Studium termomechanických a viskoelastických vlastností v površích amorfních materiálů pomocí nanoindentace a mikroskopie atomárních sil

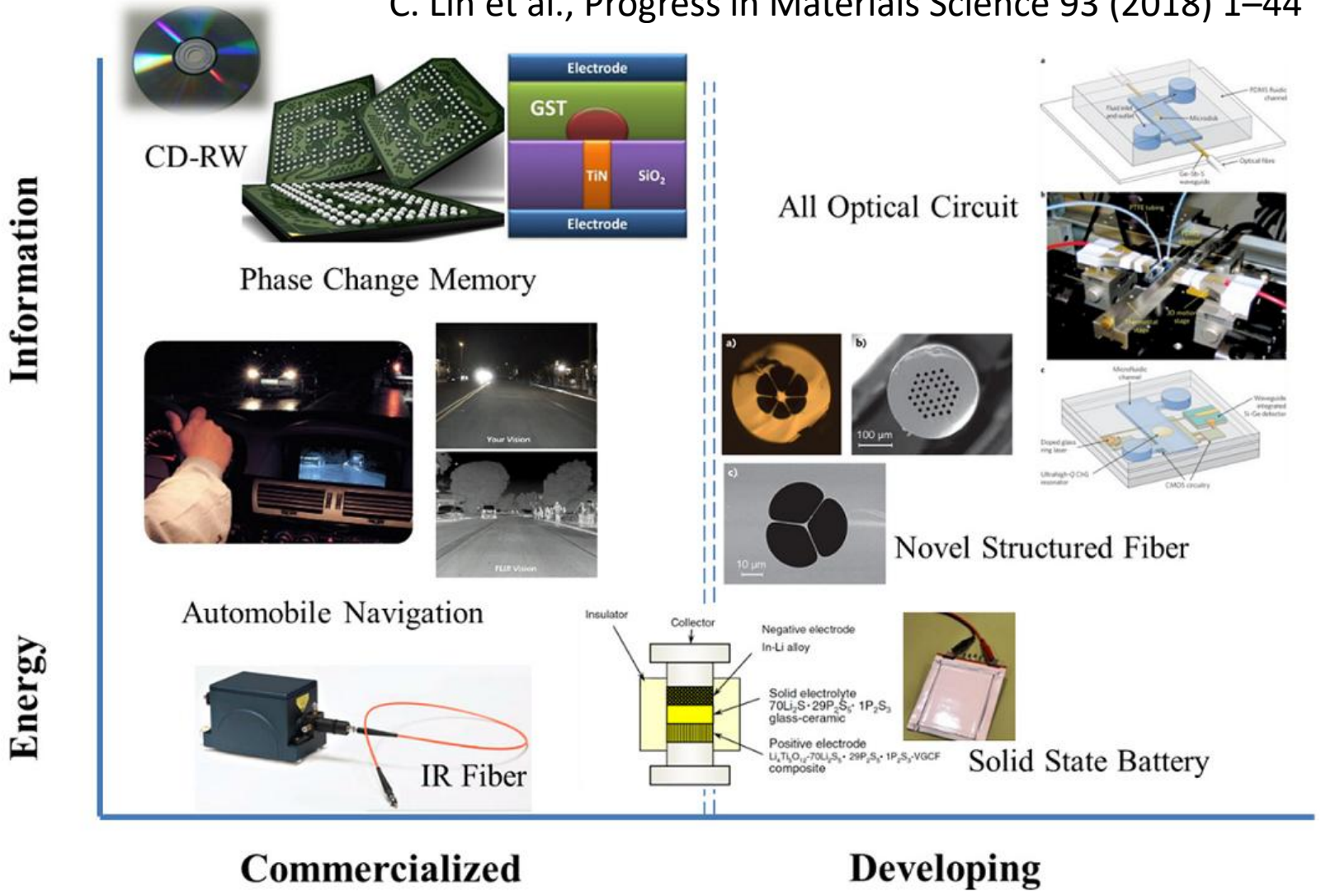
Jaroslav Barták

Chalkogenidové materiály

- Chalcogenidové materiály
  - Neoxidické materiály
  - S, Se, Te
  - +další prvky

- Využití
  - IČ optika
  - Holografie
  - Senzory
  - Fotorezist
  - PCM
  - …….

C. Lin et al., Progress in Materials Science 93 (2018) 1–44



Termomechanické a související vlastnosti amorfních látek

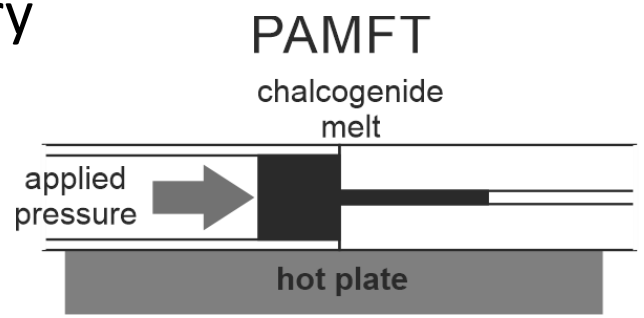
Vlastnost	**Fyzikální význam**	**Objemové vzorky**	**Povrch / tenké vrstvy**	**Typické techniky**
Tvrdost	Odpor proti plastické deformaci	✓	✓✓✓	Nanoindentace, mikroindentace
Modul pružnosti (Youngův modul)	Elastická odezva materiálu	✓✓✓	✓✓	Nanoindentace, TMA, DMA
Viskozita	Odpor proti toku	✓✓✓	✓✓✓	Dilatometrie, nanoindentace, grating decay
Teplotní roztažnost	Změna objemu/délky s teplotou	✓✓✓	✓	Dilatometrie, TMA
Povrchová mobilita	Mobilita atomů/molekul na povrchu	✓	✓✓✓	AFM, grating decay, nanoindentace
Difuze strukturních jednotek	Přeskupování atomů/molekul	✓✓	✓✓✓	SIMS, marker diffusion, grating decay
Adheze	Přilnavost k substrátu	–	✓✓✓	Scratch test, peel test
Povrchové napětí	Energetický stav povrchu	✓	✓✓✓	Měření kontaktního úhlu, nanoindentace, grating decay

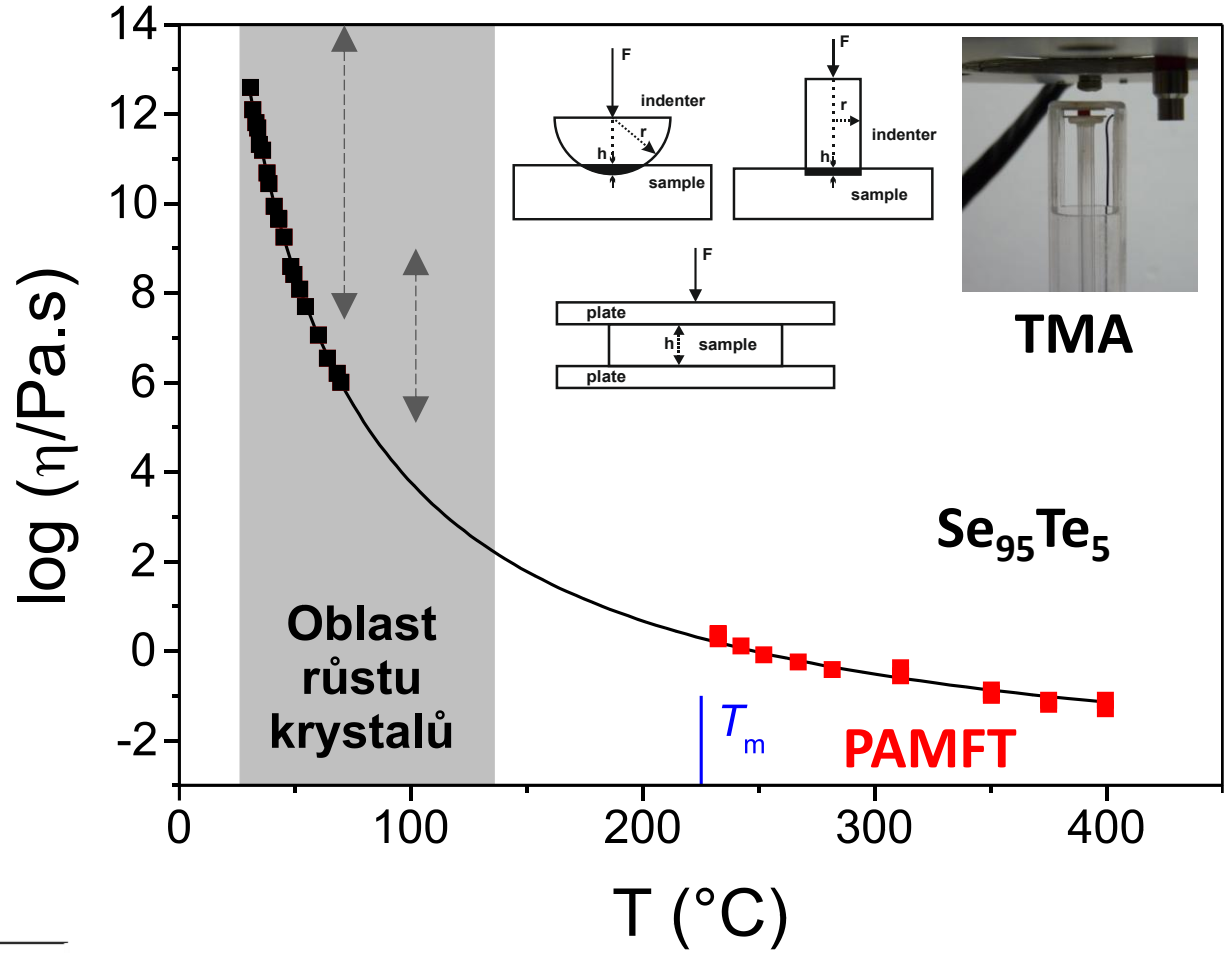
Termomechanické a související vlastnosti amorfních látek

Vlastnost	Fyzikální význam	Objemové vzorky	Povrch / tenké vrstvy	Typické techniky
Tvrdost	Odpor proti plastické deformaci	✓	✓✓✓	Nanoindentace, mikroindentace
Modul pružnosti (Youngův modul)	Elastická odezva materiálu	✓✓✓	✓✓	Nanoindentace, TMA, DMA
Viskozita	Odpor proti toku	✓✓✓	✓✓✓	Dilatometrie, nanoindentace, grating decay
Teplotní roztažnost	Změna objemu/délky s teplotou	✓✓✓	✓	Dilatometrie, TMA
Povrchová mobilita	Mobilita atomů/molekul na povrchu	✓	✓✓✓	AFM, grating decay, nanoindentace
Difuze strukturních jednotek	Přeskupování atomů/molekul	✓✓	✓✓✓	SIMS, marker diffusion, grating decay
Adheze	Přilnavost k substrátu	–	✓✓✓	Scratch test, peel test
Povrchové napětí	Energetický stav povrchu	✓	✓✓✓	Měření kontaktního úhlu, nanoindentace, grating decay

Viskozita v objemových vzorcích

- **Sklo a podchlazená tavenina**
  - Termomechanický analyzátor
    - Penetrační metoda
    - Metoda transverzálního toku
    - Prodlužování vláken
    - Tříbodový ohyb
- **Tavenina**
  - Kapilární metoda (Pressure Assisted Melt Filling Technique)
  - Rotační viskozimetry
  - Oscilační kelímek



