. Různé hodnoty smáčivosti křemíku vodou byly připsány působení vázaného náboje ve vrstvě nativního oxidu vzniklého na povrchu substrátu. Čistý křemíkový povrch je vůči vodě dokonale nesmáčivý, ale stačí malá vrstva oxidu křemíku 40 Å, aby byl povrch dokonale smáčivý. Tento jev poprvé detailně studovali Williams a Goodman v roce 1974 a výsledkem jejich práce byla možná vysvětlení, ale bez jasných závěrů. V roce 1985 Stoneham a Tasker zjistili, že chování by se dalo jednoduše vysvětlit přítomností nějakého vázaného náboje ve vrstvě oxidu, jež je blíže povrchu (rozhraní oxid – atmosféra). Nahradí-li se atmosféra s malou dielektrickou konstantou médiem s vysokou dielektrickou konstantou – vodou, projeví se náboj polarizací, která způsobí změnu smáčivosti. Smáčivost pak souvisí s hodnotou volné povrchové energie.

3.1 Povrchová energie a povrchové napětí

Povrchová energie je práce potřebná k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu. Povrchové napětí je síla v rovině povrchu, kterou působí jednotková délka mezifází proti snahám o zvětšení. Termín povrchová energie a povrchové napětí popisují stejný jev, jejich hodnoty a jednotky sobě odpovídají. Termín povrchové napětí vznikl v historii z úvahy, že kapalina „má kůži“, která vyvíjí určitou sílu na jednotku plochy. Proto se v případě kapalin mluví spíše o povrchovém napětí a u pevných látek o povrchové energii.

$$\text{Povrchová energie } \gamma \quad \left[\frac{N}{m} \right] = \left[\frac{J}{m^2} \right] = \left[\frac{kg}{s^2} \right]$$

Jak je vidět na obrázku 3.1, molekuly na sebe vzájemně působí přitažlivými silami. Je-li molekula umístěná v objemu látky, je výsledná síla působící na molekulu rovna nule. Na molekuly v povrchové vrstvě pak působí síla směrem dovnitř. Pokud je povrchová energie kladná, kapaliny se snaží zaujmout tvar s co nejmenším povrchem – tvar koule. Kohezní síla je tak větší než adheze mezi kapalinou a pevnou látkou, s níž je v kontaktu. Blíží-li se hodnota povrchové energie k nule, nebo je záporná, neexistuje žádný odpor k neomezené expanzi povrchu. Tento stav odpovídá například vzájemnému mísení dvou kapalin (9).

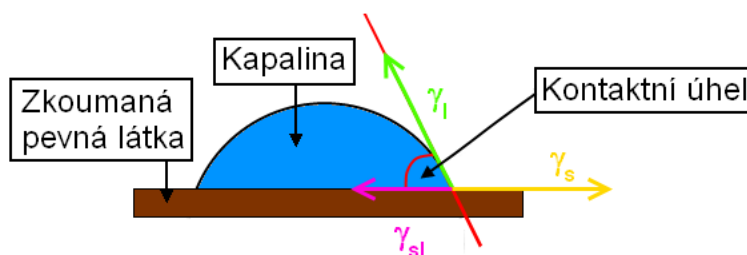


Obrázek 3.1: energie působící na molekuly v závislosti na jejich umístění (9)

Velikost volné povrchové energie ovlivňuje mezifázové interakce – adsorpci, smáčení a adhezi atd., souhrnně nazývané jevy na fázových rozhraních. Ty jsou v určité míře ovlivňovány silami, které mají svůj původ v mezimolekulárních a meziatomárních interakcích (10).

3.2 Kontaktní úhel

Měření povrchové energie pomocí kontaktního úhlu patří mezi nepřímé metody, stejně jako její stanovení ze závislosti rozpustnosti částic na jejich velikosti. Kontaktní úhel je úhel mezi tečnou k části kružnice tvořící profil kapky na povrchu zkoumaného materiálu a rovinou pevné fáze. Bod dotyku je v tzv. třífázovém rozhraní – v bodě, kde se stýkají všechny tři fáze (plynná, kapalná, pevná) (11).



Obrázek 3.2: kontaktní úhel

Velikost kontaktního úhlu je definována vlivem tří mezipovrchových napětí – kapalina/pára, kapalina/pevná fáze, pára/pevná fáze. Rovnováhu sil na fázovém rozhraní popisuje Youngova rovnice: „Jestliže je kapka tekutiny l v kontaktu s horizontálně plochým povrchem s v plynné atmosféře v , může se buď rozprostřít po povrchu, nebo zaujímá tvar kulovitých útvarů od zčásti téměř ploché čočky, po útvary podobné téměř kompletní kouli.“ Základní tvar Youngovy rovnice je následující (11)

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (3)$$

kde γ_l je povrchová energie kapaliny, γ_s je povrchová energie tuhé látky a γ_{sl} je mezifázová energie rozhraní tuhá látka-kapalina (11).

Hodnota kontaktního úhlu může být ovlivněna mnoha faktory:

- absorpci látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky, což vede ke snížení povrchové energie tuhé látky. Je-li povrchová energie tuhé látky γ_{s0} a je absorpcí snížena na hodnotu γ_{sg} , pak se rozdíl těchto energií nazývá povrchový tlak π . Youngova rovnice se pak změni (11),

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \pi - \gamma_{sl} \quad (4)$$

- při styku kapaliny s pevnou látkou může docházet k různým vzájemným reakcím – chemické reakce, bobtnání, ...
- drsnost povrchu a jeho nehomogenita může způsobit, že jindy špatně smáčivý povrch se bude dobře smáčet a naopak. Tento vliv lze částečně omezit tím, že se při měření provede dostatečný počet měření od každého druhu kapaliny na různých místech vzorku,
- hystereze úhlu smáčení = situace, kdy je kontaktní úhel na jedné straně větší než na druhé může nastat z důvodu větší drsnosti vzorku, heterogenitě chemického složení povrchu, rozpouštěním pevné fáze kapalinou apod. Hystereze kontaktního úhlu pak může ukazovat na oblasti s různou hodnotou volné povrchové energie, kdy větší úhel leží v místě s nižší energií a naopak (12).

