

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PROGRESIVNÍ SLITINY AMORFNÍHO UHLÍKU
PŘIPRAVENÉ V NÍZKOTEPLNÉM PLAZMATU**

PROGRESSIVE AMORPHOUS CARBON ALLOYS SYNTHESIZED
IN LOW-TEMPERATURE PLASMA

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

Ph.D. THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. Martin Bránecký

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

BRNO 2020

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Tenké vrstvy, vrstevnaté nanostruktúry, PE-CVD, tetravinylsilan (TVS), a-CSi:H, a-CSiO:H.

KEYWORDS

Thin films, layered nanostructures, PE-CVD, tetravinylsilan (TVS), a-CSi:H, a-CSiO:H.

ABSTRAKT

Technológia atómovej/plazmovej polymerizácie patrí medzi veľmi využívané v rôznych technických oblastiach. Táto práca je zameraná na využitie technológie PE-CVD v oblasti tvorby medzifázových a adhézných vrstiev, ktoré sú rozvinuté do vrstevnatých nanoštruktúr. Pre zaistenie reprodukovateľných chemických a fyzikálnych vlastností materiálov bol proces tvorby vrstiev kontrolovaný pomocou hmotnostnej spektrometrie. Čisté pary tetravinylsilanu, prípadne zmes týchto par s kyslíkom boli použité ako prekursor pre atomárnu polymerizáciu, ktorej výsledkom sú vrstvy s veľkou variabilitou vlastností. Fyzikálne a chemické vlastnosti boli variované pomocou zmeny efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy. Výsledné vrstvy boli analyzované z rôznych hľadísk pomocou viacerých metód (in situ spektroskopická elipsometria, FTIR, nanoindentácia, AFM). Odstránenie vodíka z uhlík-kremíkovej siete má za následok zvýšené zasieťovanie materiálu, ktoré riadi mechanické aj optické vlastnosti deponovaných vrstiev. Z presne definovaných a-CSi:H a a-CSiO:H materiálov sú následne skonštruované vrstevnaté nanoštruktúry zložené z 3 a 7 jednotlivých vrstiev. Tieto boli analyzované pomocou XPS a RBS pre stanovenie atómovej koncentrácie uhlíka, kremíka, kyslíka a ich väzobných druhoch.

ABSTRACT

Atomic/plasma polymerization technology is widely used in various technical fields. This work is focused to use the PE-CVD technology in the field of formation of interphase and adhesive layers, which are developed into layered nanostructures. To ensure reproducible chemical and physical properties of the materials, the deposition process was monitored by mass spectrometry. Vapours of the pure tetravinylsilane, or a mixture of these vapours with oxygen, was used as a precursor for atomic polymerization, which results in the thin films with a large variability of properties. Physical and chemical properties were varied by the effective power delivered to the plasma discharge. The deposited films were analyzed from different perspectives using several methods (in situ spectroscopic ellipsometry, FTIR, nanoindentation, AFM). The removal of hydrogen atoms from the carbon-silicon network results in increased crosslinking of the material, which controls the mechanical and optical properties of the deposited layers. From the precisely defined a-CSi:H and a-CSiO:H materials, layered nanostructures composed of 3 and 7 individual layers was subsequently constructed. These nanostructures were analyzed by XPS and RBS to determine the atomic concentrations of carbon, silicon, oxygen and their binding states.

OBSAH

ÚVOD.....	5
1 TEORETICKÁ ČASŤ.....	6
1.1 Tenké vrstvy.....	6
1.1.1 Depozícia tenkej vrstvy	6
1.2 Plazma.....	7
1.2.1 Nízko teplotná neizotermická plazma	7
1.3 Polymerizácia v plazme	8
1.4 Organokremičité vrstvy.....	9
1.5 Ciele práce.....	9
2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	9
2.1 Použité materiály.....	9
2.1.1 Prekurzor a pracovné plyny	9
2.1.2 Substráty.....	10
2.2 PECVD aparatura.....	10
2.3 Charakterizácia plazmy – hmotnostný spektrometer	11
2.4 Charakterizácia vrstiev a vrstevnatých štruktúr	11
2.4.1 In situ spektroskopická elipsometria	11
2.4.2 Infračervená spektroskopia (FTIR)	11
2.4.3 XPS - Fotoelektrónová spektroskopia	12
2.4.4 RBS – Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu a ERDA – Detekcia pružne vyrazených atómov	12
2.4.5 Nanoindentácia	12
2.4.6 AFM - Mikroskopia atómových síl	13
3 VÝSLEDKY A DISKUZIA.....	13
3.1 Chemické vlastnosti	13
3.2 Fyzikálne vlastnosti.....	15
3.3 Dvojvrstvové nanoštruktúry.....	18
3.4 Viacvrstvové nanoštruktúry	21
3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky A	24
3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky B	26
3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky C.....	27
3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky D	29
ZHRNUTIE A ZÁVER	30
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	32
ŽIVOTOPIS.....	34
PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ	35

ÚVOD

V dnešnej dobe patrí technológia atómovej polymerizácie alebo plazmovej polymerizácie medzi veľmi využívané v rôznych technických oblastiach. Najviac sa však tohto postupu využíva pri úprave povrchov materiálov a modifikácii ich adhézie a zmáčavosti. Ďalším odvetvím, v ktorom je táto technológia využívaná vo veľkej miere je optika, kde sa dosahujú vynikajúce výsledky úprav silikon-hydrogélom pre výrobu kontaktných šošoviek priepustných pre vzduch. Polyméry môžu nadobúdať vlastnosti izolantov, polovodičov i vodičov, čo sa využíva najmä v odvetví nanoelektroniky, kde je takýmto spôsobom možné vytvoriť transparentné a zároveň vodivé vrstvy. V neposlednej rade sú plazmové polyméry využívané pre tvorbu medzifázových adhézných vrstiev, či vrstevnatých nanoštruktúr.

Z dôvodu takto širokého rozsahu aplikácií je potrebné kontrolovať chemické a fyzikálne vlastnosti tenkých vrstiev v širokom rozmedzí, čo je možné pri použití režimu plazmovej polymerizácie označovanej ako „prekursor deficitné PECVD“. V tejto práci je vysvetlený princíp a podmienky tohto režimu, ktorý bude ďalej označovaný aj ako plazmová nanotechnológia. Plazmová nanotechnológia založená na riadenej disociácii a spotrebe prekursorovej molekuly sa predstavuje ako vhodná technika na syntézu dobre definovaných materiálov s kontrolovateľnými vlastnosťami. Tetravinylsilan je vybraný ako prekursorová molekula, ktorá dobre demonštruje veľký rozsah vlastností deponovaných tenkých vrstiev od materiálov s vlastnosťami podobnými polymérom až k tvrdým materiálom s postupne sa meniacim organicko-anorganickým charakterom. Dokázané bude, že odstránenie vodíka z uhlík-kremíkovej siete vrstiev je zodpovedné za zvýšené zasieťovanie materiálu, ktoré riadi mechanické aj optické vlastnosti deponovaných vrstiev. Bolo zistené, že plazmová nanotechnológia umožňuje konštrukciu komplexnejších nanoštruktúr s vysokou reprodukovateľnosťou.

Vrstvené nanoštruktúry s kontrolovaným rozdelením mechanických vlastností naprieč nanoštruktúry boli skonštruované z individuálnych bez-kyslíkatých (a-CSi:H) a kyslíkatých (a-CSiO:H) vrstiev. Tieto vrstvy boli deponované pri rôznom efektívnom výkone dodanom do výboja plazmy pri rôznych periódach impulzov z čistého tetravinylsilanu a tetravinylsilanu v zmesi s plynným kyslíkom s použitím plazmovej technológie PE-CVD v impulznom režime. Na stanovenie atómovej koncentrácie uhlíka, kremíka a kyslíka v jednotlivých vrstvách tvoriacich vrstevnaté nanoštruktúry bolo použité hĺbkové profilovanie XPS s použitím zväzku iónov argónového klastru. XPS spektrá s vysokým energetickým rozlíšením (C 1s, Si 2p a O 1s) boli analyzované pre získanie lepšieho prehľadu o väzobných druhoch vytvorených vo vrstevnatej nanoštruktúre. Táto podrobná analýza ukázala, ako sa v rámci po-depozičnej oxidácie atómy kyslíka pochádzajúce z okolitého vzduchu viažu v oxidovaných vrstvách a-CSi:H a tvoria tak rovnaké väzby ako sú tie vo vrstvách viazaných na kyslík.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

1.1 TENKÉ VRSTVY

Tenká vrstva sa dá definovať ako vrstva, ktorá má svoje dva povrchy tak blízko u seba, že niektoré fyzikálne vlastnosti (elektrické, mechanické, optické či tepelné) sú rozdielne oproti kompaktným telesám. Táto vrstva sa dá charakterizovať aj pomocou podielu plochy k objemu.

Materiály, ktoré sa používajú pre výrobu tenkých vrstiev sú tvorené anorganickými, organickými či hybridnými (organicko-anorganické) látkami a to vo forme kryštalickej, poly-kryštalickej alebo amorfnej.

Definícia hrúbky, respektíve tenkosti vrstvy je závislá najmä na fyzikálnom jave, ktorý chceme skúmať, čo znamená, že hranicu tenkej vrstvy nie je možné definovať presným rozmerom. Pre deklarovanie tenkej vrstvy existuje rozmedzie od 0,1 nm do 10 μm (10^{-10} – 10^{-5} m). Vrstva na spodnej hranici rozmerovej deklarácie s hrúbkou 0,1nm sa nazýva mono-atomárna. Najnápadnejšie, čo nám pre voľné oko tenké vrstvy vedia poskytnúť, sú optické javy. Môžeme ich pozorovať napríklad na hladine vody, na ktorej sa nachádza tenký film oleja. Táto vrstvička sa nám javí ako sústredné kruhy, ktoré hrajú interferenčnými farbami [1].

1.1.1 Depozícia tenkej vrstvy

Metódy depozície tenkých vrstiev sú zvyčajne rozdelené do dvoch rôznych skupín, ktoré sa líšia princípom vytvorenia vrstvy. Prvá z nich je založená na fyzikálnych procesoch, ako napríklad naparovanie. Táto skupina sa anglicky nazýva „Physical Vapor Deposition“ (PVD). Základom druhej skupiny sú chemické reakcie a preto jej anglický názov znie „Chemical Vapor Deposition“ (CVD). V dnešnej dobe sa však stále viac využíva hybridných technológií, ktoré spájajú obidve tieto skupiny, ako napríklad „Reactive PVD“ [2, 3].

Chemický proces CVD využíva chemických reakcií nestálych (prchavých) zlúčenín, z ktorých bude tenká vrstva pripravená spoločne s ďalšími plynmi. Výsledným produktom je stabilná vrstva v pevnom skupenstve, ktorá je deponovaná na vhodný substrát. Od PVD sa tento proces líši prenosom materiálu, kde nie je potrebné vákuum ani výkonové elektrické zdroje. V dnešnej dobe sa využívajú CVD procesy pre vytváranie tenkých vrstiev v oblastiach od elektroniky až po výrobu raketových motorov. Široké využitie tejto technológie je zapríčinené jej schopnosťou produkovať veľkú škálu vrstiev od kovov, cez polovodiče až po izolanty [5, 7, 8].

Väčšina CVD procesov môže byť rozdelená do dvoch základných skupín. Tepelné CVD procesy, využívajú tepelnú energiu k aktivácii požadovaných plynov a fázových reakcií medzi plynmi a pevnou látkou. Druhú skupinu budú tvoriť PECVD procesy, ktoré využívajú na aktiváciu chemických látok plazmu. Pri použití rovnakých chemických látok u týchto procesov nikdy nebude vyrobený materiál totožný, bude sa líšiť v štruktúre, zložení aj vlastnostiach vrstvy [3, 4].

1.2 PLAZMA

Výraz kvazi-neutrálny ionizovaný plyn je taktiež známy pod pojmom plazma. Pod týmto názvom si môžeme predstaviť aj fluidnú zmes elektrónov, pozitívne i negatívne nabitých častíc a neutrálnych atómov a molekúl. Plazma sa dá taktiež považovať za štvrté skupenstvo látky. Toto skupenstvo sa však od skupenstiev plyných, kvapalných a pevných líši mnohonásobne vyššou úrovňou energetickej aktivity. Všetky zložky plazmy vykazujú kolektívne správanie, ktoré je dôsledkom coulombickej interakcie medzi nosičmi náboja. Každý z týchto nosičov reaguje simultánne s množstvom ďalších, v dôsledku veľkej hustoty nosičov náboja a veľkému dosahu coulombických síl. Externé vplyvy a pohyb nosičov náboja v elektrickom poli vyvolávajú lokálne koncentrácie kladného či záporného náboja. Tento stav vykazuje kvázi-neutrálne správanie, ktoré je charakterizované rovnakým počtom kladných i záporných nábojov v celkovom objeme plazmy [5, 6, 7].

Plazma ako stav hmoty môže byť vyvolaná hlavne ak je na molekuly aplikovaná intenzívna tepelná energia, ktorá spôsobí ionizovanie molekúl a atómov. Tento ionizovaný stav nastáva už pri teplotách nad 10 000 K, kde sa však vyskytuje len málo ionizovaných častíc. Bežná energia potrebná pre nízкотеплотný výboj plazmy sa pohybuje okolo 100 000 K. Pre fyziku plazmy sa zaviedla jednotka elektrón Volt so skratkou „eV“ ($1 \text{ eV} = 11\,605 \text{ K}$) [4, 9].

Plazma je charakterizovaná tromi fundamentálnymi stavmi:

1. Hustota častíc n (počet častíc v m^3)
2. Teplota T jednotlivých častíc [eV]
3. Ustálený stav magnetického poľa B [T]

1.2.1 Nízкотеплотná neizotermická plazma

Plazma v tejto forme je slabo ionizovaná (stupeň ionizácie cca $10^{-6} - 10^{-4}$) a jej charakteristickou črtou je významne nerovnovážny stav, kde elektróny majú oveľa väčšiu teplotu ako je teplota iónov a neutrálnych častíc ($T_e \approx 10^5 \text{ K} \gg T_i \approx T_g \approx 300 \text{ K}$).