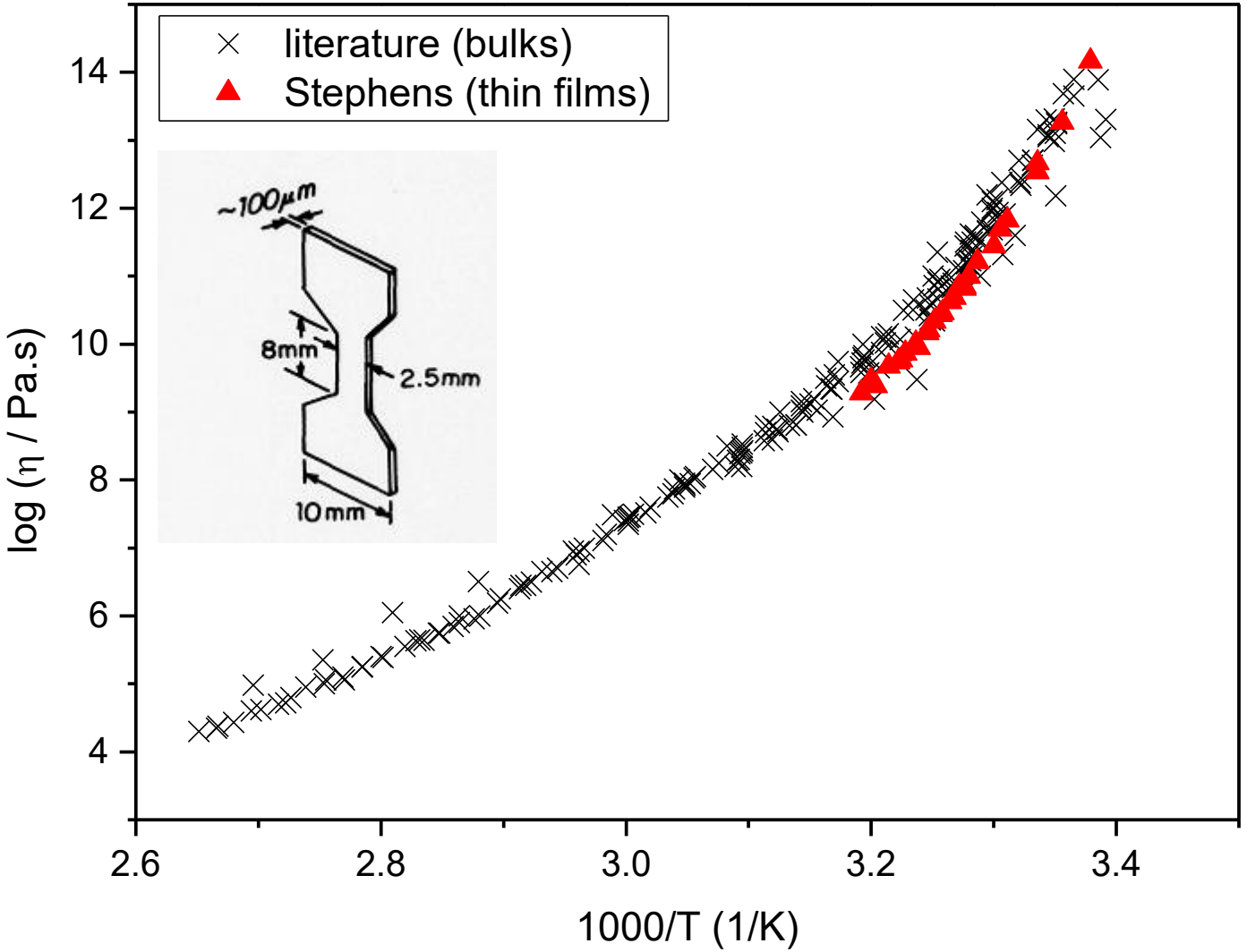


Kostal P., Malek J., Pure Appl. Chem. 87, 2015
Bartak J. et. al, J. Non-Cryst. Solids 511, 2019

Viskozita v tenkých vrstvách

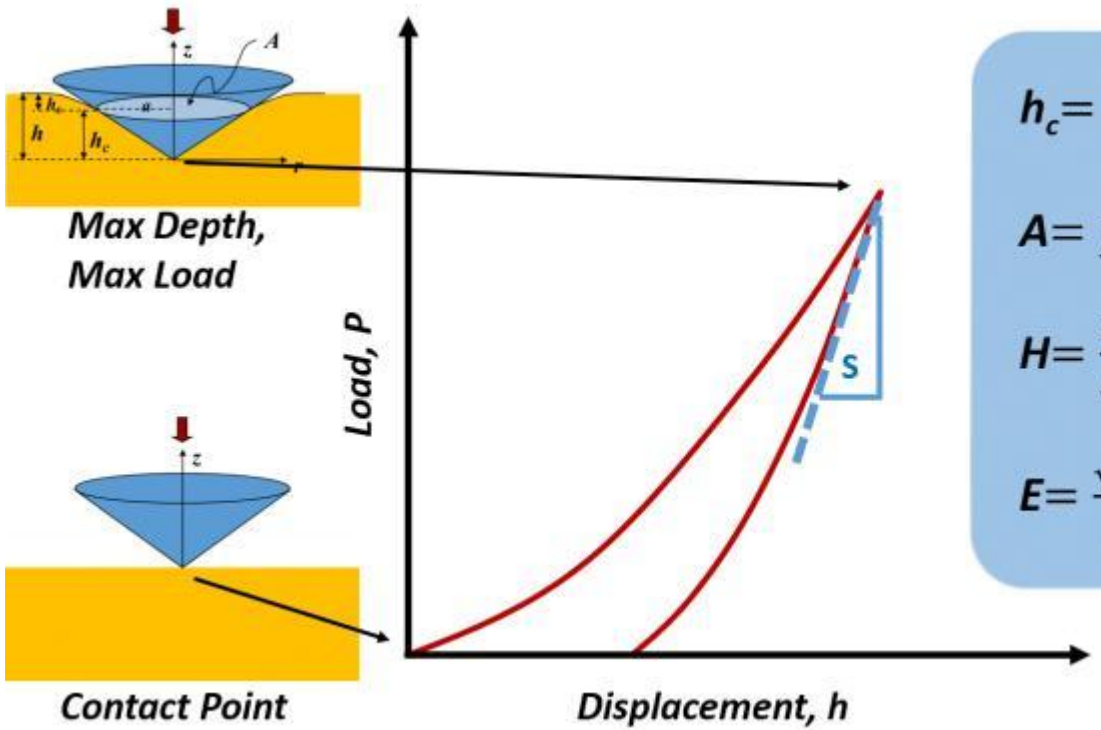
- **Příprava „samonosných vrstev“**
  - Termomechanický analyzátor
    - Prodlužování vláken
- **Měření jiným způsobem**
  - Nanoindentace
  - Roztékání povrchových struktur

P. Koštál, et.al., Int. Mater. Rev., 65 (2020) 63-101
R.B. Stephens, J. Appl. Phys., 49 (1978) 5855-5864



Nanoindentace (NI)

- Různé typy indentorů
- Tvrdost materiálů
- Modul pružnosti
- Adhezní vlastnosti
- Viskozita

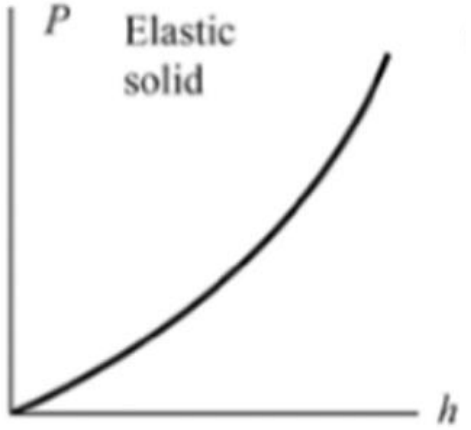


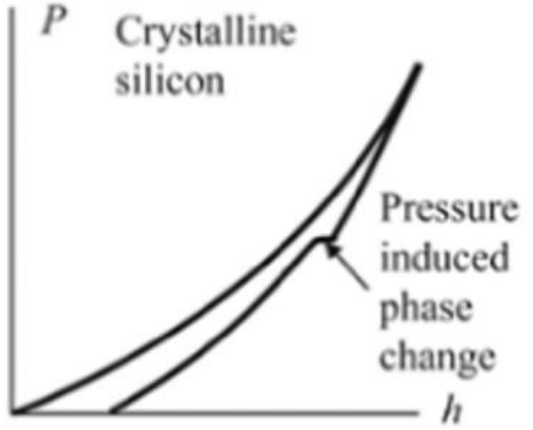
$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S}$$

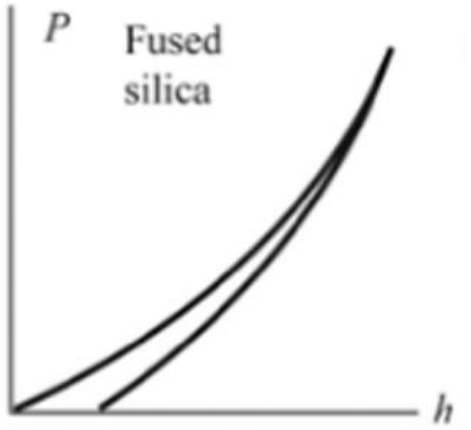
$$A = f(h_c)$$

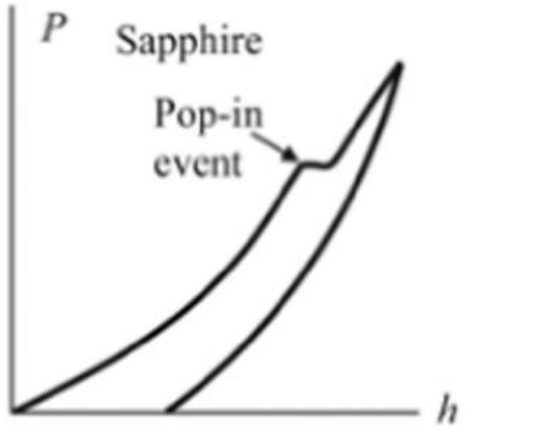
$$H = \frac{P}{A}$$

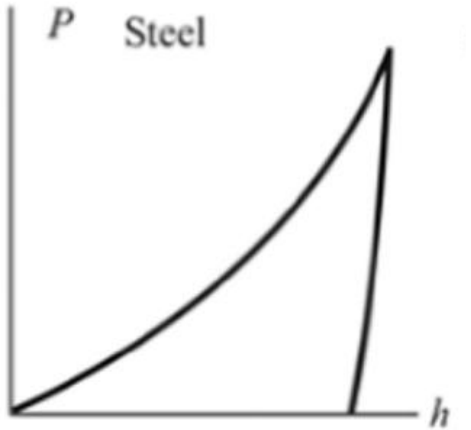
$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$$

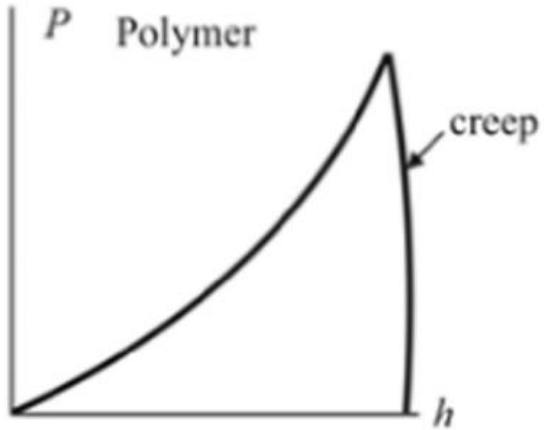












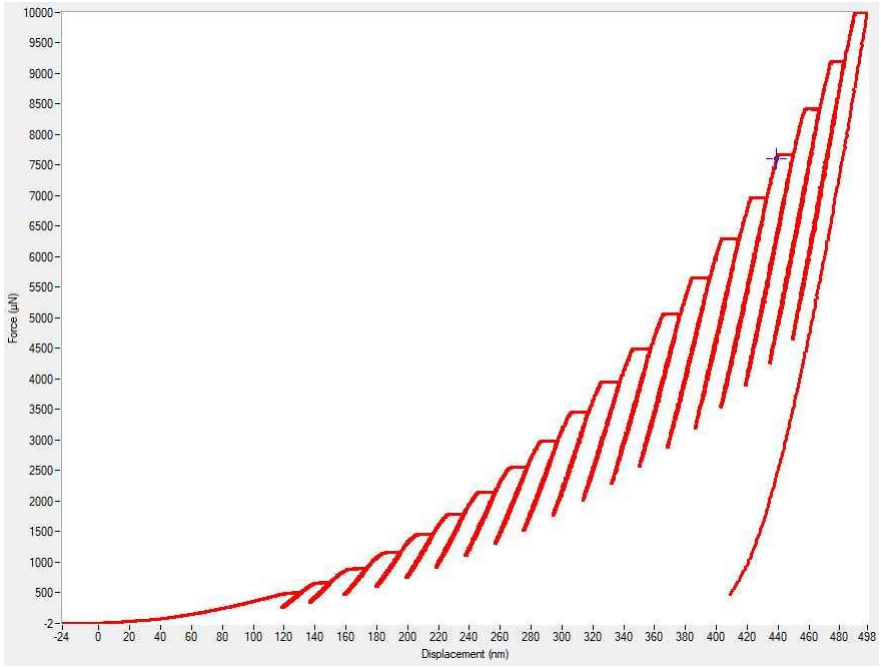
Nanoindentace (NI)
- ovlivnění substrátem