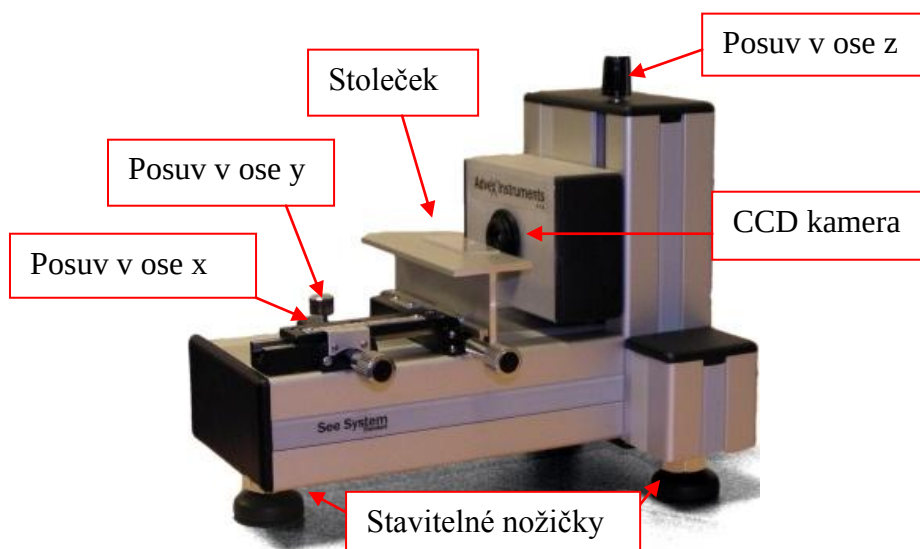
Při kontaktu kapky s pevným povrchem může dojít k následujícím situacím:

- kapalina se zcela rozprostře po povrchu pevné fáze a kontaktní úhel $\theta=0^\circ$, povrch je pak zcela smáčivý. Tohoto stavu lze dosáhnout ale pouze v případě práce v inertní atmosféře s vysoce hladkými povrchy a čistými kapalinami.
- kontaktní úhel nabývá hodnoty v rozmezí 0° až 90° , pak se jedná o povrch smáčivý. Smáčivé povrchy mají vysokou povrchovou energii.
- kontaktní úhel je větší než 90° , pak se jedná o nesmáčivé povrchy, jejich povrchová energie je nízká(11).

3.3 Postup měření volné povrchové energie pomocí See Systemu

3.3.1 See System

See System (Surface Energy Evaluation System) je zařízení pro měření povrchové energie založené na měření kontaktního úhlu, který je zjišťován z profilu kapky. Hodnota povrchové energie je vypočítána z kontaktního úhlu na bázi běžně užívaných modelů jako je Zismanův, Lifshitz-van der Waalsův (acido-bazický model), Owens-Wendt-Rable-Kaebleův, Kwok-Neumannův apod. Hlavní součásti See Systemu jsou barevná CCD kamera pro snímání kapky na měřeném substrátu, stoleček pro vzorek a software pro vyhodnocení kontaktního úhlu a výpočet volné povrchové energie dle vybraného modelu (13).



Obrázek 3.3: See System (13)

3.3.2 Příprava měření

Povrch měřených vzorků nesmí být znečištěný, neboť může dojít ke změně smáčivosti a vyhodnocená povrchová energie by byla chybná. Důležitá je i drsnost měřeného povrchu. Mikroskopické trhliny o hloubce $0,5\ \mu\text{m}$ umožňuje kapalině se více roztéci po povrchu a snížit tak hodnotu kontaktního úhlu. Ideální je, aby nerovnosti nepřesáhly hodnotu $0,1\ \mu\text{m}$ (12).

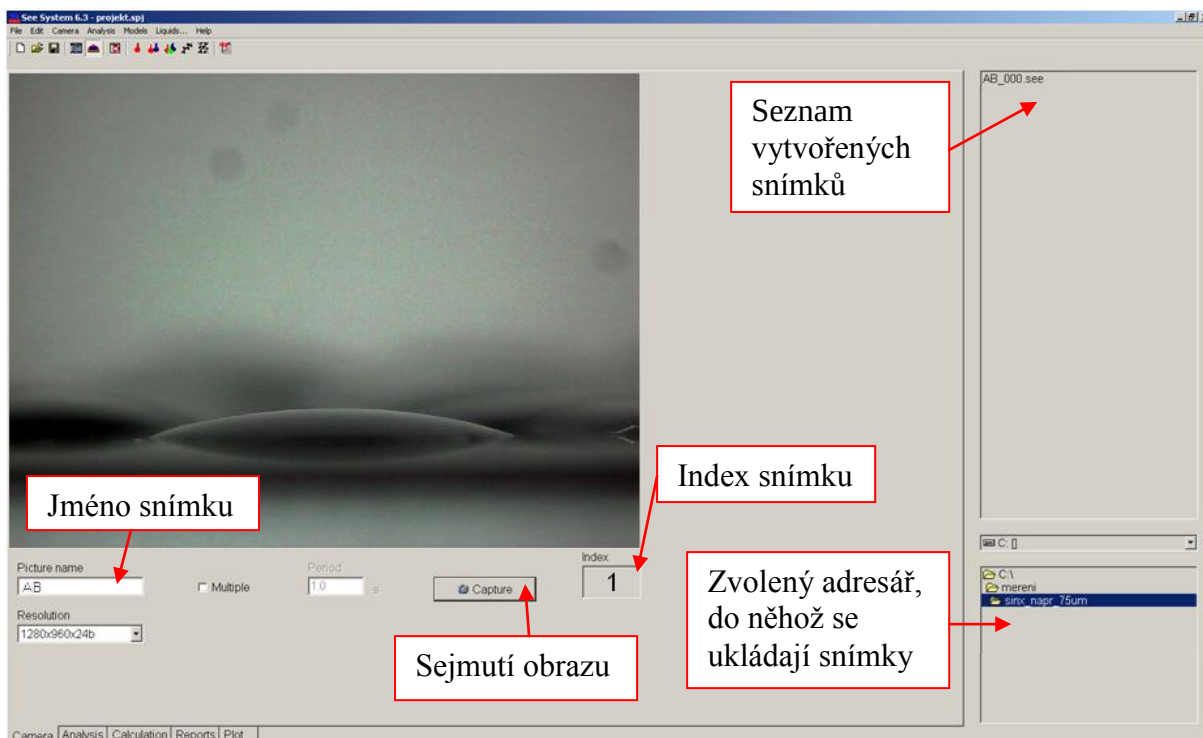
Pro odstranění nečistot jako je prach apod. je vhodné vzorek ofouknout stlačeným vzduchem. Ostatním nečistotám lze zabránit ve vzniku technologickou kázní ve výrobě, vhodnou přepravou a hlavně samotnou manipulací se vzorkem během měření. Protože se jedná o měření vlastností povrchu, nelze touto metodou měřit jeden vzorek vícekrát, protože smáčivost by byla ovlivněna zbytky kapalin po předešlém měření. Před měřením je také nutné zkontrolovat, zdali je stoleček pro vzorky ve vodorovné poloze, aby se neprojevila hystereze kontaktního úhlu a popřípadě upravit jeho polohu pomocí stavitelných nožiček.