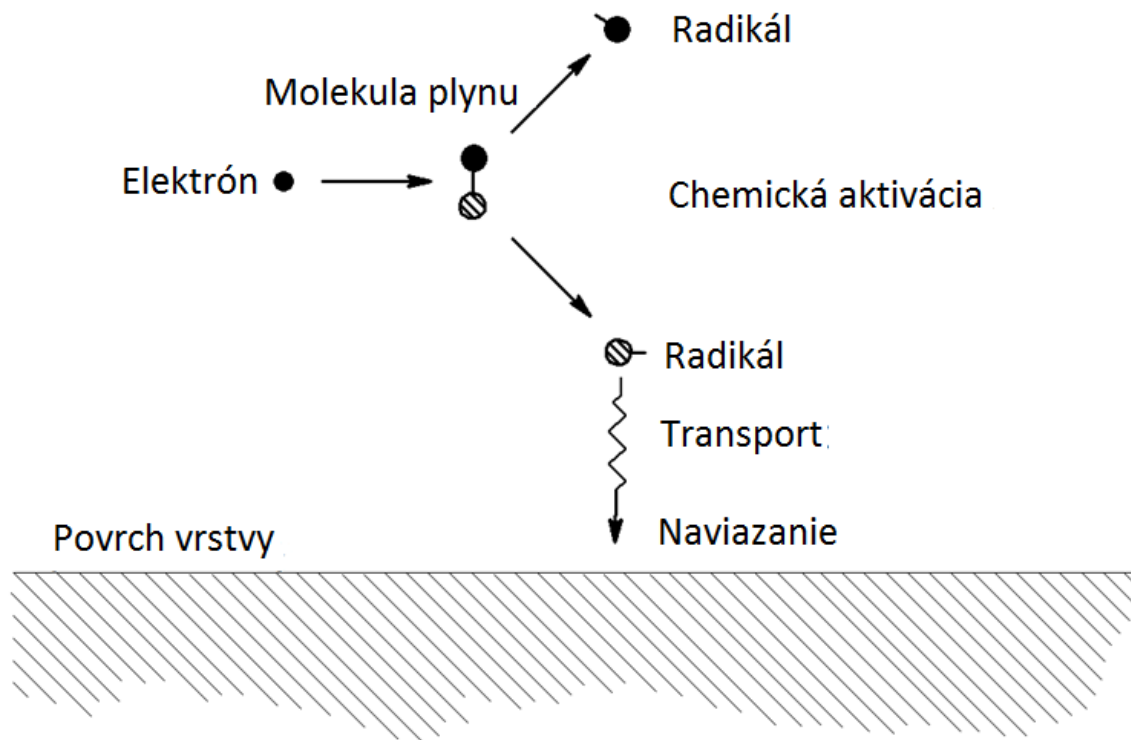
Voľné elektróny majú relatívne nízku hmotnosť, čo umožňuje urýchliť ich pomocou elektrického poľa, v ktorom akumulujú stále viac energie. Pri nízkej energetickej úrovni elektróny interagujú medzi sebou, ale i s ostatnými časticami elasticky (pružne), teda svoju energiu si pri zrážkach zachovávajú a nepredávajú ju inej častici. Ak urýchlené elektróny dosiahnu energetickú úroveň postačujúcu na zrážku neelastickú (nepružnú) môže prísť k zrážke takto nabitého elektrónu s neutrálnou molekulou, čo má za následok, že všetka energia (niekoľko eV) z elektrónu je predaná interagujúcej molekule. Energia molekule umožní zvýšenú rotáciu a vibráciu alebo excitáciu, disociáciu či ionizáciu. Elektrické pole samozrejme pôsobí aj na ióny, avšak vzhľadom na ich mnohonásobne väčšiu hmotnosť je ich urýchlenie nízke. Cyklus zrážok sa v plazme neustále opakuje a to pre molekuly znamená nárast „chemickej aktivity“ na úroveň o niekoľko rádov vyššiu, avšak frekvencia kolízií medzi elektrónmi a ťažšími časticami je za zníženého tlaku veľmi

nízka a preto tieto častice vykazujú len teplotu okolia a preto hovoríme o nízko-teplotnej (studenej) plazme [1, 10, 11].

Cielene je vysoká elektrónová teplota a nízka teplota plynu využívaná v plazmochemických reakciách (napr. PECVD), kde môžu elektróny prítomné v plazme energeticky aktivovať molekuly reaktívnych plynov, alebo interagovať s povrchom substrátu [6, 12, 13].

1.3 POLYMERIZÁCIA V PLAZME

Tento technologický proces slúži pre prípravu tenkých polymérnych vrstiev. K plazmovej polymerizácii dochádza pri zapálení plazmatického výboja v prostredí organických pár. Základom (konceptiou) konvenčnej polymerizácie sú molekulárne procesy, pri ktorých sa veľkosť molekúl zväčšuje. Usporiadanie atómov v molekulách je dosiahnuté v priebehu organickej syntézy prekursoru. Pri polymerizácii prekursoru už väčšinou nedochádza k pre usporiadaniu atómov. Oproti týmto procesom je formácia polyméru v plazme považovaná za dôsledok atómových (nie molekulárnych, ako je tomu pri konvenčnej polymerizácii) procesov, kde reakcia nových kovalentných väzieb medzi atómami hrá dominantnú úlohu. Materiály vyrobené plazmovou polymerizáciou sú výrazne odlišné od konvenčných polymérov a takisto od väčšiny anorganických materiálov. Plazmové polyméry sú väčšinou veľmi rozvetvené a vysoko zasieťované. Hlavnými výhodami (vlastnosťami) týchto polymérov je nerozpustnosť, tepelná odolnosť, výborná adhézia k povrchu substrátu a väčšinou i chemická odolnosť voči kyselinám a zásadám [6, 7].



Obrázok 1.1: Proces tvorby tenkej vrstvy [14].

Výboj plazmy je rozdelený na dva typy, z ktorých jeden je nefilmotvorný výboj a druhým typom je výboj sprevádzaný atómovou polymerizáciou. Prvý spomínaný typ výboja využíva inertných alebo dvojatómových plynov (argón, kyslík, dusík, hélium a vodík) je schopný generovať radikály, ktoré dokážu aktivovať alebo leptať povrch substrátu. Výboj sprevádzaný polymerizáciou je generovaný predovšetkým v organických plynoch. Ako napríklad uhl'ovodíky (metán, etán, benzén, tetravinylsilan, atď.) [6].

1.4 ORGANOKREMIČITÉ VRSTVY

Komplexné molekuly obsahujúce najmenej jeden atóm kremíka a ďalšie atómy z organickej skupiny (uhlík, kyslík, dusík, vodík) sa nazývajú prekursorom organokremičitanov, napríklad molekula hexametyldisiloxanu (HMDSO) alebo hexametyldisilazanu (HMDSA), ktoré obsahujú kremík a 3 ďalšie atómy z vyššie uvedených. Tieto prekursor sa využívajú pre prípravu tenkých vrstiev technológiou plazmovej polymerizácie. Organokremičitany sú rozdelené do skupín siloxany (-Si-O-Si-), silazany (-Si-N-Si-) a oxysilany (-O-Si-). Vývoj organokremičitanov zaznamenal veľký vývoj už na konci 70-tych rokov minulého storočia a preto dnes máme k dispozícii veľké množstvo rôznych prekursorov. V komerčnej aj výskumnej sfére sú dnes najpoužívanjšie prekursor hexametyldisiloxan (HMDSO) a tetraethoxysilan (TEOS). Zaujímavým prekursorom z hľadiska prípravy tenkých vrstiev sa zdá byť hexametyldisilazan (HMDSN), ktorý sa vyznačuje dvomi väzbami Si-N. Organokremičitanové prekursor sa môžu využívať samostatne, no väčšinou sa využívajú vo zmesiach buďto so vzácnymi plynmi (argon), alebo s aktívnymi plynmi (O_2 , N_2O) [15, 16].

1.5 CIELE PRÁCE

- Literárna rešeršia z oblasti plazmochemickej depozície z plynnej fázy, spektroskopické elipsometrie a infračervenej spektroskopie.
- Určenie depozičných podmienok a príprava tenkých vrstiev z monomeru tetravinylsilanu v pulznom režime plazmy.
- Určenie depozičných podmienok a príprava tenkých vrstiev z monomeru tetravinylsilanu vo zmesi s kyslíkom v pulznom režime plazmy.
- Charakterizácia vybraných vlastností vrstiev a ich vzťah k depozičným podmienkam.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

2.1.1 Prekursor a pracovné plyny

Tetravinylsilan $Si-(CH=CH_2)_4$, výrobca Sigma Aldrich Co.

Kyslík 4,5 (Linde-Gas) – zmes TVS/ O_2

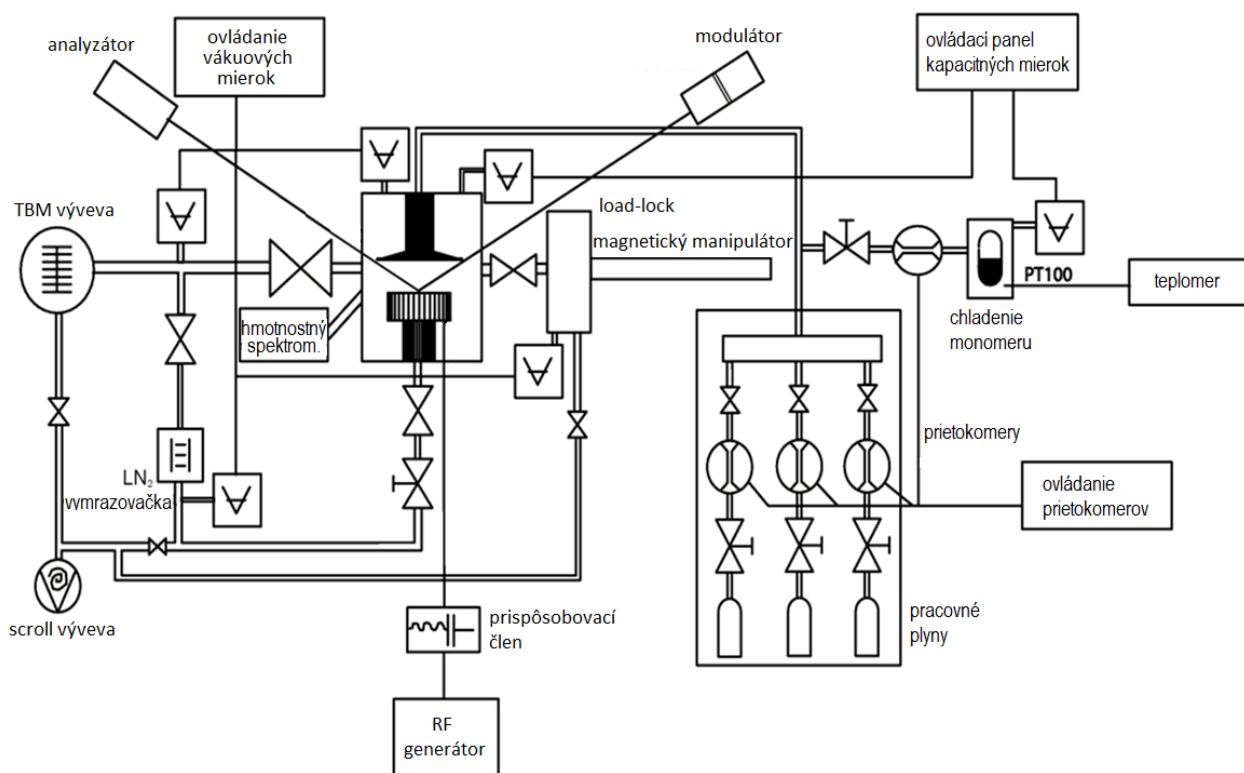
Argón 5,0 (Linde-Gas) – aktivácia substrátov, ochranné médium

2.1.2 Substráty

Substrát používaný v najväčšej miere pre túto dizertačnú prácu je obojstranne leštený infračervenému spektru svetla priepustný kremík (Silicon wafer) od firmy ON Semiconductor Czech Republic s.r.o., so sídlom v Rožnově pod Radhoštěm. Jedná sa o vlastný polovodič typu P s priemerom waferu $150 \pm 0,2$ mm (6"), výškou 600 μ m a priestorovou orientáciou 1 0 0. Povrch waferu pokrýva natívna vrstva oxidu kremičitého.

2.2 PECVD APARATÚRA

Technologická aparatura je navrhnutá a skonštruovaná pre depozíciu tenkých vrstiev na plošné substráty metódou plazmochemickej depozície z plynnej fázy PECVD s kapacitne viazaným výbojom plazmy v technickom vákuu. Väčšina aparatury je vyrobená z masívnej nerezovej ocele (AISI 304, 321). Srdcom aparatury je reakčná komora, na ktorej je inštalovaný in-situ spektroskopický elipsometer (analýzátor, modulátor) a hmotnostný spektrometer. Na ľavej strane od komory je na schéme zakreslený vákuový čerpací systém s turbomolekulárnou a scroll vývevou a taktiež tzv. „vymrazovačka“, ktorá pracuje s kvapalným dusíkom (LN_2) a slúži ako kryogénna výveva pre skvalitnenie úrovne vákuu v prípade potreby. Pod depozičnou komorou je znázornený generátor energie pre plazmový výboj a s ním i prispôsobovací člen. V pravo od komory je ventilom oddelená bočná vákuová komora nazývaná „load-lock“. V pravej časti schémy sa nachádza časť prívodu a regulácie pracovných plynov a prekursoru, ktorý je chladený na 15° C, čo je kontrolované termostatom.



Obrázok 2.1: Schematické usporiadanie aparatury A3 [17].

Aparatúra A3 je konštruovaná pre prácu pod vysokým vákuom, kde je základný tlak v rádoch 10^{-5} až 10^{-6} Pa. Vysoké vákuum zabezpečuje čistotu priestoru aparatury od nežiaducich častíc zvyškových plynov z atmosféry a preto je možné vytvárať tenké vrstvy/vrstevnaté štruktúry s presne riadeným chemickým zložením. Všetky plyny, ktoré sa využívajú pri plazmochemickej depozícii tenkých vrstiev (kyslík, argón a pary prekursoru TVS) sú privádzané do priestoru reakčnej komory z vrchnej strany cez takzvanú sprchu, ktorá je zároveň jednou z paralelných elektród, konkrétne tou uzemnenou.

2.3 CHARAKTERIZÁCIA PLAZMY – HMOTNOSTNÝ SPEKTROMETER

Pre charakterizáciu prostredia plazmy je k reakčnej komore na plazmochemickej depozičnej aparatúre A3 pripojená vetva hmotnostného spektrometra. Táto časť aparatury pozostáva zo samostatného vákuového systému a samotného hmotnostného spektrometra typu HAL 511/3F dodaného anglickou firmou Hiden Analytical, ktorý umožňuje sledovať fragmenty molekúl prekursoru a pracovných plynov vytvorených plazmatickým výbojom v priestore reaktora a ionizáciou v priestore ionizačnej komory hmotnostného spektrometra. Ďalším využitím hmotnostného spektrometra je sledovanie čistoty privedených médií, detekcia nečistôt v depozičnom systéme a taktiež umožňuje kontrolu tesnosti spojov celého zariadenia za použitia hélia.

2.4 CHARAKTERIZÁCIA VRSTIEV A VRSTEVNATÝCH ŠTRUKTÚR

2.4.1 In situ spektroskopická elipsometria

Meranie optických parametrov a hrúbky deponovaných tenkých vrstiev prebieha priamo v reakčnej komore plazmochemickej aparatury A3 pomocou fázovo modulovaného spektroskopického elipsometra UVISEL dodaného francúzskou firmou Horiba Jobin-Yvon. Tento elipsometer je typ in-situ, čo znamená, že jeho hlavné časti (modulátor a analyzátor) sú osadené priamo na reakčnej komore. Systém in-situ má hlavnú výhodu v tom, že meranie optických vlastností a hrúbky tenkej vrstvy je možné previesť bez toho, aby bola vzorka vytiahnutá z vákuu, respektíve z reakčnej komory, a teda je možné pripraviť i vrstevnaté štruktúry, kde bude každá vrstva zmeraná jednotlivo bez ovplyvnenia vzorky vzdušnou vlhkosťou či nečistotami z atmosféry (v prípade merania ex-situ). Spektroskopický elipsometer má usporiadanie pre meranie stavu polarizovaného svetla odrazeného od vzorky vzhľadom k pôvodne polarizovanému svetlu, ktoré vstupuje do systému.

2.4.2 Infračervená spektroskopia (FTIR)

Meranie infračervenej spektroskopie s furierovou transformáciou je realizované v laboratóriu plazmochemických depozícií pomocou zariadenie od nemeckej firmy Bruker Optics s označením Vertex 80v. Toto zariadenie pracuje pod vákuom, ktoré zaisťuje suchá rotačná výveva so základným tlakom v rádoch 10^1 Pa. Konfigurácia zariadenia prebieha prostredníctvom pneumatických častí, ktoré ovládajú klapky

a ventily. Nakoľko sa jedná o citlivé detekčné zariadenie je nevhodné, aby došlo k jeho kontaminácii vzdušnou vlhkosťou a preto je pre ovládanie pneumatických častí využívaný tlakový vzduch z kompresora dodaného firmou JUN-AIR, ktorý je osadený sušičkou vzduchu.

