

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Reaktivní naprašování vrstev s nízkým  
Youngovým modulem a charakterizace jejich  
vlastností

Diplomová práce

Martin Vonásek

Vedoucí práce: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Konzultant: Ing. Josef Sklenka

Plzeň 2014

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
Fakulta aplikovaných věd  
Akademický rok: 2013/2014

**ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin VONÁSEK**  
Osobní číslo: **A12N0111P**  
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**  
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**  
Název tématu: **Reaktivní naprašování vrstev s nízkým Youngovým modulem  
a charakterizace jejich vlastností**  
Zadávající katedra: **Katedra fyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

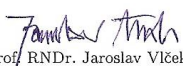
1. Prostudovat současný stav problematiky tenkých vrstev materiálů s optimalizovanými mechanickými vlastnostmi, s důrazem na oxidy kovů.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu ZrSiO vrstev a vybranými technikami používanými k analýze jejich vlastností.
3. Metodou reaktivního magnetronového naprašování připravit 2 série ZrSiO vrstev a vyhodnotit korelaci mezi depozičními podmínkami a vlastnostmi vrstev.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy: **50-80 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:  
**Dle pokynů vedoucího diplomové práce.**

Vedoucí diplomové práce: **Prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.**  
Katedra fyziky  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Josef Sklenka**  
Katedra fyziky  
Datum zadání diplomové práce: **1. května 2013**  
Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2014**

  
Doc. Ing. František Vávra, CSc.  
děkan



  
Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. května 2013

## Čestné prohlášení

Předkládám k posouzení práci zpracovanou v rámci navazujícího studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně pod vedením pana prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc. a s odborným dohledem Ing. Josefa Sklenky s využitím odborné literatury a jiných pramenů, jejichž seznam je součástí této práce.

V Plzni, dne 29. května 2014

.....

Martin Vonásek

## **Poděkování**

Při této příležitosti bych rád poděkoval své rodině a přátelům, kteří mi byli oporou po dobu celého studia. Poděkování patří i mému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. a konzultantovi Ing. Josefu Sklenkovi za metodické vedení, mnoho cenných rad, trpělivost a ochotu při konzultacích této práce, Ing. Radomíru Čerstvému a Ing. Richardu Jílkovi za provedené analýzy a v neposlední řadě poděkování náleží také prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za motivaci a podporu v průběhu dosavadního studia.

# Abstrakt

Tato práce je věnována problematice AC pulzního reaktivního magnetronového naprašování vrstev Zr-Si-O za využití duálního magnetronu. Vrstvy Zr-Si-O s různým poměrem prvků Zr/Si byly připraveny na křemíkové, skleněné a molybdenové substráty. Byl zkoumán vliv parciálního tlaku reaktivního plynu - kyslíku  $p_{O_2}$  na depoziční rychlost, mechanické vlastnosti, transmitanci, strukturu a prvkové složení.

Bylo zjištěno, že vrstvy Zr-Si-O s poměrem Zr/Si  $> 8$  připravené při  $p_{O_2} \geq 0,04$  Pa vykazují vysokou tvrdost  $H \approx 17$  GPa, nízký efektivní Youngův modul  $E^* \approx 160$  GPa, vysokou elastickou vratnost  $W_e > 66$  % a vysoký poměr  $H/E^* > 0,1$ . Tyto vrstvy jsou odolné proti vzniku trhlin při ohýbání a ve struktuře byla zjištěna t-ZrO<sub>2</sub> fáze. Změna poměru Zr/Si  $< 3$  vedla k přípravě amorfních vrstev, které při ohybovém testu praskají. Dále tyto vrstvy vykazují nízkou tvrdost  $H \approx 8$  GPa, vysoký efektivní Youngův modul  $E^*$ , nízkou elastickou vratnost  $W_e < 60$  % a nízký poměr  $H/E^* < 0,1$ .

**Klíčová slova:** Tenké vrstvy, Magnetronové naprašování, Mechanické vlastnosti

# Abstract

This thesis is dedicated to the reactive magnetron sputtering Zr-Si-O coatings using ac pulse dual magnetron. Zr-Si-O coatings with various elemental composition ratios were deposited on silicon, glass and molybdenum substrates. The partial pressure of reactive gas – oxygen  $p_{O_2}$  on deposition rate, mechanical properties, transmittance and structure of the coatings has been investigated.

It has been found, that Zr-Si-O coatings with ratio Zr/Si  $> 8$  prepared at  $p_{O_2} \geq 0,04$  Pa exhibited high hardness  $H \approx 17$  GPa, low effective Young's modulus  $E^* \approx 160$  GPa, high elastic recovery  $W_e > 66$  % and high parameter  $H/E^* \geq 0,1$  and resistance against formation of cracks during the bending test and t-ZrO<sub>2</sub> phase in their structure. The change of ratio Zr/Si  $< 3$  led to preparation of amorphous coatings, which exhibited cracks in the bending test. These coatings had low hardness  $H \approx 8$  GPa, high effective Young's modulus  $E^*$ , low elastic recovery  $W_e < 60$  % and low parameter  $H/E^* < 0,1$ .

**Keywords:** Thin films, Magnetron sputtering, Mechanical properties

# Obsah

|   |    |
|---|----|
| 1 Úvod.....   | 1  |
| 2 Přehled problematiky .....                          | 2  |
| 2.1 Tenké vrstvy.....                                 | 2  |
| 2.1.1 Tvrdé nanokompozitní vrstvy .....               | 2  |
| 2.1.2 Příprava tenkých vrstev .....                   | 5  |
| 2.2 Naprašování.....                                  | 6  |
| 2.2.1 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování ..... | 8  |
| 2.3 Charakteristika vybraných materiálů .....         | 15 |
| 2.3.1 Oxid křemičitý ( $\text{SiO}_2$ ) .....         | 15 |
| 2.3.2 Oxid zirkoničitý ( $\text{ZrO}_2$ ).....        | 16 |
| 2.3.3 Křemičitan zirkoničitý $\text{ZrSiO}_4$ .....   | 16 |
| 2.3.4 Tenké vrstvy na bázi Zr-Si-O.....               | 17 |
| 3 Cíle diplomové práce .....                          | 20 |
| 4 Zvolené metody zpracování .....                     | 21 |
| 4.1 Experimentální zařízení.....                      | 21 |
| 4.1.1 Pracovní komora s duálním magnetronem.....      | 21 |
| 4.1.2 Čerpací a vakuový systém.....                   | 23 |
| 4.1.3 Pracovní postup a příprava vzorků.....          | 24 |
| 4.2 Analýzy tenkých vrstev .....                      | 25 |
| 4.2.1 Měření tloušťky vrstev a pnutí .....            | 25 |
| 4.2.2 Měření mechanických vlastností .....            | 27 |
| 4.2.3 Ohybový test .....                              | 31 |
| 4.2.4 Měření fázového složení .....                   | 32 |
| 4.2.5 Měření prvkového složení.....                   | 34 |
| 4.2.6 Měření transmitance .....                       | 35 |
| 5 Výsledky měření a diskuse.....                      | 37 |
| 5.1 Pracovní parametry depozic .....                  | 37 |
| 5.2 Depoziční rychlost.....                           | 40 |
| 5.3 Prvkové složení .....                             | 41 |
| 5.4 Fázové složení .....                              | 42 |
| 5.5 Mechanické vlastnosti .....                       | 45 |
| 5.6 Ohybový test .....                                | 50 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 5.7 Transmittance ..... | 52 |
| 6 Závěr.....            | 54 |
| 7 Literatura .....      | 55 |



# 1 Úvod

V dnešní době jsou kladeny stále vyšší nároky na kvalitu výrobků spolu s klesajícími výrobními náklady. Těchto protichůdných požadavků lze docílit použitím progresivních technologických postupů a moderních materiálů. Jedním z odvětví zaměřené na vývoj nových technologických procesů jsou plazmové technologie.

V současné době je plazmovým technologiím věnována velká pozornost. Jedna z hlavních oblastí aplikace plazmových technologií je úprava povrchu materiálů a depozice tenkých vrstev. Tenké vrstvy se obecně používají pro povrchové úpravy konvenčních materiálů s cílem zlepšit jejich určité vlastnosti. Mohou například sloužit ke snížení tření, zvýšení tvrdosti, zlepšení chemické odolnosti nebo jako tepelné bariéry. Přípravou tenké vrstvy většinou nedochází k ovlivnění objemového materiálu, ale může zásadně změnit vlastnosti povrchu, např. prodloužení životnosti součástky. V průmyslovém nanášení tenkých vrstev nachází své místo magnetronové naprašování, na něž je zaměřena tato práce. Konkrétně se jedná o tenké vrstvy Zr-Si-O a následné vyšetření jejich vlastností.

## 2 Přehled problematiky

Tato kapitola je tematicky rozdělena do tří částí. První část popisuje problematiku tenkých vrstev. V druhé části je věnována pozornost popisu procesu magnetronového naprašování. Třetí část je zaměřena na nejdůležitější vlastnosti vybraných oxidů.

### 2.1 Tenké vrstvy

Materiál nanesený na substrát nazýváme tenkou vrstvou, jestliže se tloušťka tohoto materiálu pohybuje v rozmezí několika nanometrů až mikrometrů. Podle použití se odvíjí tloušťka tenké vrstvy, například vrstvy používané v mikroelektronice mají typickou tloušťku několik mikrometrů, vrstvy používané jako ochranné povlaky mohou mít tloušťku mnohonásobně větší.

Při nanášení tenké vrstvy vzniká kompozitní systém substrát – vrstva, který můžeme rozdělit na povrchovou a objemovou složku tenké vrstvy, rozhraní vrstva – substrát a substrát. Tenké vrstvy se od stejných materiálů v „objemové“ formě značně liší. U tenké vrstvy je objemová a povrchová složka v rovnováze, čímž tento materiál vykazuje odlišné vlastnosti od materiálů v „objemové“ formě.

Každá složka v systému plní svou funkci. Povrchová složka tenké vrstvy může zajistit odolnost proti otěru, opotřebení nebo může vykonávat funkci difuzní bariéry. Objemová část může ovlivnit vlastnosti jako křehkost, pevnost, tvrdost, elektrickou a tepelnou vodivost. Tyto vlastnosti jsou určeny fázovým a prvkovým složením, mikrostrukturou a pnutím. Jednotlivé vlastnosti můžeme měnit vhodnou volbou depozičních podmínek, čímž jsme schopni vytvářet vrstvy s unikátními vlastnostmi. Rozhraní substrátu a vrstvy rozhoduje o adhezi vrstvy. O vlastnostech celého systému rozhodují všechny složky a jsou výsledkem složitých interakcí jednotlivých částí systému [1 - 4].

#### 2.1.1 Tvrdé nanokompozitní vrstvy

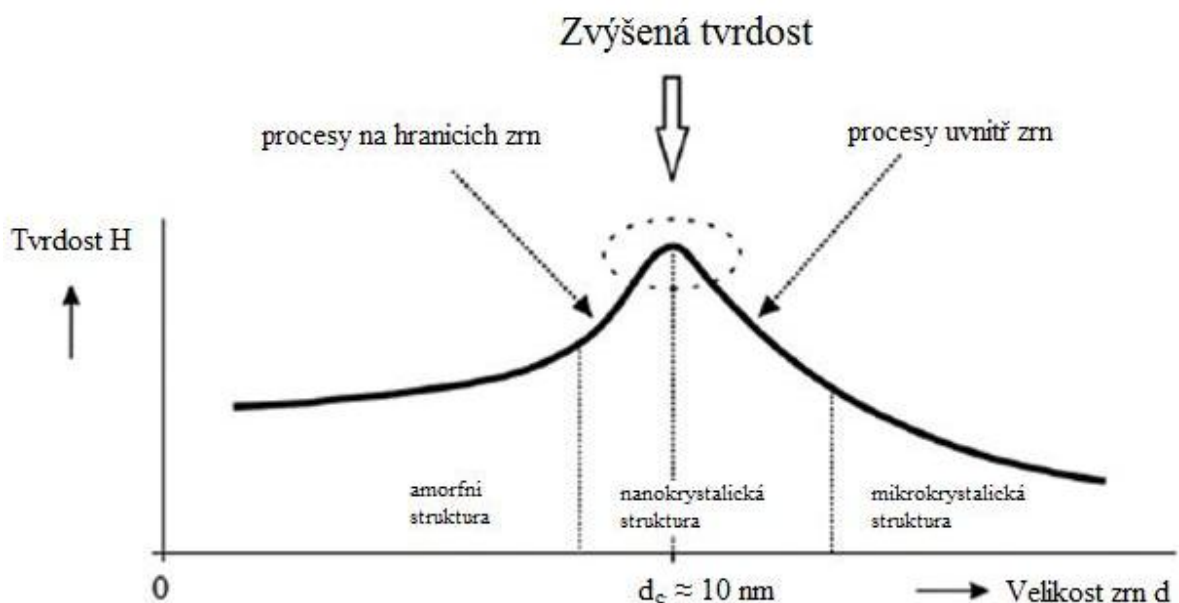
Tvrdé nanokompozitní vrstvy představují novou generaci materiálů. Jsou složeny z minimálně dvou fází s nanokrystalickou nebo amorfni strukturou, nebo jejich kombinací.

U nanokompozitního materiálu vzhledem ke svým velmi malým zrnům ( $< 10 \text{ nm}$ ) roste objem hranic zrn, počet atomů uvnitř zrn se stává srovnatelným (nebo menším) s počtem atomů na hranicích zrn. Hranice zrn působí proti vzniku dislokací, které jsou hlavním deformačním mechanismem u konvenčních materiálů. Majoritní roli pro deformaci materiálu přebírají hranice zrn, jejich vliv roste s klesající velikostí zrn. Tento mechanismus deformace bývá v literatuře označen jako pokluz po hranicích zrn. Tyto materiály proto mohou vykazovat unikátní vlastnosti nebo odlišné chování materiálu.

S velikostí zrna souvisí změna tvrdosti materiálu. Zvýšená tvrdost nanokompozitní vrstvy může být vyšší než její komponenty. Hlavní mechanismy, které obecně zapříčiňují zvýšenou tvrdost, jsou [5, 6]:

- dislokacemi podmíněná plastická deformace
- nanostruktura materiálu
- kohezní síly mezi atomy.

Plastická deformace podmíněná dislokacemi převládá v materiálech, které se skládají ze zrn s průměrem  $d > 10 \text{ nm}$ . Na druhé straně vliv nanostruktury má dominantní roli v materiálech se zrny  $d < 10 \text{ nm}$ . Z toho je zřejmé, že zvýšená tvrdost závisí na velikosti zrn (viz obr. 2.1).

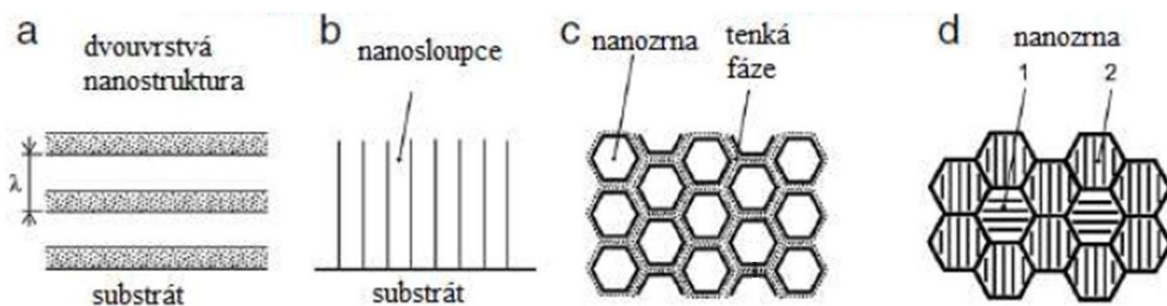


Obr. 2.1: Schematické znázornění tvrdosti povlaků jako funkce v závislosti na velikosti zrn  $d$ . Při kritické hodnotě velikosti zrn  $d_c \approx 10 \text{ nm}$  je dosaženo maximální tvrdosti  $H_{max}$ . Převzato z [5].

Z tohoto grafu jsme schopni stanovit kritickou hodnotu velikosti zrn  $d_c \approx 10$  nm, kde je dosaženo maximální tvrdosti  $H_{max}$ . Oblast v okolí  $H_{max}$  odpovídá přechodu od procesů uvnitř zrn (volně přeloženo z anglického „intragranular processes“) pro  $d > 10$  nm do procesů na hranicích zrn (volně přeloženo z anglického „intergranular processes“) pro  $d < 10$  nm. Pro procesy uvnitř zrn jsou typické dislokační procesy popsané Hall-Petchovým zákonem ( $H \sim d^{-1/2}$ ). V procesech na hranicích zrn převládá pokluz po hranicích zrn, interakce mezi atomy sousedních zrn a dislokace zde nejsou generovány [5]. Obecně jsou vlastnosti těchto materiálů závislé na [7]:

- velikosti zrn
- chemickém složení
- krystalografické orientaci
- struktuře mřížky.

Obecně byly objeveny čtyři typy nanostruktur, které mají vliv na zvýšenou tvrdost nanokompozitních vrstev. Tyto struktury jsou schematicky zobrazeny na obr. 2.2. Jedná se o a) dvouvrstvou nanostrukturu s určitou periodou, b) sloupcovou strukturu, c) nanozrna obklopená tenkou fází a d) směs nanozrn s různou krystalografickou orientací nebo rozdílnými fázemi.



Obr. 2.2: Schematické typy nanostruktur.  $\lambda = h_1 + h_2$ , kde  $h_1$ ,  $h_2$  označuje tloušťku první, resp. druhé vrstvy v dvouvrstvém systému. Převzato z [5].

## 2.1.2 Příprava tenkých vrstev

V současné době existuje mnoho způsobů přípravy tenkých vrstev. Základní rozdělení může být dle způsobu generace částic, které tenkou vrstvou vytváří. Základní depoziční procesy lze rozdělit na [3, 8]:

- Chemické metody – CVD<sup>1</sup>
- Fyzikální metody – PVD<sup>2</sup>
- Fyzikálně – chemické metody – PECVD<sup>3</sup>.

Existují i jiné metody jako žárový nástřik nebo ponořování substrátů do roztavených lázní. V této práci budou popsány metody CVD a zejména PVD.

CVD metody lze definovat následovně [3]: *„Jsou to procesy, při nichž těkavá sloučenina materiálu, který má být deponován, chemicky reaguje s dalšími plyny, čímž vzniká netěkavá sloučenina, která je atomárním způsobem nanášena na vhodně umístěném substrátu.“*

K přednostem tohoto procesu se řadí vysoká odolnost proti opotřebení, velmi dobrá adheze vrstev, vysoká teplotní stabilita připravených vrstev a možnost připravit složité vrstvy v nepřístupných místech a rýhách. Výhodou jsou i relativně nízké náklady na depoziční zařízení a řízení procesu. Tento proces má však i nedostatky z důvodů chemické syntézy, která probíhá za vysokých teplot. Proto je tento proces nevyhovující pro povlakování rychlořezné ocele, kde dochází k degradaci základního materiálu. Dalším limitem je jev, že při povlakování se ostré hrany zaoblují. Jinými negativy jsou dlouhý pracovní cyklus nebo ekologická náročnost.

Touto metodou lze připravit rozmanité vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin s krystalickou nebo amorfni strukturou, jež mají požadované vlastnosti a jsou vysoce čisté. CVD metody proto mají uplatnění v různorodých odvětvích od povlakování kontaktů elektronických součástek, kuličkových ložisek, řezných nástrojů po uplatnění v jaderných zařízeních.

---

<sup>1</sup> Chemical Vapour Deposition (procesy depozice z plynné fáze)

<sup>2</sup> Physical Vapour Deposition (procesy depozice z pevné fáze)

<sup>3</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

Metoda PECVD spojuje využití plazmatu doutnavého výboje a metody CVD. Při této metodě probíhá reakce v ionizovaném prostředí. Výsledkem je, že k chemickým reakcím dochází při nižších teplotách než u dříve popsanych CVD technik. Reakce proto mohou probíhat i na teplotně citlivých materiálech. Nevýhodou tohoto procesu je obtížné povlakování dutin a drážek.

Samotné metody PVD spočívají v regulovaném přenosu atomů ze zdroje k substrátu, kde dochází k tvorbě a růstu filmu atom po atomu. Existuje několik metod, např. napařování, napařování, iontové plátování, laserová depozice apod. Nejčastěji používané metody jsou napařování a napařování. Při napařování jsou atomy uvolňovány z povrchu terče nárazy iontů pracovního plynu (viz kap. 2.2). Během procesu napařování jsou atomy uvolňovány ze zdroje prostřednictvím tepelné energie, která je dodávána většinou žhaveným wolframovým vláknem [3].

