

**Teplotní namáhání
kovových vrstev na
polymeru a studium
jejich povrchové
morfologie pomocí
LCM**

Teoretický úvod - Kovové nanovrstvy

V posledních deseti letech docházelo k prudkému rozvoji nanotechnologií a souběžně s tímto vývojem také rozvoji analytických metod, které jsou schopny nanostruktury studovat a charakterizovat. I přesto, že pojem “nanotechnologie” slavný americký fyzik Richard Feynmann ve své slavné přednášce nevyslovil, považuje se jeho proslov na téma “Tam dole je spousta místa” (There's Plenty of Room at the Bottom), který přednesl na výroční schůzi Americké společnosti fyziků na Caltechu, za počátek prudkého rozvoje nanotechnologií [2]. Nanostruktury představují intermediát mezi molekulárními a mikroskopickými strukturami. Hovoříme-li o nanostrukturách, měli bychom mít správně na mysli takové, které se svými rozměry vejdou do 1-100 nm [3]. Tyto nanostruktury se mohou rozdělovat dle fyzikálních a chemických parametrů (krystalová symetrie, morfologie, chemická struktura), které přímo ovlivňují jejich chování při interakci s okolím [4].

Rozměrově nanomateriály můžeme rozdělit na tzv. “bezrozměrné” (0D – body či sférické nanočástice), jednorozměrné (1D – nanotrubičky, nanodrátky a nanopásky) a dvourozměrné (tenké filmy). Tyto kategorie ukazují na počet dimenzí, kde materiál je mimo “nano” měřítko [5]. Např. tenké vrstvy vykazují nanoměřítko pouze ve své ploše, skládají se v obou rozměrech plochy z mnoha atomů a pouze ve své tloušťce vykazují nanorozměry. Díky měnícímu se rozměru a velikosti v případě nanočástic mohou tyto vykazovat velmi odlišné vlastnosti (např. morfologické či magnetické [6]) při zachování stejného chemického složení. Tenká vrstva se může chovat velmi odlišně ve srovnání se substancí stejného prvku ve formě nanodrátků či nanočástic. Tyto rozdíly mohou být velmi významné při rozlišování materiálů dle jejich unikátních parametrů.

Nanodisky, nanoplátky, nanopovlaky a nanomembrány řadíme ke 2-D nanostrukturám. Hlavním důvodem je to, že ve směru os x a y jsou rozšířeny nad rámec definice “nano” a pouze ve směru osy z vyhovují rozměrovému intervalu 1-100 nm. Z pochopitelných důvodů se však s definicí nanostruktura [7] setkáváme i v mnoha dalších případech, kde bychom správně měli hovořit o submikronových rozměrech. Nanotrubice či nanodrátky jsou pak příkladem jednorozměrných objektů. Může se jednat o duté trubice nebo válce s polygonálním tvarem o průměru několika nm až desítek nm. Nanostruktury 0D (jako např. nanočástice) by pak neměly přesahovat v ani jednom ze tří rozměrů 100 nm. Tvarem pak mohou být tyto nanostruktury kulovité, ikosaedrické, oktaedrické, kubické či tetraedrické [8]. Potenciál těchto materiálů pro strukturní, komerční, environmentální a elektronické a biologické aplikace je významný, dotýkající se téměř všech vědních disciplín. V současné době dochází k významným pokrokům při výzkumu těchto nanostruktur a nanostrukturovaných povrchů. Hlavním důvodem pro jejich rapidní rozvoj je zejména pole nových praktických aplikací, např. polymerní elektronické paměťové součástky [9], anti-mikrobiální aplikace [10] či naopak aplikace podporující růst buněk [11].

Vlastnosti těchto nanoobjektů jsou ovlivněny zejména jejich velikostí a velikostí jejich povrchu a rovněž kvantově-mechanickými efekty. Vědním oborem, který propojuje velikost nanostruktur s jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi dostal název “Size - dependent chemistry” [12]. Vlastnosti těchto nanostruktur z hlediska jejich povrchu a velikosti mohou být popsány jejich vysokým poměrem povrch-objem (surface-to-bulk ratio) [13]. Tato náhlá změna poměru povrch-objem nanostruktury s její zmenšující se velikostí je hlavním důvodem pro změnu obecně známých fyzikálních vlastností, jako je např. hustota či bod tání. Pro dobré

porozumění těmto vlastnostem projevujících se a měnících se se zmenšujícími se rozměry je nutná také aplikace myšlenek kvantově – mechanické teorie [14].