3.3.3 Aplikace kapek měřicích kapalin a snímání jejich profilu

Pro měření volné povrchové energie pomocí kontaktního úhlu se používají velmi čisté kapaliny. Čistota kapalin je pro měření stěžejní, neboť jakákoli kontaminace může výrazně změnit její smáčivost a tím znehodnotit celý soubor měření. Další požadavky na kapalinu jsou, aby byla netoxická, chemicky nereagovala s měřeným povrchem, měla přesně definovanou stabilní volnou povrchovou energii, která musí být vyšší než energie testovaného povrchu. Pro měření nízkoenergetických povrchů jako jsou polymery a mnoho organických materiálů lze s výhodou použít vodu a většinu organických kapalin. Na vysokoenergetické povrchy jako jsou krystaly anorganických látek, skla, kovy se používají kapaliny s co nejvyšším povrchovým napětím – rtuť, roztoky solí, v extrémních případech se používají i taveniny kovů. Možných kapalin pro vysokoenergetické povrchy je tedy méně, organické kapaliny se nedají použít z toho důvodu, že vysokoenergetické povrchy jsou velmi smáčivé a hodnota kontaktního úhlu s nimi je neměřitelná (12). Pro měření byly použity kapky o objemu $1,5\ \mu\text{l}$ proto, že menší kapky lépe sedí v kulovitě tvaru a nepodléhají výraznější deformaci vlivem gravitace jako větší kapky. Před měřením je dobré provést předběžné zaostření kamery

na testovací kapku pomocí posuvů a objektivu kamery. Ideální počet kapek jedné kapaliny při měření jednoho vzorku je cca 10.

Snímání profilu se provádí v záložce Camera. Pomocí mikropipety se na povrch měřeného vzorku z přiměřené vzdálenosti kápne kapka a pomocí mikroposuvů se její obraz doostří. Sejmутí obrazu se provede kliknutím na tlačítko Capture. Mezi kápnutím kapky a sejmутím jejího profilu by měla vždy uplynout stejná doba, profil se snímá po ustálení termodynamické rovnováhy systému.



Obrázek 3.4: záložka Camera

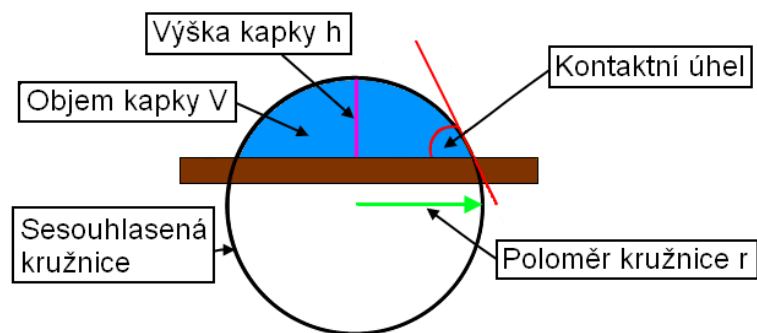
3.3.4 Výpočet kontaktního úhlu

Výpočet kontaktního úhlu se provádí ze sesouhlasené kružnice s profilem kapky. Sesouhlasení se provádí v záložce Analysis. Pro správné vyhodnocení je důležité, aby velikost kapky byla co nejmenší a odchylka od kulovitěho tvaru tak zanedbatelná. Postupy výpočtu se pak liší dle známých veličin. Je-li znám objem kapky V a poloměr sesouhlasené kružnice r , lze hodnotu kontaktního úhlu θ určit ze vztahu (10)

$$\frac{r^3}{V} = \frac{3(\sin \theta)^3}{\pi(2 - 3 \cos \theta + 3(\cos \theta)^3)} \quad (5)$$

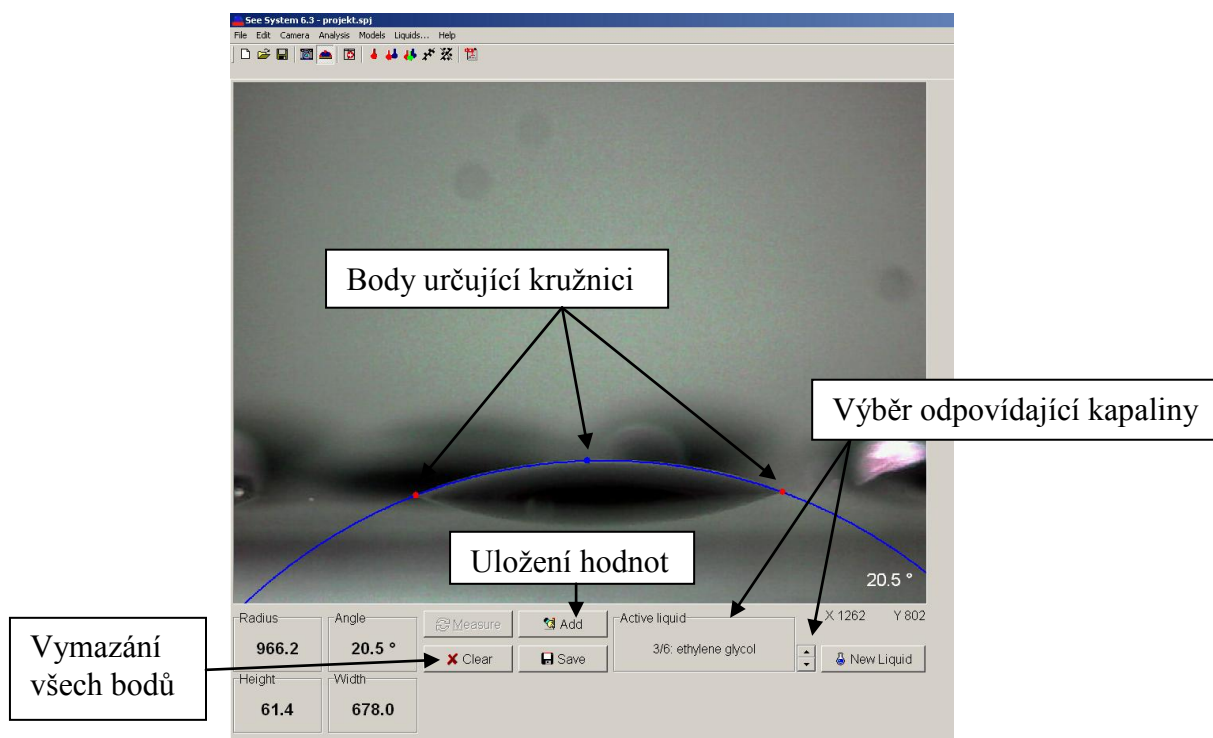
V případě, že známa ještě výška kapky h , lze použít pro výpočet následující vztah (10)