2.4.3 XPS - Fotoelektrónová spektroskopia

XPS spektrá vrstevnatých nanoštruktúr s vysokým energetickým rozlíšením boli merané na fotoelektrónovom spektrometri s ultra vysokým vákuom (UHV) AXIS-Supra (Kratos Analytical Ltd., UK) vybavenom hemisférickým analyzátorom a monochromatickým zdrojom Al Ka (1486,6 eV, 300 W, analyzovaná plocha $0,7 \times 0,3 \text{ mm}^2$). Tento prístroj disponuje zdrojom klastrovaných iónov Ar. Spektrá boli zbierané v konštantnom energetickom režime s prechodovou energiou 10 eV a krokom 0,05 eV. Uhol dopadu röntgenového žiarenia bol $54,4^\circ$ a uhol fotoelektrónovej emisie bol 0° vzhľadom k povrchu. Merania boli prevedené na prístroji, ktorý je umiestnený na Fyzikálnom ústave AV ČR v Prahe.

2.4.4 RBS – Rutherfordova spektroskopia spätného rozptylu a ERDA – Detekcia pružne vyrazených atómov

Na charakterizáciu objemového elementárneho zloženia vrstevnatých nanoštruktúr ako aj jednotlivých vrstiev bol použitý generátor Van de Graaf s lineárnym elektrostatickým urýchl'ovačom (RBS a ERDA). Spektrá RBS boli vyhodnotené pomocou kódu GISA3 a spektrá ERDA pomocou kódu SIMNRA, z databázy SigmaBase. Meranie prebiehalo na Ústave jadrovej fyziky AV ČR v Řeži u Prahy.

Ťažšie častice v tenkých vrstvách, či vrstevnatých nanoštruktúrach boli analyzované pomocou metódy RBS. Atómy kremíka boli analyzované pomocou častíc Alfa s energiou 2,73 MeV, zatiaľ čo atómy uhlíka boli merané pomocou protónov s energiou 2,4 MeV. Oba typy častíc mali nastavený uhol dopadu na 90° voči analyzovanému povrchu vzorky a spätne rozptýlené častice boli detekované v uhle 170° .

Pre charakterizáciu ľahkých častíc, konkrétne atómov vodíka v tenkých vrstvách a vrstevnatých nanoštruktúrach, bola použitá metóda ERDA s dopadajúcim lúčom Alfa častíc 2,75 MeV s nastaveným uhlom dopadu 75° voči povrchu analyzovanej vzorky. Spätne získané atómy vodíka boli detekované v uhle 30° za pomoci detektora povrchovej bariéry pokrytého 12 μm hrubou Mylarovou bariérnou fóliou.

2.4.5 Nanoindentácia

Meranie nanoindentácie bolo vykonávané na Fakulte chemickej VUT v Brne na skenovacom sondovom mikroskope NTEGRA Prima/Aura v kombinácii so špeciálnou nanoindentačnou hlavou TriboScope TS-75 (Hysitron Inc.). Vysoká spoľahlivosť a citlivosť merania bola dosiahnuté vďaka konštrukcii sondového mikroskopu využívajúca vo veľkej miere masívny titán, čo zaručuje dostatočnú mechanickú tuhosť konštrukcie. Nanoindentačná hlava je pripojená na vlastnú riadiacu jednotku s obslužným softvérom TriboScan 8.0. Hrotom pre indentáciu

je možné pohybovať okrem osi z, aj v osi x, čo umožňuje vykonávať vrypové meranie. Posun je sprostredkovaný kapacitným 2D prevodníkom, ktorý sprostredkováva maximálne zaťaženie 11,117 mN. Maximálne použiteľné zaťaženie je 10 mN [18].

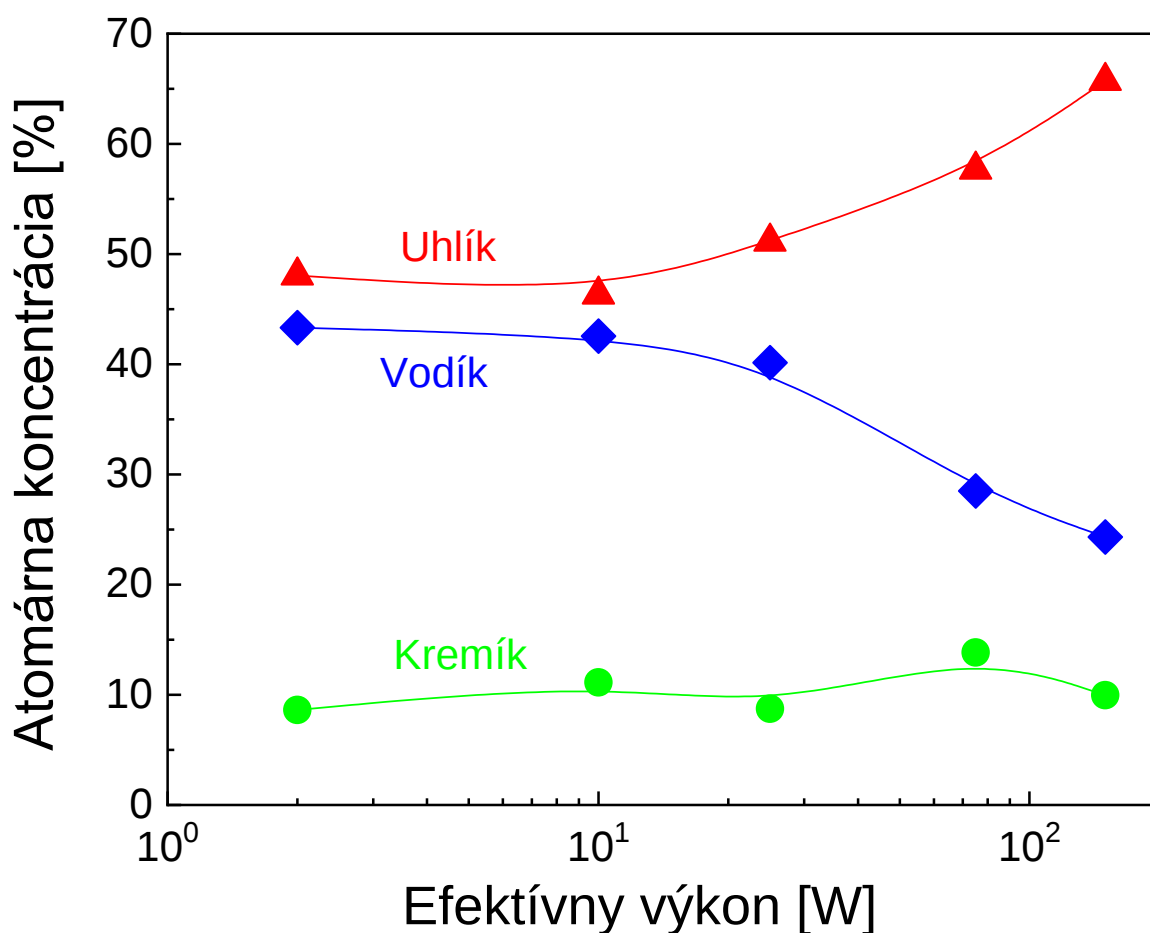
2.4.6 AFM - Mikroskopia atómových síl

Všetky merania AFM boli prevedené s pomocou prístroja NTEGRA Prima/Aura (NT-MDT) na Fakulte chemickej VUT v Brne. Kvôli eliminácii vibrácií je prístroj umiestnený v samostatnom špecializovanom laboratóriu a je osadený na aktívnom antivibračnom stole TS 150 (TableStable Ltd.) s aktívnym tlmením vibrácií v rozsahu od 0,7 kHz do 1 kHz a navyše je vybavený pasívnou izoláciou, ktorá vstrebáva a teda eliminuje vibrácie s frekvenciou nad 1 kHz, čím sa minimalizujú vibrácie z okolia, ktoré by mohli skresliť výsledky merania. Veľkosť vzorky je obmedzená upínacím mechanizmom skenovacej hlavy AFM a teda priemerom do 40 mm a výškou do 15 mm. Maximálny rozsah skenovania môže byť 100 x 100 μm s výškovým profilom maximálne 10 μm , respektíve plocha s veľkosťou 3 x 3 μm s výškovým profilom maximálne 2,6 μm . K prístroju je implementovaná kamera s optickým mikroskopom, ktorý slúži ku kontrole povrchu vzorky, výberu skenovacieho miesta a nastavenie laserovej stopy na koniec ramienka s hrotom. Rozlíšenie kamery je 1 μm .

3 VÝSLEDKY A DISKUZIA

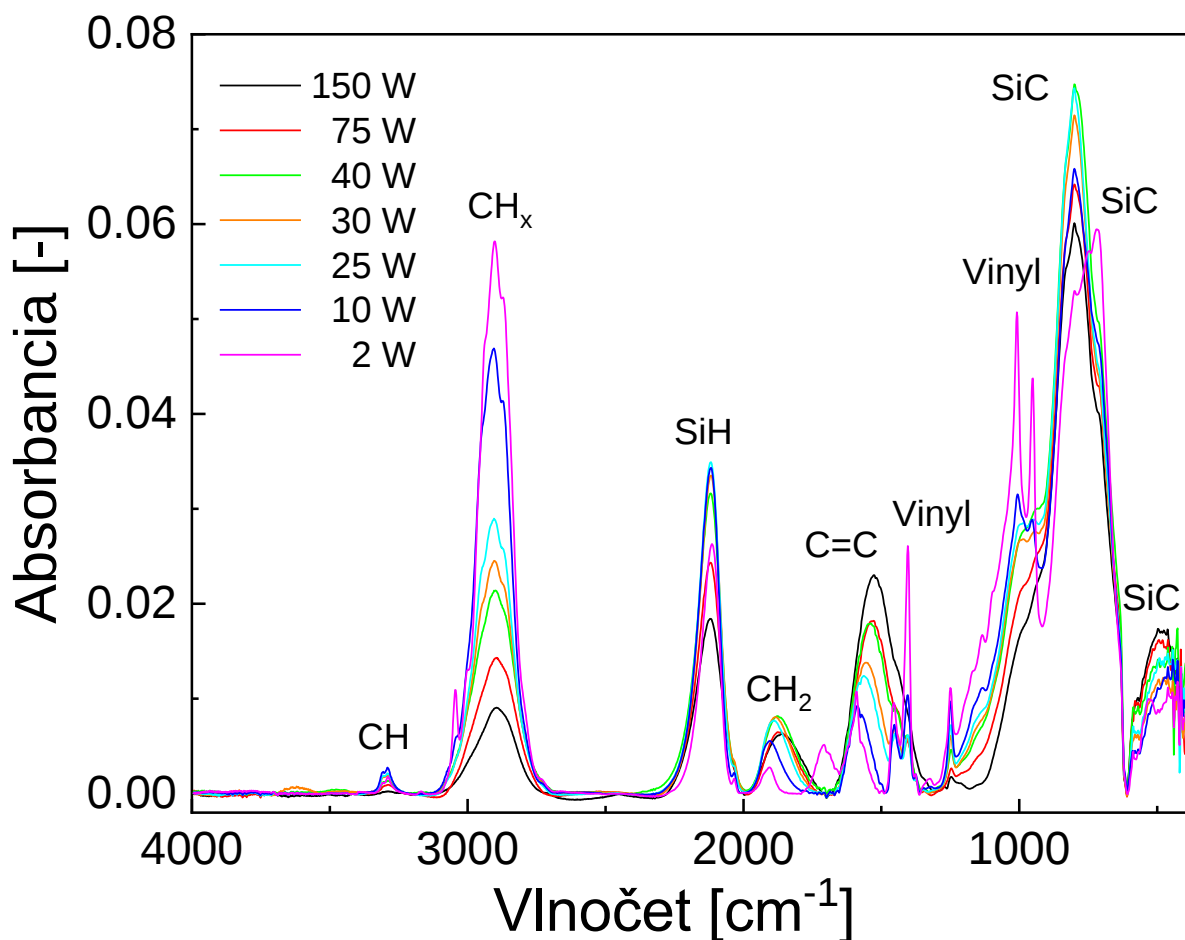
3.1 CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Pre charakterizáciu objemového elementárneho zloženia vytvorených tenkých vrstiev bola využitá analýza RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Predchádzajúce chemické analýzy preukázali, že vrstvy sú homogénne amorfné materiály s elementárnym zložením nezávislým na hrúbke vrstvy v rozmedzí 10 nm až 10 μm [19]. Koncentrácia atómov kremíka, uhlíka a vodíka v organokřemičitých vrstvách ako funkcie efektívneho výkonu je znázornená v grafe na obrázku 3.1. Koncentrácia kremíka s narastajúcim efektívnym výkonom kolísala nepatrne okolo 10 %, zatiaľ čo koncentrácia uhlíka vzrástla zo 48 % na 66 % na úkor koncentrácie vodíka, ktorá sa znížila zo 43 % na 24 %. V dôsledku zmeny distribúcie plazmových fragmentov boli pri vyšších dodaných výkonoch ľahšie uhlíkové fragmenty účinne začlenené do vrstvy a naopak molekuly vodíka, ako vedľajšie produkty boli z priestoru reaktoru odčerpané čerpacím systémom.



Obrázok 3.1: Elementárne zloženie organokremičitých tenkých vrstiev pripravených z prekursora TVS pri rôznom efektívnom výkone.

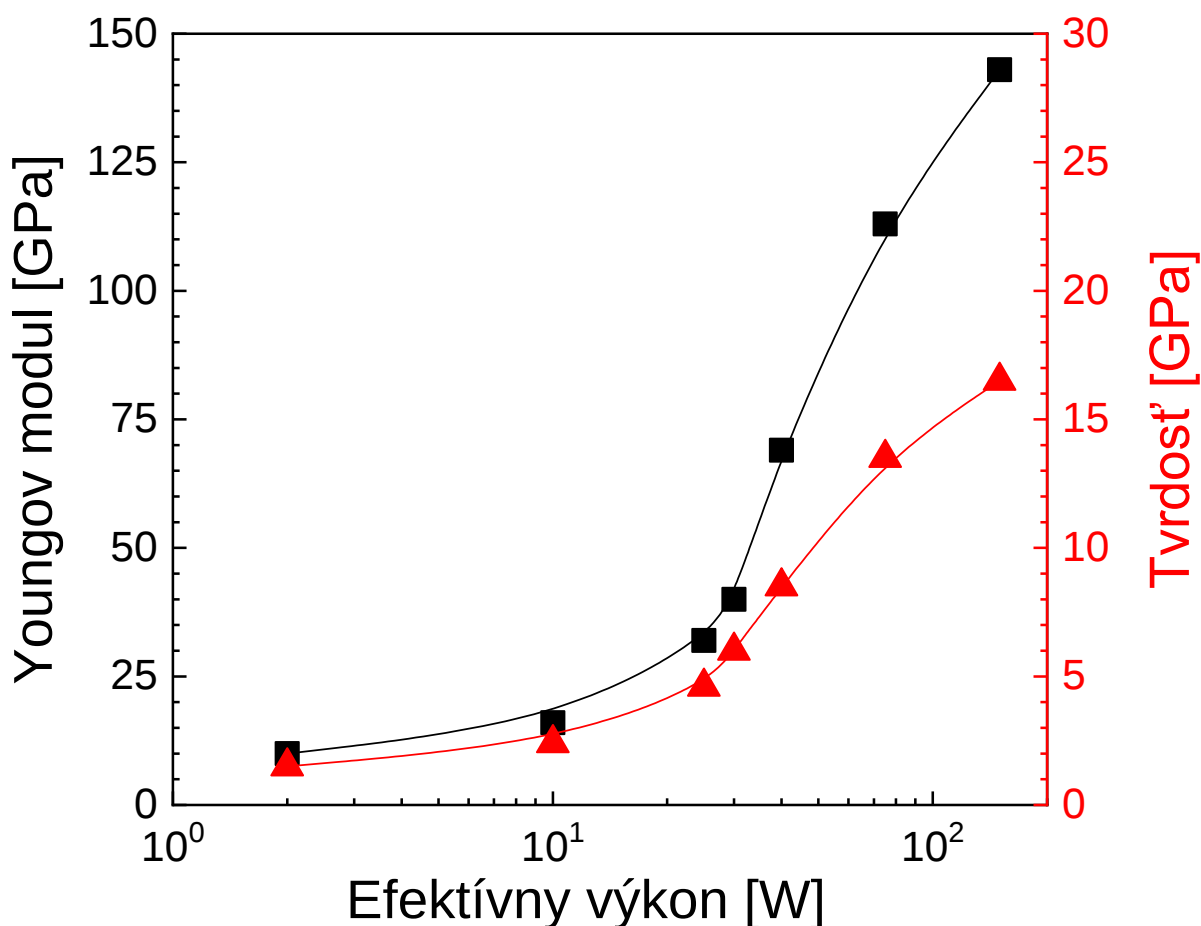
Infračervená (IČ) spektroskopia doplnila ďalšie informácie o chemickej štruktúre organokremičitých vrstiev. IČ spektra odpovedajúce tenkým vrstvám pripraveným pri rôznom efektívnom výkone (2 - 150 W) sú znázornené na obrázku 3.2, kde sú absorpčné píky priradené [20, 21] vibračným stavom chemických látok. Intenzita IČ absorpčných pík súvisí s koncentráciou indikovaných skupín. Klesajúca koncentrácia skupín CH_x (kde $x = 1$ až 3) (vlnočet 2700 - 3100 cm^{-1}) s narastajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy značí klesajúcu koncentráciu atómov vodíka v pripravených tenkých vrstvách (obrázok 3.1). IČ spektrá zároveň poskytujú dôkaz o zvýšenom uhlíkovom zasieťovaní materiálu spolu so zvýšeným podielom hybridizácie sp^2 ($\text{C}=\text{C}$, 1350 - 1650 cm^{-1}) [22]. Po odstránení vodíka z molekúl CH_x uvoľnené väzby atómov uhlíka umožnili formovanie hustšej uhlíkovej siete. Koncentrácia skupín Si-C (610 - 900 cm^{-1}) začlenených do uhlíkovej siete sa zdá byť približne rovnaká a teda nezávislá na dodanej energii do výboja plazmy. Zatiaľ čo koncentrácia vinylu (952, 1006 a 1404 cm^{-1}) sa pri vyššom výkone významne znížila, čo odpovedá zmeranému hmotnostnému. Tieto premenné chemické vlastnosti organokremičitých tenkých vrstiev majú vplyv na ich fyzikálne vlastnosti.