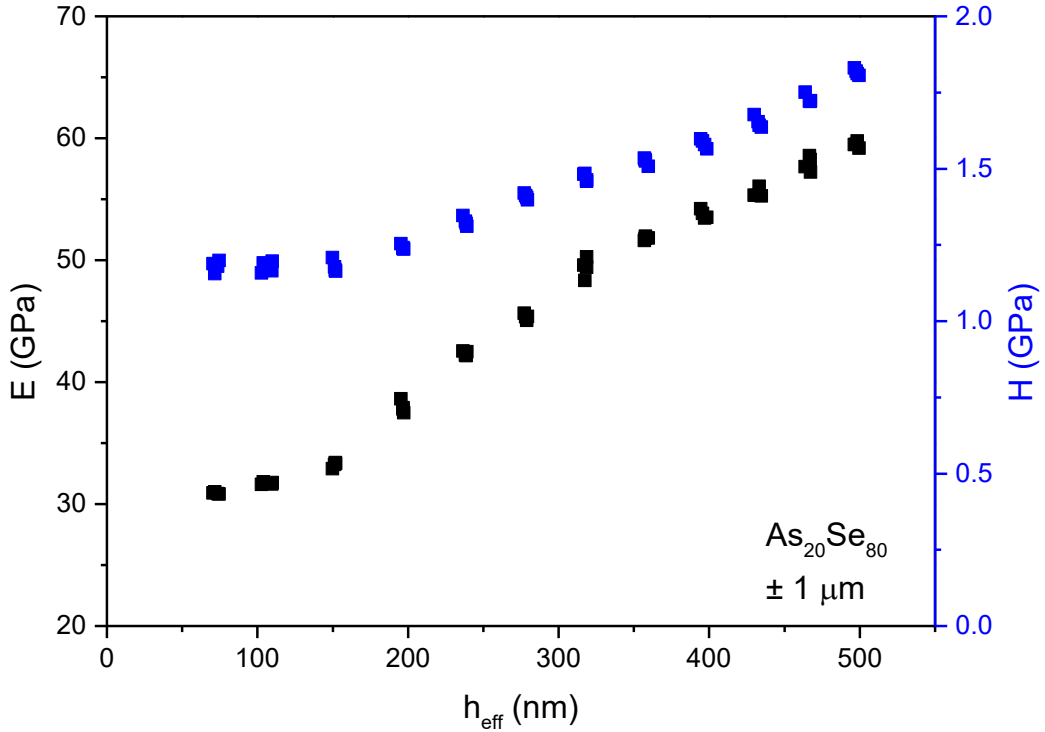
Měkká vrstva na tvrdém substrátu

- polymer na Si
- chalkogenidová vrstva na skle
- substrát omezuje deformaci
- naměřená tvrdost (H) i modul pružnosti (E) rostou

Tvrdá vrstva na měkkém substrátu

- Chalkogenidy nebo kovy na polymeru
- oxidická vrstva na kovu
- substrát více deformuje systém
- tvrdost i modul klesají s hloubkou penetrace

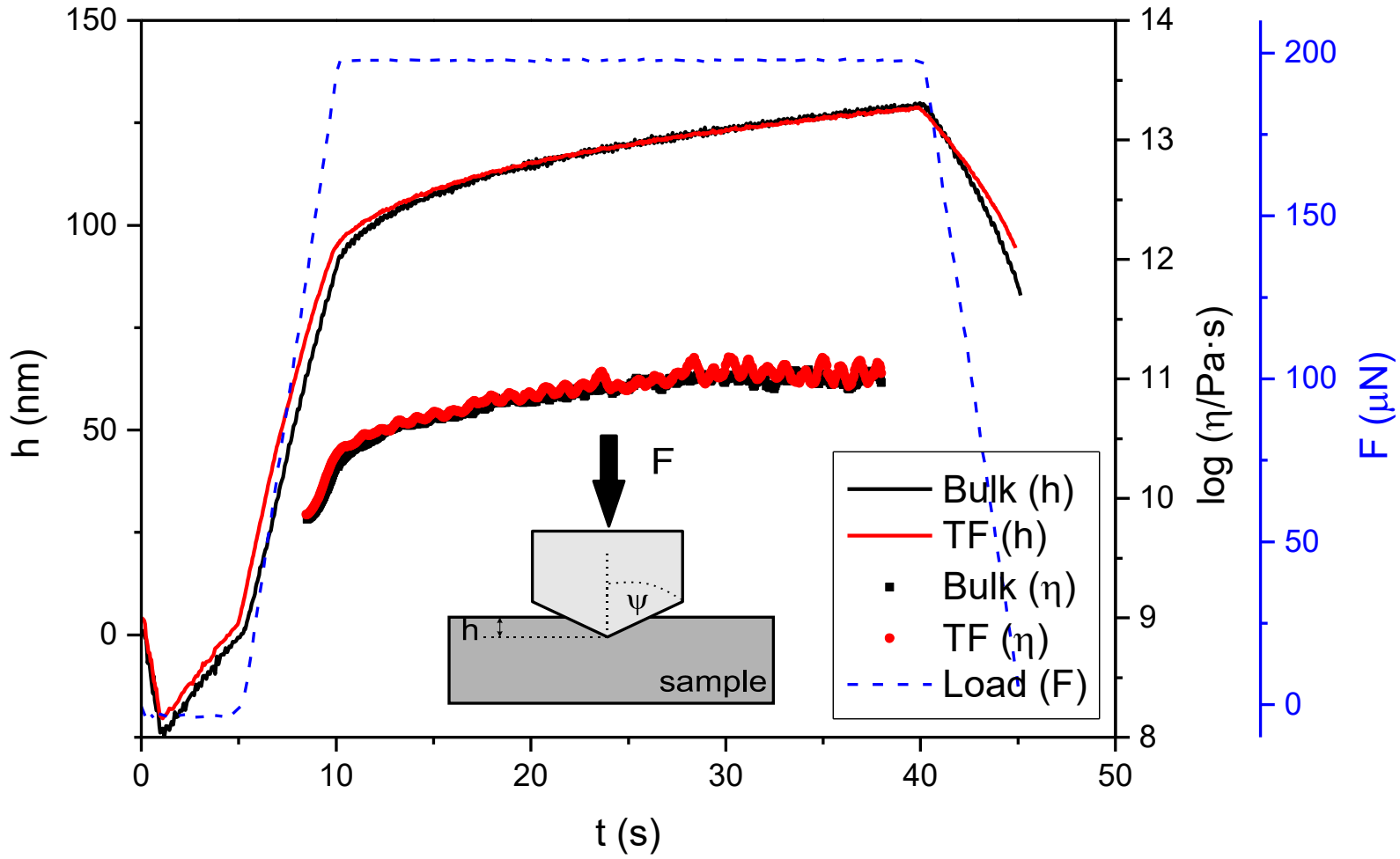




Nanoindentace studium viskozity

$$\eta = \frac{F}{4\tan\psi \cdot \frac{\partial h^2}{\partial t}}$$

Yang, F., A J.C.M. Li., J.: Non-Cryst. Solids. 212(2-3) (1997)



Aplikovaná síla
10 mN - 500 mN

TMA

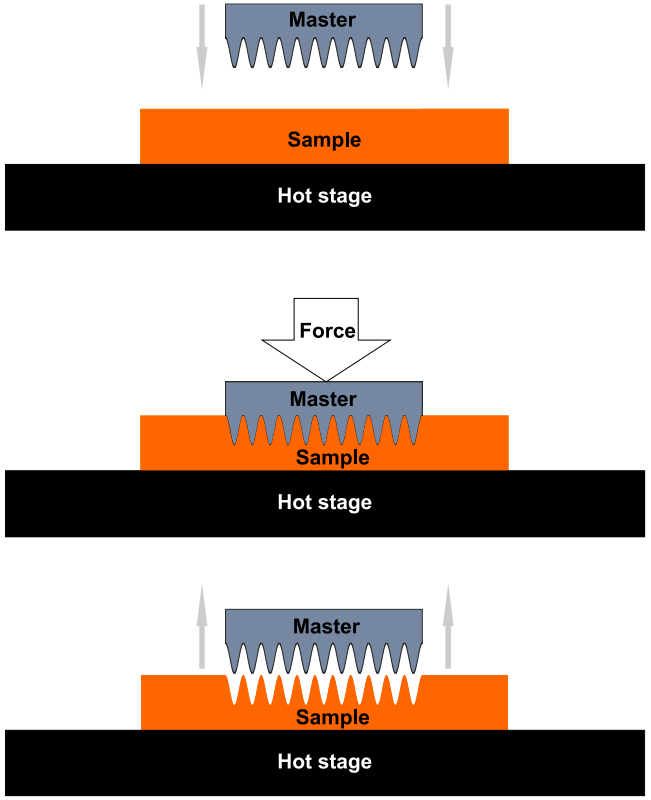
Hloubka penetrace
20 - 200 μm

Aplikovaná síla
0.05 - 5 mN

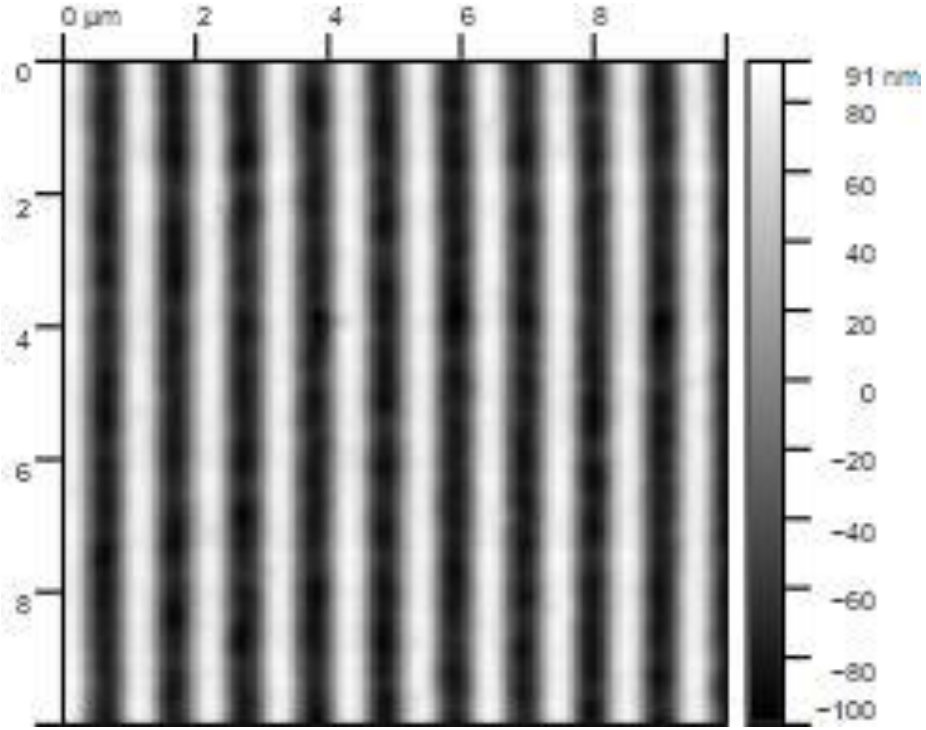
NI

Hloubka penetrace
TV 50 - 250 nm
Obj.vz. 50 - 500 nm

Vyhlazování povrchových struktur (grating decay, GD)



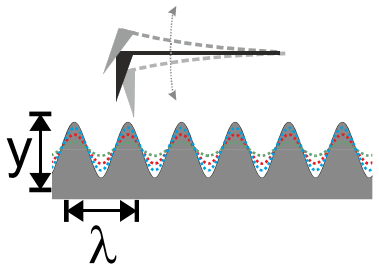
- Vtlačování struktur za tepla
- Příprava mřížek o různé periodě



Vyhlazování povrchových struktur

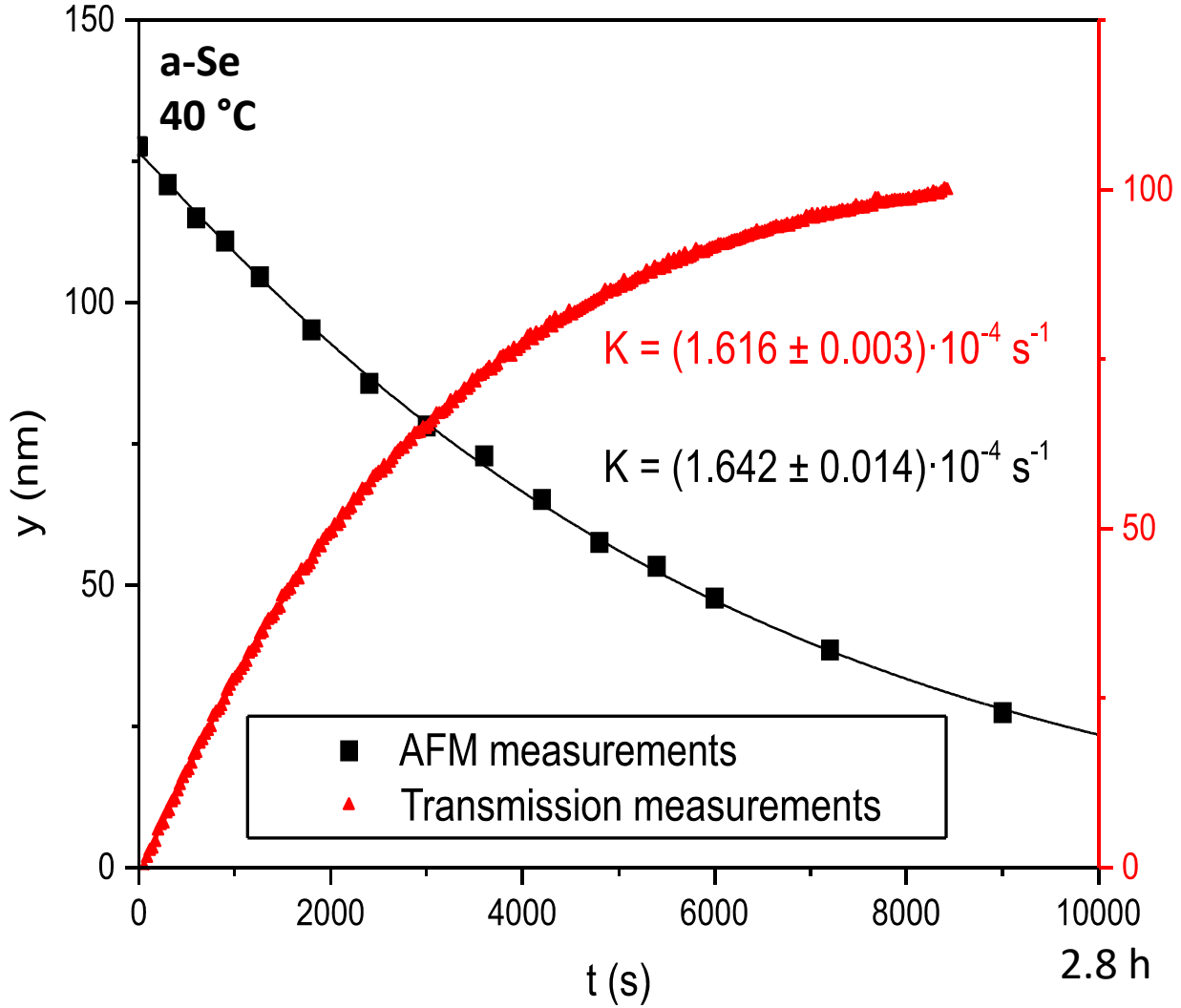
„grating decay“ (GD)