PVD technikami lze připravit různé druhy vrstev, které např. vykazují vysokou odolnost proti opotřebení, nízký koeficient tření nebo vynikající mechanické vlastnosti. Touto technikou můžeme vytvářet vrstvy přesně definovaných tloušťek.

PVD techniky se od CVD technik liší několika faktory [3]:

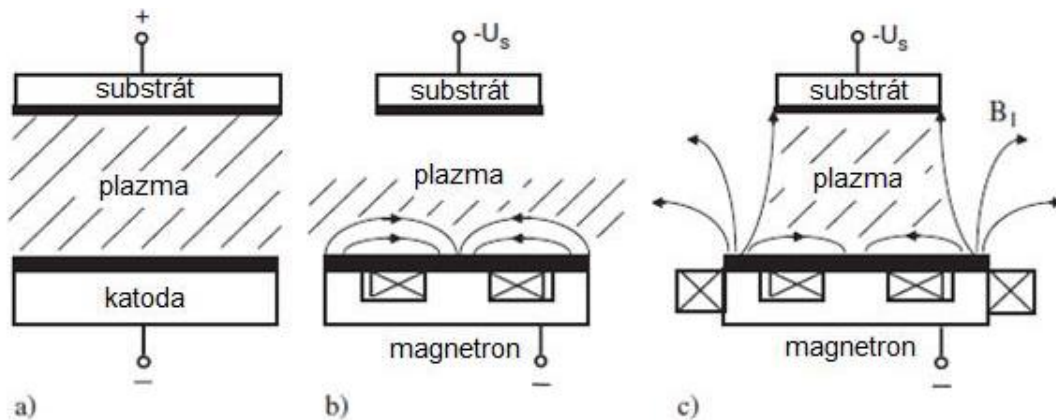
- druhem zdroje deponovaných atomů (pevná látka, tavenina)
- fyzikálními mechanismy (odpařováním nebo srážkami), kterými atomy ze zdroje vstupují do plynné fáze
- prostředím sníženého tlaku, kterým jsou plynné částice transportovány
- obecnou absencí chemických reakcí v plynné fázi a na povrchu substrátu (výjimkou jsou reaktivní PVD procesy).

## 2.2 Napařování

Napařování a odpařování pevných materiálů jsou fundamentální fyzikální procesy používané v PVD technologiích. Do poloviny 70. let 20. stol. byl proces odpařování významnější, poté začaly dominovat napařovací technologie [9 - 12]. Hlavním důvodem byla nízká depoziční rychlost vytvářených vrstev a relativně vysoký tlak k udržení výboje při napařování ( $> 1$  Pa). Průlom nastal objevením planárního magnetronu Chapinem [13] a od té

doby nastal rozvoj naprašovacích technológií [14 - 19]. U planárneho magnetronu se využilo magnetického pole, čímž došlo k prodloužení dráhy letu elektronů v blízkosti katody, tím došlo ke zvýšení pravděpodobnosti ionizace pracovního plynu. Důsledkem tohoto jevu nastala možnost snížení pracovního tlaku a zvýšení výbojového proudu [10, 11, 20].

Před objevením zmíněného planárního magnetronu se mezi nejjednodušší principy přípravy tenkých vrstev řadilo diodové naprašování. Z historického vývoje jde o základní typ naprašování. Tento proces probíhá v pracovní komoře, ve které bývá po vyčerpání napuštěn pracovní plyn (nejčastěji argon) a je přivedeno napětí mezi katodu a anodu. Katodu představuje terč, který musí být chlazen. Substrát je umístěn na anodě a je zcela ponořen v plazmatu (viz obr. 2.3 a). Terč bývá bombardován ionty vzniklými v doutnavém výboji plazmatu. Ionty se generují srážkami mezi elektrony a atomy pracovního plynu a jsou urychleny přivedeným napětím. Dopadající ionty vyrazí na terči atomy, které následně vytváří tenkou vrstvu na substrátu. Důležitou roli pro udržení výboje mají sekundární elektrony, které jsou emitovány z terče důsledkem iontového bombardování. Tato metoda je omezena nízkou depoziční rychlostí, nízkou ionizací v plazmatu a zahříváním substrátu. To jsou hlavní důvody, proč se tento systém příliš nevyužívá v průmyslové praxi.



Obr. 2.3: Porovnání diodového systému (a), vyváženého (b) a nevyváženého (c) magnetronového systému.

Historickým vývojem došlo ke zdokonalení diodového naprašování, jež bylo nahrazeno magnetronovým naprašováním. Tento typ naprašování využívá magnetické pole, které je vytvořeno v okolí terče pomocí elektromagnetu nebo permanentního magnetu. Magnetické pole má převážně vliv na elektrony z důvodu jejich nízké hmotnosti oproti iontům, které magnetické

pole téměř neovlivňuje. Elektrony se vlivem Lorenzovy síly pohybují po šroubovicích v blízkosti katody. Takto je prodloužena jejich dráha letu a zvyšuje se pravděpodobnost ionizace. Při větší ionizaci se zvyšuje intenzita bombardování terče ionty, které vede ke zvýšení depoziční rychlosti. Navíc při vyšší ionizaci je možno udržet výboj proti diodovému naprašování i za nižších tlaků (typicky  $10^{-3}$  mbar) a při nižším napětí (typicky 500V) [10, 21].

Rozlišujeme dva typy magnetronů, vyvážený a nevyvážený. V případě konvenčního (vyváženého) magnetronu znázorněného na obr. 2.3 b) je husté plazma soustředěno v blízkosti terče (typicky do vzdálenosti 60 mm) a oblast substrátu je vyplněna plazmatem s nízkou hustotou. Toho lze využít například pro depozici na tepelně citlivé substráty, neboť iontový tok je v tomto případě nízký ( $< 1\text{mA/cm}^2$ ). Energií dopadajících iontů lze zvýšit přidáním záporného předpětí na substrát, což ovšem může vést k defektům v tenké vrstvě nebo ke zvýšení pnutí.

Obr. 2.3 c) zobrazuje nevyvážený magnetron. Lze ho vytvořit zesílením vnějších prstenců magnetů vzhledem k centrálnímu pólu. V tomto případě nejsou všechny siločáry uzavřené, některé směřují přímo na substrát. Plazma není tak silně vázáno k terči, ale má schopnost pohybovat se k substrátu. To má za následek zvýšení iontového toku na substrát ( $> 2\text{mA/cm}^2$ ), aniž by bylo potřebné předpětí na substrátu.

### **2.2.1 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování**

U pulzního reaktivního magnetronového naprašování je terč magnetronu rozprašován v atmosféře inertního plynu (argonu) a reaktivního plynu (kyslíku, dusíku). Nejběžnější vzniklé sloučeniny jsou oxidy, nitridy a karbidy nebo jejich kombinace.

Hlavní přednosti tohoto procesu jsou kontrola složení a stechiometrie vytvářených vrstev, vysoká čistota vytvářených vrstev a možnost vytvářet vrstvy i za teplot menších než  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Nevýhodou je, že tyto vrstvy nevznikají jen na substrátu, ale vytváří se i na stěnách komory, čímž je kontaminují deponovaným materiálem, tento proces může vést k tzv. mizení anody [22, 23]. Tento jev lze potlačit použitím duálního magnetronu (kapitola 2.2.1.2).

Závažnějším problémem je vytváření těchto vrstev i na rozprašované katodě, čímž dochází k tzv. otravování terče (kapitola 2.2.1.1). Při tomto jevu je zaznamenáno významné

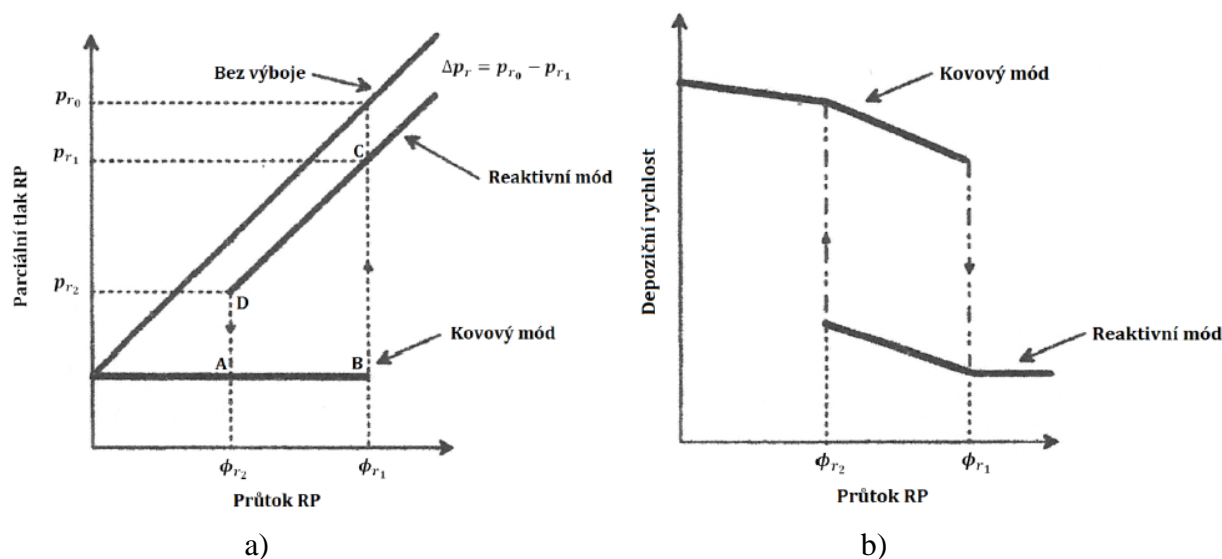


snížení depoziční rychlosti, které je přičítáno především nižšímu rozprašovacímu výtěžku atomů kovu ze sloučeniny v porovnání s čistým kovovým terčem [10].

Při tomto jevu dochází ke stínění náboje na rozprašované katodě z důvodu dopadu kladných iontů na její povrch, náboj iontů není neutralizován zdrojem elektrické energie, což může vést ke vzniku obloukových výbojů. Tyto oblouky můžeme rozdělit na (a) bipolární oblouky, které vznikají mezi terčem a substráty nebo stěnou komory, (b) unipolární oblouky, jež vznikají přímo na terči mezi vodivou a nevodivou částí povrchu a (c) mikrooblouky, což jsou oblouky v podobě jisker v okolí povrchu nevodivé vrstvy vytvořené na terči (katodě) [24]. Potlačení tohoto problému může být využitím pulzního reaktivního magnetronového naprašování. Je potřebný zdroj energie, který vytváří pulzní napětí. Během pulzu je přivedeno vysoké napětí na terč, které vede k procesům podobným jako v případě DC naprašování. V době mezi pulzy se nevodivý povrch vybije a k oblouku nedojde. Dle hodnoty napětí mezi pulzy existují dva typy pulzního magnetronového naprašování, (a) unipolární pulzní magnetronové naprašování, kde je nevodivý povrch v době mezi pulzy vybíjen plazmatem a (b) bipolární pulzní magnetronové naprašování, pro něž je typické přivedení kladného napětí mezi pulzy, což způsobí vyšší dopad elektronů [10, 25].

### 2.2.1.1 Hysterezní chování

Hysterezní jev je výrazný projev reaktivního naprašování. Princip tohoto efektu je vyobrazen na obr. 2.4.



Obr. 2.4: Závislost parciálního tlaku reaktivního plynu (a) a depoziční rychlosti (b) na průtoku reaktivního plynu.

Závislost parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku je znázorněna na obr. 2.4 a. Zvyšováním průtoku reaktivního plynu do hodnoty  $\phi_{r1}$  (bod B) jsou hodnoty parciálního tlaku reaktivního plynu konstantní. Částice reaktivního plynu interagují s rozprašenými částicemi, stěnami komory a povrchem substrátu. Tato oblast naprašování je označována za kovový mód. Vrstvy vznikají vysokou depoziční rychlostí a obsah reaktivního plynu (kyslíku) ve vrstvách je téměř nulový.

Jakmile průtok reaktivního plynu dosáhne určité hodnoty ( $\phi_{r1}$ ) parciální tlak reaktivního plynu strmě vzroste (do bodu C) a začnou se měnit výbojové podmínky (např. výbojové napětí, koeficient rozprašování materiálu terče, koeficient sekundární emise elektronů). V pracovní komoře se začnou vyskytovat částice reaktivního plynu, které nebyly absorbovány. S jejich růstem se zvyšuje pravděpodobnost vzniku sloučenin na povrchu terče, které jsou od původního povrchu odlišné a většinou nevodivé. Vytvořené sloučeniny na povrchu terče mají nižší rozprašovací výtěžek než původní povrch, což vede k poklesu depoziční rychlosti (obr. 2.4 b). Zde se nacházíme v přechodovém módu. S dalším růstem průtoku reaktivního plynu se dostáváme do reaktivního módu, kde dojde k úplnému otrávení terče, čímž se výrazně sníží depoziční rychlost. Avšak vrstvy připravené v tomto módu mohou mít odlišnou

strukturu nebo mechanické vlastnosti než vrstvy připravené v kovovém režimu, proto jsou často bodem zájmu.

Snižováním průtoku reaktivního plynu dochází ke zvýšení depoziční rychlosti, protože nevodivý materiál z povrchu terče je postupně odstraňován (do bodu D). Tento děj uzavírá tzv. hysterezní smyčku (čtyřúhelník ABCD). [10]

Pro průmyslové využití nejsou depoziční rychlosti v reaktivním módu dostačující, proto je snaha vytvářet povlaky v přechodové oblasti. V tomto režimu vědci vidí potenciál pro kombinaci kovového a reaktivního módu. Příkladem může být zvýšení depoziční rychlosti vrstev z reaktivního režimu při zachování jejich mechanických vlastností. Záporem tohoto režimu je jeho stabilita. Zde je výčet možností jak reaktivní depozici stabilizovat v přechodovém režimu [10, 26 - 29]:

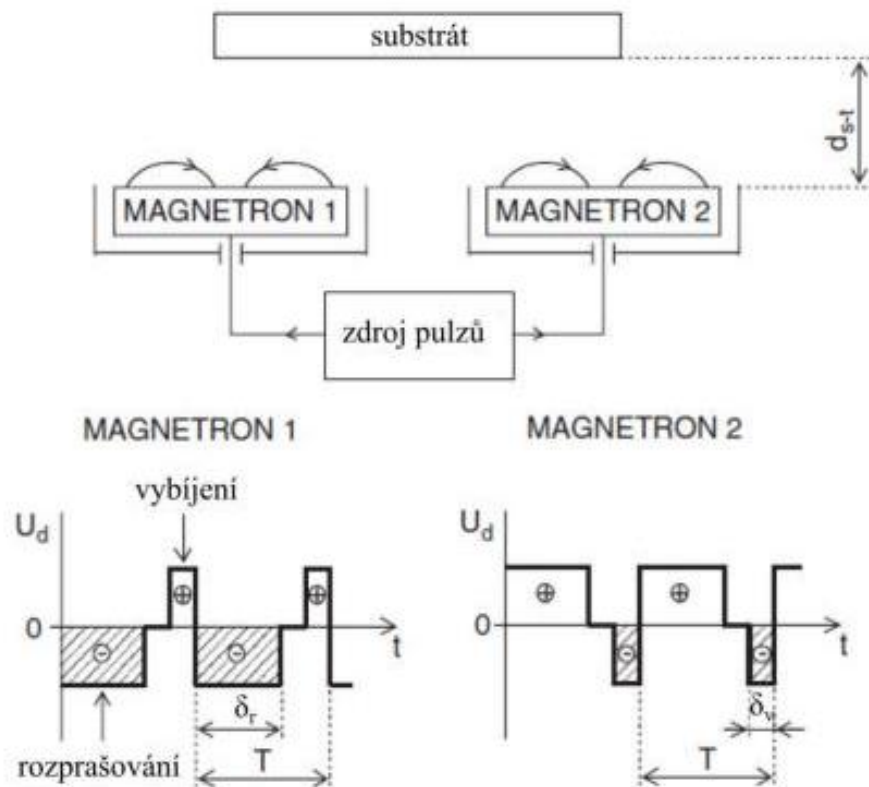
- zvýšením efektivní čerpací rychlosti (odstranění přebytečného reaktivního plynu, který by jinak reagoval s terčem a otrávil ho, čímž dochází k plynulejšímu přechodu mezi módy)
- zvětšením vzdálenosti terč-substrát
- zamezením toku reaktivního plynu na katodu (přívod plynu blíže k substrátu, toku na terč zamezí clona)
- pulzním napouštěním reaktivního plynu (pravidelné přepínání mezi kovovým a reaktivním módem, díky vhodně zvoleným napouštěcím pulzům)
- použitím substechiometrických terčů.

### **2.2.1.2 Duální magnetron**

Systémy s duálním magnetronem patří v současné době mezi perspektivní metody přípravy tenkých vrstev. Mezi jeho hlavní výhody patří potlačení efektu mizení anody a zvýšení depoziční rychlosti proti použití jednoho magnetronu. V neposlední řadě můžeme použít rozdílné terče na jednotlivé magnetrony a pomocí různých délek pulzů přivedených na jednotlivé magnetrony lze měnit prvkové složení.

Typický systém představují dva magnetrony umístěné v depoziční komoře svírající určitý úhel. Na tyto magnetrony je připojen DC nebo AC pulzní zdroj. Princip rozprašování, který je vyobrazen na obr. 2.5, lze popsat následujícím způsobem. Zdrojem je přivedeno záporné napětí na magnetron 1, kde dochází k rozprašování terče. Ve stejném časovém

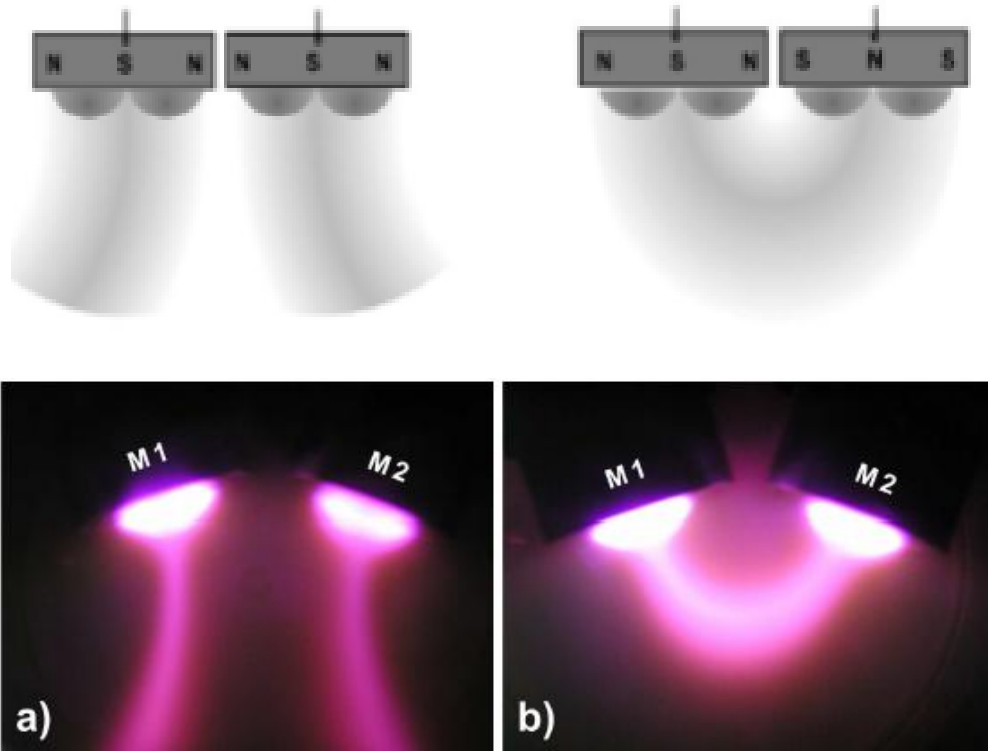
intervalu je na magnetron 2 přivedeno kladné (popř. nulové) napětí, čímž tento magnetron funguje v tomto okamžiku jako anoda. Ve druhé části periody je změněna polarita napětí, magnetron 1 představuje anodu a z magnetronu 2 dochází k rozprašení terče. Tento děj se periodicky střídá a dochází k rozprašování materiálu z obou terčů. Tímto systémem je efektivně odstraněn efekt mizení anody, protože nevodivá vrstva, která vznikne v první části periody, je ve druhé části periody odprášena vlivem iontového bombardování terče [11].