Obrázok 3.2: Infračervené spektrum organokremičitých tenkých vrstiev pripravených z prekursora TVS pri rôznom efektívnom výkone.

3.2 FYZIKÁLNE VLASTNOSTI

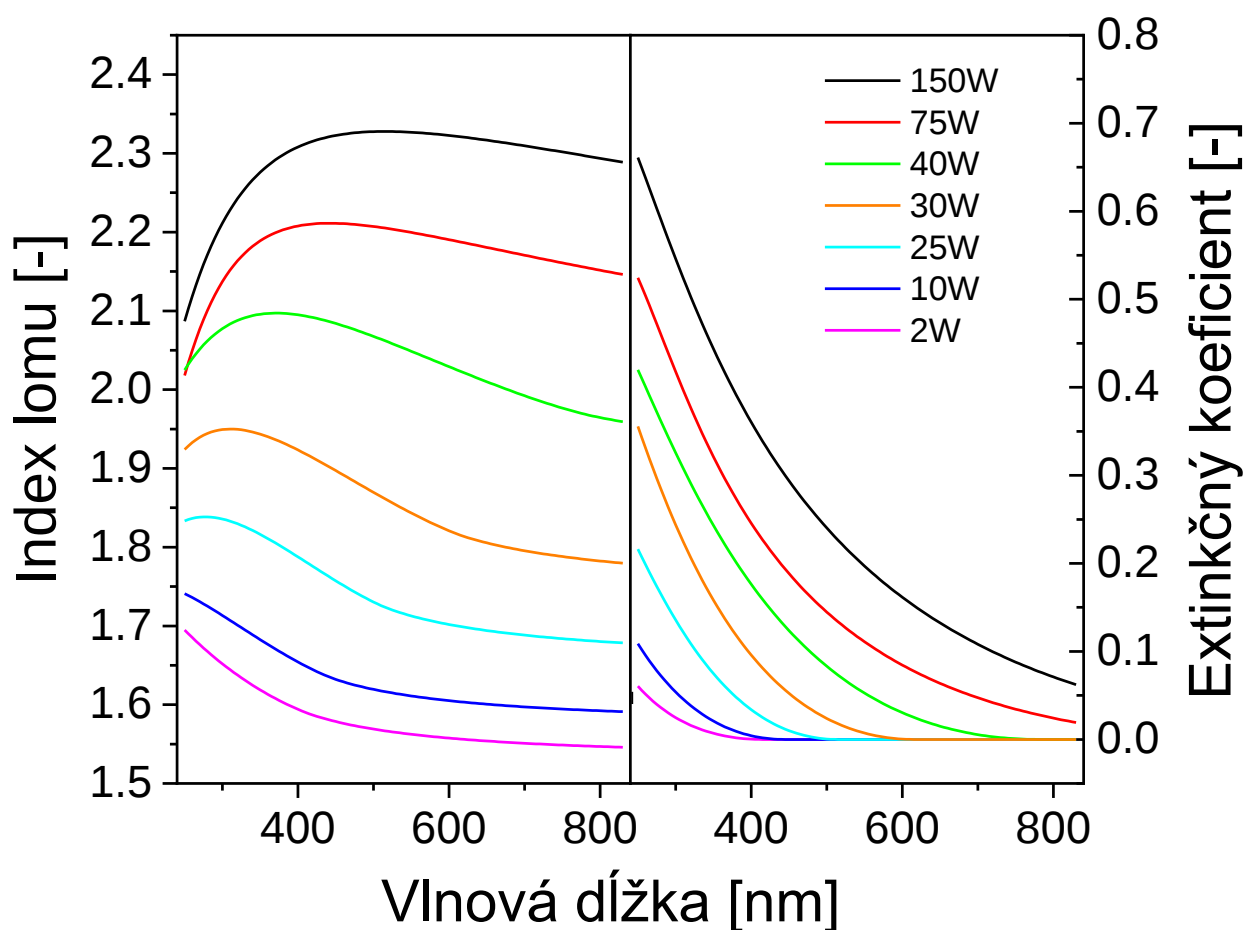
Mechanické vlastnosti organokremičitých vrstiev sú veľmi dôležité pre ich použitie ako bariérovej či ochrannej vrstvy, alebo pre zabudovanie do MEMS, NEMS a iných hybridných štruktúr (kompozitov). Cyklická nanoindentácia je štandardná technika pre stanovenie vybraných mechanických vlastností tenkých vrstiev a to Youngov modul pružnosti E a tvrdosť H . Je známe, že povrchová morfológia tenkých vrstiev môže významne ovplyvniť meranie nanoindentácie a viesť k chybným výsledkom [23]. Preto bolo potrebné poznať morfológiu pripravených vrstiev, k čomu bola použitá mikroskopia atómových síl (AFM – Atomic Force Microscopy), ktorá umožnila charakterizáciu priemernej drsnosti (RMS – Root Mean Square).



Obrázok 3.3: Youngov modul a tvrdosť organokremičitých tenkých vrstiev ako funkcia efektívneho výkonu.

Pripravené tenké vrstvy boli bez zŕn a dostatočne hladké k tomu aby neovplyvnili meranie nanoindentácie. RMS drsnosť v závislosti na zvyšujúcom sa efektívnom výkone klesla z 0,6 nm na 0,2 nm pri skenovaní plochy $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Youngov modul (štvorce) a tvrdosť (trojuholníky) s narastajúcim efektívnym výkonom narastali od 10 GPa do 143 GPa, respektíve od 1,5 GPa do 16,5 GPa (obrázok 3.3). Mechanické vlastnosti Youngovho modulu a tvrdosti boli vynesené v spoločnom grafe v závislosti na koncentrácii vodíka v rámci vytvorených tenkých vrstiev, čím sa medzi nimi preukázala veľmi silná inverzná korelácia (Pearsonov $r = -1,0$) [24]. Túto inverznú koreláciu možno vysvetliť hustšou uhlík–kremíkovou sieťou, v ktorej dominantná hybridizácia sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) ovplyvňuje mechanické vlastnosti materiálu. Zvýšením efektívneho výkonu vo výboji plazmy a tým znížením počtu atómov vodíka vo fragmentoch sa vytvorí vyššia koncentrácia vysoko reaktívnych radikálov, čo má za následok vyššie zasieťovanie vytvorenej tenkej vrstvy. Koncentrácia vodíka teda riadi mechanické vlastnosti vytvorených tenkých vrstiev a môže byť použitá na charakterizáciu úrovne zasieťovania tenkej vrstvy. Zvyšujúca sa hustota vrstvy ($1,5 - 1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) s narastajúcim dodaným výkonom závisí od zasieťovania vrstvy, čo bolo potvrdené meraním röntgenovej odrazivosti.

Variabilita optických vlastností organokremičitých vrstiev je dôležitá nielen pre optické, ale aj pre elektronické a optoelektronické zariadenia, pretože komplexná dielektrická funkcia súvisí s indexom lomu a extinkčným koeficientom [25]. In situ spektroskopická elipsometria bola použitá k charakterizácii optických vlastností organokremičitých tenkých vrstiev a určení hrúbky vrstvy priamo v depozičnej komore. Hrúbka vrstvy bola použitá pre výpočet depozičnej rýchlosti ako pomer medzi hrúbkou vrstvy a časom depozície. Depozičná rýchlosť sa pohybovala od 75 do 270 nm/min v závislosti na efektívnom výkone dodaného do výboja plazmy. Depozičná rýchlosť je dostatočne vysoká nato, aby bola vhodná pre procesy v priemyselnom meradle. Disperzná závislosť dielektrickej funkcie bola analyzovaná Tauc-Lorentzovou parametrizáciou [26]. Disperzné krivky pre index lomu a extinkčný koeficient odpovedajúce organokremičitým vrstvám vytvorených z par prekurzoru TVS pri efektívnom výkone 2 - 150 W sú zobrazené v grafe na obrázku 3.4. S narastajúcim efektívnym výbojom bol index lomu významne zvýšený na vlnovej dĺžke v rozsahu 250 - 830 nm (obrázok 3.4).



Obrázok 3.4: Disperzné krivky organokremičitých tenkých vrstiev pripravených pri rôznom efektívnom výkone. Vľavo index lomu, vpravo extinkčný koeficient.

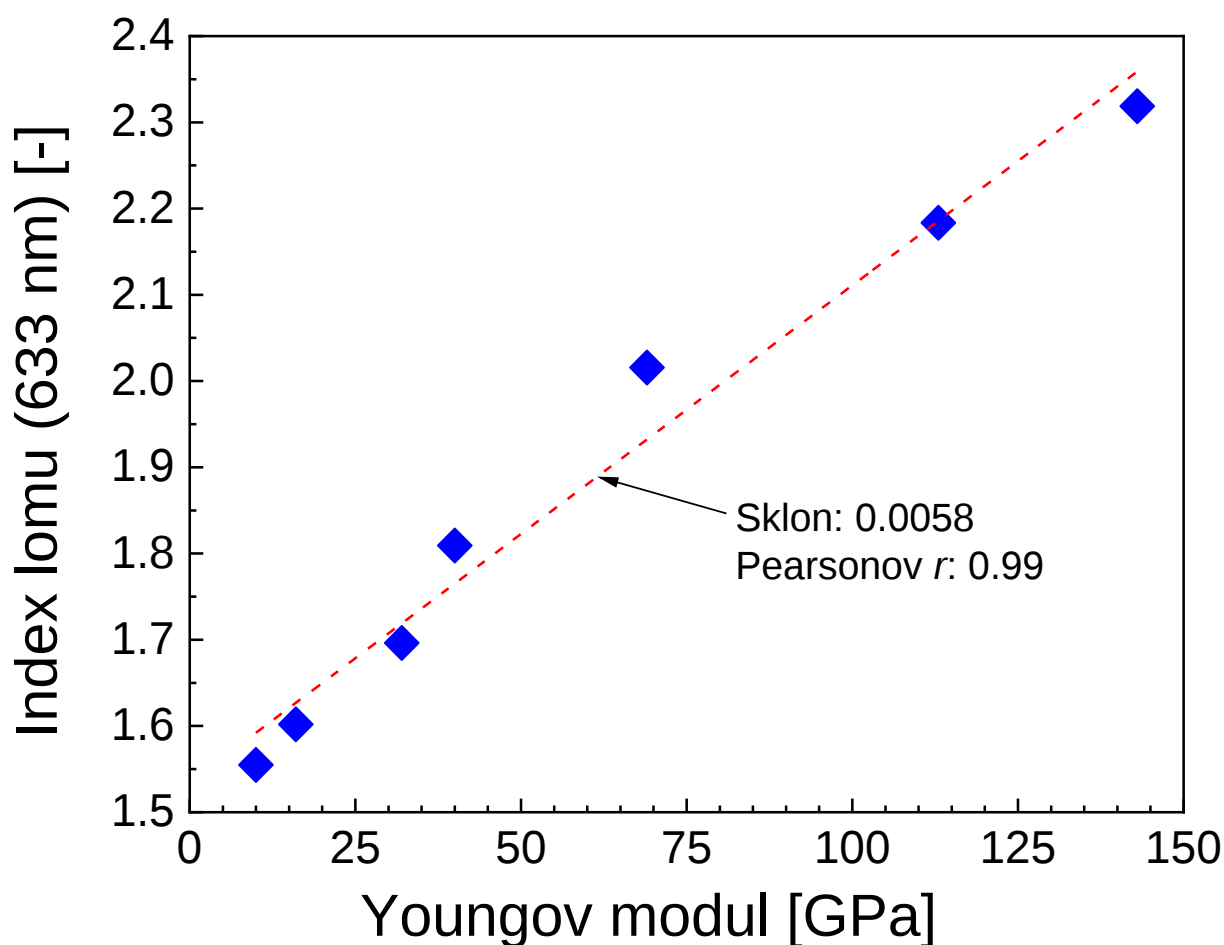
Predpokladáme, že zvýšený index zodpovedá zvýšeniu optickej hustoty v dôsledku zasieťovania materiálu, ako je popísané v Clausius-Mossottiho rovnici [27]. Stúpajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy sa maximálna disperzná krivka pre index lomu posunuli smerom k vyššej vlnovej dĺžke, čo je spôsobené narastajúcou koncentráciou uhlíka v organokremičitých vrstvách. Disperzné krivky pre extinkčný koeficient so stúpajúcim výkonom taktiež narastajú. Absorpčný koeficient $\forall$ je vzťahnutý k extinkčnému koeficientu k podľa vzťahu:

$$\forall = \frac{4 \cdot B \cdot k}{8} \quad (3.2)$$

kde 8 je vlnová dĺžka. Výsledkom skúmania absorpčného koeficientu je, že organokremičitá tenká vrstva pripravená pri 2 W je úplne transparentná ($k = 0$) pre viditeľné svetlo a absorbanca narastá v ultrafialovej (UV) oblasti. So stúpajúcim efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy bola absorpčná hrana posunutá na dlhšiu vlnovú dĺžku a absorbanca sa intenzívne zvyšovala od UV cez viditeľnú oblasť až k blízkej infračervenej (IČ) oblasti.