AFM - ex-situ

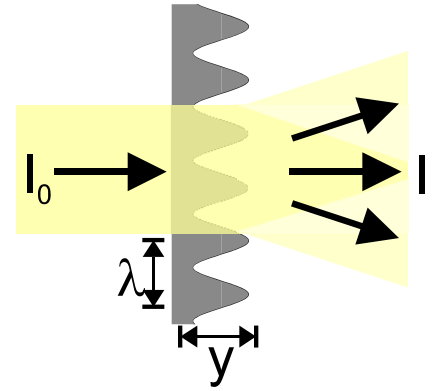


$$y = y_0 \cdot \exp\left[-(K \cdot t)^{\beta}\right]$$

Mullins W., J. Appl. Phys. 30, 1959, p. 77



Transmission - in-situ

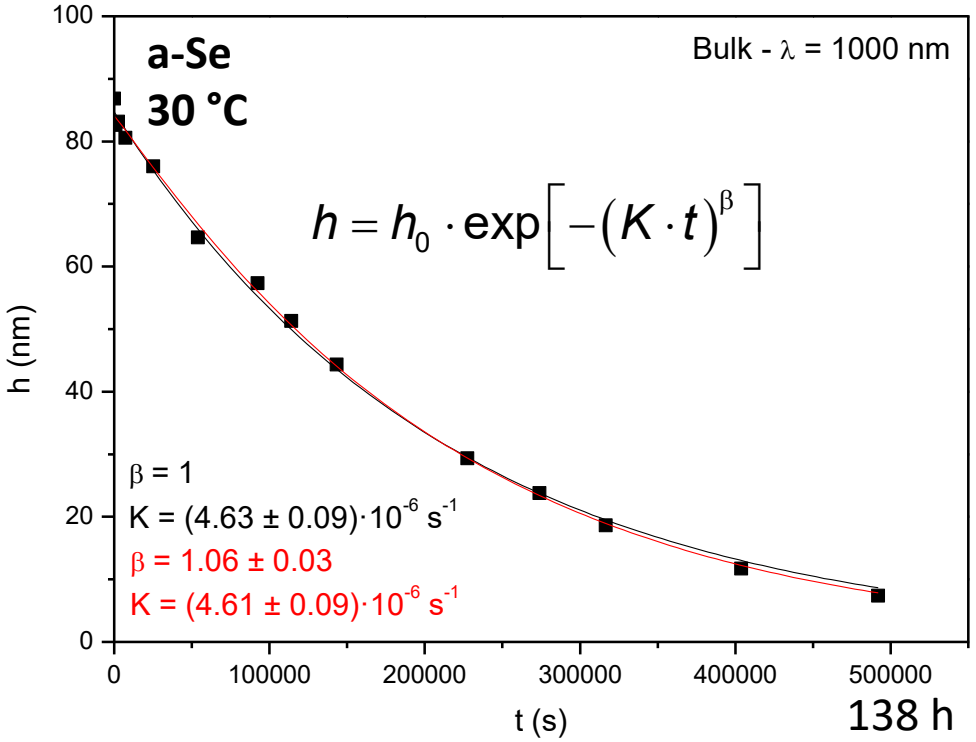


$$I_{diffracted} \approx y^2$$

$$I = I_0\left\{1 - \exp\left[-(2K \cdot t)^{\beta}\right]\right\}$$

Mullins W., J. Appl. Phys. 30, 1959, p. 77

Rychlostní konstanta



$$K = F \cdot q + A \cdot q^2 + D \cdot q^3 + B \cdot q^4$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Viskozita: $$F = \frac{\gamma}{2\eta}$$

Napařování: $$A = \frac{p_0 \cdot \gamma \cdot \Omega^2}{(2\pi \cdot m)^{1/2} (k \cdot T)^{3/2}}$$

Objemová difúze: $$D = \frac{\rho_0 \cdot D_G \cdot \gamma \cdot \Omega^2}{k \cdot T} + \frac{D_V \cdot \gamma \cdot \Omega}{k \cdot T}$$

Povrchová difúze: $$B = \frac{D_S \cdot \gamma \cdot \Omega^{4/3}}{k \cdot T}$$

Mullins W., J. Appl. Phys. 30, 1959, p. 77

Řídící členy

D_V =	4.55E-21	cm^2/s
log η =	10.80	Pa.s
p_0 =	1.49E-06	Pa
D_G =	0.1	cm^2/s
γ =	0.1248	N/m
ρ_0 =	4.58E-08	g/cm^3
m =	78.96	g/mol
Ω =	3.08E-23	cm^3
$\rho_{a\text{-}Se}$ =	4.26	g/cm^3

λ = 1000 nm

$D \cdot q^3 = 1.02 \cdot 10^{-13}\ s^{-1}$

$A \cdot q^2 = 3.75 \cdot 10^{-37}\ s^{-1}$

$K = 4.6 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

Se

T = 35 °C

$$K = F \cdot q + A \cdot q^2 + D \cdot q^3 + B \cdot q^4$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Viskozita: $$F = \frac{\gamma}{2\eta}$$

~~Napařování: $$A = \frac{p_0 \cdot \gamma \cdot \Omega^2}{(2\pi \cdot m)^{1/2} (k \cdot T)^{3/2}}$$~~

~~Objemová difúze: $$D = \frac{\rho_0 \cdot D_C \cdot \gamma \cdot \Omega^2}{k \cdot T} + \frac{D_V \cdot \gamma \cdot \Omega}{k \cdot T}$$~~

Povrchová difúze: $$B = \frac{D_S \cdot \gamma \cdot \Omega^{4/3}}{k \cdot T}$$

Mullins W., J. Appl. Phys. 30, 1959, p. 77

Viskozita vs. povrchová difúze

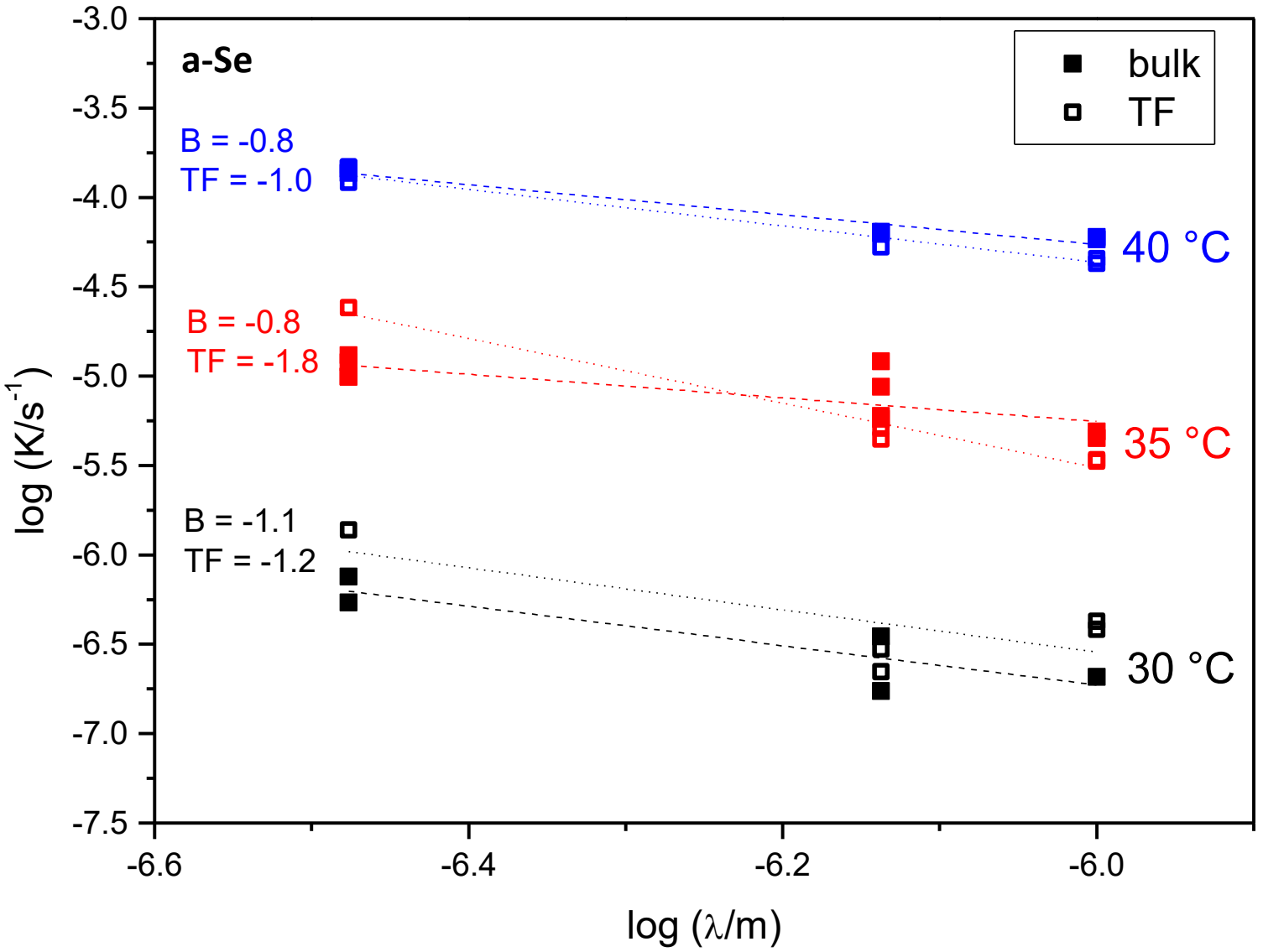
- log K vs log λ

$$K = F \cdot q + B \cdot q^4$$

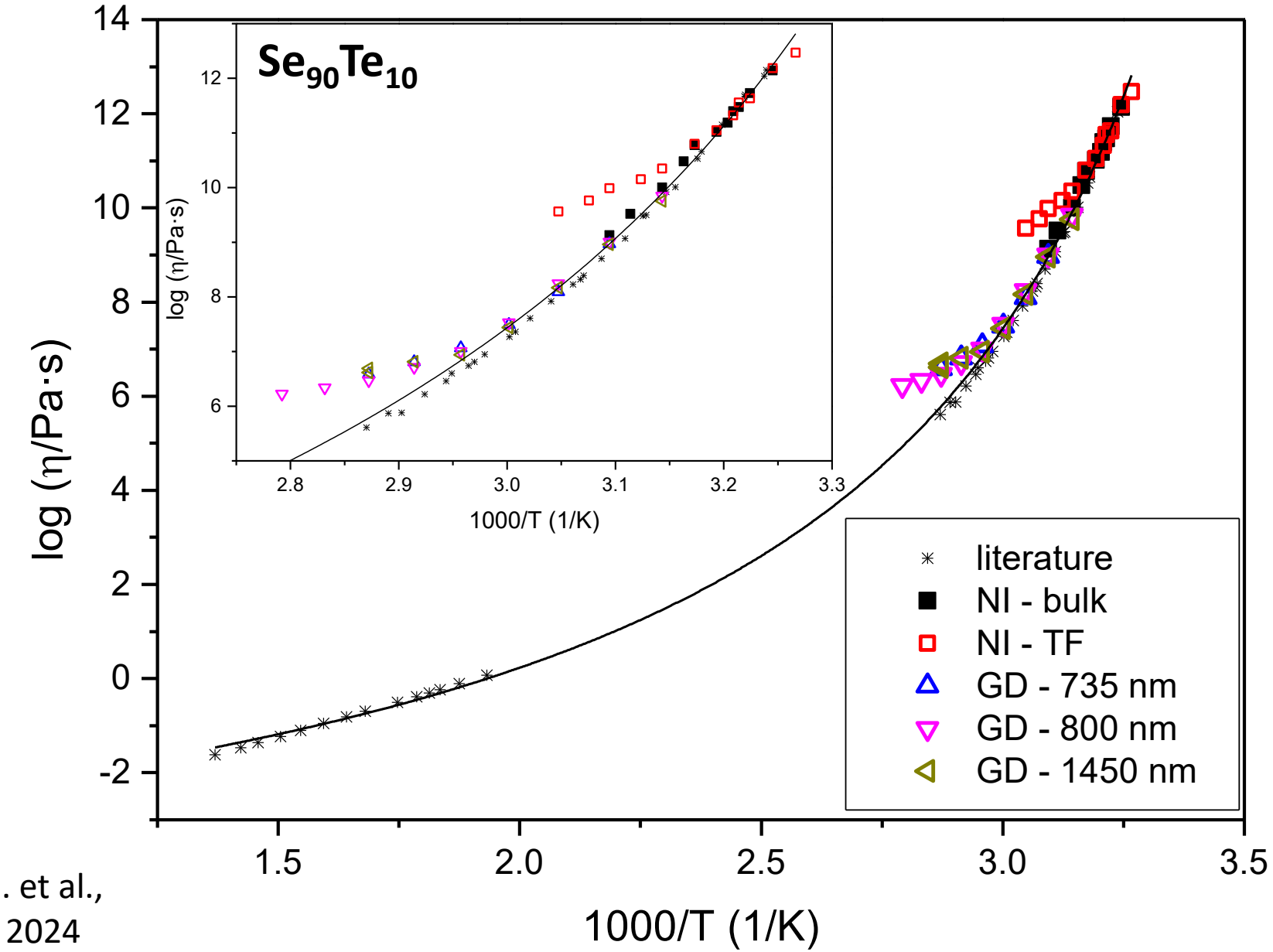
$$q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$F = \frac{\gamma}{2\eta}$$