Obr. 2.5: Schematické znázornění duálního magnetronu s jeho principem, kde  $U_d$  označuje výbojové napětí,  $d_{s-t}$  vzdálenost terč-substrát,  $T$  je součet doby rozprašování  $\delta_r$  a doby vybíjení [11].

Dalšími důležitými parametry u duálního magnetronu jsou polarita magnetů, která ovlivňuje tvar výboje, vzdálenost terč-substrát  $d_{s-t}$  a úhel  $\alpha$ , který svírají normály k povrchu terče. Pro duální magnetron rozlišujeme dvě základní konfigurace magnetického pole, duální magnetron s uzavřeným magnetickým polem a duální magnetron se zrcadlovým magnetickým polem. Z obr. 2.6 je zřejmé, že v případě, kdy mají magnety shodnou polaritu, jsou výboje

jednotlivých magnetronů odděleny a vzájemně se odpuzují, v tomto případě mluvíme o zrcadlové konfiguraci. V případě uzavřeného magnetického pole jsou polarity magnetů opačné, magnetické indukční čáry se uzavírají a výboj vzniká mezi terči.



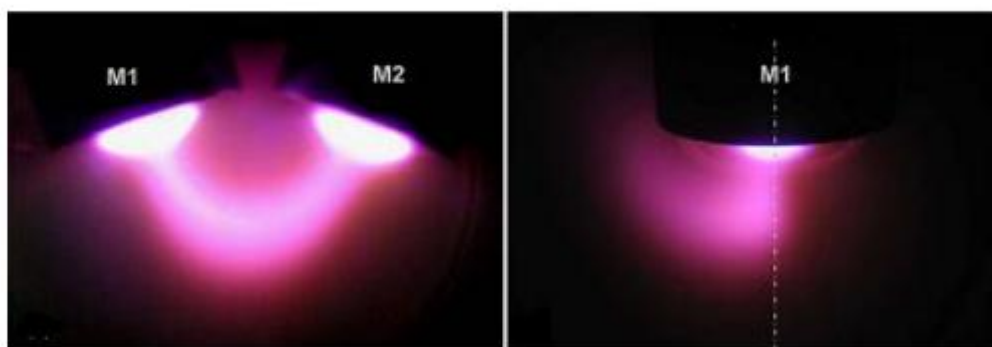
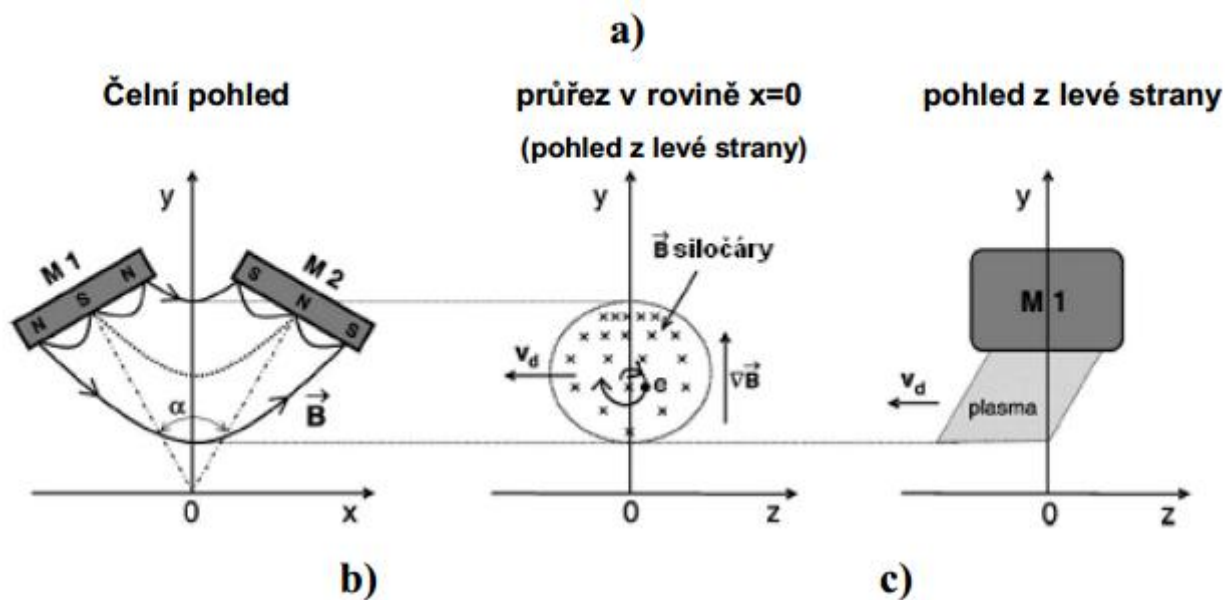
Obr. 2.6: Schematické znázornění a fotografie výbojů duálního magnetronu pracující s (a) zrcadlovým magnetickým polem  $B$  a (b) uzavřeným magnetickým polem  $B$  [11].

Nevýhodou použití duálního magnetronu je jeho asymetrický tvar výboje (viz obr. 2.7). Tato asymetrie způsobená rozložením magnetického pole vede k driftu plazmatu. Driftovou rychlost podél osy  $z$  můžeme vyjádřit:

$$v_d = -\frac{W}{qB_x^2} \nabla B_x \times \hat{x}, \quad (2.1)$$

kde  $v_d$  je vektor driftové rychlosti,  $W$  kinetická energie částic kolmých k siločarám pole,  $q$  elektrický náboj,  $B_x$  složka magnetické indukce a  $\hat{x}$  jednotkový vektor magnetické siločáry.

Tento jev je nutné brát v potaz v případě vytváření homogenních vrstev na větších plochách a je tím výraznější, čím je úhel  $\alpha$  menší (viz obr. 2.7).



Obr. 2.7: (a) Schematické znázornění duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem a jeho b) čelní a c) boční fotografie [30].

## 2.3 Charakteristika vybraných materiálů

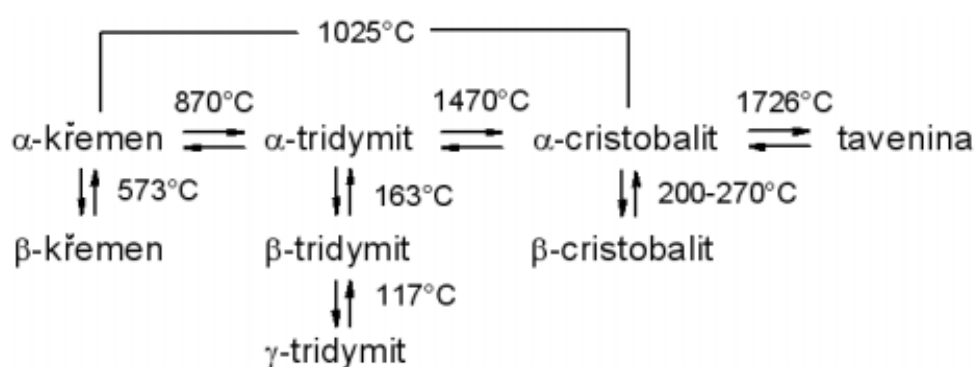
V této kapitole jsou stručně charakterizovány vlastnosti vybraných oxidů, které jsou stěžejní pro výsledkovou část této diplomové práce. Mezi tyto materiály patří oxid křemičitý a oxid zirkoničitý. Dále zde budou uvedeny tenké vrstvy Zr-Si-O vyhledané v literatuře.

### 2.3.1 Oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>)

Chemická sloučenina oxid křemičitý je také známa jako silica. Jedná se o oxid křemíku s chemickým vzorcem SiO<sub>2</sub>. V přírodě se nejčastěji vyskytuje jako křemen, ale existuje v mnoha jiných alotropických modifikacích, kterých v současnosti známe 22.

Fázové přeměny mezi těmito modifikacemi probíhají dvěma způsoby. Rychlé přeměny (enantiotropní) jsou vratné, probíhají na jedné modifikaci SiO<sub>2</sub> mezi nízkou a vysokoteplotní formou. Pomalé přeměny (displacivní), které jsou rekonstrukční, se uskutečňují mezi různými modifikacemi SiO<sub>2</sub>. Fázové přeměny v závislosti na teplotě jsou zobrazeny na obr. 2.8.

Oxid křemičitý je odolný vůči kyselinám (s výjimkou kyseliny fluorovodíkové) a hydroxidům. Křemenné sklo je odolné teplotním šokům, má nízký koeficient teplotní roztažnosti [31, 32].



Obr. 2.8: Schéma strukturních přeměn SiO<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>)

Oxid zirkoničitý je polymorfní materiál vyskytující se ve třech modifikacích, které jsou stabilní pouze v určitém rozsahu teplot. Monoklinická fáze ZrO<sub>2</sub> se vyskytuje za nízkých teplot a je stabilní do 1170 °C. Za vyšších teplot se stabilizuje tetragonální fáze ZrO<sub>2</sub>. Při teplotě nad 2370 °C do teploty tavení (cca 2700 °C) je stabilní kubická fáze ZrO<sub>2</sub>. Pro kubickou fázi je tvořen fluoritový typ struktury, kde je každý atom Zr obklopen osmi atomy kyslíku. U tetragonální struktury jsou některé vzdálenosti Zr – O kratší. U monoklinické fáze se vzdálenosti Zr – O i jednotlivé úhly liší.

Nevýhoda tohoto materiálu spočívá v transformaci z tetragonální do monoklinické a z kubické do tetragonální struktury, které jsou charakteristické zvětšením objemu. Proto při přechodu mezi jednotlivými fázemi může dojít ke vzniku trhlin a následnému znehodnocení materiálu. Při přechodu z tetragonální do monoklinické fáze dochází ke zhoršení mechanických vlastností, proto je důležité nalézt způsoby stabilizace t-ZrO<sub>2</sub>. Ke stabilizaci vysokoteplotní fáze při pokojových podmínkách se velmi často používá oxid yttritý [33].

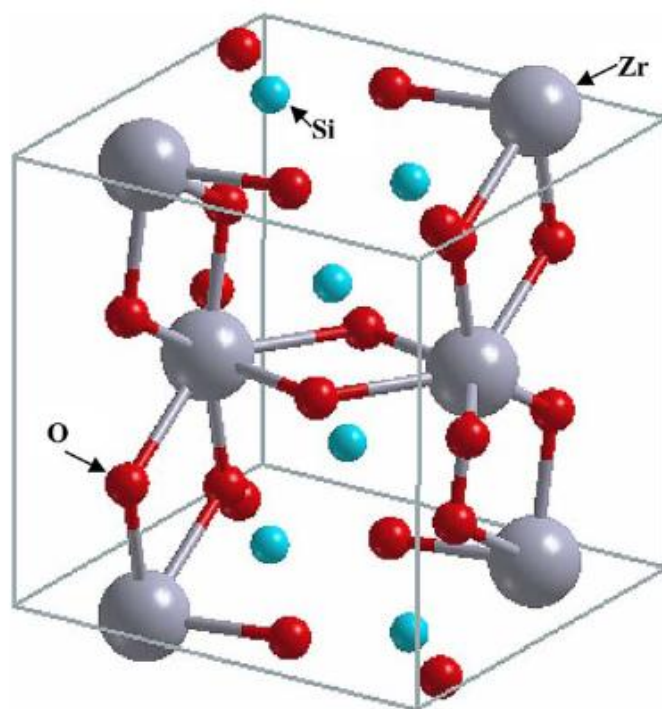
Oxid zirkoničitý patří do skupiny keramických materiálů. Mezi přednosti tohoto oxidu patří vysoká tvrdost a odolnost proti otěru, vysoký bod tání, chemická stabilita, vysoká dielektrická konstanta nebo vysoký index lomu. Pro své vlastnosti se využívá v mnoha odvětvích. Využití oxidu zirkoničitého pro vysokou tvrdost a odolnost proti otěru našlo uplatnění jako zubní a kloubní implantáty. Ve šperkařství je možnost použití kubické fáze jako náhrady diamantu pro svoji optickou podobnost. Dalšími příklady použití jsou např. tenké ohebné tlumící vrstvy, nebo bývá použit v tepelných bariérách nebo optických filtrech.

### 2.3.3 Křemičitan zirkoničitý ZrSiO<sub>4</sub>

Křemičitan zirkoničitý je minerál vyskytující se v sedimentech, magmatu a metamorfovaných horninách. Jeho vlastnosti jako vysoký bod tání, nízký koeficient tepelné vodivosti, vynikající chemická stabilita, odolnost proti teplotním šokům, nízký koeficient teplotní roztažnosti a schopnost přijmout příměsově ionty vzbuzuje zájem materiálového výzkumu. Aplikace tohoto materiálu lze nalézt např. v mikroelektronice (jako dielektrikum s vysokou tepelnou stabilitou), optickém nebo jaderném průmyslu (tepelné bariéry) [34].



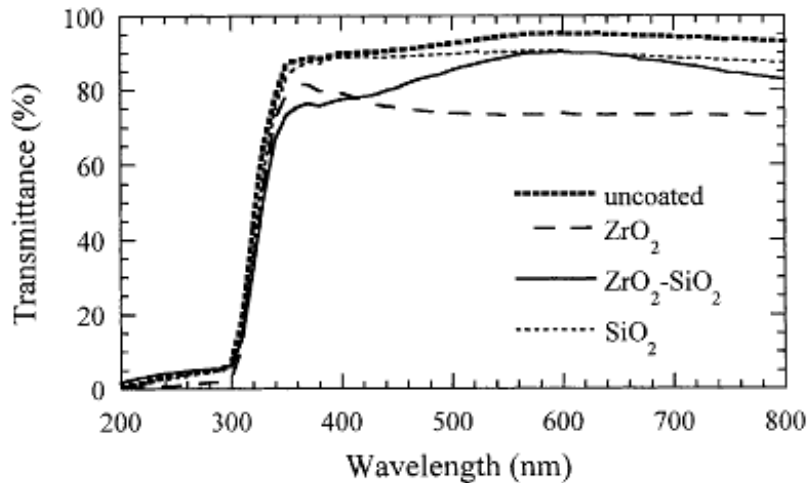
Jeho struktura zahrnuje uspořádání tetraedrů  $\text{SiO}_4$  a dvanáctistěnnů  $\text{ZrO}_8$  a je ovlivněna tlakem. Při nízkém tlaku vykazuje prostorově centrovanou tetragonální strukturu, viz obr. 2.9, tato struktura je označována jako zirkon. Při vyšším tlaku má také prostorově centrovanou tetragonální strukturu, ale odlišnou prostorovou grupu. Toto uspořádání je označováno jako scheelit.



Obr. 2.9: Krystalová struktura  $\text{ZrSiO}_4$  v její zirkonové fázi [34].

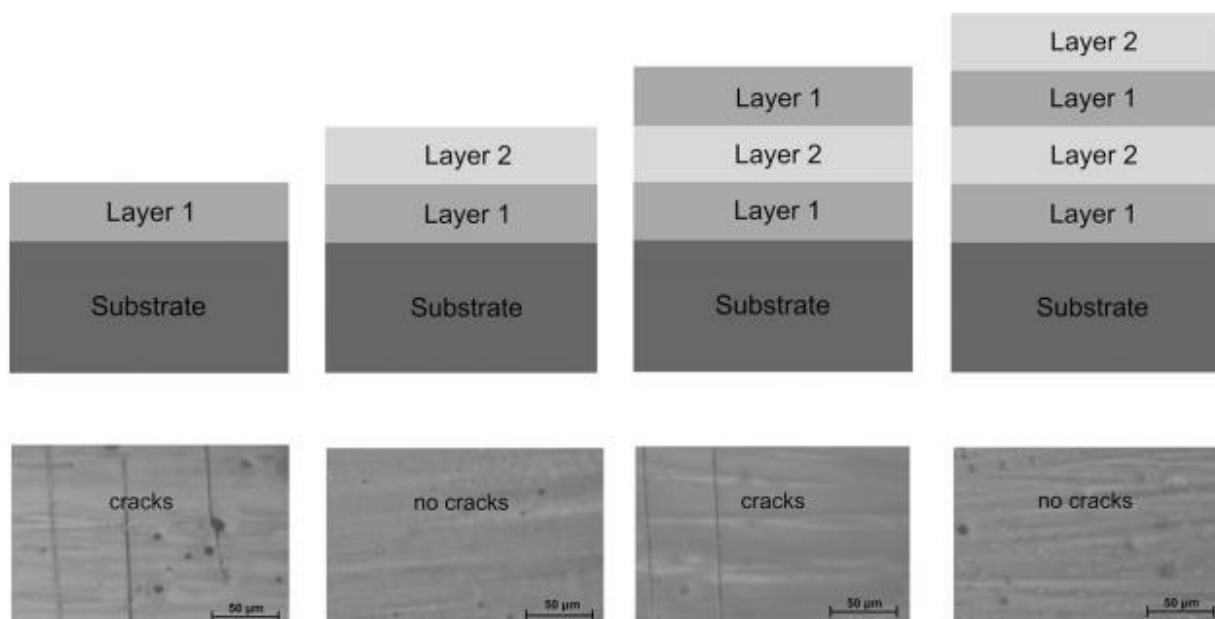
### 2.3.4 Tenké vrstvy na bázi Zr-Si-O

Studie [35] se zabývá vrstvami připravených magnetronovým napařováním s různým poměrem  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  v terči. Vrstvy byly připraveny na skleněné a křemíkové substráty. Autoři se zabývali vlivem depoziční teploty a výkonu zdroje na různý poměr  $\text{ZrO}_2$  a  $\text{SiO}_2$  v terči. Byly zjištěny depoziční rychlosti pro tenké vrstvy čistého  $\text{ZrO}_2$ , resp.  $\text{SiO}_2$ , které se pohybovaly 0,5 - 2,1 nm/min resp. 2,1 - 14 nm/min, ovšem postupným přidáváním  $\text{SiO}_2$  nebyl zaznamenán plynulý nárůst depozičních rychlostí. Přidáním  $\text{SiO}_2$  došlo k snížení vnitřního pnutí čistých  $\text{ZrO}_2$  vrstev. Všechny vrstvy připravené při 500°C a 100W byly opticky transparentní, viz obr. 2.10.



Obr. 2.10: Transmittance zkoumaných vrstev. Převzato z [35].

Studie [36] se zabývá ochrannou vrstvou Zr-Si-O, která chrání křehký materiál nanesený na molybdenový substrát při ohybu. Tenké vrstvy byly připraveny reaktivním magnetronovým naprašováním s využitím duálního magnetronu. V experimentu křehká vrstva  $Zr_{29}Si_{15}O_{56}$ , která bez ochranné vrstvy při ohybu vykazuje trhliny, má vlastnosti  $H/E^* < 0,1$ ,  $W_e \approx 50\%$  a tahové pnutí. Jako flexibilní vrstva byla použita  $Zr_{30}Si_1O_{69}$  s vlastnostmi  $H/E^* > 0,1$ ,  $W_e > 60\%$  a tlakový pnutím, tato vrstva při ohybu nevykazuje žádná porušení. Bylo zjištěno, že i nanesení tenké ochranné vrstvy (50 nm) na křehkou vrstvu je dostatečné k zabránění vzniku trhlín v křehké vrstvě. Dále bylo ukázáno, že při vytvoření multivrstvy z křehké (layer 1) a flexibilní (layer 2) vrstvy (viz obr. 2.11), rozhoduje o vzniku trhlín vrstva na povrchu.



Obr. 2.11: Schéma multivrstev a fotografie po ohybovém testu. Převzato z [36].

Studie [37] se zabývá vývojem struktury, mechanickými vlastnostmi a schopností ochrany substrátu proti oxidaci vrstev  $\text{Si}_{31}\text{Zr}_5\text{O}_{64}$  o tloušťce  $7 \mu\text{m}$  během žhání. Tenké vrstvy byly připraveny reaktivním magnetronovým naprašováním s využitím duálního magnetronu, který byl napájen AC pulzním zdrojem. Bylo zjištěno, že tato tenká vrstva je po vytvoření amorfni, ale při žhání významně mění strukturu na krystalickou, kde byla zjištěna  $t\text{-ZrO}_2$ . Tato fáze je stálá do  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  a nebyla zaznamenána žádná změna z  $t\text{-ZrO}_2$  při ochlazení na pokojovou teplotu. Mechanické vlastnosti (tvrdost a efektivní Youngův modul) jsou stálé do teploty  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při žhání nad teplotu  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  tenká vrstva reaguje s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrátem. Vrstvy nevykazují téměř žádnou oxidaci do  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  způsobenou stabilitou  $t\text{-ZrO}_2$  v rozsahu  $900$  až  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  a malým množstvím Zr ve vrstvách.