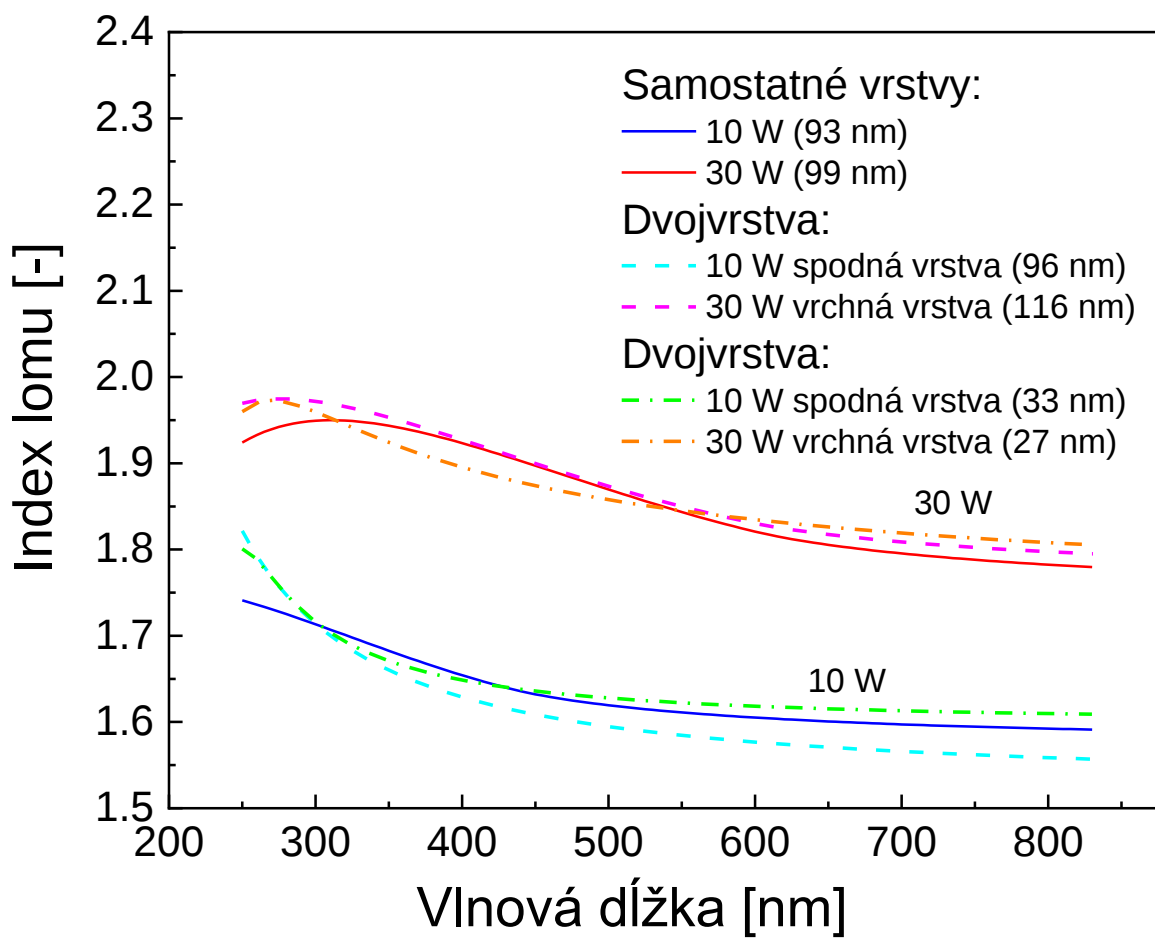
3.3 DVOJVRSTVOVÉ NANOŠTRUKTÚRY

Predpokladáme, že mechanické (Youngov modul a tvrdosť), tak optické (index lomu) vlastnosti organokremičitých tenkých vrstiev sú riadené úrovňou zasieťovania, ktorá súvisí s koncentráciou vodíka vo vrstvách. To znamená, že Youngov modul, tvrdosť a index lomu narastajú so zvyšujúcim sa efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy využívaným pre depozíciu tenkých vrstiev, v dôsledku ktorého dochádza k nárastu zasieťovania materiálu. Súčasne vieme, že vlastnosti siete uhlík-kremík sú pri vyšších výkonoch ovplyvnené zvýšenou koncentráciou väzieb C-C a C=C. Z pohľadu atómovej konfigurácie to znamená, že sieť s relatívne slabou väzbou Si-C s väzbovou vzdialenosťou 1,92 Å [28] je posilnená silnejšími väzbami C-C a C=C so zvýšenou koncentráciou a s kratšou väzbovou vzdialenosťou 1,20 - 1,54 Å [28]. Silnejšie väzby v sieti uhlík-kremík môžu zvýšiť mechanické vlastnosti, ale v prípade kovalentných väzieb môžu znížiť index lomu [29]. Pre skúmanie vplyvu silnejšej siete na mechanické a optické vlastnosti bol index lomu pri 633 nm (vlnová dĺžka He-Ne laser) vynesný oproti Youngovmu modulu v grafe na obrázku 3.5. Silná korelácia (Pearsonov $r = 0,99$) medzi indexom lomu a Youngovým modulom potvrdzuje hypotézu, že mechanické vlastnosti a index lomu organokremičitých tenkých vrstiev sú riadené úrovňou zasieťovania materiálu. Účinok pevnejšej siete na tieto vlastnosti nebol pozorovaný, nakoľko index lomu by bol v prípade pevnejšieho zasieťovania nepriamo úmerný Youngovmu modulu. Inverzná proporcionalita nie je zrejmá v žiadnej časti závislosti (obrázok 3.5).



Obrázok 3.5: Index lomu pri 633 nm v korelácii s Youngovým modulom.

Organokremičité tenké vrstvy s variabilnými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami môžu byť kombinované dokopy za účelom vytvorenia zložitejších funkčných nanoštruktúr. Dva podobné materiály boli syntetizované vznikom dvojvrstvovej nanoštruktúry, aby bolo možné overiť reprodukovateľnosť a rozlíšenie v rámci nanoštruktúry. Najskôr bola na kremíkový substrát nanosená organokremičitá vrstva pri efektívnom výkone 10 W, na ktorú bola následne nanosená druhá vrstva pri efektívnom výkone 30 W. In situ spektroskopická elipsometria umožnila charakterizovať hrúbku a optické parametre jednotlivých vrstiev po nanosení každej vrstvy zvlášť priamo v depozičnej komore. Do optického modelu vzorky bola zahrnutá natívna vrstva SiO_2 s hrúbkou necelé 3 nm, ktorá sa nachádza na leštenom kremíkovom substráte. Analýza elipsometrických spektier odhalila, že medzivrstvy medzi jednotlivými vrstvami a na povrchu substrátu môžu byť zanedbané, čo naznačuje relatívne ostré rozhranie medzi rôznymi materiálmi.



Obrázok 3.6: Disperzné krivky indexu lomu odpovedajúce samostatným vrstvám a dvojvrstvám organokremičitých tenkých vrstiev.

Obrázok 3.6 zobrazuje disperzné krivky závislosti indexu lomu (plná čiara) odpovedajúce samostatným vrstvám nanesených pri efektívnom výkone 10 W (hrúbka vrstvy 93 nm), respektíve 30 W (99 nm). Disperzné krivky (čiarkovaná čiara) pre dvojvrstvovú nanoštruktúru zloženú zo spodnej vrstvy (10 W, 96 nm) a hornej vrstvy (30 W, 116 nm) boli v grafe porovnané s krivkami pre samostatné vrstvy (obrázok 3.6). Znížením hrúbky jednotlivých vrstiev bola vytvorená dvojvrstvová nanoštruktúra so spodnou vrstvou (10 W, 33 nm) a hornou vrstvou (30 W, 27 nm). Odpovedajúce disperzné krivky (bodkočiarkovaná čiara) sú znázornené na obrázku 3.6. Z grafu je zrejmé, že jednotlivé vrstvy možno v týchto nanoštruktúrach dobre rozlíšiť a disperzné krivky sú konzistentné, čo dokazuje vysokú reprodukovateľnosť depozície týchto materiálov. Vzhľadom ku korelácii medzi indexom lomu a Youngovým modulom (obrázok 3.5), naznačuje vysoká reprodukovateľnosť v optických vlastnostiach vysokú reprodukovateľnosť v mechanických vlastnostiach a teda znalosť indexu lomu v dvojvrstvovej nanoštruktúre znamená znalosť mechanických vlastností, Youngovho modulu a tvrdosti danej tenkej vrstvy. Z tohto pohľadu je objav korelácie medzi optickými a mechanickými vlastnosťami organokremičitých tenkých vrstiev veľmi užitočný,

nakoľko bežnými analyzačnými metódami je zložité určiť mechanické vlastnosti jednotlivých vrstiev vo vrstevnatej nanoštruktúre [30, 31].

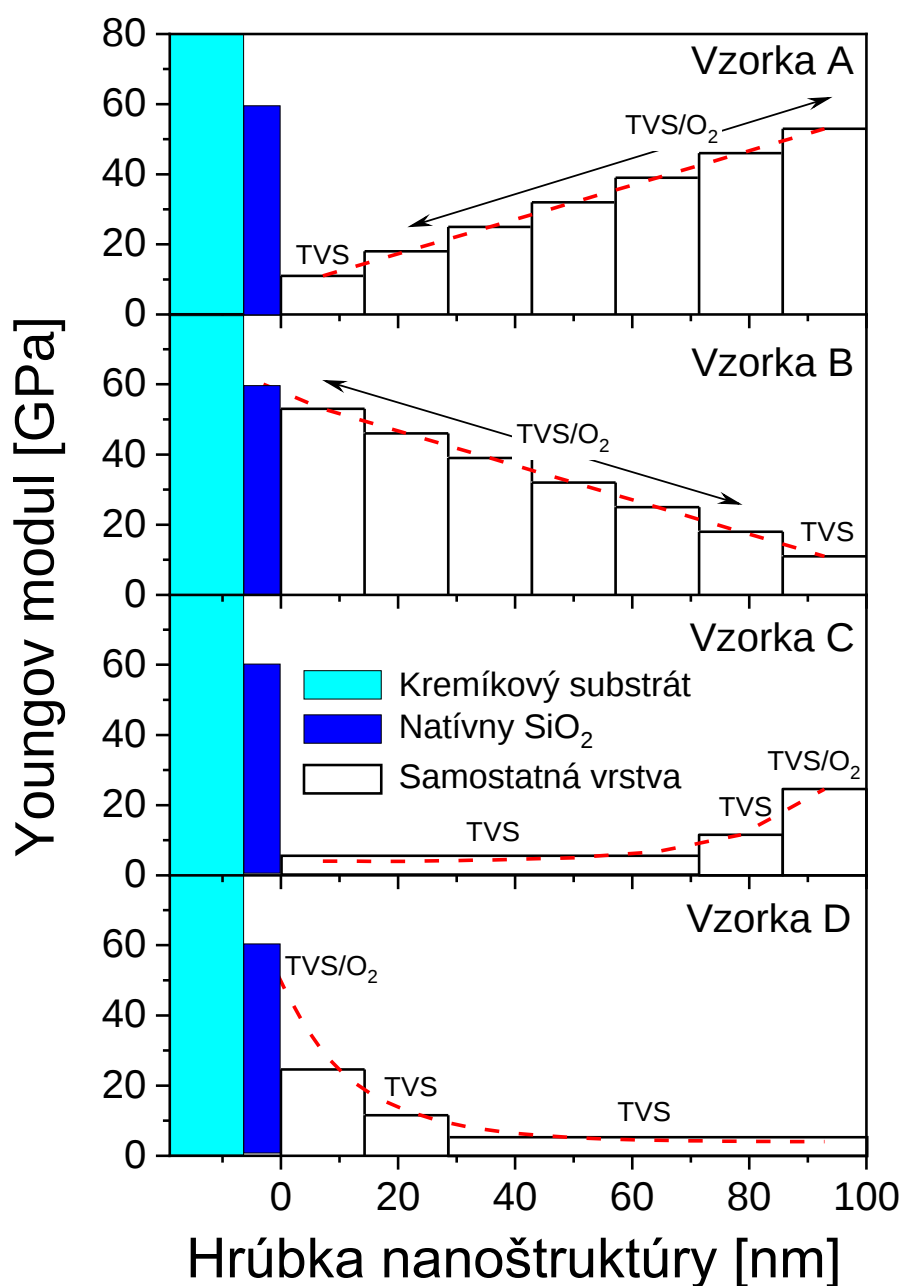
3.4 VIACVRSTVOVÉ NANOŠTRUKTÚRY

Viacvrstvové nanoštruktúry určené pre využitie ako funkčnej medzivrstvy v polyesterovom kompozite vystuženom sklenými vláknami, môžu byť konštruované z jednotlivých vrstiev, ktoré postupne menia Youngov modul odpovedajúci E-sklu (72,3 GPa [32]) na modul odpovedajúci polyesterovej živici (3,4 GPa [33]).

Tenké vrstvy a-CSi:H deponované pomocou PECVD môžu byť použité pre viacvrstvové nanoštruktúry ako sú tieto, pretože Youngov modul takto pripravených jednotlivých vrstiev môže byť riadený efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy a to od 13,3 GPa (0,1 W) do 122 GPa (150 W) [34]. Tenké vrstvy a-CSi:H avšak nie sú chemicky kompatibilné so sklom. Z tohto dôvodu je potrebné začlenenie atómov kyslíka do a-CSi:H vrstvy, čím vznikne tenká vrstva viac podobná SiO₂, ktorá zlepši chemickú kompatibilitu na rozhraní tenkej vrstvy/skla. Preto boli a-CSiO:H tenké vrstvy deponované zo zmesi TVS s plynným kyslíkom (O₂) s frakciou 0,79 (79 %) pri rôznom efektívnom výkone.

Mechanické vlastnosti a-CSiO:H tenkých vrstiev riadených pomocou efektívneho výkonu boli stanovené pomocou nanoindentačného testu. Youngov modul narastal so zvyšujúcim sa efektívnym výkonom z 16,0 GPa (0,5 W) na 52,3 GPa (25 W) za podmienok $t_{on} = 1$ ms a $P_{total} = 50$ W. Príčinou nárastu Youngovho modulu je nárast hustoty siete uhlík-oxid kremičitý. Tenké vrstvy a-CSiO:H s Youngovým modulom podobným modulu skla môžu byť deponované na sklenené vlákna ako kompatibilný materiál s ohľadom na svoje mechanické a chemické vlastnosti. Vlastnosťami blízke polymérom a na uhlík bohaté tenké vrstvy a-CSi:H s modulom tak nízkym ako je modul polyesterovej živice (polymérnej matrice), je vhodný ako kompatibilný materiál pre vrstvy na rozhraní vrstva/matrica. Zistili sme, že Youngov modul a-CSi:H vrstiev deponovaného z čistého TVS by mohol byť znížený na 7,5 GPa, ak by perióda impulzov T ($T = t_{on} + t_{off}$) bola skrátená na 0,15 ms pri efektívnom výkone 2,0 W a celkovom výkone 10 W.

Bolo navrhnuté, že viacvrstvové nanoštruktúry s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou pozostávajúce zo siedmich samostatných vrstiev o hrúbke 14,3 nm s Youngovým modulom, ktorý postupne narastá (vzorka A) alebo klesá (vzorka B), môže byť deponovaná (PECVD) na natívnu vrstvu oxidu kremičitého nachádzajúcu sa na kremíkovom substráte (obrázok 3.7). Celková hrúbka viacvrstvovej nanoštruktúry bola navrhnutá na 100 nm a postupné rozdelenie Youngovho modulu bolo rozvrhnuté na 11, 18, 25, 32, 39, 46 a 51 GPa.