$$B = \frac{D_S \cdot \gamma \cdot \Omega^{4/3}}{k \cdot T}$$

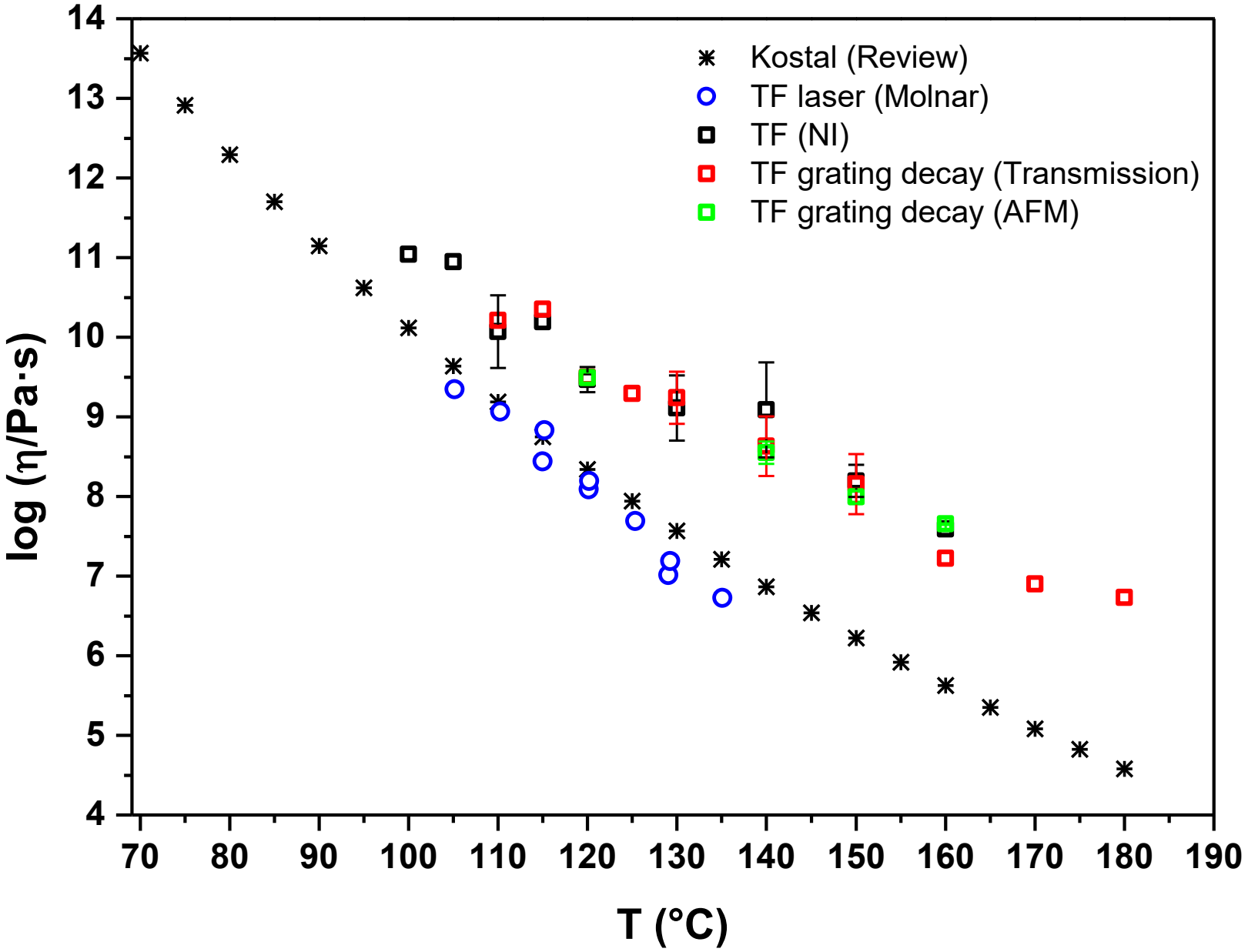


Srovnání TMA, NI a roztékání povrchových mřížek



Martinkova S., Barták J. et al.,
Mat. Chem. Phys. 316, 2024

Viskozita v $As_{20}Se_{80}$

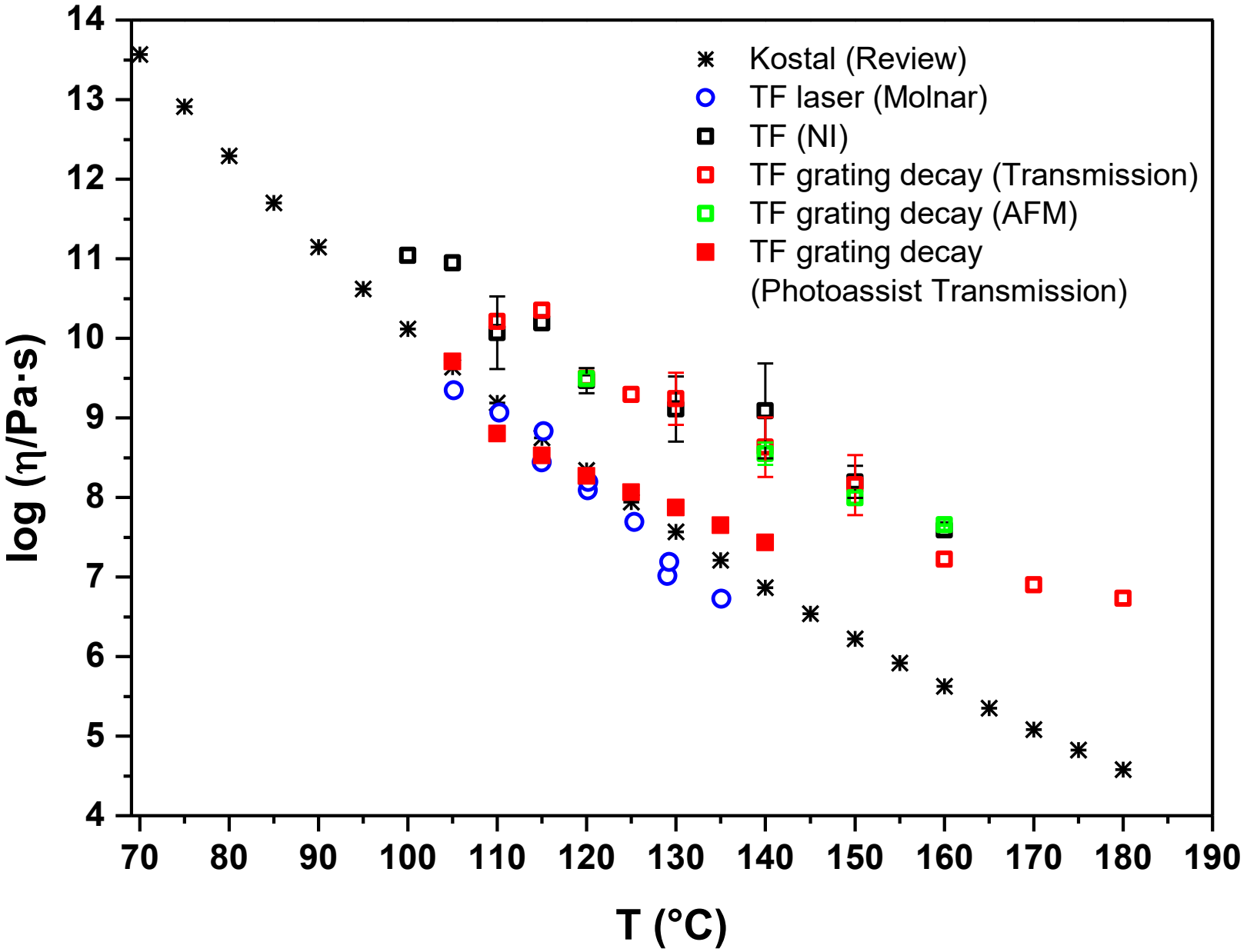


Koštál P. et al.: Int. Mater. Rev. 65(2) (2020)

Molnar S., et al.: Mater. Lett. 228 (2018)

- 2 mW violet laser (408 nm)

Viskozita v $As_{20}Se_{80}$



Fotoasistované vyhlazování povrchové mřížky

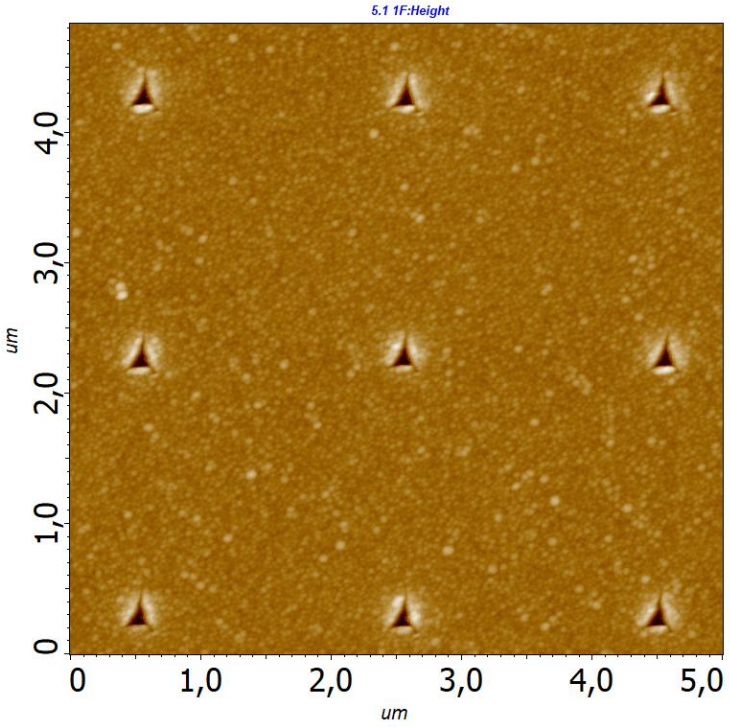
- 2 mW; violet laser (405 nm)