### 3 Cíle diplomové práce

Hlavní cíle diplomové práce jsou následující:

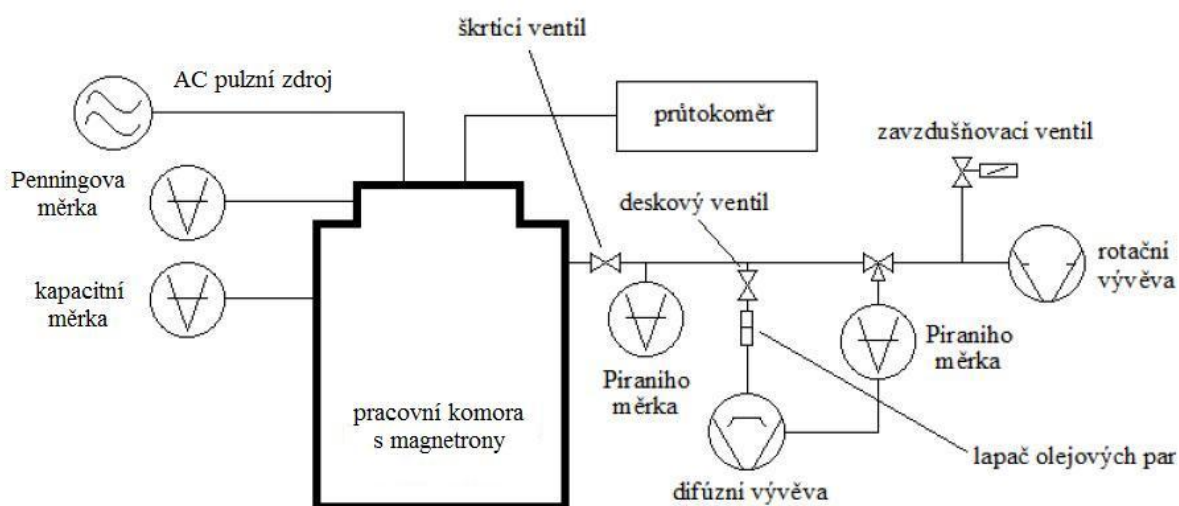
- 1) Seznámit se s problematikou tenkovrstvých materiálů s optimalizovanými mechanickými vlastnostmi, s důrazem na oxidy kovů a získané informace shrnout v teoretické části diplomové práce.
- 2) Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu vrstev Zr-Si-O a vybranými technikami používanými k analýze jejich vlastností, které následně použít k charakterizaci vrstev připravených v rámci této práce.
- 3) Metodou reaktivního magnetronového naprašování připravit 2 série vrstev Zr-Si-O a vyhodnotit korelaci mezi depozičními podmínkami a vlastnostmi vrstev.

## 4 Zvolené metody zpracování

Experimenty a analýzy vytvořených vrstev byly provedeny v laboratořích Katedry fyziky. V této části diplomové práce následuje stručný popis experimentálního systému a metod charakterizace tenkých vrstev.

### 4.1 Experimentální zařízení

Aparatura využitá k přípravě tenkých vrstev se skládá z depoziční komory, ve které jsou usazeny magnetrony, čerpacího systému, průtokoměru, AC pulzního zdroje, měřících zařízení a ventilů. Celý systém je schematicky znázorněn na obr. 4.1.

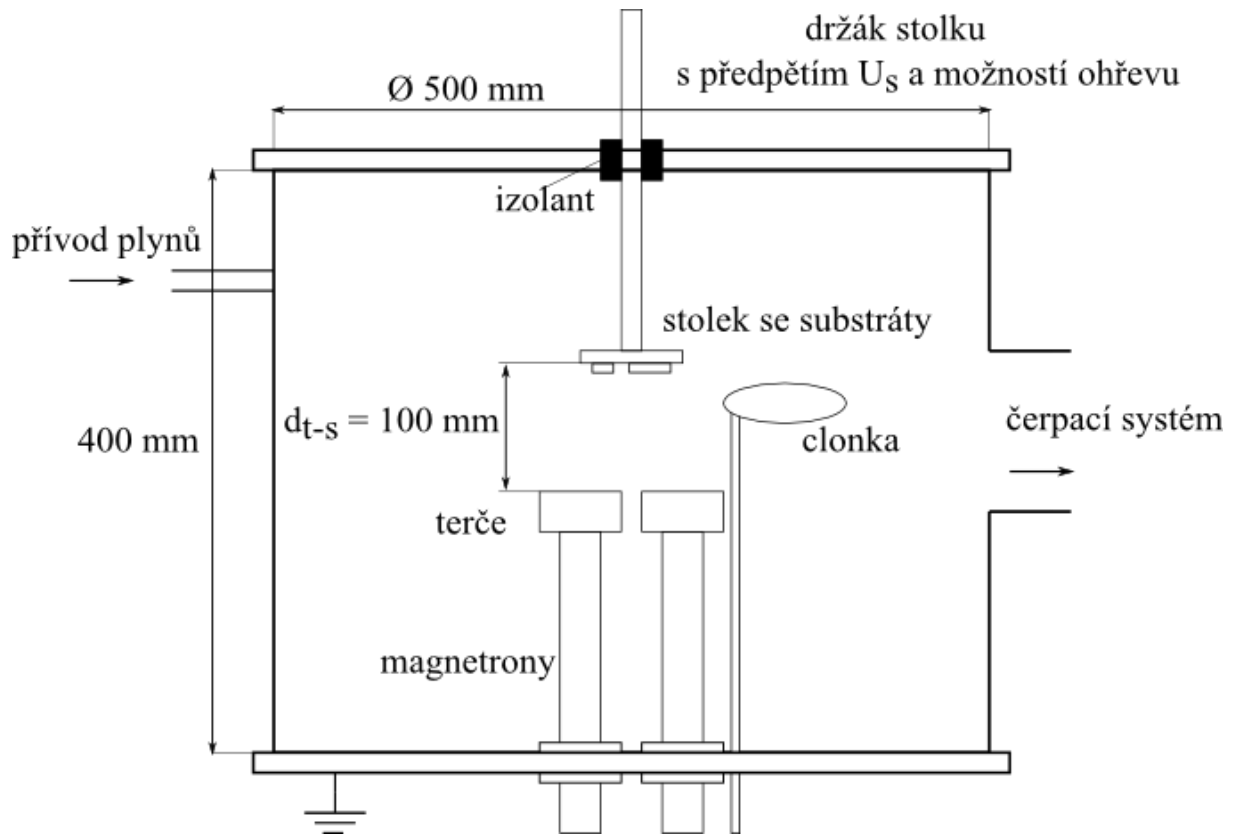


Obr. 4.1: Depoziční systém.

#### 4.1.1 Pracovní komora s duálním magnetronem

Hlavní část depozičního zařízení použitého pro přípravu tenkých vrstev tvoří depoziční komora, která je schematicky vyobrazena na obr. 4.2. Jedná se o válec z nerez oceli o průměru 500 mm podstavy a výšky 420 mm. Válec je orientován horizontálně, tj. podstavy jsou rovnoběžné s povrchem Země. Ve spodní podstavě je umístěn duální magnetron v uzavřené konfiguraci magnetického pole, jednotlivé magnetrony jsou proti sobě umístěné rovnoběžně. Dále je na spodní podstavu přiveden přívod plynů a je zde umístěna Penningova

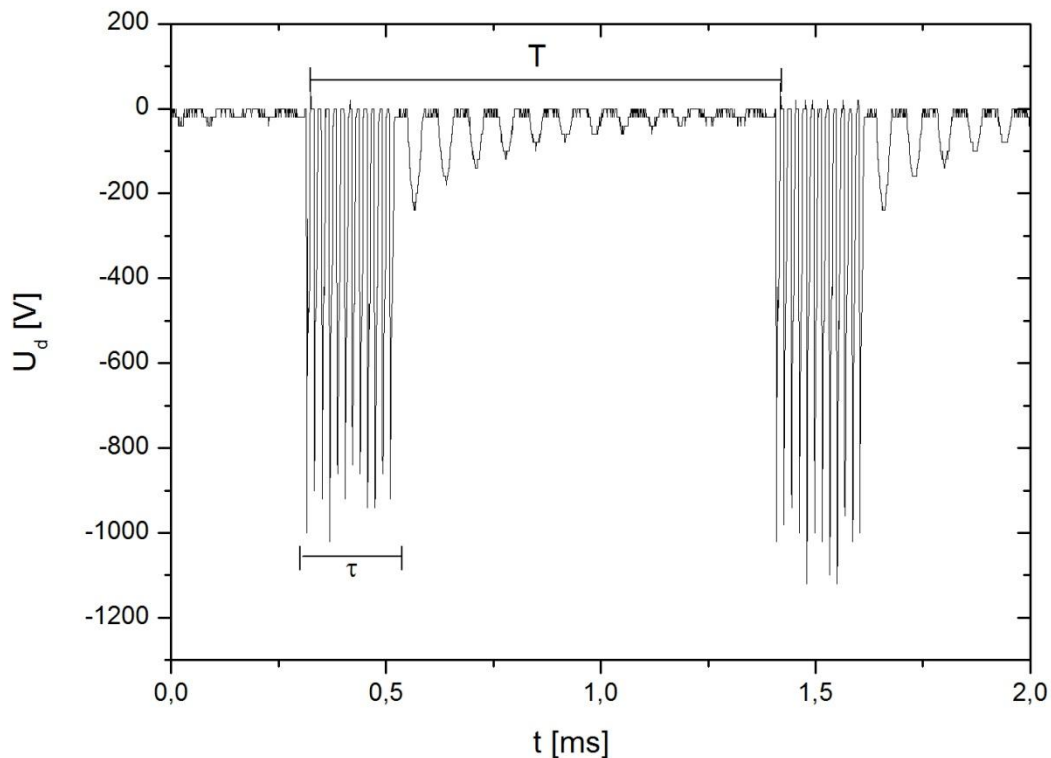
a kapacitní měrka. V protilehlé podstavě je umístěn držák substrátů, na který může být přivedeno přepětí a je možné vzorky na něm vyhřívat. Vzdálenost stolku se substráty od magnetronů byla nastavena na 100 mm.



Obr. 4.2: Schematické vyobrazení bočního průřezu pracovní komory.

Magnetrony jsou napájeny AC pulzním zdrojem napětí DORA MMS-10 o maximálním výkonu 10 kW. Zdroj pracuje s opakovací frekvencí pulzů  $f_r = 2$  kHz (frekvence uvnitř pulzů je 56 kHz). Zdroj je řízen na hodnotu průměrného výbojového proudu  $I_d$ . Průběh výbojového napětí je znázorněn na obr. 4.3. Poměr délky pulzu  $\tau$  k obnovovací frekvenci pulzů  $T$  je  $\tau/T = 0,18$ .

Celkový výkon tohoto zdroje je dán součtem odraženého výkonu (volně přeloženo z anglického „circulating power“) a efektivního výkonu (volně přeloženo z „effective power“). Efektivní výkon je výkon dodaný do plazmatu, odražený výkon je výkon, který plazma neabsorbuje a je zachycen v kondenzátoru z důvodu bezpečnosti nebo efektivnosti zdroje [38].



Obr. 4.3: Průběh napětí zdroje MSS 10 pro  $I_d = 1$  A.

## 4.1.2 Čerpací a vakuový systém

Při použití systému vývěv lze vytvořit dostatečně vysoké vakuum, které je potřebné pro přípravu tenkých vrstev reaktivním magnetronovým naprašováním. Před vlastním procesem naprašování je nutné tlak v pracovní komoře vyčerpán na řádově na  $10^{-3}$  Pa, abychom zabránili kontaminaci vytvářené vrstvy plyny z okolní atmosféry. Tohoto mezního tlaku můžeme dosáhnout použitím dvoustupňového čerpacího systému, schematicky znázorněného na obr. 4.1.

Čerpací systém je složen z rotační a difuzní vývěvy. V první fázi čerpání komory čerpá komoru rotační vývěva na tlak v rozmezí 6 – 20 Pa. Při nižších tlacích tato vývěva ztrácí na efektivitě a není proto možné dále snižovat tlak. V další fázi je zapnuta difuzní vývěva, která je od pracovní komory oddělena deskovým ventilem, než se dostane do pracovního režimu. Principem jednotlivých vývěv se zabývá např. [39].

Celý systém je vybaven několika měrkami tlaku - Penningovou měrkou, Piraniho měrkami a kapacitní měrkou. V systému se také používá průtokoměr MKS, s jehož pomocí se v systému reguluje množství inertního nebo reaktivního plynu napouštěného do pracovní komory. V aparatuře musí být zavzdušňovací ventil, kterým vyrovnáváme tlak mezi komorou a okolním prostředím, což nám umožní otevřít depoziční komoru a vyměnit vzorky.

### **4.1.3 Pracovní postup a příprava vzorků**

Po vložení vzorků do pracovní komory je důležité vytvořit pracovní atmosféru složenou z napouštěných plynů. Nejdříve musíme pracovní komoru vyčerpat, dosáhnout mezního tlaku, abychom zamezili kontaminaci plyny z okolní atmosféry, která se do komory dostane při výměně vzorků, kdy je komora otevřena. Za dostatečný mezní tlak bylo zvoleno 0,005 Pa. Po dosažení požadovaného mezního tlaku se do pracovní komory napustí pracovní plyn, jehož množství je nastavováno pomocí průtokoměru MKS. Pro regulaci množství plynu odčerpaného z pracovní komory je využit škrtící ventil umístěný mezi komorou a čerpacím systémem.

Po napuštění pracovního plynu do komory a při dostatečném tlaku dojde k zapálení výboje. Tlak plynu v průběhu depozic byl nastaven tlakem argonu na 1 Pa při průtoku 17 sccm. Po nastavení požadovaných parametrů odstraníme clonu mezi magnetrony a substráty a začínáme depozici. Po ukončení depozice a vypnutí výboje, musíme pracovní komoru nejprve ochladit a poté můžeme vzorky vyjmout a provést požadované analýzy.

Při přípravě tenkých vrstev je důležitá adheze deponovaných vrstev k substrátu, která závisí na povrchu substrátu. Z tohoto důvodu byly všechny substráty před vložением do depoziční komory čištěny v acetonové lázni působením ultrazvuku po dobu 15 minut při pokojové teplotě.



## 4.2 Analýzy tenkých vrstev

### 4.2.1 Měření tloušťky vrstev a pnutí

Tloušťka vrstvy  $h$  je základní měřený parametr vrstvy, který je důležitý pro následné analýzy vrstev, např. mechanické vlastnosti nebo XRF. V závislosti na tloušťce jsme schopni říci, zda proces je, nebo není efektivní. Pro měření tloušťky je nutné na vzorku vytvořit ostré rozhraní mezi deponovanou vrstvou a povrchem substrátu tím, že část vzorku je při depozici zakryta.

Měření je prováděno pomocí počítačově řízeného elektromechanického profilometru Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco Metrology Group [40]. Proces měření probíhá kontaktní metodou, kdy diamantový hrot se špičkou o poloměru 12,5  $\mu\text{m}$  kopíruje povrch vzorku (ostré rozhraní). Nerovnosti vzorku vychylují hrot ve svislém směru, což vybudí analogový signál, který je následně převeden A/D převodníkem do počítače. Výstupem v počítači je profil vrstva – substrát, z výškového rozdílu lze odečíst tloušťku vrstvy  $h$ . Tloušťka byla měřena na různých místech vzorku a výsledek je dán aritmetickým průměrem.

Depoziční rychlost je dána poměrem změřené tloušťky vrstvy  $h$  a doby depozice  $t$ , viz vztah 4.1.

$$a_D[nm/min] = \frac{h}{t} \quad (4.1)$$

Makropnutí je důležitou charakteristikou tenkých vrstev a zásadně ovlivňuje následné využití připravených vrstev. Příliš vysoké pnutí může vést ke zničení vrstvy, případně substrátu. Výsledné makropnutí se skládá z růstového (volně přeloženo z „intrinsic stress“) a tepelně generovaného pnutí (volně přeloženo z „thermal stress“), je možné psát  $\sigma = \sigma_i + \sigma_{th}$ .

Tepelně generované pnutí je způsobeno rozdílnými koeficienty roztažnosti vrstvy a substrátu. Můžeme jej určit z následující rovnice:

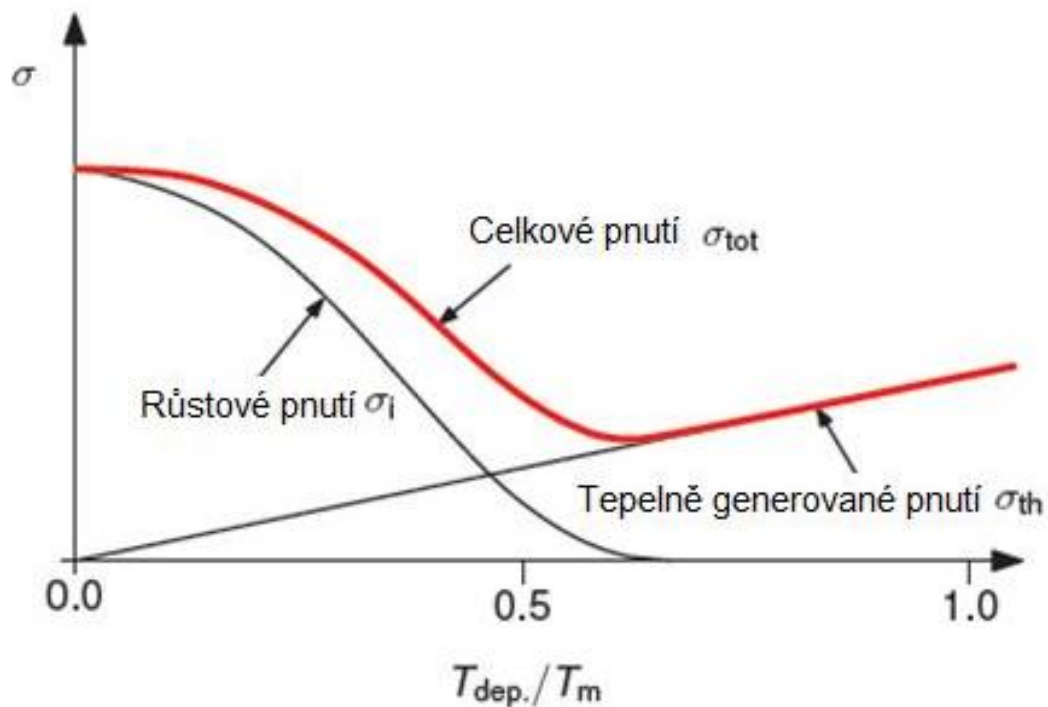
$$\sigma_{th} = \left[ \frac{E_c}{1 - \nu_f} \right] (\alpha_s - \alpha_f)(T_{m\ddot{e}r} - T_{dep.}), \quad (4.2)$$

kde  $\frac{E_c}{1 - \nu_f}$  označuje dvojosý elastický modul vrstvy,  $\alpha_s, \alpha_f$  koeficient teplotní roztažnosti substrátu, resp. vrstvy,  $T_{m\ddot{e}r}$  teplota při které je makropnutí měřeno a  $T_{dep.}$  je teplota depozice.

V tenké vrstvě může v závislosti na koeficientech tepelné roztažnosti a teplot vznikát tahové ( $\sigma_{th} > 0$ ) nebo tlakové pnutí ( $\sigma_{th} < 0$ ).

Růstového pnutí vzniká důsledkem nahromadění krystalografických defektů, které se postupně zabudovávají do vznikající vrstvy. Tento jev je spojen s energií dodávanou do vrstvy bombardem iontů a kondenzujícími částicemi.

Závislost makropnutí na depoziční teplotě / teplotě tání  $T_m$  rozprášeného materiálu je vyobrazena na obr. 4.4. Růstové pnutí převládá v oblasti nízkých hodnot poměru  $T_{dep.} / T_m$ , naopak tepelně generované pnutí hraje primární roli za vyšších depozičních teplot a nízkých teplot tání rozprášeného materiálu [7, 41].