$$\frac{r^2 h}{V} = \frac{3(1 + \cos \theta)}{\pi(2 + \cos \theta)} \quad (6)$$



Obrázek 3.5: parametry kapky pro zjištění velikosti kontaktního úhlu

Tyto vztahy platí pouze v ideálním případě, kdy je povrch hladký, kontaktní úhel nevykazuje hysterezi a kapka zaujímá tvar právě části koule (10).



Obrázek 3.6: záložka Analysis - sesouhlasení profilu kapky s kružnicí

3.3.5 Kwok-Neumannův model pro výpočet volné povrchové energie

Kwok-Neumannův model vychází z pozorování, že pro většinu polárních i nepolárních kapalin na různých površích pevné fáze závisí hodnota $\cos \theta$ pouze na γ_l a γ_s . Práce adheze W je energie uvolněná při vzniku adhezivního spojení mezi pevnou fází a kapalinou a je vyjádřena následujícím vztahem (14)

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (7)$$

Na základě Berthelotova principu lze provést tuto aproximaci volné energie adheze W_A (14)

$$W_A = \sqrt{W_{ss} \cdot W_{ll}} \quad (8)$$

kde W_{ss} je volná kohezni energie pevné fáze a W_{ll} je volná kohezni energie kapaliny. Volná energie představuje míru rozložení chemických vazeb. Pokud je materiál rozpůlen, rovná se energie spotřebovaná půlením energii dvou nově vytvořených povrchů. Jednotka povrchové energie potom může být vyjádřena jako polovina kohezni energie a hodnota volné adhezni pomoci následujícího vztahu (14)

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_l \cdot \gamma_s} \quad (9)$$

Výsledkem kombinace vztahů (7) a (9) spolu s Youngovou rovnicí (3) je základní vztah pro výpočet volné povrchové energie pevné fáze (14)

$$\cos \theta = -1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \quad (10)$$

V případě, že jsou molekuly kapaliny i pevné fáze příliš odlišné, vychází při použití Berthelotova pravidla mnohem vyšší číslo. Z toho důvodu se zavádí korekční koeficient β (14)

$$W_A = 2\sqrt{\gamma_l \cdot \gamma_s} \cdot e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (11)$$

Experimentálně byla hodnota β určena $\beta = 0,001247 \text{ mJ/mm}^2$. Hodnoty volné povrchové energie lze poté vypočítat ze známé hodnoty povrchového napětí kapaliny γ_l a velikosti odpovídajícího kontaktního úhlu θ pomocí následujícího vztahu (14)

$$\cos \theta = -1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \cdot e^{-0,001247(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (12)$$

3.3.6 Acido-bazická teorie pro výpočet volné povrchové energie

Tento přístup vychází z Leewisovy teorie kyselin a zásad. Celková volná povrchová energie je dána součtem nepolární disperzní γ^{LW} složky (celková disperzní Lifshitz-van der Wallsova interakce) a polární acido-bazické γ^{AB} složky povrchového napětí vzniklé transferem elektronů mezi donory a akceptory viz rovnice (13) (10).

Van der Waalsovy síly působí mezi atomy, molekulami a jinými částicemi. Původ těchto sil je v dipólových nebo indukovaně-dipólových interakcích probíhajících na atomární úrovni. Van der Waalsovy síly se dělí na 3 hlavní skupiny, dle původu jejich vzniku:

- Keesomovy interakce = interakce mezi dvěma permanentními dipóly,
- Debyeho interakce = interakce mezi permanentním a indukovaným dipólem,
- Londonovy (disperzní) interakce = mezi dvěma indukovanými dipóly.

Z těchto tří skupin je vždy přítomná Londonova složka, neboť ke své existenci nepotřebuje permanentní polaritu nebo indukovanou polaritu v molekulách. Dokonce i neutrální atomy helia nebo nepolární molekuly uhlovodíků přispívají k Londonovým interakcím (15).

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (13)$$

Acido-bazická složka se dělí na elektron-akceptorovou γ^+ (kyselá složka) a elektron-donorovou složku γ^- (zásaditá složka) a platí mezi nimi následující vztah (16)

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (14)$$

Hodnota povrchové energie a jednotlivých složek se spočítá z následujícího vztahu(16)

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^{LW}}} = \sqrt{\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^-} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^-}{\gamma_l^{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^+} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^+}{\gamma_l^{LW}}} \quad (15)$$

kde θ je kontaktní úhel kapaliny se zkoumaným povrchem, γ_l povrchové napětí kapaliny, γ_s volná povrchová energie povrchu pevné fáze, γ_l^{LW} nepolární disperzní složka γ_l , γ_s^{LW} nepolární disperzní složka γ_s , γ_l^- polární elektron-donorová složka γ_l , γ_s^- polární elektron-donorová složka γ_s , γ_l^+ polární elektron-akceptorová složka γ_l , γ_s^+ polární elektron-akceptorová složka γ_s .

Protože v rovnici jsou 3 neznámé, je nutné použít minimálně 3 kapaliny, z nichž 2 musí mít polární složku a u všech kapalin musí být známy jejich parametry γ^{LW} , γ^+ a γ^- (16).