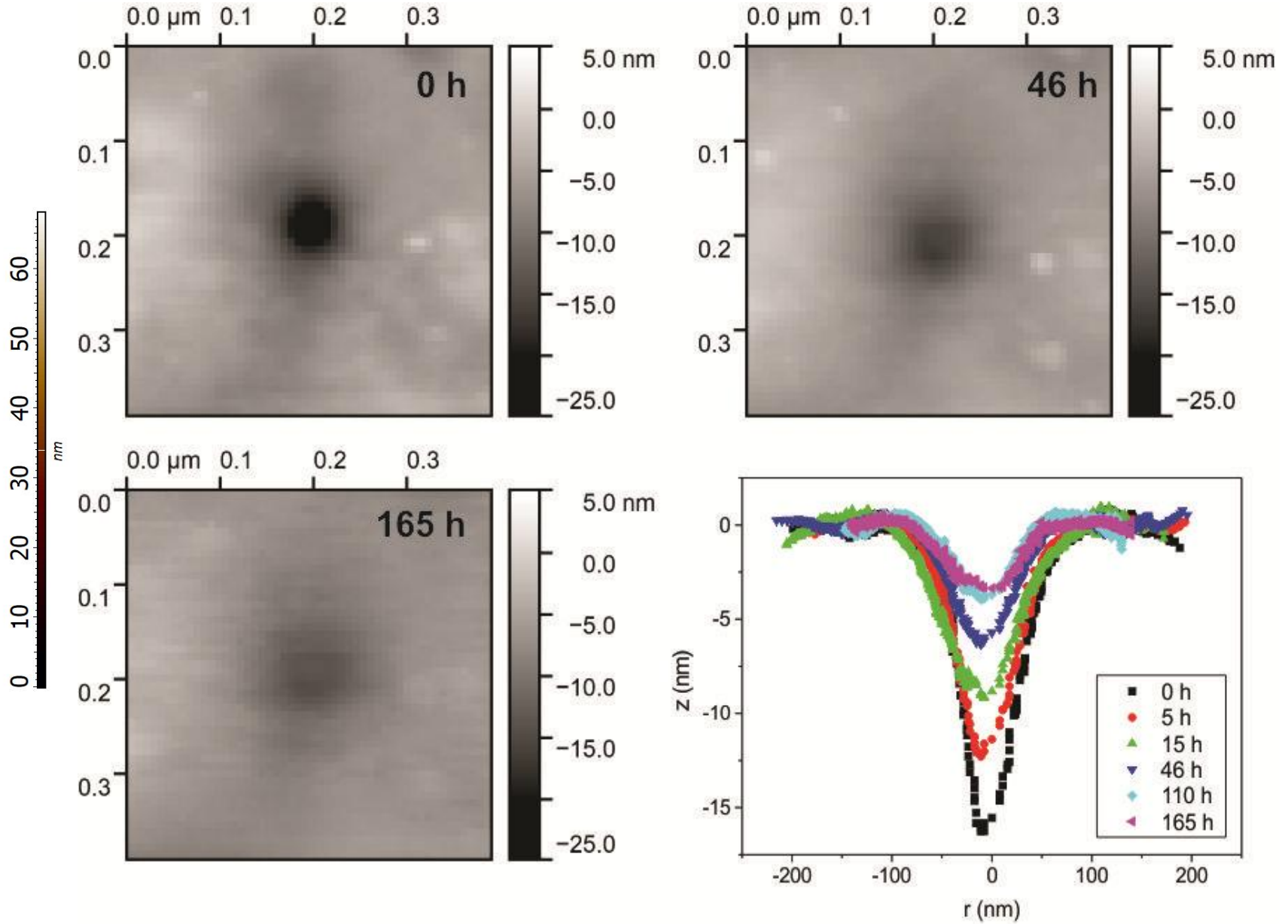
Koštál P. et al.:
Int. Mater. Rev. 65(2) (2020)

Molnar S., et al.:
Mater. Lett. 228 (2018)

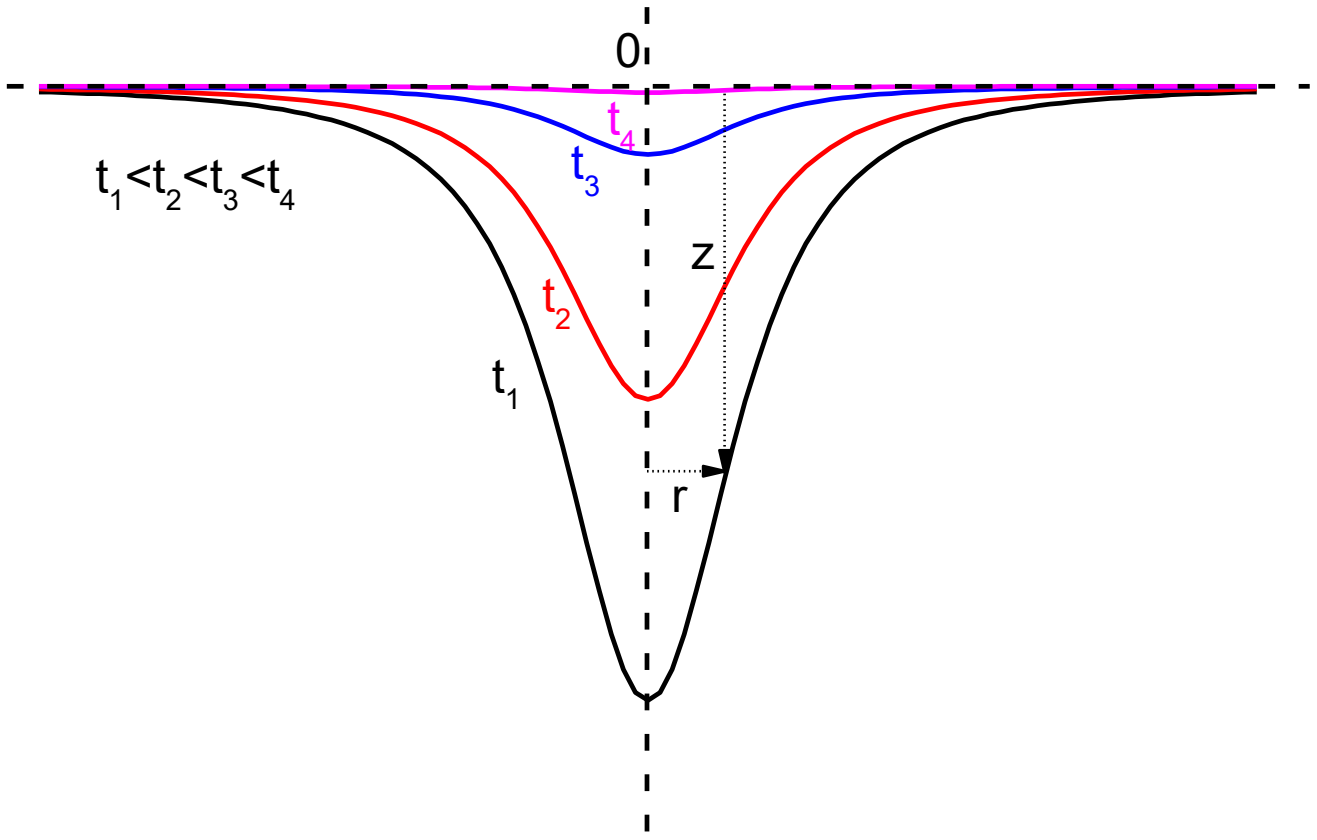
- 2 mW violet laser (408 nm)

„Nanodíry“


5.1 1F:Height
um
0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0


0.0 µm
0.1
0.2
0.3
0.0
0.1
0.2
0.3
0 h
46 h
165 h
5.0 nm
0.0
−5.0
−10.0
−15.0
−25.0
nm
0
10
20
30
40
50
60
z (nm)
r (nm)
-200
-100
0
100
200
-5
-10
-15
0 h
5 h
15 h
46 h
110 h
165 h

„Nanodíry“



Povrchová difúze

$$z(r,t) = \frac{a}{8\pi(\mathrm{Bt})^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2^{2n}(n!)^2} \left(\frac{r}{(Bt)^{1/4}} \right)^{2n}$$

Viskozita

$$z(r,t) = \frac{a}{2\pi(\mathrm{Ft})^2 \left[1 + \left(\frac{r}{Ft} \right)^2 \right]^{3/2}}$$

Čas

$$t = t_{exp} + t_0$$

Mullins WW, J. Appl. Phys. 30, 77 (1959)

η vs. D_S

Povrchová difúze

$$z(r,t) = \frac{a}{8\pi(\mathrm{Bt})^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2^{2n}(n!)^2} \left(\frac{r}{(Bt)^{1/4}}\right)^{2n}$$

$$z_{\min}(r=0,t) = \frac{a}{8\pi(\mathrm{Bt})^{1/2}}$$

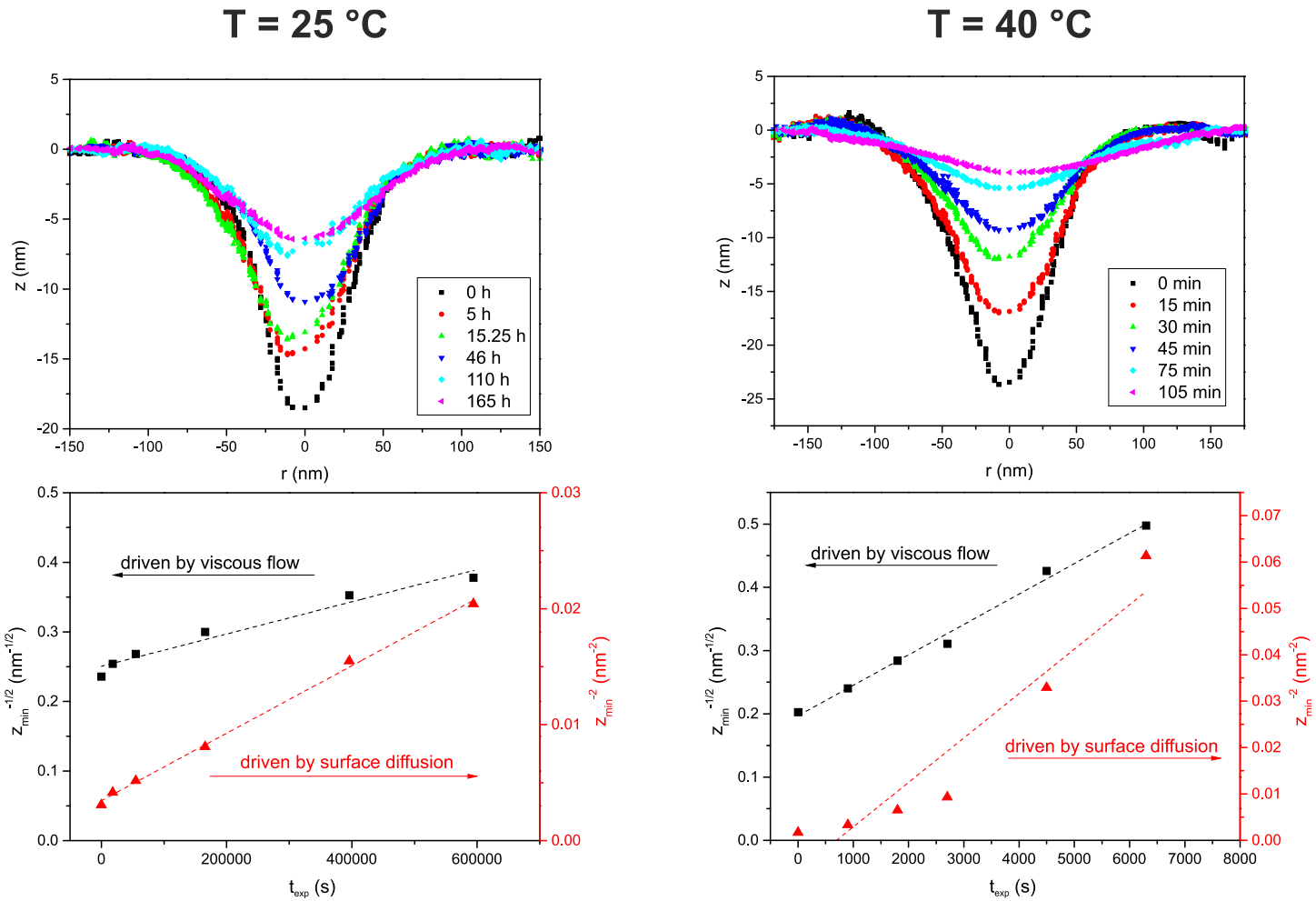
$$\left(\frac{1}{z_{\min}}\right)^2 = const \cdot \left(t_{\exp} + t_0\right)$$

Viskozita

$$z(r,t) = \frac{a}{2\pi(\mathrm{Ft})^2 \left[1 + \left(\frac{r}{Ft}\right)^2\right]^{3/2}}$$

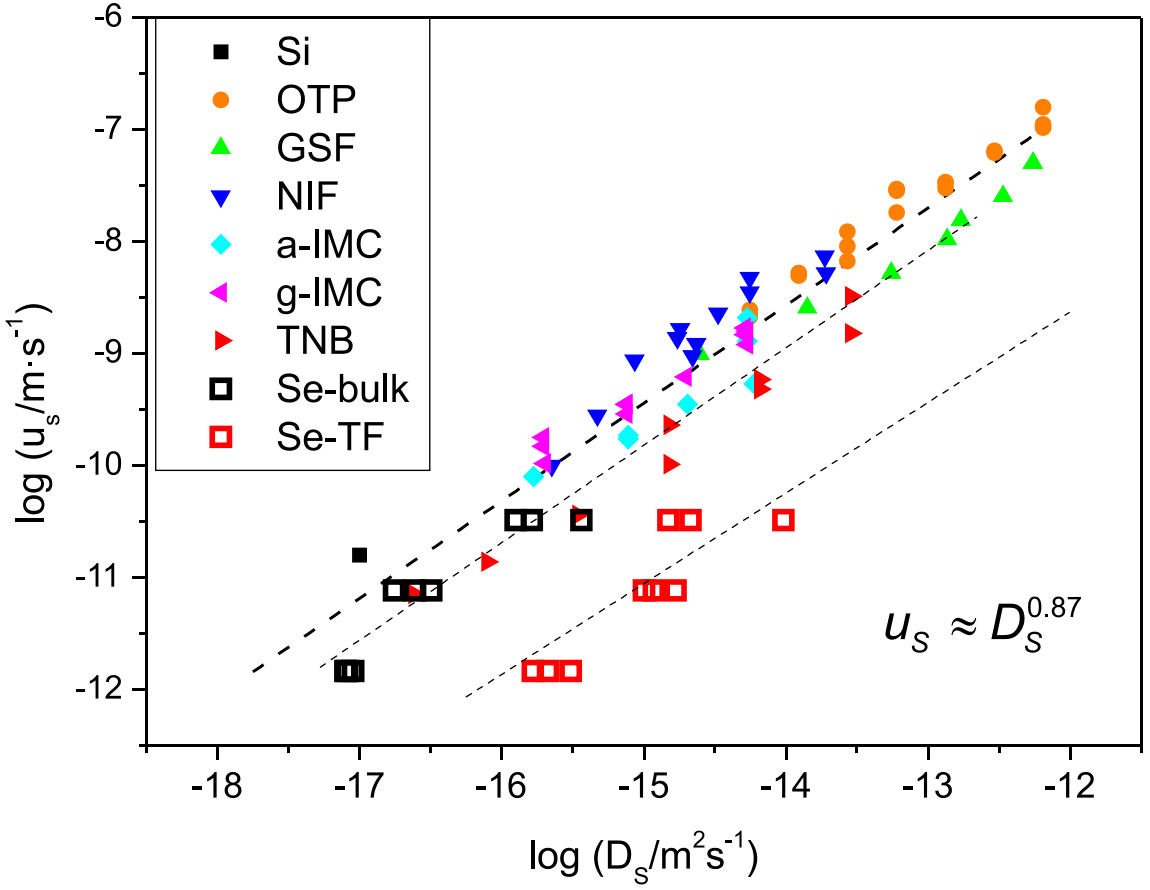
$$z_{\min}(r=0,t) = \frac{a}{2\pi(\mathrm{Ft})^2}$$

$$\left(\frac{1}{z_{\min}}\right)^{1/2} = const' \cdot \left(t_{\exp} + t_0\right)$$