Obr. 4.4: Znázornění pnutí v závislosti  $T_{dep.} / T_m$ .  $T_m$  označuje teplotu tání materiálu vrstvy. Převzato z [41].

Makropnutí může být ovlivněno (a) ohřevem substrátu (viz poměr  $T_{dep.} / T_m$ ), (b) energií dodanou do rostoucí vrstvy nebo (c) tloušťkou vrstvy [41, 42].

Pnutí  $\sigma$  ve vrstvě můžeme určit pomocí profilometru Dektak 8 s využitím Stoneyho rovnice. Pro jeho stanovení byl využit křemíkový substrát o rozměrech ( $35 \times 5 \times 0,64 \text{ mm}^3$ ). Pro jeho

určení bylo zjištěno zakřivení substrátu před depozicí, po depozici byla zjištěna tloušťka a zakřivení substrátu s nanesenou vrstvou. Poté byla aplikována modifikovaná Stoneyho rovnice pro určení vnitřního pnutí [43, 44]:

$$\sigma = -\frac{1}{6} \frac{E_2}{(1 - \nu_2)} \frac{h_2^2}{h_1} \frac{1}{R} \quad (4.3)$$

kde  $E_2$  je Youngův modul pružnosti substrátu,  $h_2$  tloušťka substrátu,  $h_1$  tloušťka vrstvy,  $\nu_2$  Poissonovo číslo substrátu,  $1/R$  je zakřivení povrchu.

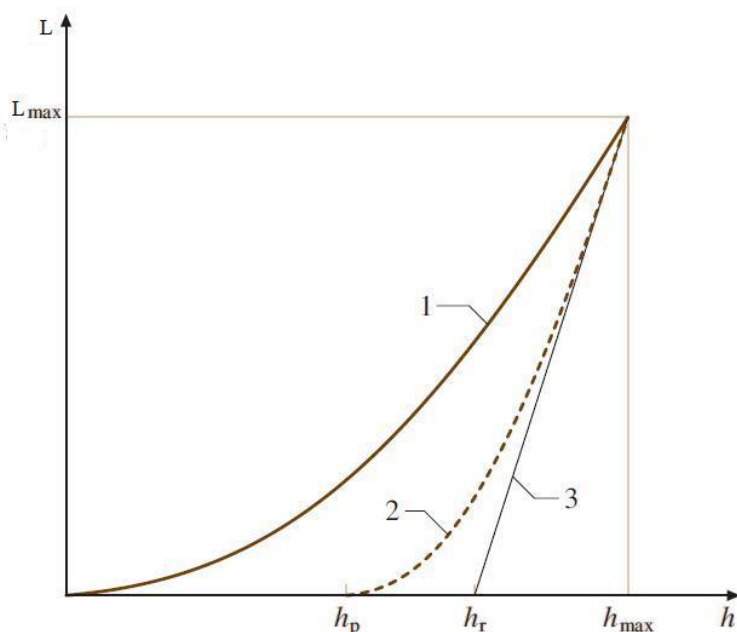
## 4.2.2 Měření mechanických vlastností

Při analýze mechanických vlastností tenkých vrstev patří mezi základní sledované parametry indentační tvrdost, efektivní Youngův modul, elastická vratnost a odolnost vůči plastické deformaci. Tyto parametry lze stanovit pomocí zkoušky mikrotvrdosti. Mikrotvrdost označujeme tvrdost při zatížení indentoru, které řádově odpovídá desítkám mN. Za tvrdost obecně považujeme odolnost materiálu proti plastické deformaci, která vznikne vniknutím jiného tělesa.

Pro měření tvrdosti se využívá více typů zkoušek – statické, dynamické a vrypové. Zkoušky dynamické a vrypové jsou popsány např. v [8, 45]. Dále se zaměříme na zkoušky statické. Bylo vyvinuto několik druhů (Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop), které jsou založeny na obecném principu. Indentor, hrot nebo kulička, známých rozměrů je vtlačován danou silou do zkoumaného vzorku. Z velikosti plochy vtisku, příp. hloubky vtisku lze stanovit mikrotvrdost.

Pro měření vzorků byl použit mikrotvrdoměr Fischerscope H100, který využívá Vickersovu metodu. Při tomto typu zkoušek je indentor čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°. Fischerscope H100 je automatizovaný systém od firmy Fischer Technology Inc. pro měření tvrdosti a vyhodnocování mechanických vlastností. Pro měření bylo zvoleno zatížení 20 mN a doba zatěžování a odlehčování 10 s. Pro vyhodnocení je měřena hloubka vpichu, čímž je dosaženo vyšší přesnosti proti metodě, kdy se měří délky úhlopříček, které zůstanou po vpichu v měřeném vzorku.

V průběhu měření jsou zaznamenávány síla a hloubka vniku, čímž získáváme indentační křivku, jež je zobrazena na obr. 4.5.



Obr. 4.5: Schematické znázornění indentační křivky. [45] Na svislou osu je vynášena zatěžovací síla, na vodorovnou hloubka vniku. Indentační křivka je složena ze zatěžovací křivky (1), které vzniká při postupném zatížení indentoru, a z odlehčovací křivky (2), která popisuje průběh odlehčování indentoru. Na obr. je také zobrazena tečna k odlehčovací křivce v bodě  $L_{max}$  (3).

Na základě dat získaných z indentační křivky můžeme určit indentační tvrdost  $H_{IT}$  z následujícího vztahu.

$$H_{IT} = \frac{L_{max}}{A_p} \quad (4.4)$$

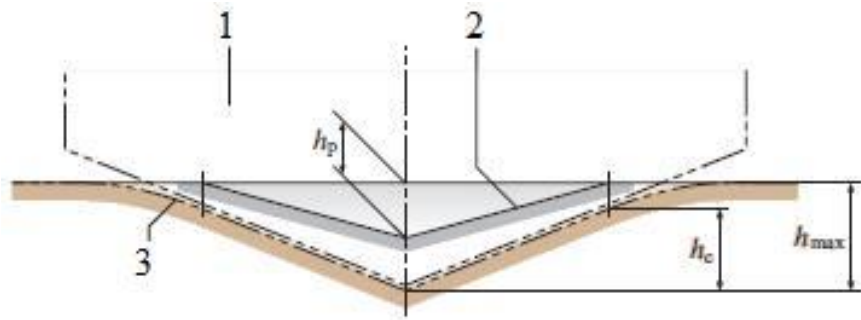
$L_{max}$  odpovídá maximálnímu zatížení,  $A_p$  je průmět plochy kontaktu indentoru a materiál při zatížení  $L_{max}$ . Průmět plochy získáme ze vztahů 4.5 a 4.6.

$$A_p = 24,5 h_c^2 \quad (4.5)$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \quad (4.6)$$

Kde  $h_c$ ,  $h_{max}$ ,  $\varepsilon$  a  $h_r$  označuje hloubku kontaktu indentoru s materiálem v  $L_{max}$ , maximální indentační hloubku při  $L_{max}$ , korekční faktor pro různé tvary indentoru (0,75 pro

Vickersovu metodu) a výšku té části indentoru, která je v kontaktu s materiálem při zátěži (viz obr. 4.6).



Obr. 4.6: Schematické znázornění příčného řezu indentace. (1 – indentor, 2 – povrch po odejmutí indentoru, 3 – povrch při maximálním zatížení) [45].

Další materiálovou konstantou je Youngův modul, jenž popisuje elastické chování pevné látky. Na základě Hookova zákona můžeme Youngův modul  $E$  vyjádřit vztahem:

$$E = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (4.7)$$

kde  $\nu_f$  je Poissonova konstanta měřené vrstvy,  $E_i$  modul indentoru,  $\nu_i$  Poissonova konstanta indentoru a  $E_r$  redukovaný modul indentačního kontaktu, který je dán vztahem 4.9. V praxi není Poissonova konstanta tenkých vrstev často známa, proto je vztah 4.7 upraven, viz vztah 4.8, čímž vyjádříme efektivní Youngův modul  $E^*$  [45 - 47]:

$$E^* = \frac{E}{(1 - \nu_f^2)} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (4.8)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (4.9)$$

Parametry v rovnicích 4.8 a 4.9 definujeme jako:

- $\nu_f$  Poissonova konstanta vrstvy
- $\nu_i$  Poissonova konstanta indentoru (pro diamant 0,07)
- $E_r$  redukovaný modul indentačního kontaktu

- $E_i$  Youngův modul indentoru  
 $C$  odpovídá derivaci  $dh/dL$  na odlehčovací křivce v bodě  $L_{max}$   
 $A_p$  plocha vytvořená vtiskem indentoru.

Elastická vratnost  $W_e$  říká, jak je daný materiál elastický. Je dán následujícím vztahem:

$$W_e = \frac{W_{elast}}{W_{total}} = \frac{W_{elast}}{W_{elast} + W_{plast}}. \quad (4.10)$$

$W_{total}$  označuje celkovou přetvárnou práci, odpovídá ploše pod zatěžovací křivkou, viz obr. 4.5, ta se skládá ze složky elastické  $W_{elast}$  a plastické  $W_{plast}$ .  $W_{elast}$  udává elastickou část práce a odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou,  $W_{plast}$  odpovídá plastické práci, číselně pak rozdílu  $W_{total} - W_{elast}$  [45].

Dalším sledovaným parametrem je odolnost proti plastické deformaci, poměr  $H/E^*$ . S tímto zvětšujícím se parametrem roste odolnost proti vzniku trhlin. Z uvedeného vztahu lze odečíst, že vrstvy jsou odolnější s vyšší tvrdostí a menším efektivním Youngovým modulem. [48]

Srovnání výsledků měření je velice komplikované a záleží na mnoha faktorech. Pro porovnání výsledků je důležité zkoušku provádět za stejných podmínek. Mikrotvrdost tenkých vrstev může ovlivnit např.:

- Doba a rychlost zatěžování
- Teplota vzorku
- Drsnost povrchu
- Geometrie a mechanické vlastnosti indentoru
- Tření
- Tloušťka analyzované vrstvy
- Vzdálenost dvou vtisků
- Vzdálenost vtisku od kraje vzorku.

Pro získání objektivních výsledků tenkých vrstev jsou důležité následující zásady [31]:

- Tloušťka tenké vrstvy by měla splňovat podmínku  $d/h \leq 0,1$ , kde  $d$  je hloubka vpichu diamantového hrotu a  $h$  tloušťka vrstvy
- Jednotlivá měření se musí provádět dostatečně daleko od sebe (cca 1 mm) a od okraje tenké vrstvy

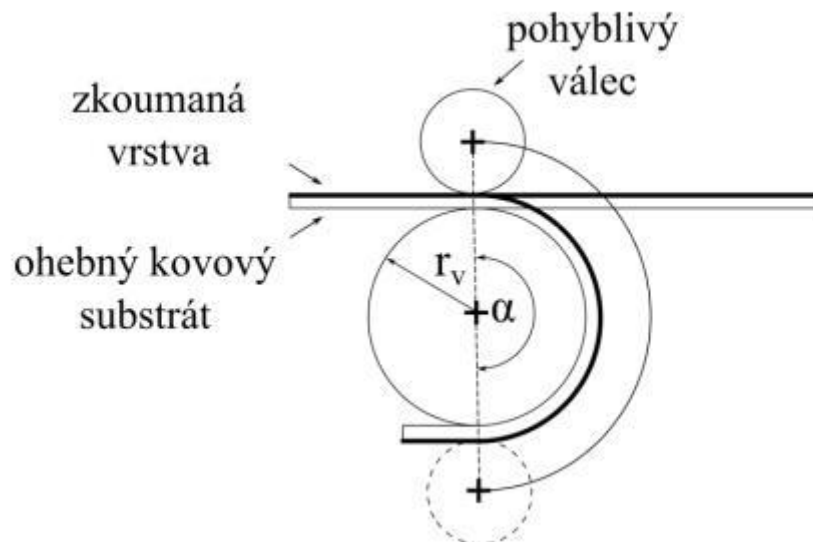
- Měření by mělo být provedeno v části vzorku bez strukturních vad
- Měřit v různých místech vzorku.

### 4.2.3 Ohybový test

V této práci odolnost vrstev proti vzniku trhlin při vnějším zatížení byla zjišťována v ohybové zkoušce, kdy je využito ohýbací zařízení, schematicky znázorněné na obr. 4.7. Toto zařízení bylo vyvinuto na katedře fyziky (FAV, ZČU).

Při tomto testu je využita molybdenová fólie ( $50 \times 15 \times 0,1 \text{ mm}^3$ ), na které je nanesena zkoumaná vrstva. Mo fólie pokrytá vrstvou je umístěna mezi dva válce. Na jednom konci je pevně uchycena v ohybovém zařízení. Mo fólie se ohýbá kolem pevného válce o poloměru  $r_v = 10 \text{ mm}$ .

Vzorek je ohnut ve směru rovnoběžném s povrchovou texturou molybdenu o úhel  $\alpha = 180^\circ$ . Principem tohoto testu je deformace vrstvy způsobená jejím prodloužením. Prodloužením vrstvy je následně vyvoláno napětí, čímž mohou vznikat trhliny kolmé na směr ohýbání. Tímto způsobem můžeme rozlišit praskliny vzniklé ohybem a povrchovou texturu molybdenového substrátu [36, 49 - 51].

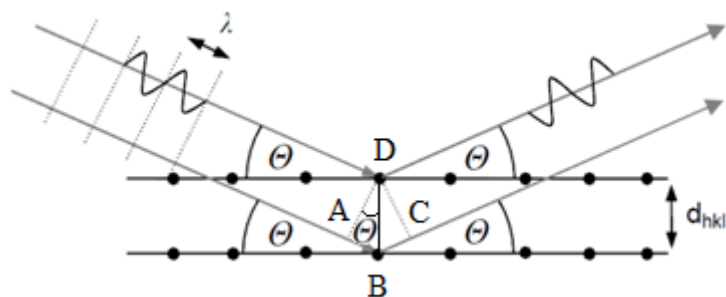


Obr. 4.7: Princip ohybového testu, kde  $r_v$  je poloměr ohybového válce a  $\alpha$  je úhel ohybu [49].

## 4.2.4 Měření fázového složení

K získání fázového složení tenkých vrstev byla použita rentgenová difrakční analýza, která byla provedena Ing. Čerstvým na přístroji PANalytical X'Pert PRO, kde je využíváno záření  $\text{CuK}\alpha$  o vlnové délce  $\lambda = 0,1540562 \text{ nm}$ .

Tato metoda funguje na principu ozařování vzorku elektromagnetickým zářením s vlnovou délkou  $\lambda$ . Po dopadu rentgenového záření na vzorek fotony rozkmitají elektrony v obalech atomů na frekvenci odpovídající vlnové délce záření. Tyto elektrony se stanou sekundárním zdrojem rentgenového záření šířeného do všech směrů. V případě, že jsou atomy v materiálu uspořádány pravidelně (krystalická struktura), dochází v určitých směrech k zesílení rozptýleného záření a v ostatních dochází ke zrušení. Tento jev označujeme difrakce. Ve výsledku můžeme pozorovat charakteristický difrakční obrazec (závislost intenzity difraktovaného záření na Braggově úhlu), který je typický pro každou krystalickou látku. Analýza spočívá v porovnání s difraktogramy známých struktur uloženými v databázi. Je dopadajícího záření na krystal můžeme zjednodušeně znázornit na obr. 4.8 [20].



Obr. 4.8: Reflexe RTG záření na rovinách krystalu [52].

K zesílení reflexí dochází, když dráhový rozdíl paprsků odražených ze dvou rozdílných rovin se rovná celému násobku vlnové délky, viz vztah 4.11,

$$(AB + BC) = 2 AB = n\lambda, \quad (4.11)$$

kde  $n$  určuje řád difrakce a  $\lambda$  představuje vlnovou délku dopadajícího záření. Z geometrie pravoúhlého trojúhelníku ABD dostáváme rovnici přenásobenou dvěma (vztah 4.12),

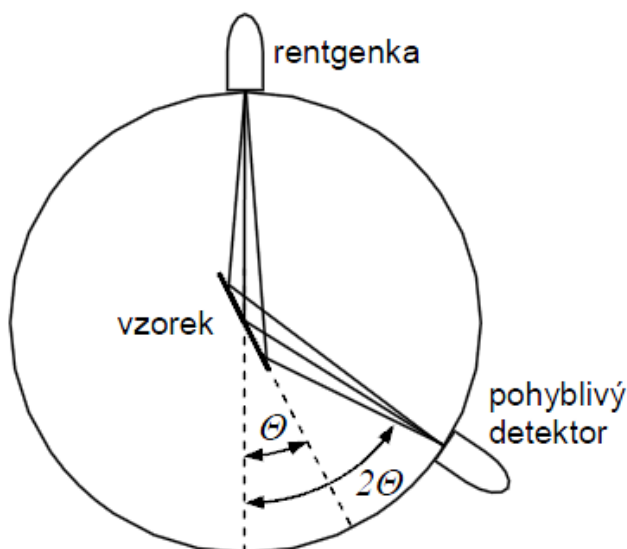
$$2 AB = 2 BD \sin\theta, \quad (4.12)$$



kde  $\theta$  označuje Braggův úhel a  $BD = d_{hkl}$  mezivrstvicovou vzdálenost. Složením rovnic 4.11 a 4.12 dostáváme známou Braggovu rovnici:

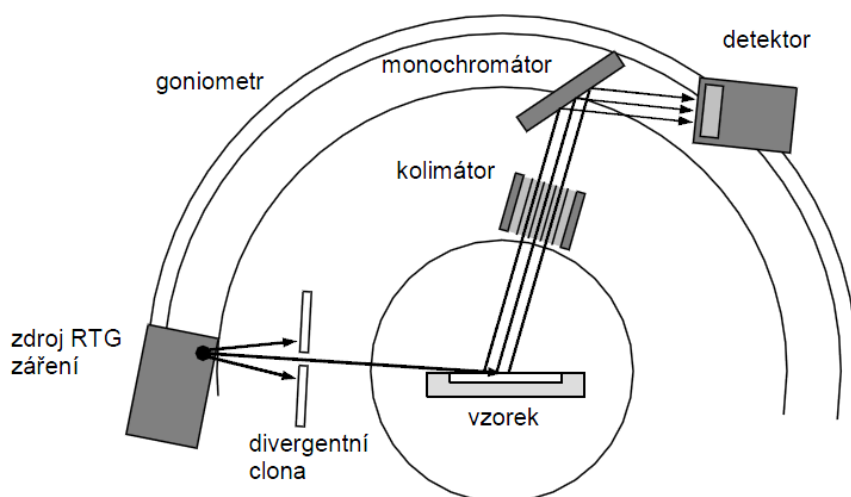
$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta. \quad (4.13)$$

V praxi se často používá ke stanovení fázového složení difraktometr v Bragg-Brentanově párovém uspořádání (obr. 4.9). Jedná se o symetrickou difrakci, úhel dopadu je stejný jako úhel difrakce. Jedna z vlastností rentgenového záření je pronikavost hluboko do materiálu, což snižuje citlivost při zkoumání tenkých vrstev. V důsledku tohoto jevu se ve výsledném difraktogramu mohou být některé reflexe tenké vrstvy překryty reflexemi substrátu nebo mohou být slabé intenzity a je obtížné je odlišit od přítomného šumu [49, 52].



Obr. 4.9: Bragg-Brentanovo uspořádání.

Pro zpřesnění měření difrakce tenkých vrstev můžeme využít rentgenovou difrakci pod malými úhly – Grazing Incidence X-ray Diffraction (obr. 4.10). Vzorek je ozařován pod malými úhly (typicky  $0,5^\circ - 5^\circ$ ). Při tomto uspořádání dochází k prodloužení dráhy RTG záření v tenké vrstvě, čímž se zvyšuje intenzita difrakčních píků z analyzované vrstvy.