K výzkumu povrchu materiálů v nano-dimenzionálním měřítku je potřeba sofistikovaných analytických metod, které prošly bouřlivým vývojem zejména v posledních 20 letech. Tyto analytické metody mohou určovat fyzikálně-chemické vlastnosti studovaných nano-materiálů a jejich chemickou reaktivitu [15]. Spolu se spektroskopickými metodami jako je ramanova spektroskopie, rentgenová spektroskopie, atomová absorpční spektroskopie mohou být také úspěšně aplikovány mikroskopické metody [16]. Sofistikované mikroskopické metody z rodiny skenovacích mikroskopií (SPM) mohou být použity pro studium nevodivých, polovodivých i vodivých materiálů. Možnosti zobrazení mikroskopie STM (skenovací tunelovací mikroskopie) a AFM (mikroskopie atomárních sil) [17-19] umožňují nahlédnout do submikronového měřítku, směřující až k zobrazování nanostruktur a atomů. Rastrovací mikroskopie se tak vyrovnala, co se týče rozlišení a možnosti skenování, elektronovým mikroskopiím jako TEM (transmisní elektronová mikroskopie) a SEM (skenovací elektronová mikroskopie) [17]. Rychlý rozvoj mikroskopií elektronových a optických vedl také v poslední době k prosazení nových mikroskopických metod, jakými je např. laserová konfokální mikroskopie (LCM), kombinující vysokého rozlišení s možností snadné manipulace a examinační vzorků téměř libovolného tvaru. Kombinace nejrozličnějších mikroskopických technik nám podává komplexní informaci o vlastnostech a struktuře různých materiálů a je velmi užitečná v téměř všech oblastech materiálového inženýrství, např. magnetických zápisových médií, mikroelektronice, fotonických zařízeních, biologických implantátech či biosenzorech [20-23].

- [1] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [2] R.P. Feynman, Eng. Sci. 23 (1960) 22.
- [3] C. J. Murphy, N. R. Jana, Adv. Mater. 14 (2002) 80.
- [4] P. Reiss, M. Protiere, L. Li, Small 5 (2009) 154.
- [5] A.A. Ansari, M. Naziruddin Khan, M. Alhoshan, A.S. Aldwayyan, M.S. Alsalhi, King, Nanoparticles: Properties, Classification, Characterization, and Fabrication (Eds. A. E. Kestell, G. T. DeLorey), Nova Scienec Publishers, USA, 2011,.
- [6] C. G. Stefanita, From Bulk to Nano, Springer Series in Materials Science (Eds. R. Hull, R. M. Osgood, Jr. J. Parisi H.Warlimont), vol.117, Springer-Verlag, 2008, pp.1-163.
- [7] Ch. Joachim, Nature Materials 4 (2005) 107.
- [8] A.S Barnard, P.Zapol, J.Chem.Phys. 121 (2004) 4276.
- [9] Q.-D. Ling, D.-J. Liaw, Ch. Zhu, D. Siu-Hung Chan, E.-T. Kang, K-G. Neoh, Prog. Polym. Sci. 33 (2008) 917.
- [10] R. Dastjerdi, Md Montazer, Colloid. Surface. B 79 (2010) 5.
- [11] N. Gadegaard, E. Martines, M.O. Riehle, K. Seunarine, C.D.W. Wilkinson, Microelectron. Eng. 83 (2006) 1577.
- [12] Chang Q. Sun, Prog. Solid State Ch. 35 (2007) 1.
- [13] D. Vollath, Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application, Wiley VGH Verlag GmbH, Weinheim, 2008.
- [14] D. Qian, W. K. Liu, Q. Zheng, Comput. Method. Appl. M. 197 (2008) 3291. 4
- [15] L.E. Murr, Mater. Charact. 60 (2009) 397.
- [16] A.Delong, L.Frank, Z.Knor V.Kolařík, J.Komrska, M. Láznička, M. Lenc, B. Lencová, F. Máca, M. Rozsival, J. Wild, Metody analýzy povrchů: Elektronová mikroskopie a difrakce (Ed. L. Eckertová a L. Frank), Academia Praha, Praha, 1996.