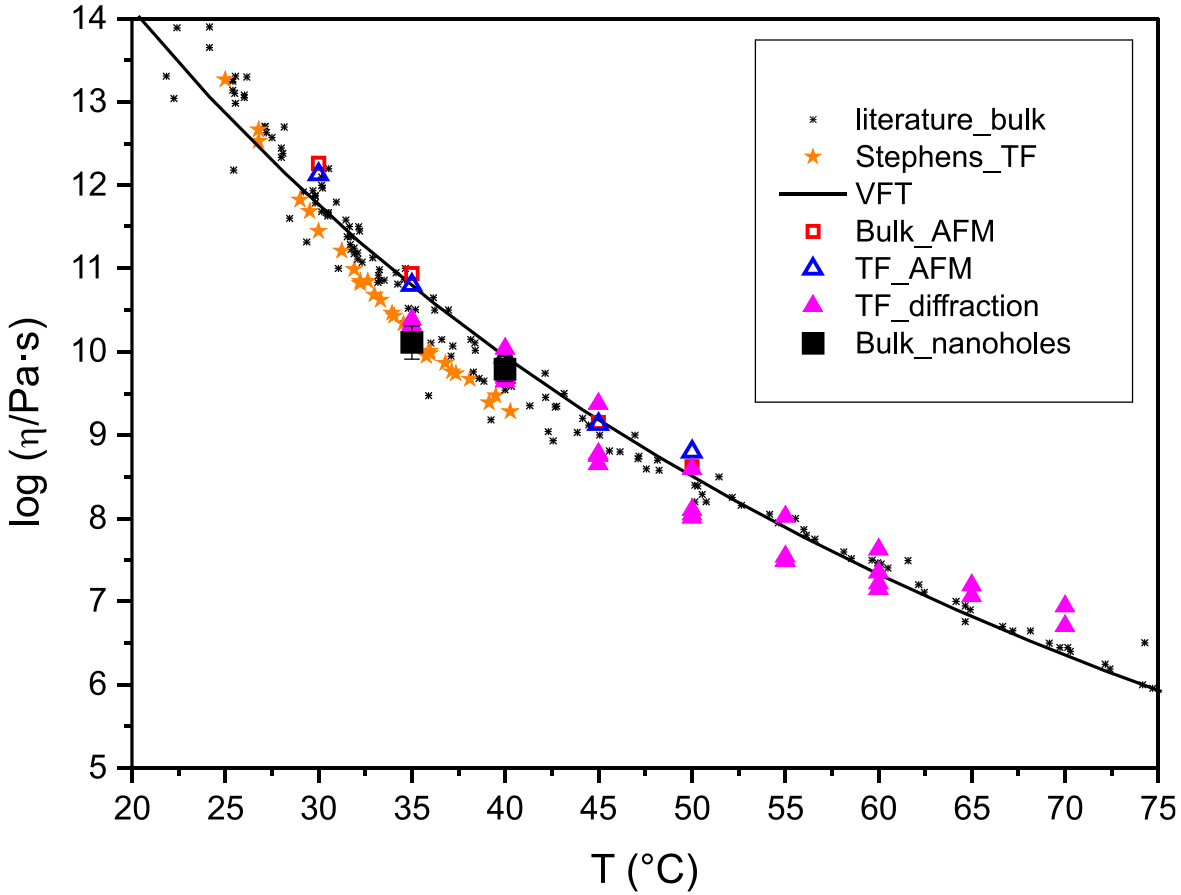
Bartak J., Yu L., Ediger M. et al., J. Chem. Phys. 154, 2021

Huang Ch., J. Phys. Chem. B 121, 2017, p. 9463
Bartak J. et al., J. Chem. Phys. 154, 2021



$$z(r,t) = \frac{a}{2\pi(\mathrm{Ft})^2\left[1+\left(\frac{r}{Ft}\right)^2\right]^{3/2}} \quad \Rightarrow \quad F = \frac{\gamma}{2\eta}$$

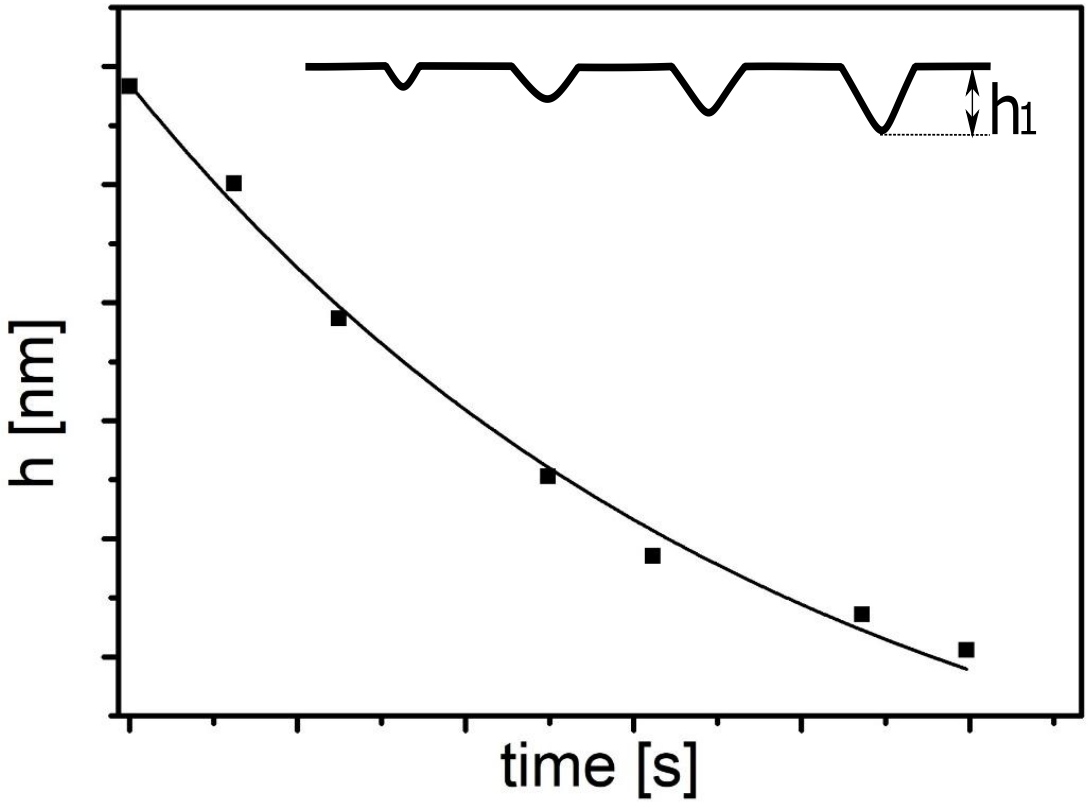
Koštál P., Málek J., J. Non-Cryst. Solids 356, 2010, p. 2803

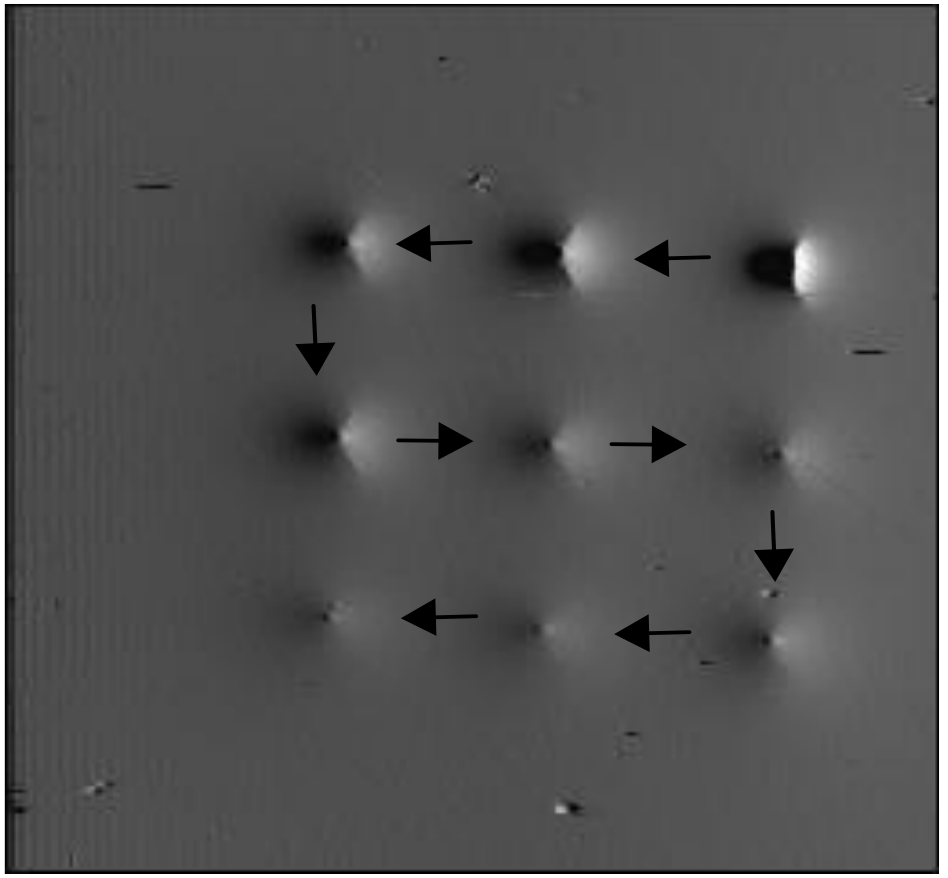


$$z(r,t) = \frac{a}{8\pi(\mathrm{Bt})^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2^{2n}(n!)^2}\left(\frac{r}{(Bt)^{1/4}}\right)^{2n} \quad \Rightarrow \quad B = \frac{D_s\gamma\Omega^{4/3}}{kT}$$