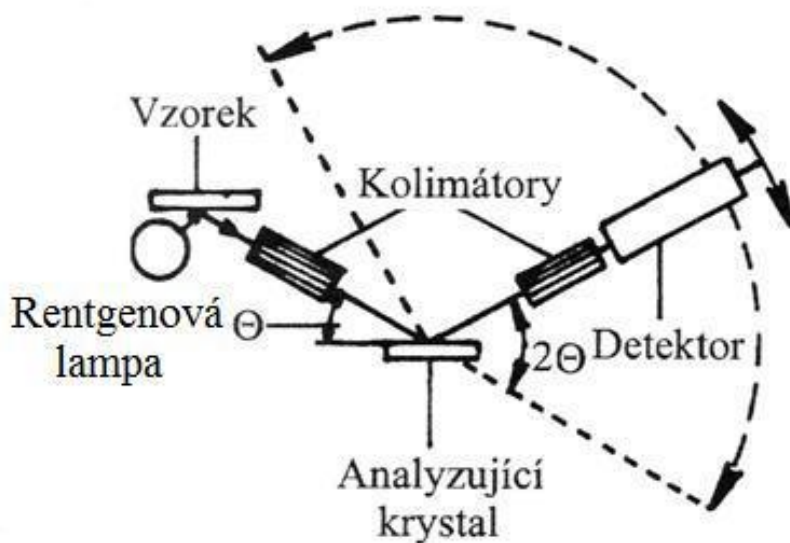
Obr. 4.10: Systém pro měření fázové složení pod malými úhly [52].

## 4.2.5 Měření prvkového složení

Metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie spadá mezi nedestruktivní metody a slouží k určení prvkového složení. Tato metoda byla provedena Ing. Čerstvým na přístroji MagiX PRO PANalytical s rhodiovou rentgenkou. Je měřeno a vyhodnocováno sekundární rentgenové záření emitované vzorkem, který byl ozářen primárním rentgenovým zářením.

Princip této metody spočívá v ozařování vzorku vysokoenergetickým zářením, jehož zdrojem je rentgenka. Paprsky emitované rentgenkou dopadají na vzorek, kde interagují s atomy vzorku a následně dochází k vyražení elektronů z jejich vnitřních hladin (K a L). Vzniklé vakance jsou ihned zaplněny elektrony z vyšších elektronových hladin. S tímto jevem se současně emituje záření o vlnové délce, která odpovídá energetickému rozdílu hladin, mezi kterými došlo k přechodu. Toto záření nazýváme charakteristické, pro každý prvek je jedinečné a tím jsme schopni rozlišit jednotlivé prvky vyskytující se ve zkoumaném objektu.

Charakteristické záření prochází kolimátorem a dopadne na analyzující krystal, kde se jednotlivé paprsky charakteristického záření difraktují do různých směrů, odpovídajících jejich vlnové délce. Vlnová délka emitovaného záření je nepřímo úměrná energii, pomocí ní jsme schopni určit prvky, které jsou ve vzorku obsaženy. Intenzita záření o určité vlnové délce určuje koncentraci daného prvku ve vzorku.



Obr. 4.11: Schéma rentgenového fluorescenčního spektrometru [49].

Intenzity jednotlivých paprsků měří detektor rentgenového záření. Ze získaného spektra se určuje prvkové složení vzorku. Celý systém je umístěn ve vakuu, aby nedocházelo k pohlcení rentgenového záření ve vzduchu a oxidaci vzorku [20, 49, 52].

## 4.2.6 Měření transmittance

Při měření transmittance byl použit přístroj Specord M400 (Carl Zeiss Jena), který je uzpůsobený k měření propustnosti měřeného materiálu v rozsahu vlnových délek 185 až 900 nm. K měření jsou použity lampy ultrafialového a viditelného záření. Tato měření byla provedena Ing. Jílkem.

Před analýzou vlastních tenkých vrstev je nutné přístroj nejprve kalibrovat, změřit samotný substrát (křemičité sklo).

Transparence je definována vztahem:

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \%, \quad (4.14)$$

kde  $T$  označuje výslednou transmitanci uváděnou v %,  $I_0$  intenzitu dopadajícího záření a  $I$  intenzitu záření zjištěnou po průchodu vzorkem. Čím je transmitance vyšší, vrstva propouští více světla a vrstva je více transparentní.

# 5 Výsledky měření a diskuse

## 5.1 Pracovní parametry depozic

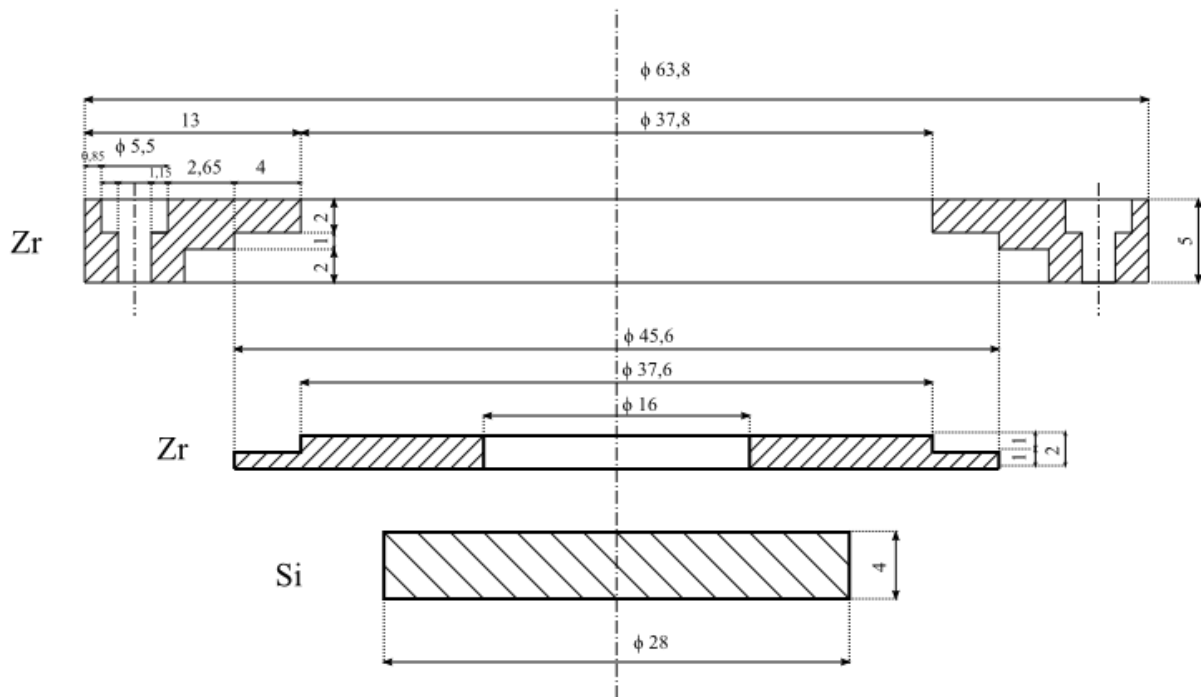
V rámci této diplomové práce byly na experimentálním zařízení popsaném v kapitole 4 připraveny metodou reaktivního magnetronového naprašování dvě série vrstev Zr-Si-O. Cílem této práce bylo zkoumat vliv parciálního tlaku reaktivního plynu kyslíku na depoziční rychlost  $a_D$ , mechanické a optické vlastnosti, strukturu a prvkové složení. V neposlední řadě byly připravené vrstvy podrobeny ohybovému testu pro zjištění jejich odolnosti vůči vzniku trhlin.

Zkoumané vrstvy byly nadeponovány na substráty:

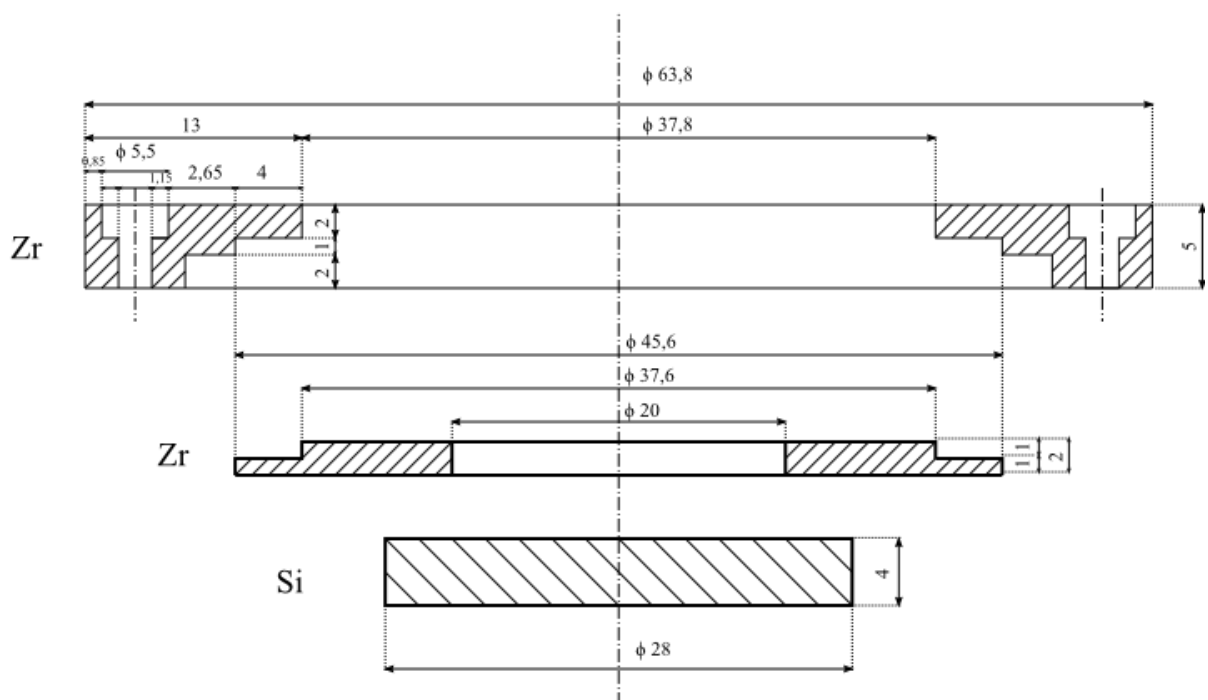
- Čtverec ( $20 \times 20 \times 0,64 \text{ mm}^3$ ) – Si (100)
- Proužek ( $35 \times 5 \times 0,64 \text{ mm}^3$ ) – Si (100)
- Čtverec ( $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ) – sodné sklo
- Fólie ( $50 \times 10 \times 0,15 \text{ mm}^3$ ) – molybden.

Pro růst vrstev bylo využito reaktivní magnetronové naprašování v konfiguraci se dvěma magnetrony. Skládané terče ze zirkonia o čistotě 99,4 at. % a křemíku o čistotě 99,5 at. % (řezy použitými terči jsou na obr. 5.1 a obr. 5.2) byly usazeny do magnetronů, které byly upevněné vůči sobě pod nulovým úhlem. Magnetrony pracovaly v duálním režimu, byly napájeny AC pulzním zdrojem napětí DORA MMS-10. Opakovací frekvence pulzů byla  $f_r = 2 \text{ kHz}$  (frekvence uvnitř pulzů byla 56 kHz). Zdroj byl řízen na hodnotu průměrného výbojového proudu  $I_d$ .

Pracovní tlak v komoře byl udržován na konstantní hodnotě 1 Pa. Tento tlak je složen z parciálního tlaku reaktivního plynu – kyslíku  $p_{O_2}$  a parciálního tlaku inertního plynu – argonu  $p_{Ar}$ . Vzdálenost terčů od substrátů byla nastavena na  $d_{s-t} = 100 \text{ mm}$ . Substráty byly v průběhu depozic vyhřáté na  $T_s = 500 \text{ °C}$ , výbojový proud  $I_d = 1 \text{ A}$ . V této práci nebylo použito předpětí, tj. vzorky byly na plovoucím potenciálu  $U_s = U_{fl}$ .



Obr. 5.1: Řez terčem, který je použit v první sérii. Vnitřní průměr Zr terče byl 16 mm.



Obr. 5.2: Řez terčem, který je použit v druhé sérii. Vnitřní průměr Zr terče byl 20 mm.

V následujících tabulkách jsou uvedeny základní parametry provedených depozic.

Tabulka 5.1: Parametry série č. 1, kde  $p_{O_2}$  je parciální tlak kyslíku,  $p_{Ar}$  parciální tlak argonu,  $t$  doba depozice,  $h$  tloušťka vrstvy a  $a_D$  depoziční rychlost.

| $p_{O_2}$ [Pa] | $p_{Ar}$ [Pa] | $t$ [min] | $h$ [ $\mu\text{m}$ ] | $a_D$ [nm/min] |
|----------------|---------------|-----------|-----------------------|----------------|
| 0,00           | 1,00          | 60        | 2,3                   | 38,3           |
| 0,04           | 0,96          | 120       | 3,5                   | 29,2           |
| 0,08           | 0,92          | 120       | 2,8                   | 23,3           |
| 0,10           | 0,90          | 180       | 3,0                   | 16,7           |
| 0,12           | 0,88          | 180       | 3,3                   | 18,3           |
| 0,15           | 0,85          | 240       | 2,1                   | 8,8            |
| 0,30           | 0,70          | 300       | 1,3                   | 4,3            |
| 0,40           | 0,60          | 600       | 2,4                   | 4,0            |

Tabulka 5.2: Parametry série č. 2, kde  $p_{O_2}$  je parciální tlak kyslíku,  $p_{Ar}$  parciální tlak argonu,  $t$  doba depozice,  $h$  tloušťka vrstvy a  $a_D$  depoziční rychlost.

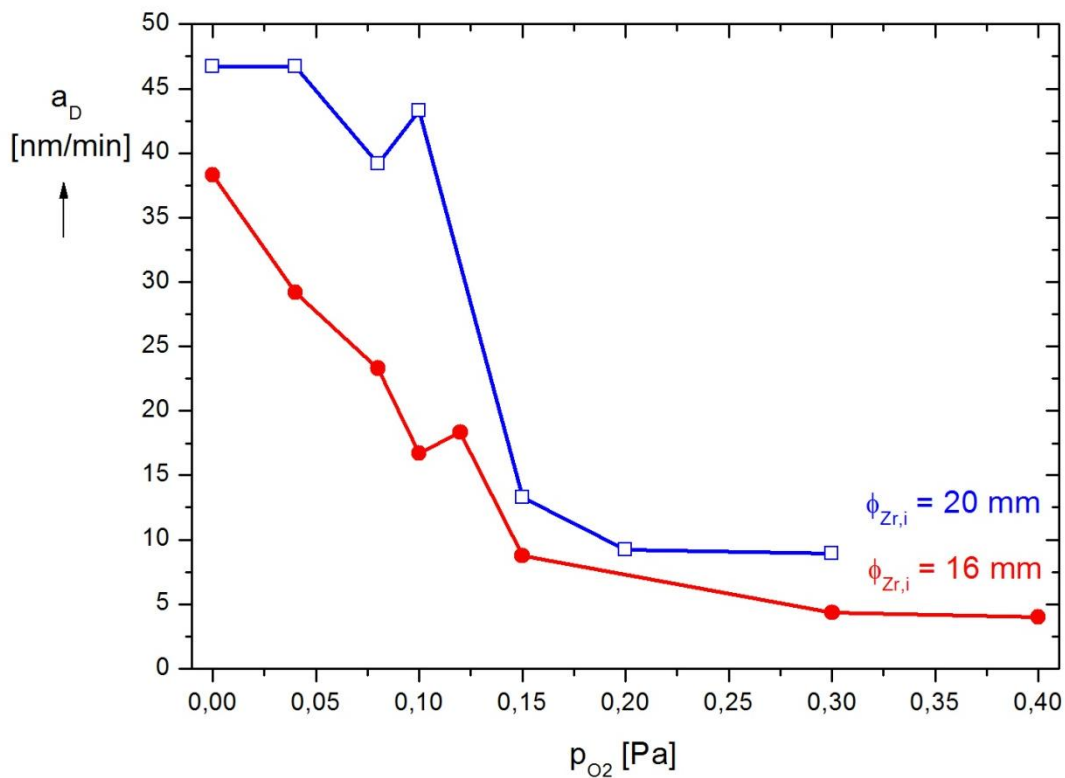
| $p_{O_2}$ [Pa] | $p_{Ar}$ [Pa] | $t$ [min] | $h$ [ $\mu\text{m}$ ] | $a_D$ [nm/min] |
|----------------|---------------|-----------|-----------------------|----------------|
| 0,00           | 1,00          | 30        | 1,4                   | 46,7           |
| 0,04           | 0,96          | 90        | 4,2                   | 46,7           |
| 0,08           | 0,92          | 120       | 4,7                   | 39,2           |
| 0,10           | 0,90          | 120       | 5,2                   | 43,3           |
| 0,15           | 0,85          | 120       | 1,6                   | 13,3           |
| 0,20           | 0,80          | 240       | 2,2                   | 9,2            |
| 0,30           | 0,70          | 360       | 3,2                   | 8,9            |

U obou sérií byl zkoumán vliv parciálního tlaku kyslíku na vlastnosti připravených vrstev. S jeho dalším zvyšováním již nebylo pokračováno z důvodů nízkých depozičních rychlostí. Doba depozic byla volena, aby bylo dosaženo odpovídajících výsledků z měření mechanických vlastností, tj. aby vrstvy vykazovaly poměr  $d/h \leq 0,1$ , kde  $d$  je hloubka vpichu diamantového hrotu a  $h$  tloušťka vrstvy.

## 5.2 Depoziční rychlost

Závislost depoziční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku pro dvě série vrstev s vnitřním průměrem Zr terče 16 mm a 20mm je vyobrazena na obr. 5.3. Jak je patrné z obr. 5.3, depoziční rychlost s nárůstem tlaku kyslíku výrazně klesá z důvodu otrávení terče reaktivním plynem (kyslíkem) a proces se stává neefektivní.

Z grafu vyobrazeného na obr. 5.3 jsou zřejmé vyšší depoziční rychlosti pro terče s vyšším vnitřním průměrem zirkonového terče, tj. 20 mm. Zvětšením vnitřního průměru Zr terče se zvětšila plocha Si terče v erozivní zóně, což vedlo k vyššímu rozprašování Si. Tento jev můžeme vysvětlit vyšším rozprašovacím výtěžkem křemíku oproti zirkoniu.



Obr. 5.3: Závislost depoziční rychlosti vrstev Zr-Si-O/Si(100) na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ , v grafu jsou porovnány série dle vnitřního průměru Zr terče.



## 5.3 Prvkové složení

Výsledky prvkového složení pro dvě série vrstev s vnitřním průměrem Zr terče 16 mm a 20 mm jsou shrnuty v tabulkách 5.3 a 5.4. Ve výsledcích u první série vrstev se výrazně liší vrstva nadeponovaná při  $p_{O_2} = 0$  Pa od ostatních vrstev, které vykazují hodnoty v minimálním rozpětí  $Zr_{28-30}-Si_{2-3}-O_{67-70}$ . Poměr zirkonu ke křemíku obsaženého ve vrstvách je  $Zr/Si > 8$  při použití Zr terče s vnitřním průměrem 16 mm.