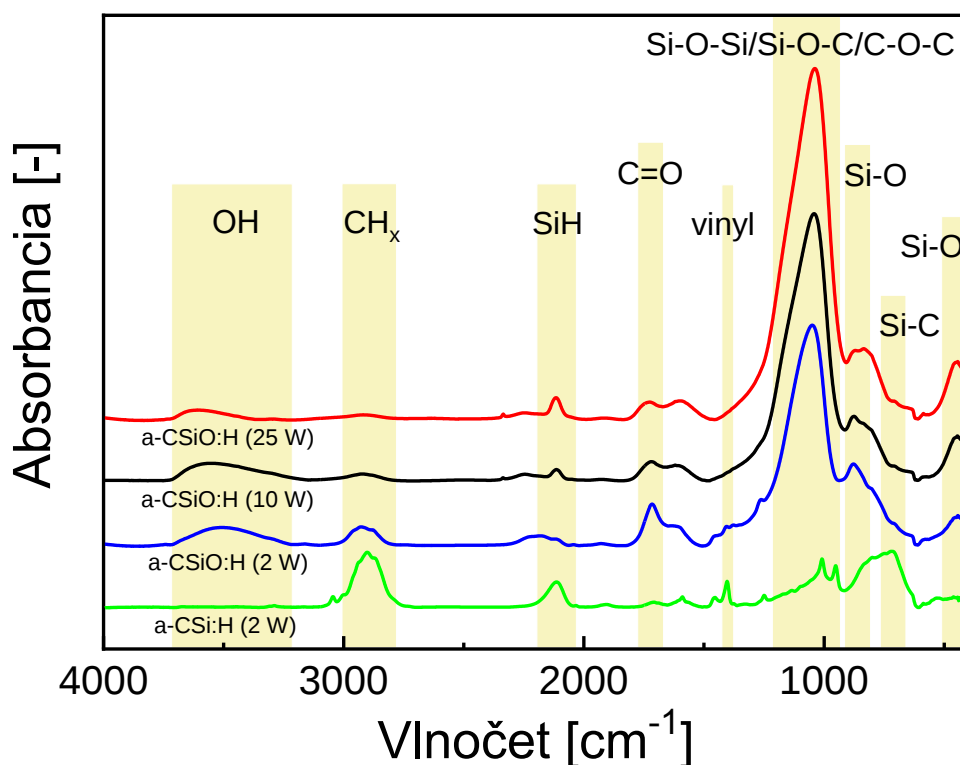
Obrázok 3.1: Schematické zobrazenie štyroch vzoriek vrstevnatých nanoštruktúr s postupným lineárnym alebo exponenciálnym rozdelením Youngovho modulu skrz nanoštruktúru nadeponovanej na kremíkovom substráte pokrytým natívnym oxidom.

Ďalšie dve vzorky viacvrstvových nanoštruktúr boli navrhnuté tak, aby mali postupné exponenciálne rozloženie Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou. Tieto nanoštruktúry obsahovali vrstvu o hrúbke 71,4 nm s Youngovým modulom 7,5 GPa a dve vrstvy s hrúbkou 14,3 nm s Youngovým modulom 11 GPa, respektíve 25 GPa. Youngov modul mal narastajúci (vzorka C) alebo klesajúci (vzorka D) charakter, čo zobrazuje obrázok 3.7. Celková hrúbka vrstevnatých nanoštruktúr bola opäť 100 nm.

Navrhnuté vzorky (obrázok 3.7) boli konštruované za použitia depozičných podmienok, ktoré zodpovedali požadovanému Youngovmu modulu pre jednu tenkú vrstvu. Taktiež známa depozičná rýchlosť umožnila výpočet zodpovedajúceho času depoziácie pre jednu vrstvu. Jednotlivé tenké vrstvy a-CSiO:H s Youngovým modulom 18 - 51 GPa boli deponované zo zmesi TVS/O₂ pri efektívnom výkone dodanom do výboja plazmy 1,6 - 23 W, zatiaľ čo tenké vrstvy s vlastnosťami podobnými polymérom a-CSi:H s Youngovým modulom 7,5 a 11 GPa boli deponované z čistého TVS pri efektívnom výkone 2 W. Kontrola jednotlivých tenkých vrstiev a meranie ich hrúbok vo viacvrstvových nanoštruktúrach prebiehala pomocou in situ spektroskopického elipsometra priamo v depozičnej komore. Elipsometrická analýza viacvrstvových nanoštruktúr vyžadovala nielen vhodnú parametrizáciu optoelektronickej reakcie, ale aj realistický model viacvrstvových nanoštruktúr a substrátu. Model pre sedemvrstvové alebo trojvrstvové nanoštruktúry zahŕňal kryštalický kremík s vrstvu oxidu kremičitého pre substrát a vhodný počet jednotlivých tenkých vrstiev. Hrúbka natívneho SiO₂ bola stanovená na 3,0 nm z elipsometrického spektra čistého substrátu. Povrchová drsnosť (RMS) viacvrstvových nanoštruktúr bola pod 1,0 nm, čo bolo pozorované pomocou AFM merania (skenovaná plocha 5 x 5 μm²). Akákoľvek medzivrstva medzi jednotlivými tenkými vrstvami alebo medzi spodnou vrstvou a substrátom je zanedbateľná [35]. Elipsometrické spektrá boli merané bezprostredne po depoziácii každej jednotlivéj tenkej vrstvy. Pre každú vrstvu bolo stanovených 5 fitovacích parametrov (Tauc-Lorentzova parametrizácia) a hrúbka vrstvy, tieto parametre boli zafixované pre danú tenkú vrstvu. Výrobný proces pokračoval s depoziáciou ďalšej individuálnej vrstvy a postup merania sa opakoval.

Disperzné krivky pre individuálne a-CSi:H tenké vrstvy pripravené z čistého TVS pri 2 W boli takmer identické s a-CSiO:H tenkými vrstvami pri 2 W. Celková hrúbka viacvrstvových nanoštruktúr so siedmimi vrstvami bola 115,9 nm pre vzorku A a 123,7 nm pre vzorku B, čo znamená priemernú hrúbku každej vrstvy 16,6 nm, respektíve 17,7 nm. Vzorka C mala hrúbku 107,4 nm a obsahovala tri vrstvy (65,5 nm, 23,1 nm, 18,8 nm), vzorka D mala hrúbku 112,9 nm a taktiež bola zložená z troch vrstiev (15,2 nm, 15,5 nm, 82,2 nm).

Tenké vrstvy a-CSi:H pripravené z čistého TVS pri nízkych výkonoch (napr. 2 W) sú amorfnými materiálmi (C/Si ~ 4) pozostávajúce prevažne z uhlíkovej siete obsahujúcej väzby Si-C skupín a postranné vinylové skupiny [36]. V prípade tenkých vrstiev a-CSiO:H pripravených zo zmesi TVS/O₂ boli atómy kyslíka začlenené do skupín Si-O-Si (1100 - 1000 cm⁻¹), Si-O-C (1100 - 1000 cm⁻¹) alebo C-O-C (1150 - 1060 cm⁻¹) [20, 21], ktorých absorpčné pásy nemožno od seba spoľahlivo rozlíšiť, a do hydroxylových alebo karbonylových skupín (obrázok 3.8). Je potrebné poznamenať, že zvýšenie efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy znížilo koncentráciu skupín CH_x a zvýšilo výslednú koncentráciu skupín Si-O-Si, Si-O-C, C-O-C a Si-O (obrázok 3.8).

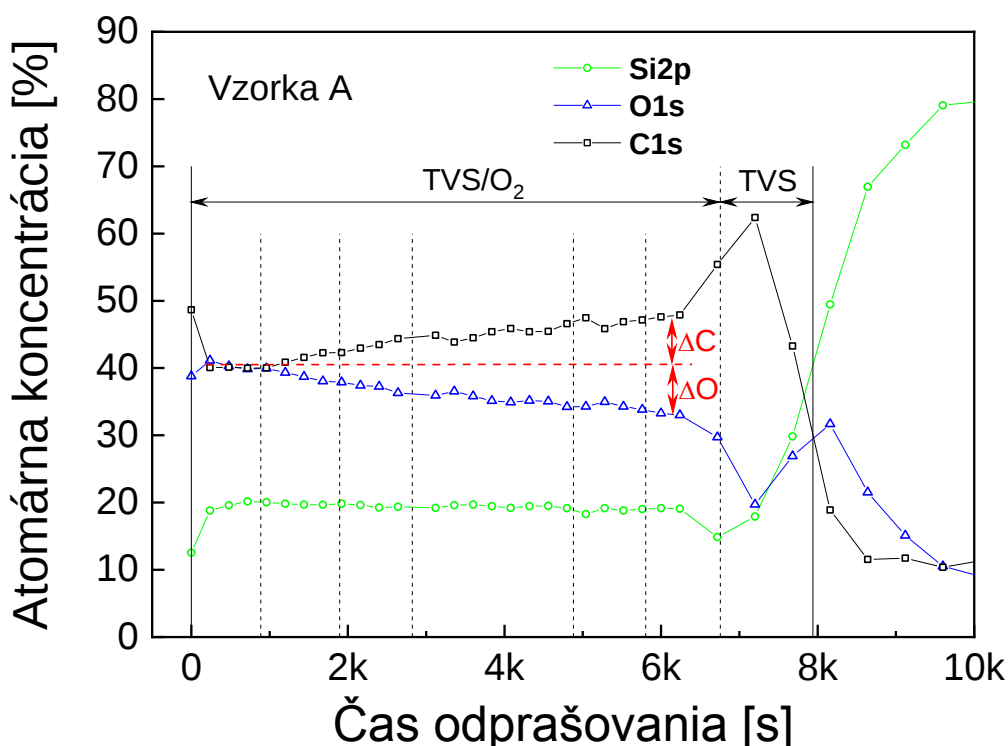


Obrázok 3.8: Infračervené spektrá a-CSi:H a a-CSiO:H tenkých vrstiev pripravených pri rôznom efektívnom výkone.

3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky A

Vzorka A pozostávala zo siedmich vrstiev s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu klesajúceho z 51 GPa na povrchu nanoštruktúry na 11 GPa pri kremíkovom substráte (obrázok 3.7). Efektívny výkon dodaný do výboja plazmy mal klesajúci charakter v rozmedzí od 23 do 1,6 W. Priemerná rýchlosť odprašovania bola vypočítaná ako pomer hrúbky nanoštruktúry k dobe leptania potrebnej na dosiahnutie rozhrania nanoštruktúry so substrátom a teda pre vzorku A bola priemerná rýchlosť odprašovania 0,88 nm/min. Kontaminácia na povrchu vzorky v dôsledku adsorbovaných uhlíkovodíkov z okolitého vzduchu bola evidentná s ohľadom na pokles koncentrácie uhlíka po prvom odprašení povrchu vzorky (obrázok 3.9). Rozdiel v koncentrácii uhlíka bol 8,7 % a kontaminácia spôsobila relatívny pokles koncentrácie kremíka a kyslíka na povrchu vzorky. Koncentrácia atómov kremíka bola približne konštantná pri 19 až 20 % naprieč viacvrstvou nanoštruktúrou, s výnimkou povrchovej kontaminácie a spodnej vrstvy pripravenej z čistého prekursora TVS. Pre hlbšie vrstvy pripravené zo zmesi TVS/O₂ sa koncentrácia uhlíka zvýšila (40 až 48 %), pričom koncentrácia kyslíka klesla z 41 na 33 % s tým ako klesal efektívny výkon z 23 W na 1,6 W. Tieto trendy korešpondujú s trendmi v IČ spektrách (obrázok 3.8). Spodná vrstva deponovaná

z čistého prekursora TVS bola charakterizovaná maximálnou koncentráciou atómov uhlíka (62,4 %) a minimálnou koncentráciou atómov kyslíka (19,7 %).



Obrázok 3.92: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke A v závislosti od doby leptania. Priechne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂.

V spodnej a-CSi:H vrstve bola očakávaná nulová koncentrácia kyslíka, nakoľko hmotnostnou spektrometriou počas depozície vrstvy bola zaznamenaná len zanedbateľná koncentrácia molekúl vody ako zdroja atómov kyslíka. Hrúbka vrstvy a-CSi:H bola 17,3 nm, čo bolo stanovené elipsometriou, a koncentrácia kyslíka narastala v smere oxidových vrstiev a-CSiO:H nad prvou a-CSi:H vrstvou. Táto tenká vrstva je polymérom podobný materiál (s nízkym zasieťovaním) (11 GPa) a odpovedajúca rýchlosť odprašovania bude preto vyššia ako priemerná hodnota (0,88 nm/min). To má za následok nadhodnotené vymedzenie spodnej vrstvy pomocou rozhraní znázornených na obrázku 3.9. Vrstva je v skutočnosti tenšia.

Musíme tiež zvážiť difúziu kyslíka z vrstvy a-CSiO:H do vrstvy a-CSi:H a pre interpretáciu výsledkov je tiež dôležité hĺbkové rozlíšenie XPS profilu. Pri použití monoatómárneho odprašovania Ar, Hofmann zdôraznil, že drsnosť a atomárna zmes na rozhraní ovplyvňuje hĺbkové rozlíšenie [37]. Rozhranie medzi spodnou vrstvou a lešteným kremíkovým substrátom je ostré vzhľadom na drsnosť a atomárnu zmes v nadeponovanej vzorke A. RMS drsnosť odprašenej vzorky A po 296 minútach odpovedajúcej analyzovanej hĺbke v kremíkovom substráte bola 2,5 nm, zatiaľ čo RMS drsnosť čistého kremíkoveho substrátu bola 0,10 nm (skenovaná plocha bola 5 x 5 μm²). Hĺbkové rozlíšenie môže byť stanovené ako hĺbka na rozhraní

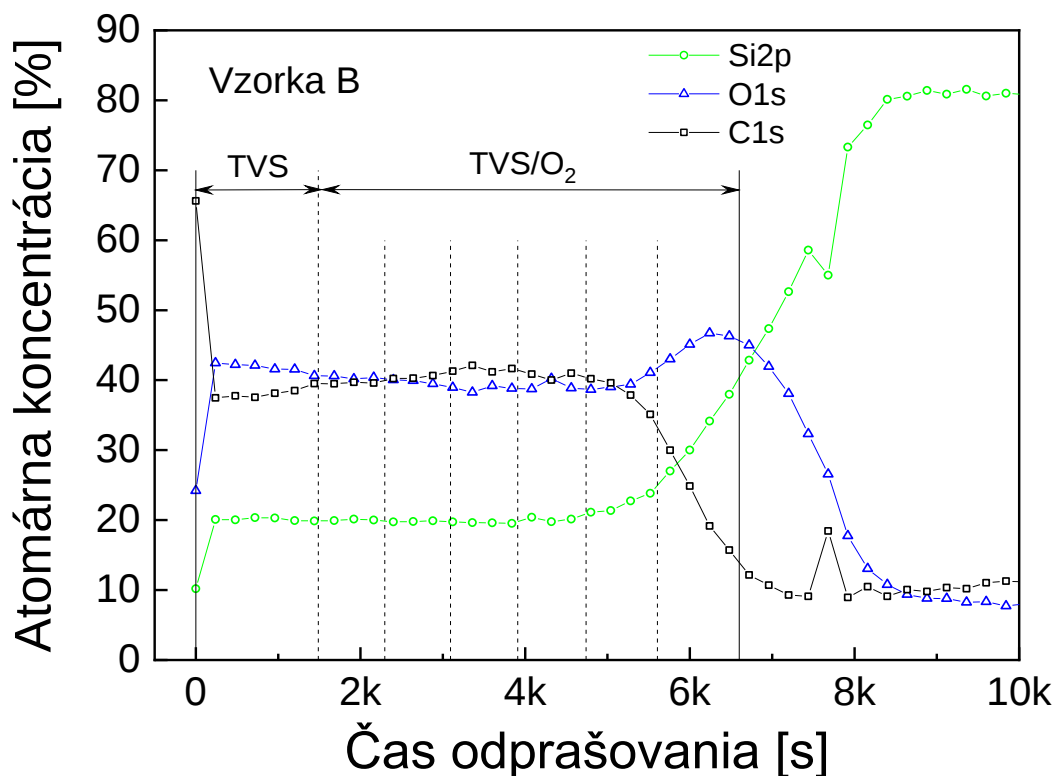
vrstva/substrát, pri ktorej sa koncentrácia kremíka mení z 16 na 84 % celkovej odchýlky medzi plošnými hodnotami [38]. Z údajov na obrázku 3.9 bolo stanovené hĺbkové rozlíšenie 18,6 nm. Táto hodnota približne korešponduje s hrúbkou vrstvy a-CSi:H. Z tohto dôvodu je pravdepodobné, že prítomnosť kyslíka v spodnej vrstve je dôsledkom nízkeho hĺbkového rozlíšenia XPS.