4 Naměřené hodnoty kontaktního úhlu a povrchové energie

K měření volné povrchové energie byly použity kapaliny, jejichž přehled a důležité parametry jsou uvedeny v tabulce 4.1. Kapaliny byly v době mezi jednotlivými měřeními skladovány v temnu při pokojové teplotě. Skladování ve tmě je důležité hlavně u diiodometanu, který působením světla v čase mění svou barvu. Všechna měření probíhala na ústavu fyzikální elektroniky Masarykovy univerzity při pokojové teplotě. Pro sesouhlasení profilu s kapkou byl použit jednoduchý tříbodový model analýzy. Parametry vzorků jsou uvedeny v tabulce 4.2 a naměřené hodnoty kontaktních úhlů pro různé vzorky jsou uvedeny v tabulce 4.3. Minimální hodnota úhlu, která má vypovídající hodnotu je 5° . Hodnota volné povrchové energie byla vypočtená pomocí:

- jednokapalinového Kwok-Neumannova modelu. Hodnoty volné povrchové energie zjištěné pomocí jednotlivých kapalin jsou uvedeny v tabulce 4.4.
- tříkapalinového acido-bazického modelu s použitím těchto kapalin na základě doporučení Mgr. Dany Skácelové: voda, glycerol a diiodometan. Její výsledná hodnota s hodnotami jednotlivých složek je uvedena v tabulce 4.5.

Tabulka 4.1: parametry měřicích kapalin (16)

Testovací kapalina		γ [mJ/mm ²]	γ^{LW} [mJ/mm ²]	γ^{AB} [mJ/mm ²]	γ^+ [mJ/mm ²]	γ^- [mJ/mm ²]
Voda	Polární	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Glycerol	Polární	64	34	30	3,92	57,4
Formamid	Polární	58	39	19	2,28	39,6
Etylenglykol	Polární	48	29	19	1,92	47
Diiodometan	Nepolární	50,8	50,8	0	0	0
α -Bromonaftalen	Nepolární	44,4	43,4	≈ 0	0	0

Tabulka 4.2: vybrané parametry vzorků

Název vzorku	Vrstva	Tloušťka vrstvy [nm]	Typ substrátu	Krystalografická orientace	Difúze	Metoda depozice
SiD_1	Al ₂ O ₃	40	P	111	Oboustranná	Napařování
SiD_2	Al ₂ O ₃	30	P	111	Oboustranná	Napařování
SiD_3	AlN	100	P	111	Bez difúze	Naprašování
SiD_4	AlN	100	P	111	Bez difúze	Naprašování
SiD_5	Y ₂ O ₃	60	P	111	Bez difúze	Reakt. napr.
SiD_6	Y ₂ O ₃	40	P	111	Bez difúze	Reakt. napr.
SiD_7	PSG	51	P	111	Oboustranná	
SiD_8	PSG	48,7	P	111	Oboustranná	
SiD_9	PSG	31,7	P	111	Oboustranná	

SiD_10	SiO _x	91	P	111	Oboustranná	Plazmaticky upravený Si
SiD_11	SiO _x	40	P	111	Oboustranná	Plazmaticky upravený Si
SiD_12	SiO _x	13	P	111	Oboustranná	Plazmaticky upravený Si
SiD_13	SiN _x	80,5	P	111	Bez difúze	Naprašování
SiD_14	SiN _x	77	P	111	Bez difúze	Naprašování
SiD_15	SiN _x	75	P	111	Bez difúze	Naprašování
SiD_16	nativní oxid	4	P	111	Bez difúze	

Tabulka 4.3: kontaktní úhly kapalin

Vzorek	Velikost kontaktního úhlu θ [°]					
	Voda	Glycerol	Formamid	Etylenglykol	Diiodometan	α -Bromnaftalen
SiD_1	92,88 ± 2,31	85,04 ± 1,74	78,10 ± 2,62	69,62 ± 2,43	53,00 ± 2,13	39,21 ± 2,80
SiD_2	97,94 ± 4,34	89,20 ± 2,56	83,23 ± 2,04	72,83 ± 3,04	60,44 ± 2,62	41,74 ± 2,42
SiD_3	88,37 ± 2,31	80,72 ± 5,40	73,18 ± 4,17	64,35 ± 3,28	49,72 ± 1,71	31,69 ± 2,32
SiD_4	90,60 ± 2,05	86,63 ± 1,88	79,04 ± 1,47	70,18 ± 1,70	51,77 ± 1,96	36,76 ± 2,37
SiD_5	96,21 ± 3,71	88,89 ± 2,43	X	72,72 ± 4,69	50,37 ± 5,09	38,81 ± 4,16
SiD_6	99,93 ± 5,18	89,63 ± 4,19	X	73,62 ± 3,66	50,49 ± 2,50	35,32 ± 5,94
SiD_7	57,06 ± 1,17	50,68 ± 1,92	35,07 ± 0,77	33,56 ± 1,95	47,06 ± 2,37	21,74 ± 1,83
SiD_8	50,92 ± 3,56	41,81 ± 3,44	29,00 ± 1,82	30,99 ± 2,39	47,99 ± 1,69	24,96 ± 2,63
SiD_9	43,69 ± 1,98	39,06 ± 2,66	18,19 ± 1,13	21,37 ± 1,64	45,36 ± 1,42	24,11 ± 1,21
SiD_10	67,13 ± 4,61	62,71 ± 3,09	35,70 ± 3,56	39,07 ± 3,95	45,37 ± 1,39	21,89 ± 1,87
SiD_11	56,03 ± 3,60	51,74 ± 3,31	30,96 ± 2,54	30,11 ± 3,88	46,65 ± 1,23	18,83 ± 1,38
SiD_12	59,73 ± 1,07	52,16 ± 1,28	29,36 ± 2,35	26,35 ± 1,36	44,58 ± 1,83	21,12 ± 1,33
SiD_13	50,54 ± 1,86	53,44 ± 2,76	26,74 ± 1,68	24,76 ± 2,84	42,05 ± 1,11	16,23 ± 1,60

SiD_14	56,98 ± 2,04	56,26 ± 1,15	28,94 ± 1,56	26,49 ± 2,35	40,93 ± 2,45	17,66 ± 1,36
SiD_15	43,59 ± 1,55	32,89 ± 1,18	20,56 ± 1,67	19,83 ± 1,56	41,81 ± 1,41	18,48 ± 2,30
SiD_16	45,48 ± 2,12	X	17,99 ± 0,77	23,44 ± 1,36	46,24 ± 1,61	24,43 ± 2,39

Tabulka 4.4: hodnoty volné povrchové energie vypočtené pomocí Kwok-Neumannova modelu