Tabulka č. 5.3: Prvkové složení vrstev Zr-Si-O/Si(100) při vnitřním průměru Zr terče 16 mm.

| $p_{O_2}$ [Pa] | Zr [at. %] | Si [at. %] | O [at. %] |
|----------------|------------|------------|-----------|
| 0,00           | 67         | 8          | 25        |
| 0,04           | 30         | 3          | 67        |
| 0,08           | 30         | 2          | 68        |
| 0,10           | 29         | 2          | 69        |
| 0,12           | 28         | 3          | 69        |
| 0,15           | 29         | 2          | 69        |
| 0,30           | 28         | 2          | 70        |
| 0,40           | 28         | 3          | 69        |

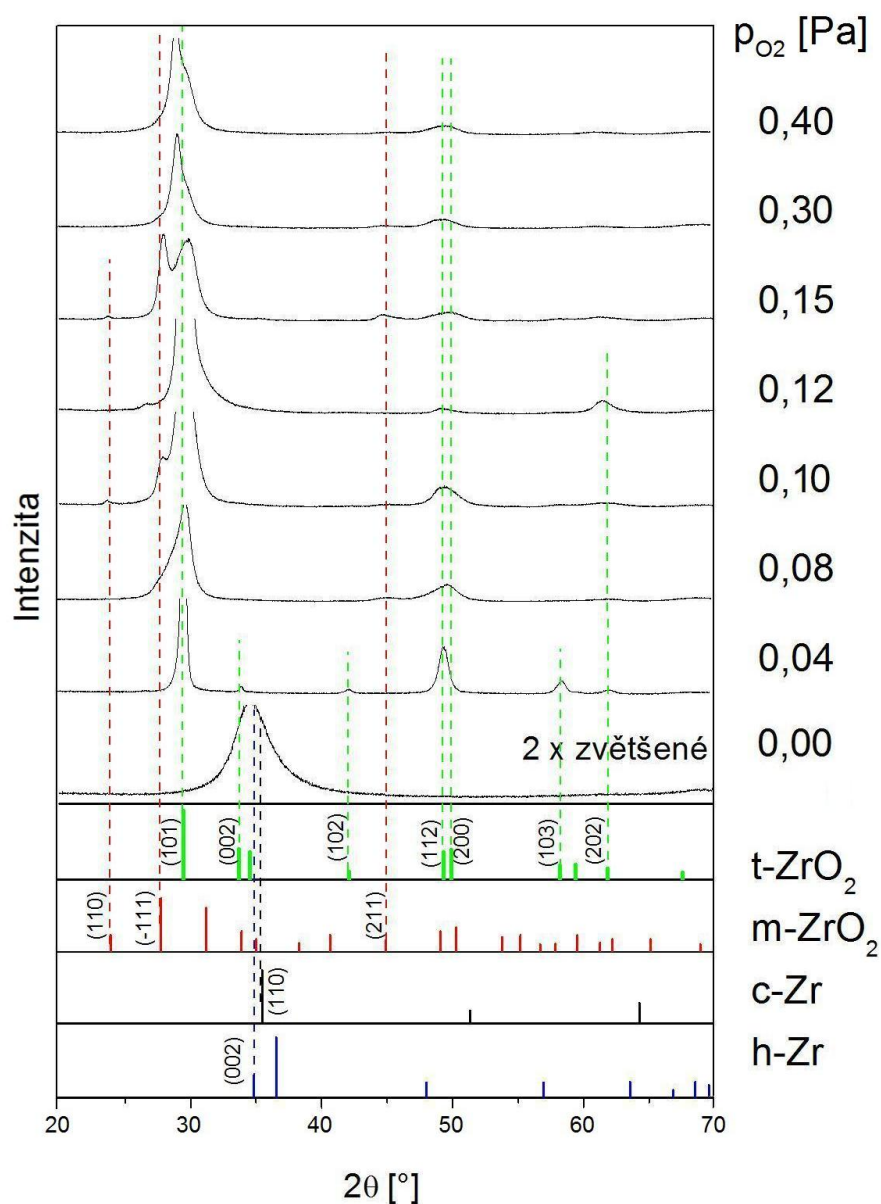
Tabulka č. 5.4: Prvkové složení vrstev Zr-Si-O/Si(100) při vnitřním průměru Zr terče 20 mm.

| $p_{O_2}$ [Pa] | Zr [at. %] | Si [at. %] | O [at. %] |
|----------------|------------|------------|-----------|
| 0,00           | 54         | 33         | 13        |
| 0,04           | 11         | 25         | 64        |
| 0,08           | 7          | 30         | 63        |
| 0,10           | 13         | 23         | 64        |
| 0,15           | 15         | 7          | 78        |
| 0,20           | 19         | 10         | 71        |
| 0,30           | 15         | 19         | 67        |

Se změnou geometrie terčů souvisí zvýšený podíl Si v připravených vrstvách. U vrstev v druhé sérii je atomární poměr obsahů  $Zr/Si < 3$ . Vrstvy připravené při  $p_{O_2} = 0,15$  Pa a  $p_{O_2} = 0,2$  Pa vykazují nízké hodnoty zirkonu, což může být způsobeno více faktory např. kolísáním celkového tlaku v průběhu depozice, změnou stavu terčů z důvodu jejich odprášení v průběhu jednotlivých depozic nebo chybou měření.

## 5.4 Fázové složení

Fázové složení bylo analyzováno pomocí rentgenové difrakce (viz kap. 4.2.4). Získané difraktogramy první série, kde atomární poměr obsahu je  $Zr/Si > 8$ , jsou znázorněny na obr. 5.4. Intenzity byly měřeny do úhlu  $2\theta = 108^\circ$ , avšak osa x byla v grafu zobrazena v rozmezí  $20 - 70^\circ$ , protože se v odstraněné oblasti neobjevila žádná maxima. Pod difraktogramy jednotlivých vrstev jsou zobrazeny standardy fází, které difraktogramy vykazují.

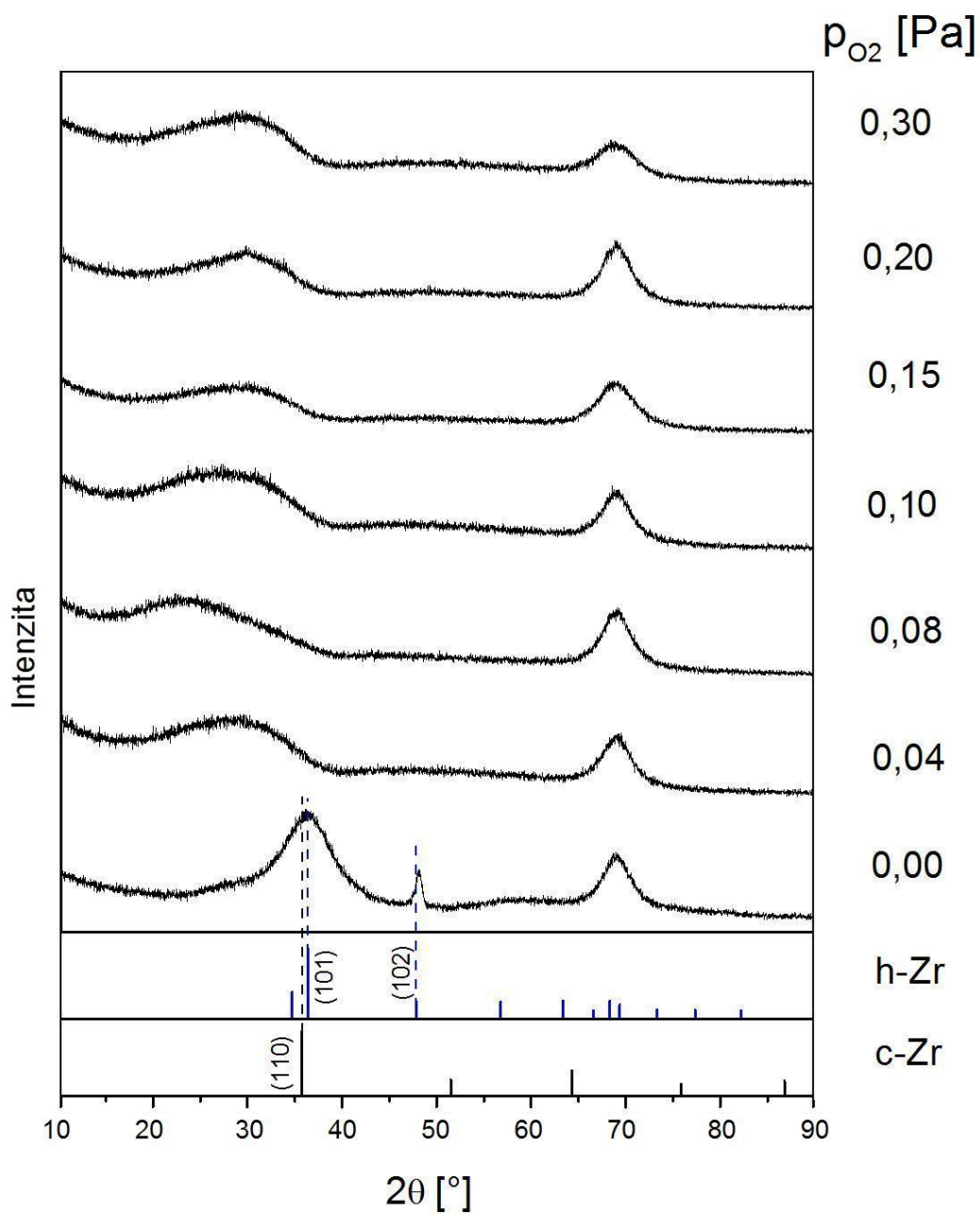


Obr. 5.4: Difraktogramy vrstev Zr-Si-O/Si(100) naprášených při  $I_d = 1$  A;  $U_s = U_{jt}$ ;  $\tau/T = 0,18$ ;  $T_s = 500$  °C;  $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1$  Pa;  $d_{s-t} = 100$  mm za použití terčů Zr a Si ( $\phi_{Zr} = 16$  mm).

Z obr. 5.4 je zřejmé, že vrstva vytvořená za parciálního tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 0$  Pa vykazuje reflexi na pozici  $2\theta \approx 35^\circ$ , lze ji charakterizovat jako dvoufázovou strukturu, která obsahuje kubickou a hexagonální fázi Zr a amorfni Zr-Si strukturu, na povrchu může být amorfni Zr-O nebo  $ZrO_2$  struktura. Zvýšení parciálního tlaku kyslíku na hodnotu  $p_{O_2} = 0,04$  Pa vedlo k vytvoření krystalické struktury, konkrétně byla zjištěna tetragonální fáze  $ZrO_2$ . Na vzorcích připravených při vyšším parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} \geq 0,08$  Pa se vytvořila i monoklinická fáze  $ZrO_2$ , s kterou společně s posunutou strukturou t- $ZrO_2$  pro vrstvy připravené při  $p_{O_2} \geq 0,1$  Pa lze vysvětlit přechody mezi naprašováním a procesem naprašování přecházející v sublimaci, což může být způsobeno vysokým výkonem.

Difraktogramy druhé série jsou vyobrazeny na obr. 5.5. Intenzity byly opět měřeny do úhlu  $2\theta = 108^\circ$ , avšak osa x byla v grafu zobrazena v rozmezí  $10 - 90^\circ$ . Pod difraktogramy jednotlivých vrstev jsou stejně jako u první série zobrazeny standardy fází, které difraktogramy vykazují.

Z obr. 5.5 je zřejmé, že vrstva vytvořená za parciálního tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 0$  Pa vykazuje reflexi na pozici  $2\theta \approx 35^\circ$ , lze ji charakterizovat stejně jako v předchozí sérii jako dvoufázovou strukturu, která obsahuje kubickou a hexagonální fázi Zr a amorfni Zr-Si strukturu, na povrchu vzorku může být amorfni Zr-O nebo  $ZrO_2$  struktura. S napouštěním pracovního plynu kyslíku, tzn.  $p_{O_2} > 0$  Pa, do pracovní komory se struktura vrstev změnila oproti první sérii (viz obr. 5.4) z krystalické struktury na amorfni strukturu z důvodu vysokého obsahu křemíku [53]. Reflexe na pozici  $2\theta \approx 70^\circ$  označuje vliv Si substrátu.



Obr. 5.5: Difraktogramy vrstev Zr-Si-O/Si(100) naprášených při  $I_d = 1$  A;  $U_s = U_{fl}$ ;  $\tau/T = 0,18$ ;  $T_s = 500$  °C;  $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1$  Pa;  $d_{s-t} = 100$  mm za použití terčů Zr a Si ( $\phi_{Zr} = 20$  mm).

## 5.5 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti byly měřeny na vrstvách připravených na křemíkovém substrátu pomocí přístroje Fischerscope H100. Základní parametry měření byly zvoleny:

- zatěžovací síla  $L = 20$  mN
- doba zatěžování a odlehčování  $t = 10$  s
- počet vpichů do každého vzorku  $n = 36$ .

Výsledky mechanických vlastností byly dány aritmetickým průměrem získaných hodnot a jsou shrnuty v tabulkách 5.5 a 5.6.

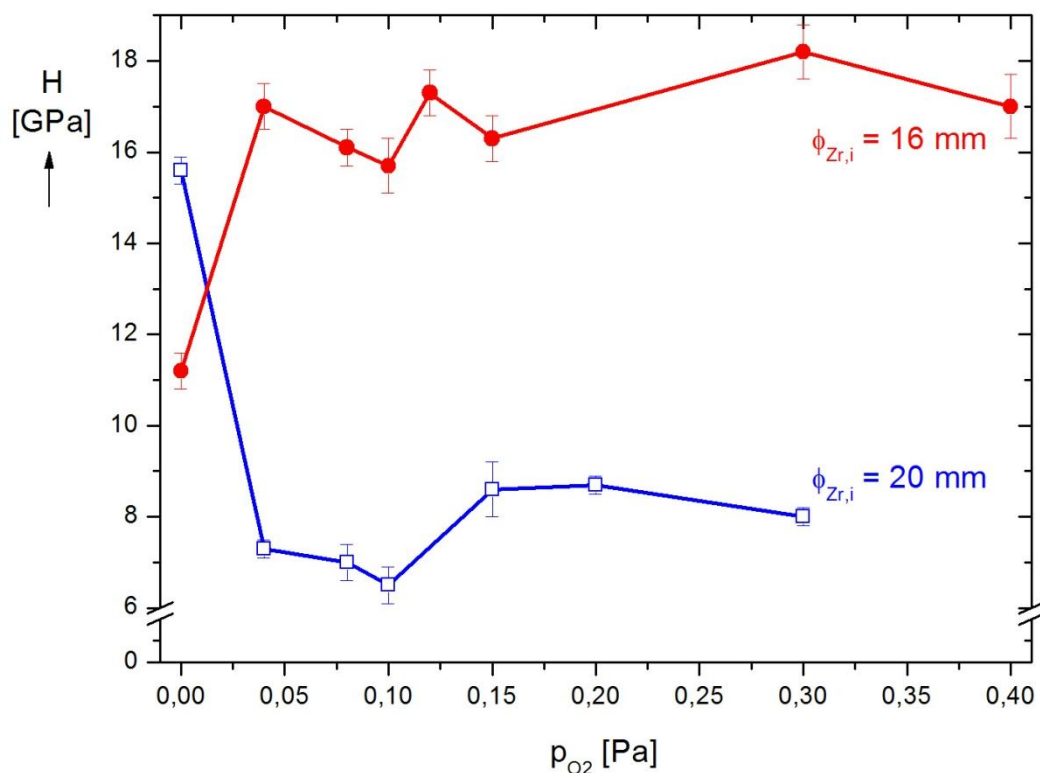
Tabulka 5.5: Mechanické vlastnosti série č. 1 (vnitřní průměr Zr terče je 16 mm). Kde  $p_{O_2}$  je parciální tlak kyslíku,  $H$  tvrdost,  $E^*$  efektivní Youngův modul,  $W_e$  elastická vratnost a  $\sigma$  je pnutí.

| $p_{O_2}$ [Pa] | $H$ [GPa] | $E^*$ [GPa] | $H/E^*$ | $W_e$ [%] | $\sigma$ [GPa] | výskyt trhlin |
|----------------|-----------|-------------|---------|-----------|----------------|---------------|
| 0,00           | 11,2      | 141         | 0,079   | 49        | -0,3           | Ano           |
| 0,04           | 17,0      | 170         | 0,100   | 66        | -0,4           | Ano           |
| 0,08           | 16,1      | 159         | 0,101   | 68        | -0,9           | -             |
| 0,10           | 15,7      | 159         | 0,100   | 66        | -0,8           | -             |
| 0,12           | 17,3      | 165         | 0,105   | 68        | -1,1           | -             |
| 0,15           | 16,3      | 161         | 0,101   | 66        | -1,4           | Ne            |
| 0,30           | 18,2      | 165         | 0,110   | 70        | -1,0           | Ne            |
| 0,40           | 17,0      | 155         | 0,110   | 70        | -0,7           | -             |

Tabulka 5.6: Mechanické vlastnosti série č. 2 (vnitřní průměr Zr terče je 20 mm). Kde  $p_{O_2}$  je parciální tlak kyslíku,  $H$  tvrdost,  $E^*$  efektivní Youngův modul,  $W_e$  elastická vratnost a  $\sigma$  je pnutí.

| $p_{O_2}$ [Pa] | $H$ [GPa] | $E^*$ [GPa] | $H/E^*$ | $W_e$ [%] | $\sigma$ [GPa] | výskyt trhlin |
|----------------|-----------|-------------|---------|-----------|----------------|---------------|
| 0,00           | 15,6      | 167         | 0,093   | 56        | -0,5           | -             |
| 0,04           | 7,3       | 95          | 0,077   | 50        | -0,1           | -             |
| 0,08           | 7,0       | 75          | 0,093   | 58        | -0,2           | -             |
| 0,10           | 6,5       | 91          | 0,071   | 49        | -0,1           | Ano           |
| 0,15           | 8,6       | 122         | 0,070   | 44        | -0,1           | -             |
| 0,20           | 8,7       | 118         | 0,074   | 46        | 0,0            | -             |
| 0,30           | 8,0       | 107         | 0,075   | 47        | 0,0            | -             |

Závislosti tvrdosti  $H$  a efektivního Youngova modulu  $E^*$  (vztah 4.8) na parciálním tlaku kyslíku jsou vyneseny na grafech v obr. 5.6 a 5.7.



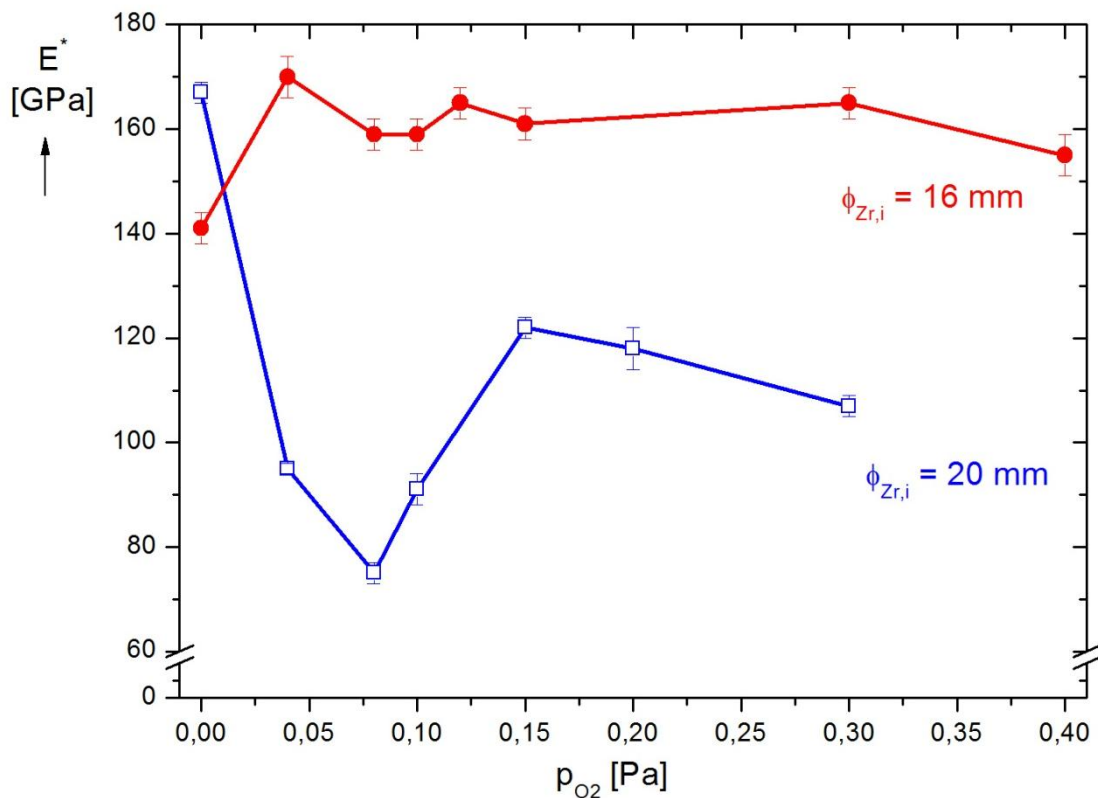
Obr. 5.6: Závislost tvrdosti vrstev Zr-Si-O/Si(100) na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ , v grafu jsou porovnaný série dle vnitřního průměru Zr terče.

Všechny vrstvy Zr-Si-O na substrátu Si (100), které obsahují tetragonální fázi  $ZrO_2$  (viz kapitola 5.4), tj. vrstvy připraveny za parciálního tlaku kyslíku  $p_{O_2} \geq 0,04$  Pa v první sérii (vnitřní průměr Zr terče byl 16 mm), vykazují podobné hodnoty tvrdosti i efektivního Youngova modulu. Hodnoty tvrdosti  $H$  se pohybují 15,7 až 18,2 GPa. Hodnoty efektivního Youngova modulu  $E^*$  jsou v rozmezí 155 – 170 GPa vyjma vrstvy připravené při parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 0$  Pa. Vrstva nadeponovaná v čisté atmosféře argonu vykazuje nižší tvrdost i efektivní Youngův modul v porovnání celé série.