Organický/anorganický charakter a stupeň oxidácie naprieč viacvrstvou nanoštruktúrou sú vyjadrené pomerom C/Si a O/Si. Výnimku tvorí povrch viacvrstvovej nanoštruktúry, ktorý bol ovplyvnený kontamináciou (C/Si = 3,9). S narastajúcou dobou leptania sa pomer C/Si zvýšil z 2,1 na 3,7. Táto závislosť bola maximálna na spodnej tenkej vrstve podobnej polyméru (11 GPa). Pomer O/Si klesol z 2,2 na 1,7 naprieč vrstvám deponovaných zo zmesi TVS/O₂ a na rozhraní s kremíkovým substrátom na 0,7.

3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky B

Vzorka B je viacvrstvová nanoštruktúra s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou stúpajúcim od povrchu smerom dolu ku kremíkovému substrátu v rozsahu od 11 do 51 GPa (obrázok 3.7), ktorá bola deponovaná s narastajúcim efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy v rozmedzí 1,6 - 23 W. Vzorka bola následne analyzovaná pomocou XPS hĺbkového profilovania. Chemické zloženie naprieč vzorkou B je znázornené na obrázku 3.10, kde je vidieť že s výnimkou povrchovej kontaminácie a spodnej vrstvy, ktorá je ovplyvnená kremíkovým substrátom v dôsledku povrchových porúch, je koncentrácia kremíka 20 % rovnako ako vo vzorke A. Očakávaná poloha substrátu je ohraničená plnou čiarou a rozhranie medzi jednotlivými vrstvami je označené čiarkovanou čiarou.

Koncentrácia atómov uhlíka a kyslíka mierne kolísala v rovnakom rozmedzí 38 - 42 % v hornej vrstve s vlastnosťami podobnými polymérom (11 GPa) deponovanej z čistého prekursora TVS ako aj vo vrstvách a-CSiO:H. Pomer C/Si a O/Si sú skoro totožné a blízke 2,0, čo je podobné pomerom C/Si a O/Si vo vrstvách a-CSiO:H u vzorky A. Horná vrstva však vykazovala rovnaké chemické zloženie ako vrstvy a-CSiO:H, napriek tomu, že táto vrstva nanoštruktúry bola pripravená z čistého TVS bez prímеси atómov kyslíka. Z tohto je možné usúdiť, že horná vrstva s vlastnosťami podobnými polymérom má rovnaký stupeň oxidácie ako ostatné a-CSiO:H vrstvy nanoštruktúry, čo by mohlo byť spôsobené difúziou atómov kyslíka z vrstvy a-CSiO:H do vrstvy a-CSi:H.



Obrázok 3.10: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke B v závislosti od doby leptania. Pričné čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂.

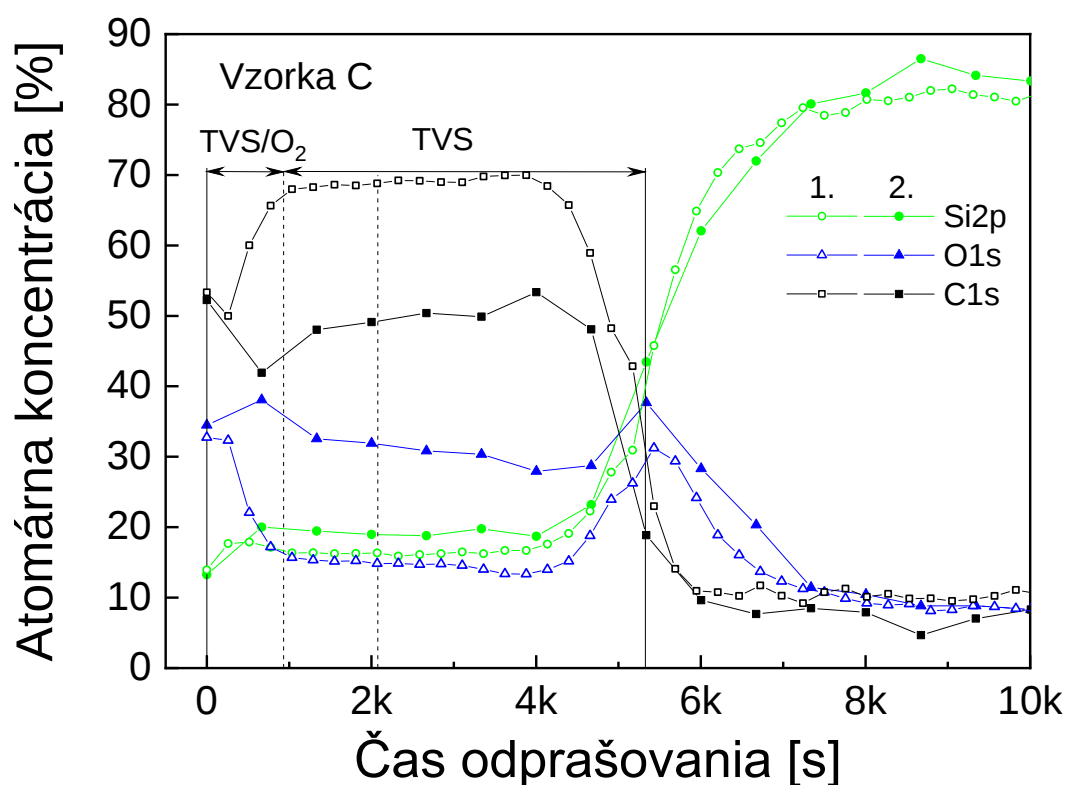
V tomto prípade by však spodná vrstva s vlastnosťami podobnými polymérom vo vzorke A mala mať podobnú koncentráciu kyslíka (40 %) a stupeň oxidácie ($O/Si = 2$), čo však nie je pravda, nakoľko vzorka obsahovala koncentráciu kyslíka 19,7 % a stupeň oxidácie bol znížený na 0,7. Preto je pravdepodobnejšie, že kyslík v hornej vrstve nanoštruktúry pochádza z po-depozičnej oxidácie v okolitom vzduchu. Molekuly kyslíka a vody boli fyzikálne adsorbované na povrchu vrstevnatej nanoštruktúry a disociované atómy kyslíka prenikli do nanoštruktúry, kde boli začlenené do vrstvy a-CSi:H za vzniku nových chemických zlúčenín. Takto vzniknuté nové skupiny s uhlíkovými, kremíkovými a kyslíkovými väzbami boli rovnaké ako vo vrstvách a-CSiO:H, čo dokazujú výsledky XPS spektra s vysokým energetickým rozlíšením.

Trend zníženej koncentrácie uhlíka na úkor kyslíka vo vrstvách a-CSiO:H (vzorka A) so zvýšeným efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy (obrázok 3.9) sa nevzťahuje na vzorku B (obrázok 3.10), čo môže znamenať, že kyslík bol rozptýlený nielen do hornej vrstvy a-CSi:H nanoštruktúry, ale taktiež do hlbších vrstiev a-CSiO:H.

3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky C

Vzorka C pozostáva z troch tenkých vrstiev s postupným exponenciálnym rozložením Youngovho modulu klesajúceho z 25 GPa na povrchu nanoštruktúry

na 7,5 GPa vo spodnej vrstve pri kremíkovom substráte. Tieto tenké vrstvy boli deponované s klesajúcim efektívnym výkonom dodaným do výboja plazmy v rozmedzí 4,5 až 2,0 W. Chemické zloženie naprieč vzorkou C je zobrazené na obrázku 3.11 pomocou prázdnych symbolov a zodpovedá prvým meraním XPS jeden mesiac po deponovaní vzorky C. Plná čiara v nulovom čase leptania vymedzuje povrch vrstevnatej nanoštruktúry. Očakávaná poloha substrátu je ohraničená plnou čiarou a rozhranie medzi jednotlivými vrstvami je označené čiarkovanou čiarou podľa hrúbky jednotlivých vrstiev, ktorá bola určená elipsometricky.



Obrázok 3.11: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke C v závislosti od doby leptania. Pričné čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂. Dva hĺbkové profily XPS sú rozličné časom po-depozičnej oxidácie.

Druhé XPS hĺbkové profilovanie bolo vykonané tri mesiace po depozícii vzorky C, za účelom charakterizácie vplyvu po-depozičnej oxidácie na chemické zloženie naprieč vrstevnatou nanoštruktúrou, výsledky sú zobrazené pomocou plných symbolov na obrázku 3.11. Konzistentný výsledok hĺbkového profilu koncentrácie kremíka z oboch meraní ukázal dobrú reprodukovateľnosť výsledkov. Koncentrácia uhlíka naprieč dvomi vrstvami deponovaných z čistého TVS bola znížená z 68% na 50%, zatiaľ čo koncentrácia kyslíka vzrástla z 14 % na 30% po uplynutí ďalších dvoch mesiacov po depozícii nanoštruktúry, kedy došlo k ďalšej po-depozičnej

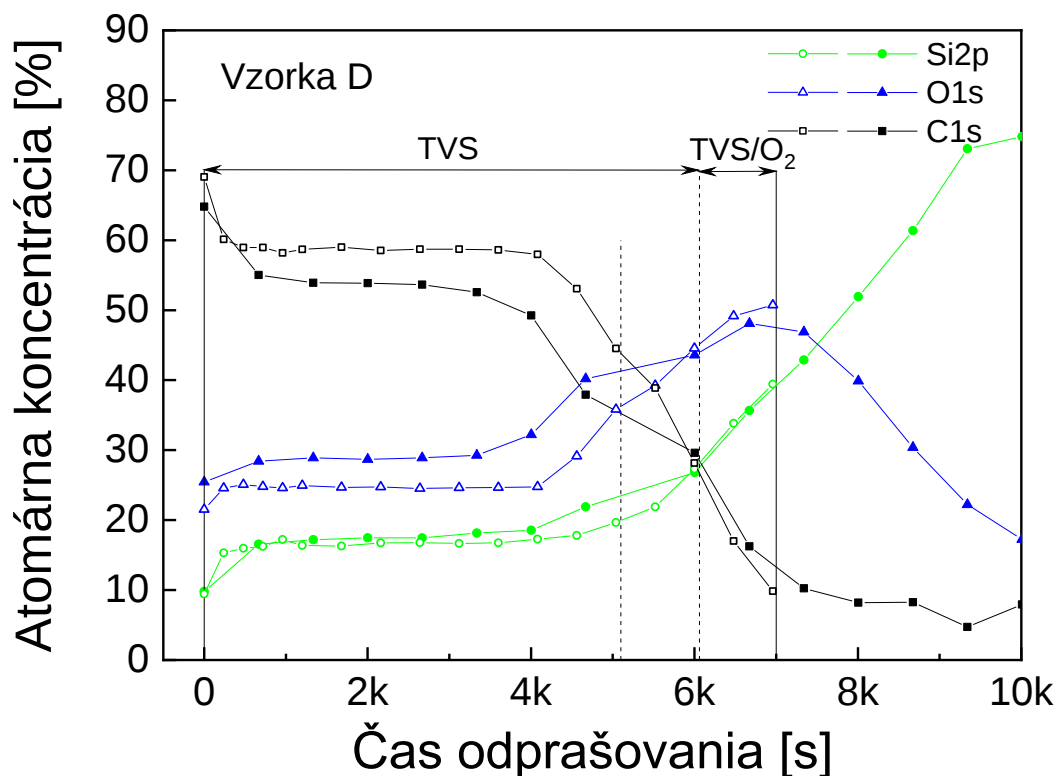
oxidácii vzorky. Pomery prvkov (C/Si, O/Si) naprieč vzorkou C ukazujú veľké zmeny v chemickom zložení horných neodprášených vrstiev a-CSi:H po jednom a po troch mesiacoch po-depozičnej oxidácie.

Významné zmeny možno pozorovať dokonca aj v hornej vrstve a-CSiO:H (25 GPa) pripravenej zo zmesi TVS/O₂ s frakciou kyslíka 0,79 (79 %). Výrazné navýšenie koncentrácie kyslíka v hornej vrstve nanoštruktúry po dvoch mesiacoch (2. meranie) znamená, že vrstva a-CSiO:H môže takisto po jej depozícii oxidovať, čo potvrdzuje podozrenie popísané vyššie, že kyslík bol rozptýlený nielen do hornej a-CSi:H vrstvy, ale aj v hlbších a-CSiO:H vrstvách vzorky B. Po-depozičná oxidácia vrstevnatej nanoštruktúry môže ovplyvniť distribúciu mechanických vlastností naprieč celou nanoštruktúrou.

3.4.1 XPS hĺbkové profilovanie vzorky D

Vzorka D je zložená z troch tenkých vrstiev s postupným exponenciálnym rozložením Youngovho modulu a bola pripravená opačnou postupnosťou ako vzorka C, a teda Youngov modul narastal smerom od vrchnej vrstvy z 7,5 na 25 GPa ku vrstve pri substráte s využitím efektívneho výkonu dodaného do výboja plazmy v rozmedzí 2,0 až 4,5 W. Chemický hĺbkový profil pre vzorku D je zobrazený na obrázku 3.12, kde sa nachádzajú výsledky XPS hĺbkového profilovania jeden mesiac (prázdny symbol) a tri mesiace (plný symbol) po depozícii vzorky. Koncentrácia uhlíka v hornej vrstve bola iba 59 % v porovnaní s 68 % v prípade rovnakého typu vrstvy vo vzorke C. Koncentrácia kyslíka bola 25 % v porovnaní s 14 % u vzorky C po uplynutí jedného mesiaca po-depozičnej oxidácie. Koncentrácia uhlíka sa po ďalších dvoch mesiacoch starnutia znížila na 54 % a koncentrácia kyslíka sa zvýšila na 29 %.

Chemické zmeny organického/anorganického charakteru a stupeň oxidácie naprieč vrstevnatou nanoštruktúrou odpovedá dvom úrovniam oxidácie. Z porovnania chemického zloženia vzorky D s chemickým zložením vzorky C je zrejmé, že stupeň oxidácie ($O/Si = 1,5$) hornej vrstvy vzorky D deponovanej z čistého prekursora TVS je výrazne vyšší ako stupeň oxidácie ($O/Si = 0,9$) na rovnakom type vrstvy vo vzorke C mesiac po ich depozícii. Výsledky ukazujú, že horná a-CSiO:H vrstva (25 GPa) vo vzorke C funguje ako bariérová vrstva a znižuje difúziu kyslíka do vzorky s vrstevnatou nanoštruktúrou.



Obrázok 3.12: Koncentrácia kremíka, kyslíka a uhlíka vo vzorke D v závislosti od doby leptania. Priechne čiary vymedzujú očakávanú polohu rozhrania medzi jednotlivými vrstvami pripravenými z TVS alebo zmesi TVS/O₂. Dva hĺbkové profile XPS sú rozličné časom po-depozičnej oxidácie.

ZHRNUTIE A ZÁVER

Špeciálny režim PE-CVD technológie bol využitý pre syntézu organokremičitých materiálov vo forme tenkých vrstiev s premennými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami. Pripravené tenké vrstvy boli z materiálov bohatých na uhlík a ich organicko/anorganická povaha (pomer C/Si) vzrástla zo 4,8 na 6,6, zatiaľ čo sa koncentrácia vodíka znížila z 43 % na 24 % v závislosti na zvyšujúcom sa efektívnom výkone (2 - 150 W).