Vyhlazování povrchových struktur
Propojení s NI

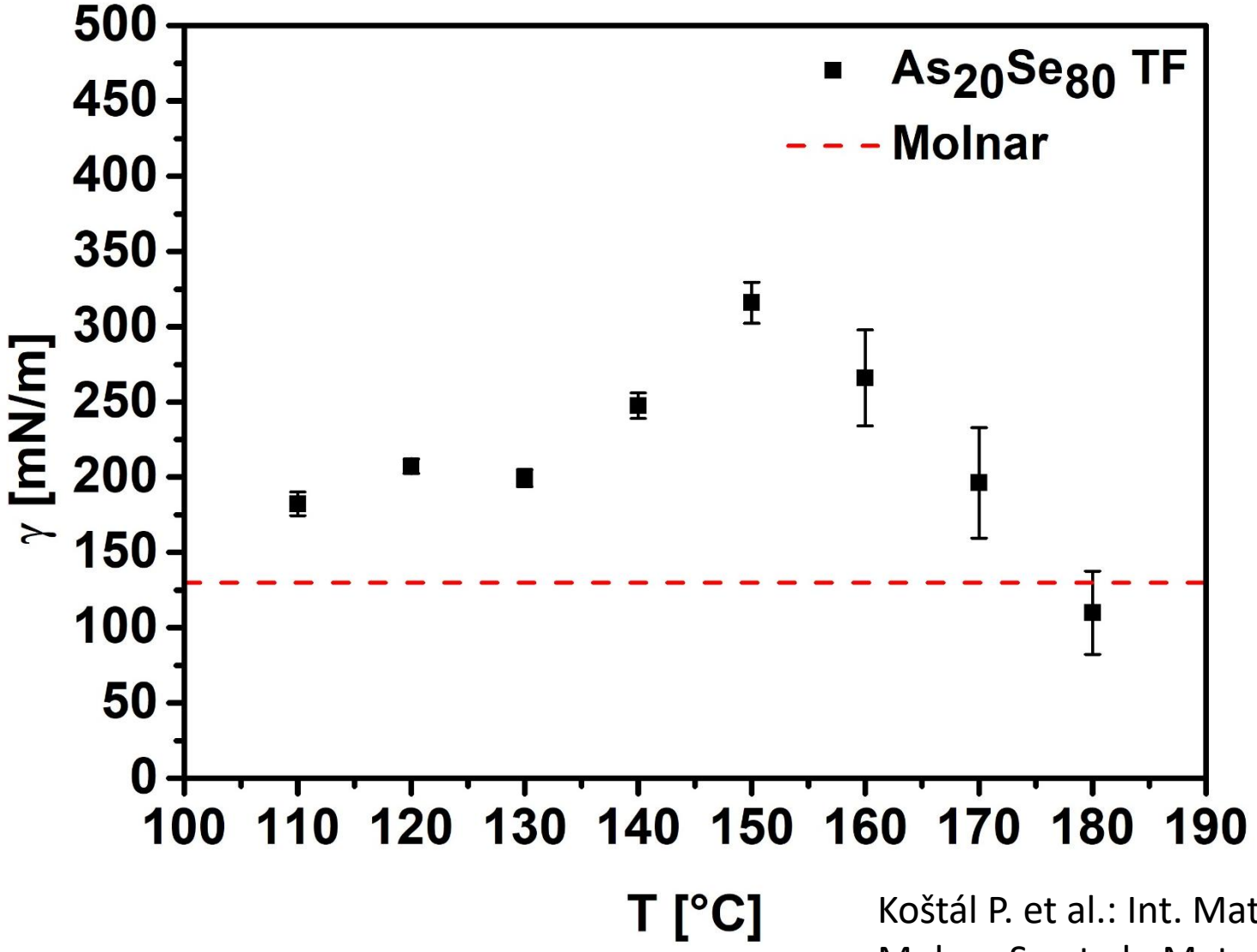
$$h = h_0 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{3\eta h_0} \cdot t\right)$$

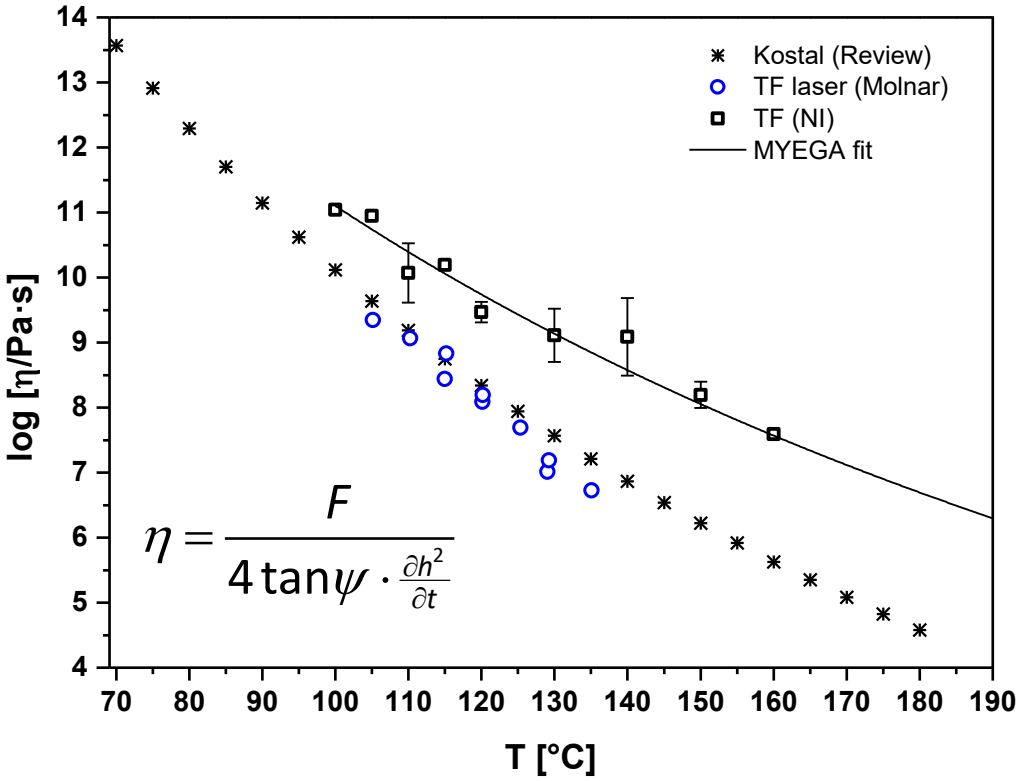




$$\eta = \frac{F}{4\tan\psi \cdot \frac{\partial h^2}{\partial t}}$$

Povrchové napětí





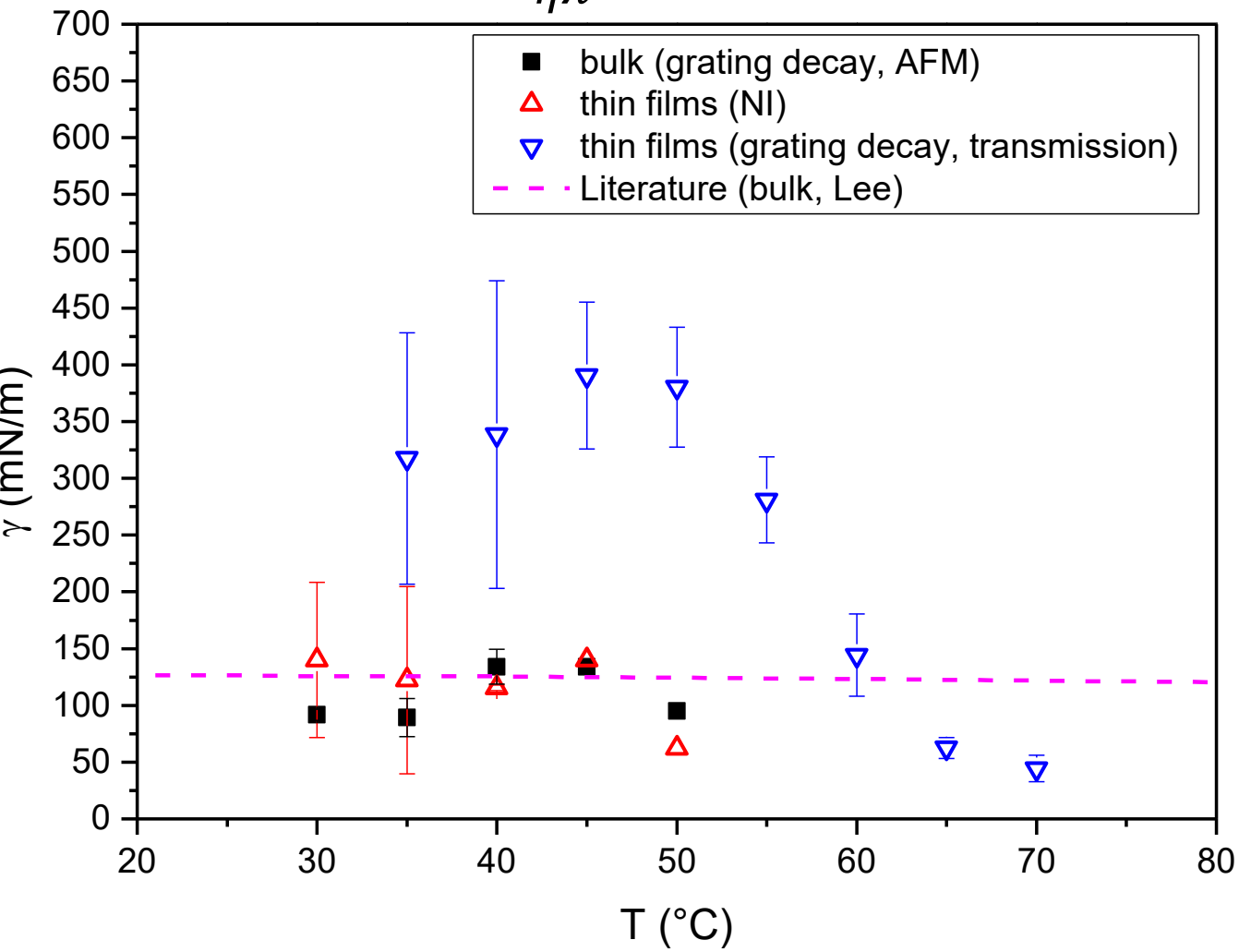
$$h = h_0 \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{3\eta h_0} \cdot t\right)$$

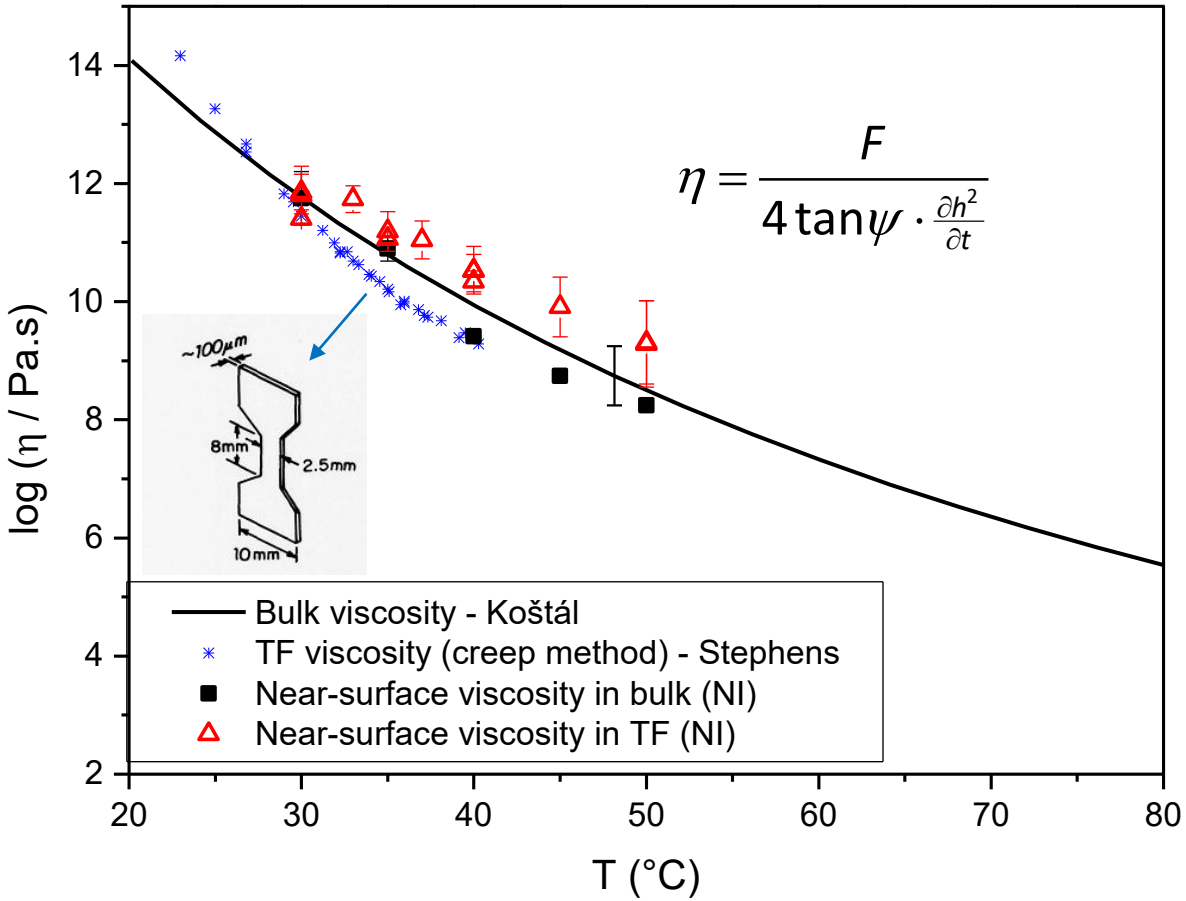
Koštál P. et al.: Int. Mater. Rev. 65(2) (2020)
Molnar S., et al.: Mater. Lett. 228 (2018)

Povrchové napětí

NI: $h = h_0 \cdot \exp(-\frac{\gamma}{3\eta h_0} \cdot t)$

GD: $K = \frac{\pi\gamma}{\eta\lambda}$





P. Koštál, et.al., Int. Mater. Rev., 65 (2020) 63-101
R.B. Stephens, J. Appl. Phys., 49 (1978) 5855-5864
L.-H. Lee, J. Non-Cryst. Solids, 6 (1971) 213-220

Souhrn

Studium viskozit v tenkých vrstvách a blízkosti povrchu

- Nanoindentace
  - Jednoduchá, rychlá, omezený interval

- Roztékání povrchových struktur
  - Relativně jednoduché, nutnost znalostí dalších vlastností
  - Zisk také informace o difúzi

Kombinace metod

- Ověření správnosti dat
- Rozšíření měřeného intervalu
- Zisk informací o difúzi a povrchovém napětí

Děkuji za pozornost

Financování:

- Grantová agentura ČR 24-10480S
- Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR LM2018103