- [17] J. Král, B. Lencová, M. Lenc, T. Šíkola, J. Lorinčík, Z. Bastl, Z. Šroubek, V. Hnatowicz, R. Salomonovič, Z. Nejedlý, I. Ošťádal, P. Sobotík, V. Cháb, P. Janda, P. Tománek, I. Müllerová, R. Autrata, J. Jiráček, *Metody analýzy povrchů: iontové, sondové a speciální metody* (Ed. L. Frank, J. Král), Academia Praha, **2002**.
- [18] A. Cuenat, Scanning probe and particle beam microscopy, *Fundamental Principles of Engineering Nanometrology* (Ed. R.K. Leach), Elsevier, **2010**, pp 177-210.
- [19] D.R. Baer and S. Thevuthasan, Characterization of Thin Films and Coatings, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (3rd Edition) (Ed. P.M. Martin), Elsevier, **2010**, pp 749-864.
- [20] C. Mayer, N. Stich, T. Schalkhammer, G. Bauer, Fresen. Anal. Chem. 371 (**2001**) 238.
- [21] K.L. Mittal (Ed.), in: *Metallized Plastics: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, **1997**
- [22] M. Valina-Saba, G. Bauer, N. Stich, F. Pittner, T. Schalkhammer, Mater. Sci. Eng. C 8/9 (**1999**) 205.

Zadání práce

Úkoly:

- a) Deponujte na vzorky PLLA a PMP Au nanovrstvy (target Safina s.r.o.) pro různé depoziční doby (10-300 s)
- b) Takto připravené vzorky teplotně namáhejte, volte teplotu 60 °C pro PLLA a 160 °C pro PMP
- c) Analyzujte původní a teplotně namáhané vzorky na laserovém konfokálním mikroskopu

Postup:

1. Připravte si 8 vzorků o rozměrech 15x15 mm kyseliny poly-L-mléčné (PLLA) a 8 vzorků polymethylpentenu (PMP) o stejném rozměru
2. Pust'te vodu a argon
3. Seznamte se s přístrojem pro katodové naprašování (Bal-Tec SCD 050). Prostudujte přiložený manuál k obsluze přístroje.
4. Deponujte Au nanovrstvy na PLLA. Deponujte Au vrstvy s depozičním proudem 20 mA (volte vzdálenost 50 mm, depoziční tlak 5 Pa) a doby depozice 10, 30, 80 a 130 s. Pokovte vždy 2 vzorky od každé doby depozice (druhou polovinu budete pak tepelně namáhat).
5. Jeden vzorek od každé doby depozice (PLLA) tepelně namáhejte 30 min v sušárně Binder.
6. Deponujte Au nanovrstvy na PMP za pokojové teploty. Deponujte Au vrstvy s depozičním proudem 20 mA (volte vzdálenost 50 mm, depoziční tlak 5 Pa) a doby depozice 10, 30, 80 a 130 s. Pokovte vždy 2 vzorky od každé doby depozice (druhou polovinu budete pak tepelně namáhat).
7. Po skončení procedury tepelného namáhání PLLA vložte druhou serii s PMP, kterou tepelně namáhejte při 160 °C rovněž po dobu 30 min.
8. Vypněte vodu a argon.