Uhlíková sieť bola pri vyšších výkonoch posilnená zvýšenou koncentráciou väzieb C-C a C=C. Koncentrácia vinylových skupín viazaných na uhlík-kremíkovú sieť bola pri narastajúcom výkone znižovaná, pretože vinylové skupiny boli fragmentované vo výboji plazmy na menšie reaktívne častice. Zistené bolo, že koncentrácia vodíka v tenkých vrstvách riadi jeho Youngov modul (10 - 143 GPa) a tvrdosť (1,5 - 16,5 GPa) a možno ho použiť pre charakterizáciu úrovne zasieťovania materiálu. Korelácia medzi tvrdosťou a Youngovým modulom odhalila, že organokremičité tenké vrstvy sú elastické materiály s kompresným elastickým napätím klesajúcim z 0,08 (Youngov modul 10 - 32 GPa) na 0,06 (Youngov modul 40 - 143 GPa). Ďalej bolo zistené, že čím vyšší je Youngov modul, tým vyšší je index lomu organokremičitých tenkých vrstiev, nakoľko oba parametre

boli riadené úrovňou zasieťovania materiálu. S narastajúcim dodaným efektívnym výkonom do výboja plazmy sa index lomu pre 633 nm (He-Ne laser) zvyšoval z 1,5 na 2,3 s narastajúcou optickou hustotou a extinkčný koeficient sa zvyšoval z 0,06 na 0,66 pri 250 nm.

Pre ďalšie pozorovanie vlastností nanoštruktúr boli skonštruované dve vzorky s vrstevnatou nanoštruktúrou s postupným lineárnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou, ktorý klesol z 51 na 11 GPa (vzorka A) a narástol z 11 na 51 GPa (vzorka B) z pohľadu od vrchnej vrstvy nanoštruktúry smerom ku kremíkovému substrátu. Vrstevnaté nanoštruktúry boli pripravené z jednej tenkej vrstvy s vlastnosťami podobnými polymérom a-CSi:H a šiestich a-CSiO:H tenkých vrstiev. Ďalej boli pripravené dve vzorky s vrstevnatou nanoštruktúrou s postupným exponenciálnym rozložením Youngovho modulu naprieč nanoštruktúrou, ktorý klesal z 25 na 7,5 GPa (vzorka C) a narástal z 7,5 na 25 GPa (vzorka D). Tieto štruktúry boli pripravené z dvoch bez kyslíkových a-CSi:H tenkých vrstiev a jednej vrstvy s kyslíkovou väzbou a-CSiO:H. Celková hrúbka vrstevnatých nanoštruktúr bola medzi 107,4 a 123,7 nm.

Chemický hĺbkový profil naprieč vrstevnatou nanoštruktúrou bol skúmaný pomocou XPS hĺbkového profilovania za pomoci zväzkov iónov Ar klastrov. Jeden mesiac po deponovaní vzorky analýza XPS odhalila, že všetky jednotlivé vrstvy mali koncentrácie kyslíka medzi 14 a 42 %. Dokonca aj povrchové vrstvy s vlastnosťami podobnými polymérom a-CSi:H (7,5 - 11 GPa) deponované z prekursora TVS bez atómov kyslíka boli oxidované. Všetky vzorky preto mali charakter vrstevnatých nanoštruktúr a-CSiO:H. XPS hĺbkové profilovanie po uplynutí ďalších dvoch mesiacov potvrdilo, že ako a-CSi:H vrstvy bez kyslíka, tak a-CSiO:H vrstvy s kyslíkom boli oxidované v okolitom vzduchu v rámci po-depozičnej oxidácie. Tieto výsledky ukazujú, že atómy kyslíka difundovali do vrstevnatej nanoštruktúry z jej povrchu v dôsledku adsorbovaných molekúl kyslíka a vody z okolitého vzduchu. Difúzia kyslíka z hornej vrstvy a-CSiO:H do vrstvy a-CSi:H bez kyslíka nebola potvrdená.

Vrchné viac zasieťované tenké vrstvy a-CSiO:H vrstevnatej nanoštruktúry s Youngovým modulom 25 - 51 GPa sa správali ako bariéra, ktorá znížila difúziu kyslíka do vzorky. Distribúcia chemického zloženia bola relatívne hladká naprieč celými nanoštruktúrami, čiastočne aj kvôli poruchám na analyzovanom povrchu.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Čech, V. *Úvod do fyziky a chemie plazmatu*. Prezentace. Brno: VUT FCH, 2008, 42 p.
- [2] Wasa, K., Kitabatake, M., Adachi, H. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Norwich: William Andrew Publishing, 2004, 518 p. ISBN 08-155-1483-2.
- [3] Ohring, M. *Materials Science of Thin Films*. 2nd ed. Burlington: Elsevier, 2001, 794 p. ISBN 978-008-0491-783.
- [4] Sivram, S. *Chemical Vapor Deposition: Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials*. Springer Science & Business Media, 2013. 292 p. ISBN 1-47-574751-9.
- [5] Hippler, R., Pfau, S., Schmidt, M., Schoenbach, K.H. *Low Temperature Plasma Physics, Fundamental Aspects and Applications*, Wiley-VCH, 2001, 530 p. ISBN 3-527-28887-2
- [6] Inagaki, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1996. 265 p. ISBN 1-56676-337-1.
- [7] Robinson Solutions. *Newtons rings*. Blogspot.cz, online, 2014-11-2 URL <http://robinson-solutions.blogspot.cz/2012/09/newtons-rings-window-cleaners-lossary.html>
- [8] Kulháněk, P. *Teorie plazmatu I*. Studijní text pro FJFI ČVUT, 2007. URL <http://www.aldebaran.cz/studium/fpla.pdf>
- [9] Seshan, Krishna. *Handbook of thin film deposition: processes, and technologies*. 2nd ed. Waltham: William Andrew, 2012, 392 p. ISBN 14-377-7873-9.
- [10] Dinklge, A., Klinger, T., Marx, G., Schweikhard, L. *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects*. Berlin: Springer, 2005. 496 p. ISBN 3-54-025274-6.
- [11] Krčma, F. *Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace*. Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, vol.14, 2005. ISSN 1213-2705.
- [12] Bellan, P. M. *Fundamentals of Plasma Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 628 p. ISBN 0-52-152800-3.
- [13] Fridman, A. *Plasma chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008, 981 p. ISBN 1-13-947173-2.
- [14] Yasuda, H. *Plasma polymerization*, New York: Academic Press, Inc., 1985, 432 p. ISBN 0-12-768760-2
- [15] Mleziva, J. *Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000, 537 p. ISBN 8-08-592072-7.
- [16] D'Agostino, R., Favia, P., Fracassi, F. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997, 532 p. ISBN 0-7923-4859-1.
- [17] Hoferek, L., Lichovníková, S. *Manuál k depoziční aparatuře A3*. VUT BRNO, 2010.
- [18] Knob, A., Čech, V., Bábík, A., Ondreáš, F., Lepcio, P., Hosein, H., Drzal, L. *Plazmatická úprava povrchu skleněných vláken tetra vinylsilanem za účelem zvýšení mezifázové adheze v polymerních kompozitech*. Polymerní kompozity 2015. Ostrava: 2015, s. 153-161. ISBN 978-80-905224-2-8.
- [19] Cech, V., Studynka, J., Cechalova, B., Mistrik, J., Zemek, J. *Correlation between mechanical, optical and chemical properties of thin films deposited by PECVD*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5572–5575. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.031>.
- [20] Lin-Vein, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [21] Tolstoy, V., Chernyshova, I., Skryshevsky, V. *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.

- [22] **Nevin, W. A., Yamagishi, H., Tawada, Y.** *Wide band-gap hydrogenated amorphous silicon carbide prepared from a liquid aromatic carbon source*, J. Appl. Phys. 72 (1992) 4989–4991. <https://doi.org/10.1063/1.352022>.
- [23] **Cech, V., Lasota, T., Palesch, E., Lukes, J.** *The critical influence of surface topography on nanoindentation measurements of a-SiC:H films*, Surf. Coat. Technol. 261 (2015) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.049>.
- [24] **Shao, J.** *Mathematical Statistics*, Springer-Verlag, New York, 2004.
- [25] **Cechalova, B., Branecky, M., Klapetek, P., Cech, V.** *Optical properties of oxidized plasma-polymerized organosilicones and their correlation with mechanical and chemical parameters*, Materials 12 (2019) 539. <https://doi.org/10.3390/ma12030539>.
- [26] **Jellison Jr., G. E., Modine, F. A.** *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371–373.
- [27] **Taleblian, E., Talebian, M.** *A general review on the derivation of Clausius–Mossotti relation*, Optik 124 (2013) 2324–2326. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.06.090>.
- [28] *Handbook of Chemistry & Physics*, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [29] **Kulisch, W.** *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer, Berlin, 1999.
- [30] **Cech, V., Trivedi, R., Skoda, D.** *Mechanical properties of individual layers in a-SiC:H multilayer film*, Plasma Process. Polym. 8 (2011) 1107–1115. <https://doi.org/10.1002/ppap.201100106>
- [31] **Knob, A., Lukes, J., Drzal, L. T., Cech, V.** *Further progress in functional interlayers with controlled mechanical properties designed for glass fiber/polyester composites*, Fibers 6 (2018) 58. <https://doi.org/10.3390/fib6030058>.
- [32] **Dwight, D.W., Kelly, A., Zweben, C.** *Glass fibre reinforcements in Comprehensive Composite Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2000, Chapter 1.08, pp. 1–31.
- [33] **Pepper, T., Miracle, D.B., Donaldson, S.L.** *ASM Handbook*, Volume 21: Composites, ASM Int., Materials Park, 2001, pp. 90–96.
- [34] **Cech, V., Lukes, J., Palesch, E., Lasota, T.** *Elastic modulus and hardness of plasma-polymerized organosilicones evaluated by nanoindentation techniques*, Plasma Process. Polym. 12 (2015) 864–881.
- [35] **Cech, V., Cechalova, B., Trivedi, R., Studynka, J.** *Single layer and multilayered films of plasma polymers analyzed by nanoindentation and spectroscopic ellipsometry*, Thin Solid Films 517 (2009) 6034–6037.
- [36] **Cech, V., Studynka, J., Conte, N., Perina, V.** *Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5512–5517.
- [37] **Hofmann, S., Han, Y.S., Wang, J.Y.** *Depth resolution and preferential sputtering in depth profiling of sharp interfaces*, Appl. Surf. Sci. 410 (2017) 354–362.
- [38] **ISO 18115-1:2013(E).** *Surface Chemical Analysis - Vocabulary - Part 1: General Terms and Terms Used in Spectroscopy*, ISO, Geneva, Switzerland, 2013, Dostupn é z: <https://www.iso.org/obp/ui/>

ŽIVOTOPIS

OSOBNÉ INFORMÁCIE

Meno	Ing. Martin Bránecký
E-mail	braneckymartin@gmail.com
Národnosť	Slovenská
Dátum narodenia	4. 3. 1990

VZDELANIE

Obdobie	09/2013 – 09/2015
Organizácia	Vysoké učení technické v Brně
Fakulta, obor	Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií
Obor	Mikroelektronika
Titul	Ing.

Obdobie	09/2015 – 09/2020
Organizácia	Vysoké učení technické v Brně
Fakulta, obor	Fakulta chemická
Obor	Chemie, technologie a vlastnosti materiálu
Titul	Ph.D.

ODBORNÉ ZAMESTNANIE

Obdobie	09/2015 – 09/2019
Organizácia	Vysoké učení technické v Brně
Pozícia	Technický pracovník pre tenké vrstvy

ODBORNÁ PRAX

Obdobie	05/2016 – 06/2016
Organizácia	Michigan State University College of Engineering Composite Materials and Structures Center East Lansing, MI, USA
Zameranie	Príprava metalografických výbrusov

JAZYKOVÉ ZNALOSTI

Slovenský jazyk	Rodný jazyk
Český jazyk	Vysoká úroveň čítania, rozprávania, písania
Anglický jazyk	Vysoká úroveň čítania Vyššia stredná úroveň rozprávania, písania

PUBLIKAČNÁ ČINNOST

články, abstrakty v zborníkoch, funkčné vzorky

2020

PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Characterization of a-CSi:H films prepared by PECVD in terms of adhesion. Surface and Coatings Technology, 2020, roč. 385, č. 1, s. 1-9. ISSN: 0257-8972.

2019

BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Layered a-CSi:H/a-CSiO:H nanocomposites. 6th International Plasma Science and Interfaces workshop Luxembourg. Luxembourg: 2019.

ZVONEK, M.; ŠIRJOVOVÁ, V.; BRÁNECKÝ, M.; PLICHTA, T.; ČECH, V. Controlled modification of interphase and its influence on shear strength of polymer composites. 6th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2019) Bangkok, Thajsko. Bangkok: 2019.

ABOUALI GALEDARI, N.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. INFRARED SPECTROSCOPY OF a-SiC:H FILMS. III. Setkání uživatelů FTIR a Ramanových spektrometrů BRUKER, Brno: 2019.

BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Optical properties of the crystalline silicon wafers described using the universal dispersion model. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, 2019, roč. 37, č. 6, s. 1-14. ISSN: 1071-1023.

ZVONEK, M.; ŠIRJOVOVÁ, V.; BRÁNECKÝ, M.; PLICHTA, T.; SKÁCEL, J.; ČECH, V. Plasma nanocoatings developed to control the shear strength of polymer composites. Polymers, 2019, roč. 11, č. 7, s. 1-16. ISSN: 2073-4360.

ABOUALI GALEDARI, N.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Porosity of a-CSiO:H films. Chemie je život, Brno: 2019.

ČECH, V.; BRÁNECKÝ, M. Continuous surface modification of glass fibers in a roll-to-roll plasma-enhanced CVD reactor for glass fiber/polyester composites. COMPOSITES PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, 2019, roč. 121, č. 6, s. 244-253. ISSN: 1878-5840.

PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Interpretation of the nanoscratch test measurements for evaluation of adhesion demonstrated on a-SiC_xO_y:H films. Praha: 2019.

ČECHALOVÁ, B.; BRÁNECKÝ, M.; Klapetek, P.; ČECH, V. Optical Properties of Oxidized Plasma-Polymerized Organosilicones and Their Correlation with Mechanical and Chemical Parameters. Materials, 2019, roč. 12, č. 3, s. 1-12. ISSN: 1996-1944.

2018

ČECH, V.; BRÁNECKÝ, M.; PLICHTA, T. Chemical depth profile of layered a-CSiO:H nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2018, roč. 456, č. 10, s. 941-950. ISSN: 0169-4332.

PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Adhesion and mechanical properties of a-CSi:H and a-CSiO:H thin films prepared by PECVD. 2018.

PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Characterization of a-SiC:H thin films prepared by PECVD from the point of adhesion. 2018.

PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Adhesion and Mechanical Properties of a-CSi:H Thin Films Prepared from Tetravinylsilane Monomer by Plasma Polymerization. 7th Meeting on Chemistry and Life 2018. Book of abstracts. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2018. s. 127-127. ISBN: 978-80-214-5488-0.

BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Chemical Structure of Plasma-Polymerized Organosilicones by FTIR. Garmisch Partenkirchen: PSE Garmisch, 2018.

2017

PÁLESCH, E.; PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Plasma-deposited interlayers with controlled adhesion to glass fibres. *International Plasma Chemistry Society*, 2017. s. 1-2.

BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Thin Films of Tetravinylsilane Characterized by Spectroscopic Ellipsometry. *Sborník abstraktů. Studentská konference CHEMIE JE ŽIVOT. 1.* Purkyňova 464/118, 61200 Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická, 2017. s. 79-79. ISBN: 978-80-214-5488- 0.

PLICHTA, T.; BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Nanoscratch testing of a-SiC: H films on silicon wafers deposited by PECVD. 2017. s. 10-10.

BRÁNECKÝ, M.; SCHMIEDOVÁ, V.; ČECH, V. Optical Properties of a-SiC:H Films Controlled by RF Power. *WDS 2017 - Proceeding of Contributed Papers - Physics*. Prague: MATFYZPRESS, 2017. s. 137-142. ISBN: 978-80-7378-356-3.

2016

BRÁNECKÝ, M.; ČECH, V. Optical properties of a-SiC: H films deposited by continuous wave and pulsed plasmas. 2016.

2013

NICÁK, M.; BRÁNECKÝ, M. Metasinex Lux; *Automatizace zařízení pro metalografické výbrusy*. Brno: Technická 10 Lab 0.64. (funkční vzorek) URL: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/vyzkum/vysledky/funkcni-vzorky/nicak-fv-metasinex.pdf>.