Vzorek	Zjištěná volná povrchová energie vzorků γ_s pomocí testovacích kapalin γ_s [mJ/mm ²]					
	Voda	Glycerol	Formamid	Etylenglykol	Diiodometan	α -Bromnaftalen
SiD_1	27,07	26,22	26,39	24,57	34,49	35,54
SiD_2	24,10	23,90	23,66	23,05	30,85	34,53
SiD_3	29,78	28,66	29,01	27,08	36,09	38,36
SiD_4	28,44	25,33	25,88	24,30	35,11	36,49
SiD_5	25,11	24,07	26,23	23,10	35,78	35,70
SiD_6	22,94	23,66	26,04	22,68	35,72	37,02
SiD_7	49,07	45,86	48,78	40,77	37,33	41,38
SiD_8	52,78	50,62	51,41	41,73	36,90	40,49
SiD_9	57,04	52,08	55,23	44,86	38,12	40,74
SiD_10	42,82	39,03	48,49	38,57	38,11	41,34
SiD_11	49,65	45,28	50,60	42,09	37,52	42,10
SiD_12	47,44	45,04	51,27	43,36	38,47	41,54
SiD_13	53,01	44,29	52,37	43,86	39,61	42,65
SiD_14	49,12	42,69	51,44	43,31	40,07	42,33
SiD_15	57,09	55,04	54,52	45,27	39,72	42,18
SiD_16	55,96	X	55,29	44,26	37,71	40,64

Tabulka 4.5: hodnoty volné povrchové energie a jejích složek vypočtené pomocí acido-bazického modelu

Vzorek	Volná povrchová energie γ_s [mJ/mm ²]	Složky volné povrchové energie γ_s			
		γ_s^{LW} [mJ/mm ²]	γ_s^{AB} [mJ/mm ²]	γ_s^+ [mJ/mm ²]	γ_s^- [mJ/mm ²]
SiD_1	33,66	32,58	1,08	0,08	3,45
SiD_2	28,93	28,32	0,61	0,04	2,24
SiD_3	35,20	34,43	0,77	0,03	4,69
SiD_4	36,11	33,28	2,84	0,35	5,72
SiD_5	36,10	34,07	2,04	0,38	2,72
SiD_6	35,15	34,00	1,15	0,27	1,20
SiD_7	45,92	35,90	10,02	1,26	19,95
SiD_8	50,09	35,39	14,70	2,46	21,92

SiD_9	52,18	36,82	15,36	2,03	28,99
SiD_10	40,45	36,81	3,63	0,21	15,51
SiD_11	45,39	36,12	9,27	0,98	22,01
SiD_12	45,82	37,24	8,58	1,06	17,39
SiD_13	44,25	38,56	5,69	0,26	30,62
SiD_14	43,83	39,14	4,70	0,23	23,72
SiD_15	55,46	38,69	16,77	2,81	25,02
SiD_16	X	X	X	X	X

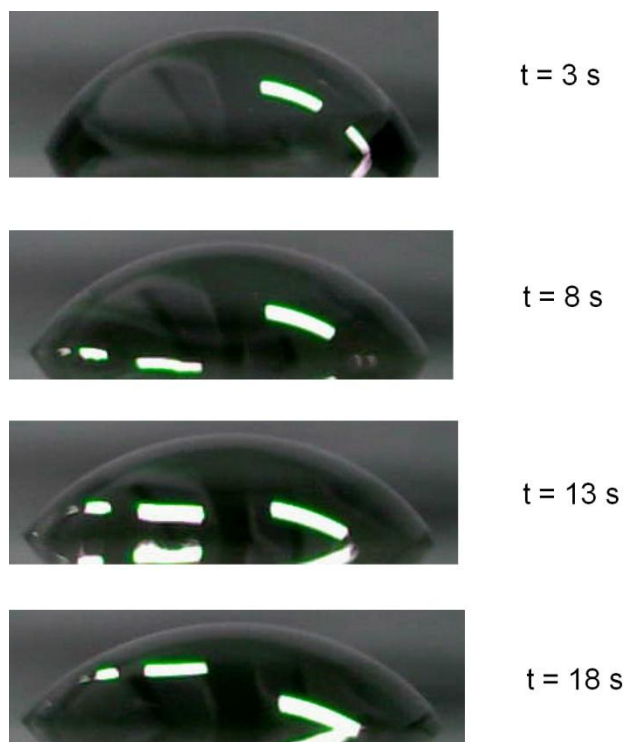
4.1 Vyhodnocení výsledků

4.1.1 Kontaktní úhly – tab. 4.3

Při měření kontaktního úhlu by se jednotlivé hodnoty týkající se jedné kapaliny měly lišit max. o $\pm 2^\circ$. U vzorků SiD_1 až SiD_6 je tato hodnota vyšší hlavně z důvodu, že se jedná o nesmáčivé povrchy. Kapka byla v tom případě více deformována působením gravitace, bylo obtížnější najít místo trojfázového rozhraní (hlavně u úhlů v těsné blízkosti hodnoty 90°) a samotné sesouhlasení s kružnicí profilu nemohlo být zcela přesné. Při zjišťování hodnot volné povrchové energie γ_s u těchto materiálů se zdá být vhodnější použít kapaliny s menším povrchovým napětím γ_l , kde jsou chyby obecně menší. U vzorků SiD_5 a SiD_6 se projevil i vliv zvolené technologie ve spojitosti s poměrně malým rozměrem vzorku – naprášená vrstva nebyla zcela homogenní až do krajů a mezi jednotlivými hodnotami kontaktního úhlu s jednou kapalinou byly značné rozdíly. V tomto případě ještě nelze jako měřicí kapalinu použít formamid, neboť při měřeních bylo zjištěno, že chemicky reaguje s povrchem vzorku. Z toho důvodu zde nejsou uvedeny hodnoty kontaktních úhlu s formamidem ani hodnoty volné povrchové energie vypočtené dle Kwok-Neumannova modelu, neboť nelze s jistotou říci, zda byl měřenou vrstvou oxid yttria Y_2O_3 nebo něco jiného.

V případě vysokoenergetických povrchů se při měření kapalinami s nízkým povrchovým napětím projevoval opačný problém, některé kapky se deformovaly kvůli styku s okem neviditelnou nečistotou nebo nějakou vadou povrchu a při pohledu se shora neměly kruhový tvar. V profilu kapky se to projevuje tak, že její střed je zploštělý. Tento problém se částečně podařilo omezit důkladným ofoukáním povrchu a otřením bezvláknovou utěrkou, přesto ale některé kapky neměly odpovídající tvar a bylo nutné aplikovat více kapek. U těchto kapalin bylo obtížné i najít přesné místo trojfázového rozhraní. Z těchto důvodů se zdá výhodnější použití kapalin s vyšším povrchovým napětím, které mají větší kontaktní úhly.