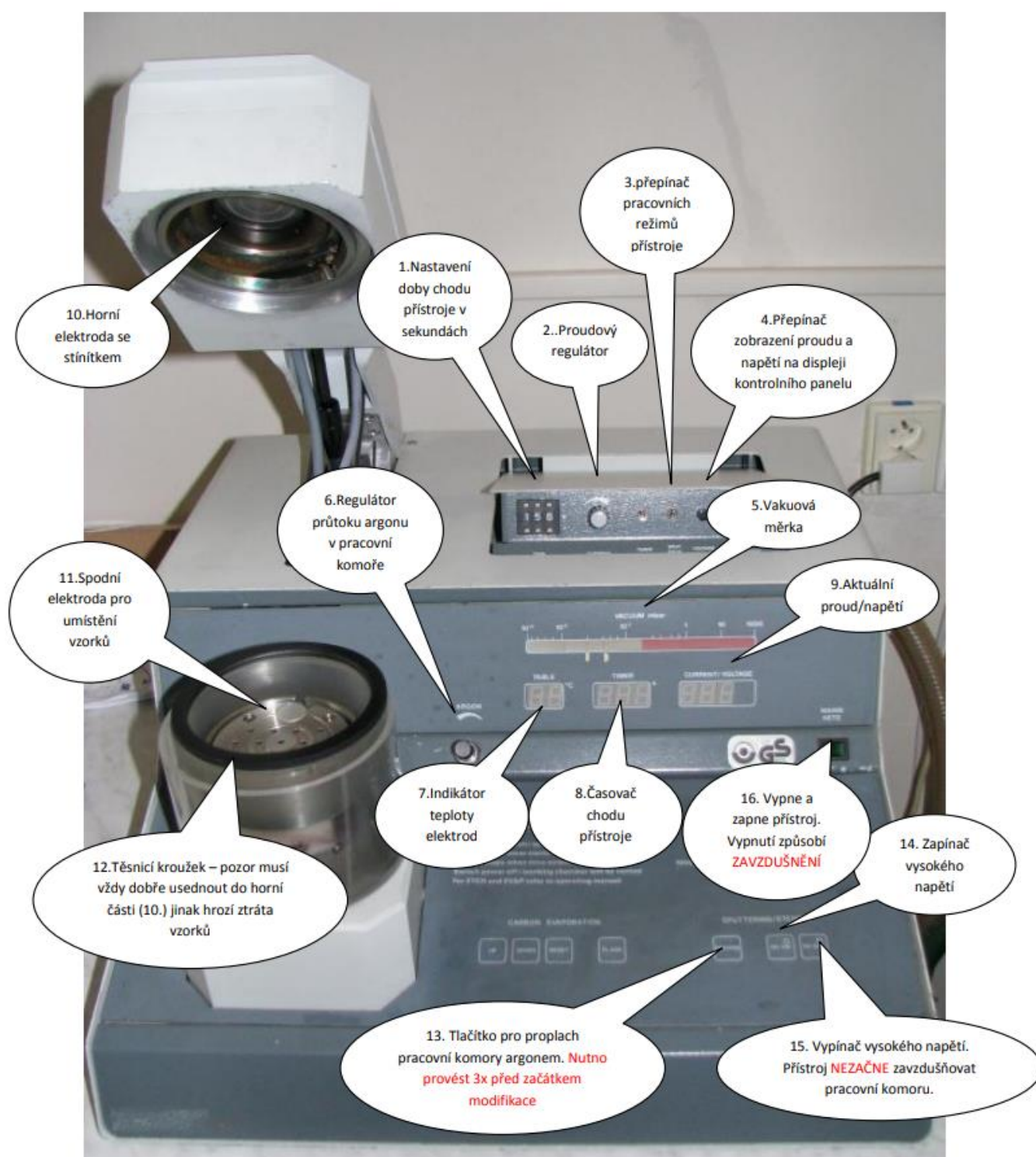
9. Pokovené a tepelně namáhané vzorky analyzujte na laserovém konfokálním mikroskopu (dohled a instruktáž školitelem práce).
10. Výsledky diskutujte a zpracujte do protokolu.

Výsledky práce

Protokol

Ze snímků z laserového konfokálního mikroskopu vyberte do protokolu dvojice teplotně nenamáhaných a namáhaných vzorků pro oba polymery a porovnejte jejich změny. Protokol bude dále obsahovat: jméno studenta (studentů), datum, název práce, úvod, experimentální část (stručně), výsledky (snímky) + diskuze (diskutujte změny morfologie povrchu v závislosti na tloušťce kovové vrstvy a teplotním namáhání), závěr. Protokol doneste vedoucímu práce nebo zašlete na email bara.frydlova@vscht.cz. Odevzdání protokolu je nezbytnou podmínkou pro klasifikaci práce.

Stolní naprašovačka Sputter Coater SCD 050



Termostat BINDER