V případě aplikace glycerolu jako měřicí kapaliny u vzorků SiD_10 až SiD_12 (oxid křemíku) byla delší doba mezi samotným umístěním kapky a ustálením jejího tvaru výrazně delší, než tomu bylo u ostatních vzorků. Profil těchto kapek byl snímán cca až po 10 vteřinách, kdy se tvar kapky již viditelně neměnil. Extrémním případem pak byl vzorek SiD_16, kdy k ustálení nedošlo ani po 15 vteřinách od kápnutí, viz obrázek 4.1. Proto nebylo možné vyhodnotit velikost kontaktního úhlu nativního křemík s glycerolem a vypočítat volnou povrchovou energii dle zvolených modelů.



Obrázek 4.1: ustalování tvaru kapky glycerolu na vrstvě nativního křemíku

Rozdíly smáčivosti stejných povrchů lze mohou být způsobeny následujícími příčinami:

- přítomností molekulárních nečistot na povrchu, protože interakce mezi kapalinou a pasivační vrstvou probíhají na molekulární úrovni,
- nepřesným měřením,
- tloušťkou měřené vrstvy,
- přítomností, velikostí či polohou vázaného náboje ve vrstvě.

4.1.2 Hodnoty volné povrchové energie vypočtené pomocí Kwok-Neumannova modelu - tab. 4.4

Rozdíly v hodnotách volné povrchové energie γ_s vypočtených z jednotlivých kapalin jsou způsobeny hlavně těmito 2 faktory:

- vypočtená hodnota volné povrchové energie nemůže být vyšší než povrchové napětí kapaliny, která byla k měření použita, neboť při rovnosti obou energií je povrch vůči kapalině dokonale smáčivý. Proto jsou také rozdíly mnohem výraznější u vysokoenergetických povrchů,
- hodnoty zjištěné pomocí nepolárních kapalin udávají pouze nepolární složku volné povrchové energie, oproti tomu výsledky zjištěné pomocí polárních kapalin v sobě zahrnují jak polární tak nepolární složku γ_s .

Hodnoty γ_s u všech povrchů zjištěné pomocí nepolárních kapalin se pohybují v úzkém intervalu 30 až 40 mJ/mm² u diiodometanu, resp. 35 až 42 mJ/mm² u α -Bromnaftalenu. U hodnot zjištěných pomocí polárních kapalin je v tabulce zřejmá hranice, kdy dochází ke skokové změně volné povrchové energie. U všech vzorků, kde se předpokládá přítomnost

záporného vázaného náboje (SiD_1 až SiD_6), se hodnota γ_s pohybuje v intervalu 20 až 30 mJ/mm².

Všechny vzorky, kde se předpokládá kladný vázaný náboj (SiD_10 až SiD_16) jsou mnohem smáčivější a jejich hodnota volné povrchové energie se pohybuje v intervalu 40 až 57 mJ/mm² (platí pro měření pomocí vody a formamidu; u měření pomocí etylenglykolu se projevuje limitující faktor vlastního γ_1). U měření vzorků s oxidem křemíku (SiD_10 až SiD_12) realizovaných pomocí glycerolu vyvstává otázka, zda jsou naměřené a vypočtené hodnoty správné z důvodu dlouhého ustalování termodynamické rovnováhy. Z tohoto důvodu nebylo možné zjistit γ_s vzorku s nativním oxidem křemíku pomocí glycerolu.

Na základě hodnot γ_s u vzorků SiD_7 až SiD_10 (vrstva PSG), jež se pohybují v intervalu 40 až 57 mJ/mm², lze předpokládat, že ve vrstvě PSG je také přítomen kladný vázaný náboj.

4.1.3 Hodnoty volné povrchové energie vypočtené pomocí acido-bazického modelu – tab. 4.5

Hodnoty γ_s vypočtené pomocí vody, glycerolu a diiodometanu nejsou tak výrazně odlišné na základě předpokládané polarity vázaného náboje: u vzorků SiD_1 až SiD_6 se hodnoty pohybují v intervalu 28 až 36 mJ/mm², u vzorků SiD_10 až SiD_15 v intervalu 40 až 55 mJ/mm². Hodnotu γ_s u vzorku SiD_16 nebylo možno určit z důvodu neznámého údaje kontaktního úhlu s glycerolem. Interval hodnot 45 až 52 mJ/mm² u vzorků SiD_7 až SiD_9 odpovídá intervalu vzorků s předpokladem kladného vázaného náboje.

Hodnoty nepolární Lifshitz – van der Waalsovské složky γ_s^{LW} jsou opět u všech vzorků srovnatelné, pohybují se v intervalu 30 až 40 mJ/mm². U hodnot acido-bazické složky je rozdělení nejzřetelnější u části elektron-donorové složky γ_s^- , kde se hodnoty pohybují v intervalu 1 až 6 mJ/mm² pro vzorky SiD_1 až SiD_6, respektive 15 až 30 mJ/mm² u ostatních vzorků. U elektron-akceptorové složky γ_s^+ jsou vyšší hodnoty spíše u vzorků s předpokladem kladného náboje – u všech tří vzorků PSG (SiD_7 až SiD_9), SiD_11, SiD_12 (nitrid křemíku) a u SiD_15 (oxid křemíku). Nízké hodnoty u vzorků SiD_10, SiD_13 a SiD_14 korespondují více s hodnotami pro vrstvy s předpokladem záporného náboje. To může být způsobeno např. přítomností záporných iontů těžkých kovů v pasivační vrstvě, které vytvářejí oblasti se záporným nábojem. Tento náboj by pak snižoval účinnost kladného náboje, ale vzhledem k jeho menšímu zastoupení ve vrstvě by neměl rozhodující vliv na polaritu celkového vázaného náboje ve vrstvě.

5 Závěr

V první kapitole této práce jsou vysvětleny rekombinační mechanismy v solárním článku, z nichž některé lze omezit povrchovou pasivací. S pasivací souvisí i tzv. back surface field efekt, jehož podstata je zde vysvětlena spolu s jeho možnými příčinami – dotovanou vrstvou nebo přítomností vázaného náboje v pasivační vrstvě. Na konci kapitoly jsou uvedeny některé z pasivačních vrstev a jejich vlastnosti, které ovlivňují polaritu náboje. V druhé kapitole je uvedena jedna z metod měření velikosti vázaného náboje v dielektrické vrstvě – pomocí corony. Třetí kapitola se věnuje volné povrchové energii. Nejprve je vysvětlen pojem volná povrchová energie a její souvislost s kontaktním úhlem. V další podkapitole je popsán postup měření vrstev pomocí See Systemu a modely, které byly použity pro výpočet volné povrchové energie vzorků – Kwok-Neumannův model a acido-bazická teorie.

Poslední kapitola je zaměřena na experimentální část práce a je rozčleněna na 3 části. V první z nich jsou v tabulkách uvedeny parametry samotných měření, měřicích kapalin spolu s parametry měřených vrstev. V další části jsou v tabulkách uvedeny nejprve hodnoty kontaktních úhlů pro jednotlivé kapaliny a vzorky a poté vypočtené hodnoty volné povrchové energie pomocí Kwok-Neumannova resp. acido-bazického modelu. Poslední část se pak věnuje popisu zjištěných výsledků. V ní je nejprve zhodnocen průběh měření, chování jednotlivých kapalin a jejich vhodnost pro měření dané vrstvy. Následuje část, kde se hledá souvislost hodnoty volné povrchové energie vzorku s polaritou vázaného náboje. Při tom se vychází z předpokladu, že ve vrstvách oxidu křemíku a nitridu křemíku je přítomen kladný vázaný náboj a ve vrstvách oxidu hliníku, nitridu hliníku a oxidu yttria záporný vázaný náboj. Protože se výsledky vrstvy PSG více shodují s výsledky oxidu a nitridu křemíku, předpokládá se v těchto vrstvách též přítomnost kladného vázaného náboje.

Cílem této práce bylo zjistit pomocí metody založené na velikosti kontaktního úhlu volnou povrchovou energii materiálů, jež se používají na pasivaci solárních článků, a následně zjistit spojitost mezi její velikostí a vázaným nábojem ve vrstvě. Z naměřených dat vyplývá, že spojitost mezi nimi existuje a je vyjádřena především parametrem polární elektron-donorové složky acido-bazického modelu. Práce bude pokračovat porovnáním polarit a velikostí vázaného náboje zjištěných měření vzorků jinou metodou.

6 Citovaná literatura

1. **Hégr, Ondřej.** *Charakterizace nanostruktur deponovaných vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním.* [PDF Dokument] Brno : FEKT VUT, 2008.
2. **Tobías, Ignacio, del Canizo, Carlos a Alonso, Jesús.** Crystalline Silicon Solar Cells and Modules. *Handbook of Photovoltaic Science an Engineering.* místo neznámé : John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
3. **Torres, Monica.** Carrier Actions - Recombination. *Electrical & Computer Engineering | College of Engineering | UTEP.* [Online] [Citace: 29. Listopad 2010.] <http://www.ece.utep.edu/courses/ee3329/ee3329/Studyguide/ToC/Fundamentals/CAction/recombination.html>.
4. **Hoex, B., a další.** Crystalline silicon surface passivation by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *IEEEExplore.* [Online] 12. Květen 2009. [Citace: 30. Zář 2010.] http://ieeexplore.ieee.org/xpl/freeabs_all.jsp?arnumber=4922635. 0160-8371.
5. **Yamamoto, Hiroshi, a další.** Low temperature deposition of a-SiO:H films for high quality rear surface passivation. *ThaiScience.* [Online] 30. Srpen 2007. [Citace: 9. Prosinec 2010.] <http://www.thaiscience.info/Article%20for%20ThaiScience/Article/3/Ts-3%20low%20temperature%20deposition%20of%20a-sio-h%20films%20for%20high%20quality%20rear%20surface%20passivation.pdf>.
6. **Lee, Ji Youn.** Rapid Thermal Processing of Silicon Solar Cells - Passivation and Diffusion. [Online] 2003. [Citace: 25. Květen 2011.] http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/1118/pdf/Jiyounlee_Doktorarbeit.pdf.
7. **Miller, Tom G., Verkuil, Roger L. a Horner, Gregory S.** *Contactless method for measuring total charge of an insulating layer on a substrate using corona charge.* *US 6,191,605,B1* Spojené Státy Americké, 20. Únor 2001.
8. **Stoneham, A. M. a Tasker, P. W.** The wetting of oxide films on silicon and the monitoring of fixed charge. *IOPScience.* [Online] 24. Leden 1986. [Citace: 8. Prosinec 2010.] <http://iopscience.iop.org/0268-1242/1/1/011>. 10.1088/0268-1242/1/1/011.
9. **Viková, Martina.** Povrchová energie. [Online] 26. Leden 2006. [Citace: 6. Prosinec 2010.] http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/10smac2.pdf.
10. **Krásný, Ivo.** *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů.* [PDF dokument] Zlín : autor neznámý, 2010.
11. Úhel smáčení. [Online] 25. Červenec 2005. [Citace: 29. Listopad 2010.] http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/uhel_smaceni.html.

12. **Neumann, Wilhelm A. a Spelt, Jan K.** *Applied surface thermodynamics*. [Kniha] New York : Marcel Dekker, 1996. 0824790960.
13. See System. *Advex Instruments - See System*. [Online] 2008. [Citace: 6. Prosinec 2010.] http://www.advex-instruments.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=1&Itemid=26.
14. **Kwok, D. Y. a Neumann, A. W.** Contact angles and surface energetics. *Progress in Colloid and Polymer Science*. [Online] 1998. [Citace: 17. Březen 2011.] <http://www.springerlink.com/content/f091084127r31367/>. 3-7985-1113-6.
15. **Hiemenz, Paul C. a Rajagopalan, Raj.** *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. [Kniha] New York : Marcel Dekker Inc., Marcel Dekker, 1997. 0-8247-9397-8.
16. **Buršíková, V., a další.** *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. [PDF dokument] Brno : Masarykova Univerzita, 2004. 12.
17. **Green, Martin A.** *Crystalline silicon solar cells*. 2001.
18. **Mojrová, Barbora.** Měření vázaného náboje pomocí povrchového napětí. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. Vedoucí semestrální práce Ing. Ondřej Hégr, Ph.D..