Nejvyšší hodnoty tvrdosti  $H$  a efektivního Youngova modulu  $E^*$  pro vrstvy s atomárním poměrem obsahů  $Zr/Si < 3$  (vrstvy připravené za využití Zr terče s vnitřním průměrem 20 mm) vykazuje tenká vrstva připravená v čisté argonové atmosféře. Výsledky

této vrstvy jsou blízké vrstvě připravené v první sérii také v čisté argonové atmosféře z důvodu podobné struktury (kapitola 5.4). S postupným zvyšováním parciálního tlaku kyslíku  $p_{O_2}$  dochází k poklesu těchto měřených veličin (struktura těchto vrstev je amorfni). Pro vrstvy připravené při  $p_{O_2} = 0,04 \div 0,1$  Pa dosahuje tvrdost hodnot  $H \approx 7$  GPa a efektivní Youngův modul  $E^* = 75 \div 95$  GPa. S dalším zvýšením parciálního tlaku kyslíku  $p_{O_2}$  byla naměřena vyšší tvrdost i efektivní Youngův modul, což může být způsobeno např. chybou měření.

Při porovnání jednotlivých sérií krystalické vrstvy s tetragonální fází  $ZrO_2$ , tj. vrstvy s vyšším poměrem atomárních procent Zr/Si, vykazují vyšší tvrdost i efektivní Youngův modul.

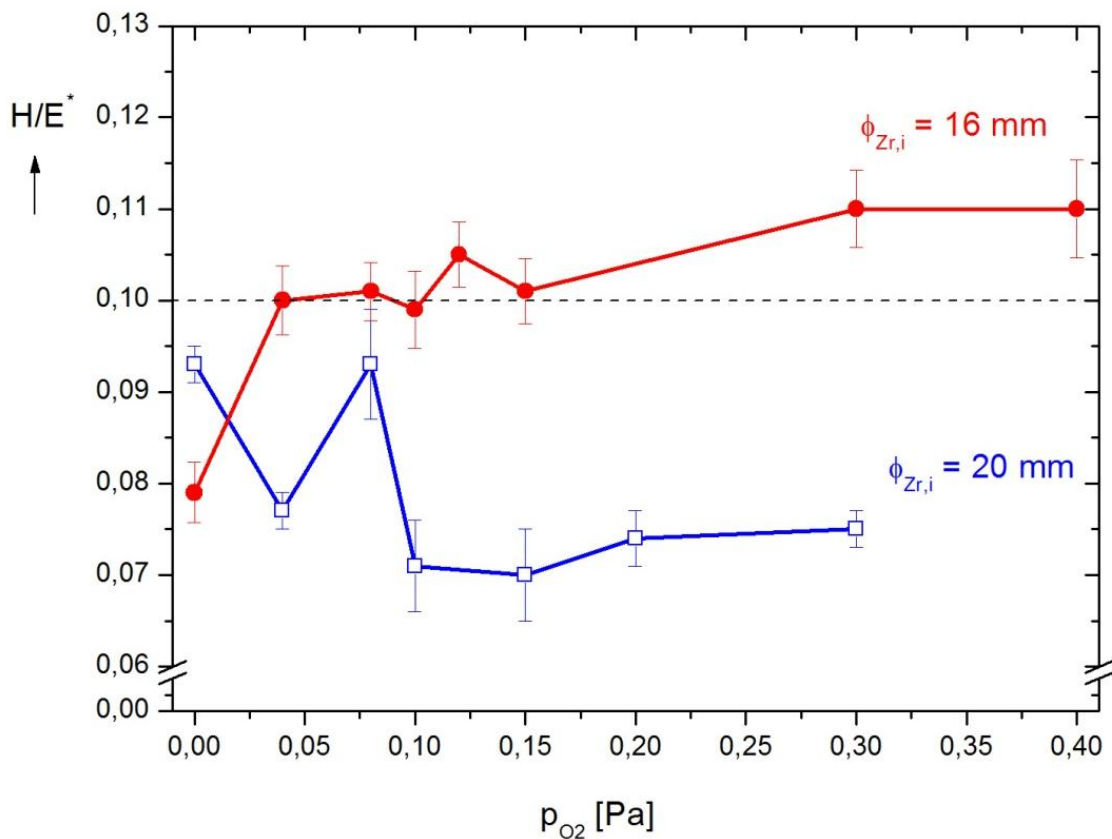


Obr. 5.7: Závislost efektivního Youngova modulu vrstev Zr-Si-O/Si(100) na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ , v grafu jsou porovnány série dle vnitřního průměru Zr terče.

Pomocí parametru  $H/E^*$  a úměrného parametru elastické vratnosti  $W_e$  můžeme vyjádřit odolnost vrstev proti plastické deformaci. Výsledky těchto veličin jsou vyobrazeny na obr. 5.8

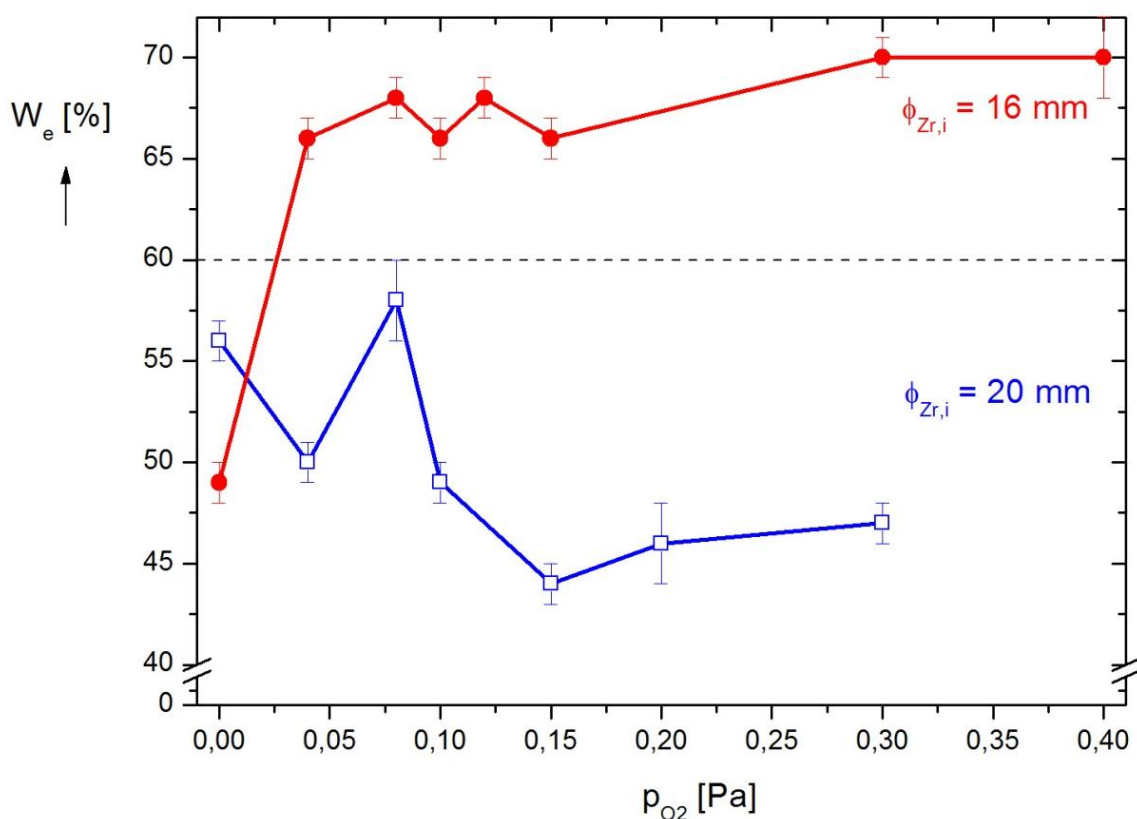
a 5.9. Všechny vzorky série s menším průměrem zirkonového terče vykazují poměr  $H/E^* \geq 0,1$ , vyjma prvního vzorku. Nejvyššího poměru  $H/E^*$  a elastické vratnosti  $W_e$  je dosaženo u vzorků s parciálním tlakem kyslíku  $p_{O_2} \geq 0,15$  Pa.

Pro všechny vrstvy druhé série je poměr  $H/E^* < 0,1$  a  $W_e < 60\%$ . Hodnoty parametru  $H/E^*$  a  $W_e$  jsou oproti první sérii, která vykazuje vyšší poměr atomárních procent  $Zr/Si > 8$ , výrazně nižší. Nadeponovaná vrstva druhé série při  $p_{O_2} = 0,08$  Pa se odchyluje od trendu, což může být způsobeno nižším obsahem Zr ve vrstvě (viz tab. 5.3 a 5.4) nebo kolísáním celkového tlaku v průběhu depozice a opotřebením použitých terčů.



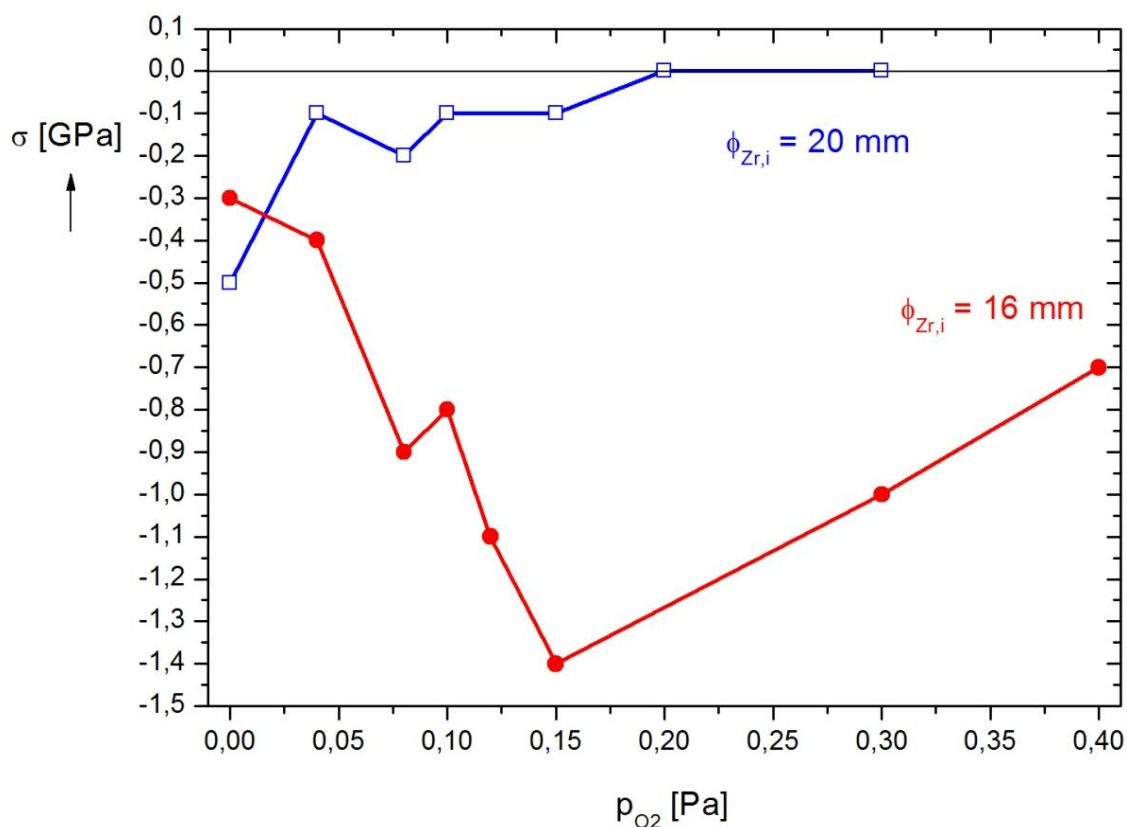
Obr. 5.8: Závislost poměru  $H/E^*$  vrstev Zr-Si-O/Si(100) na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ , v grafu jsou porovnány série dle vnitřního průměru Zr terče.





Obr. 5.9: Závislost elastické vratnosti vrstev Zr-Si-O/Si(100) na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ , v grafu jsou porovnány série dle vnitřního průměru Zr terče.

Na obr. 5.10 je vyobrazeno pnutí na parciálním tlaku kyslíku, jež bylo získáno z modifikované Stoneyho rovnice. Všechny vrstvy obou sérií vykazují tlakové pnutí. U vrstev s atomárním poměrem  $Zr/Si < 3$ , se s rostoucím parciálním tlakem kyslíku pnutí přibližuje k nulové hodnotě. Nejvyšší absolutní hodnoty tlakového pnutí  $|\sigma| = |-1,4|$  GPa je dosaženo při parciálním tlaku  $p_{O_2} = 0,15$  Pa pro vrstvu s atomárním poměrem obsahů  $Zr/Si > 8$ . Nižší pnutí u vrstev s atomárním poměrem  $Zr/Si < 3$  je dáno vyšším podílem Si v připravených vrstvách.



Obr. 5.10: Závislost pnutí vrstev Zr-Si-O/Si(100) na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ , v grafu jsou porovnány série dle vnitřního průměru Zr terče.

## 5.6 Ohybový test

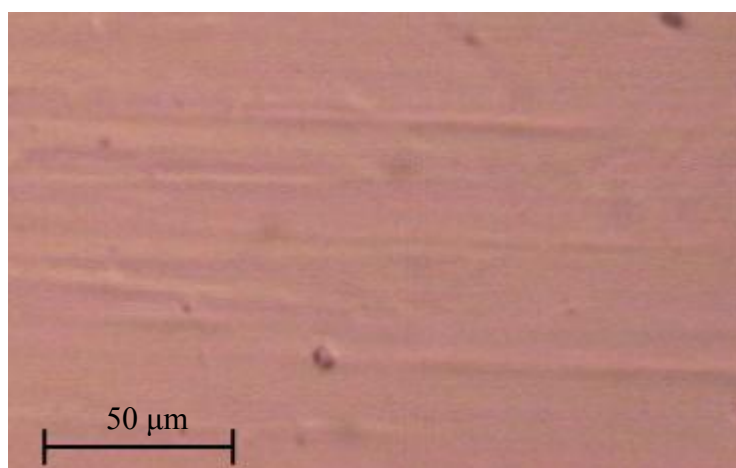
Odolnost vrstev proti vzniku trhlin byla stanovena pomocí ohybového testu (viz kapitola 4.2.3). Všechny vrstvy byly ohnuty o úhel  $180^\circ$  okolo válečku o poloměru 10 mm. Postup pro vyhodnocení byl následovný. Po ohybovém testu bylo celé ohybové zařízení i s ohnutou vrstvou umístěno pod optickou část Fisherscopu H100, kde se zkoumalo, zda vzorek vykazuje trhliny.

Samotnému testu byly podrobeny vybrané vrstvy první série připravené při parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 0$  Pa,  $p_{O_2} = 0,15$  Pa,  $p_{O_2} = 0,3$  Pa a  $p_{O_2} = 0,4$  Pa (viz tabulka 5.5) a jedna amorfni vrstva z druhé série připravená při  $p_{O_2} = 0,1$  Pa (viz tabulka 5.6).

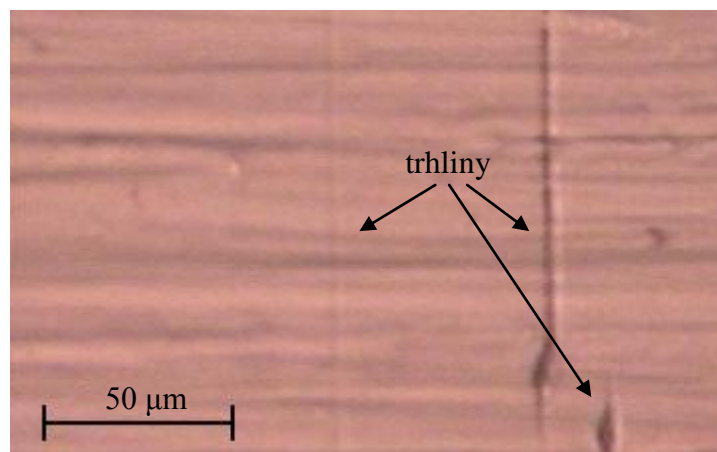
Vrstvy, které vykazují nízký poměr  $H/E^* \leq 0,1$  při ohybu vykazují trhliny. Dalším parametrem, který ovlivňuje odolnost proti vzniku trhlin je pnutí, bylo zjištěno, že vyšší tlakové pnutí vede k ohybu bez vzniku trhlin (viz rozdílné tlakové pnutí  $\sigma = -0,4$  GPa resp.  $\sigma = -1,4$  GPa u vrstev s atomárním poměrem obsahů Zr/Si  $> 8$  připravených při  $p_{O_2} = 0,04$  Pa resp.  $p_{O_2} = 0,15$  Pa).

Amorfni vrstva s atomárním poměrem obsahů Zr/Si  $< 3$  připravená při  $p_{O_2} = 0,1$  Pa po ohybovém testu vykazuje trhliny. Tato vrstva vykazuje nízký poměr  $H/E^* = 0,071$  a nízké tlakové pnutí  $\sigma = -0,1$  GPa.

Na následujících obrázcích jsou ukázány snímky povrchu vrstev po ohybovém testu. Na obr. 5.11 je snímek vrstvy, která po ohybovém testu nevykazuje žádné trhliny. Naopak obr. 5.12 znázorňuje trhliny kolmé k textuře substrátu.



Obr. 5.11: Vrstva Zr-Si-O/Mo s atomárním poměrem obsahů Zr/Si  $> 8$  nadeponovaná při  $p_{O_2} = 0,3$  Pa po ohybovém testu bez známek trhlin. Vrstva vykazuje  $H/E^* = 0,11$ ;  $W_e = 70$  % a  $\sigma = -1$  GPa.

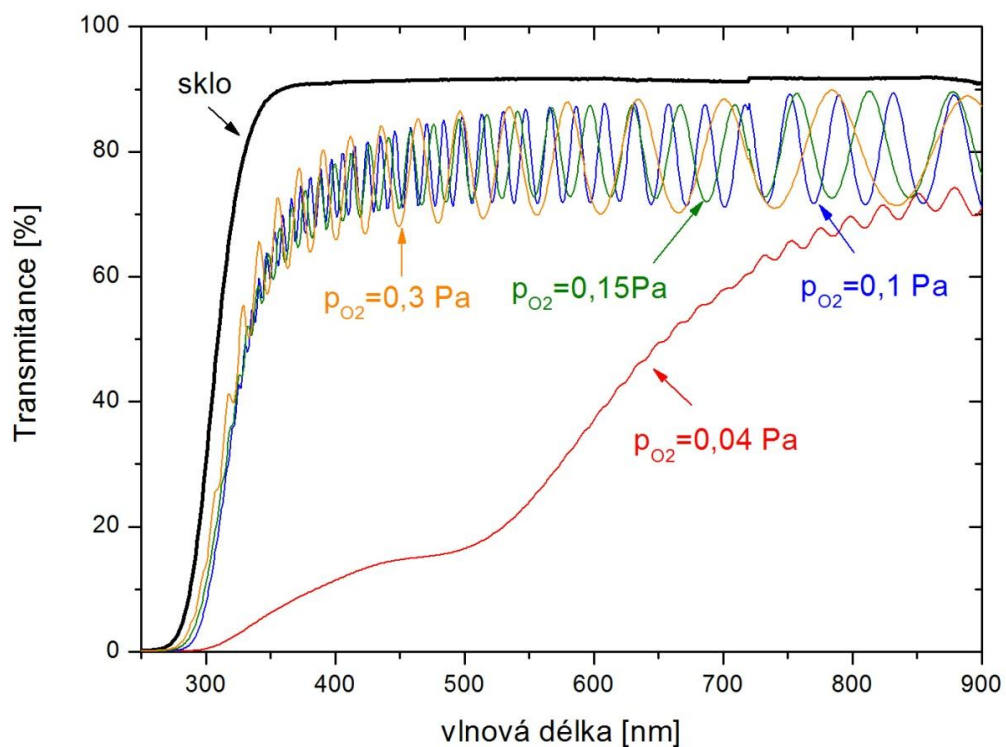


Obr. 5.12: Vrstva Zr-Si-O/Mo s atomárním poměrem obsahů Zr/Si > 8 nadeponovaná při  $p_{O_2} = 0,04$  Pa, která vykazuje trhliny po ohybovém testu. Vrstva vykazuje  $H/E^* = 0,1$ ;  $W_e = 66$  % a  $\sigma = -0,4$  GPa.

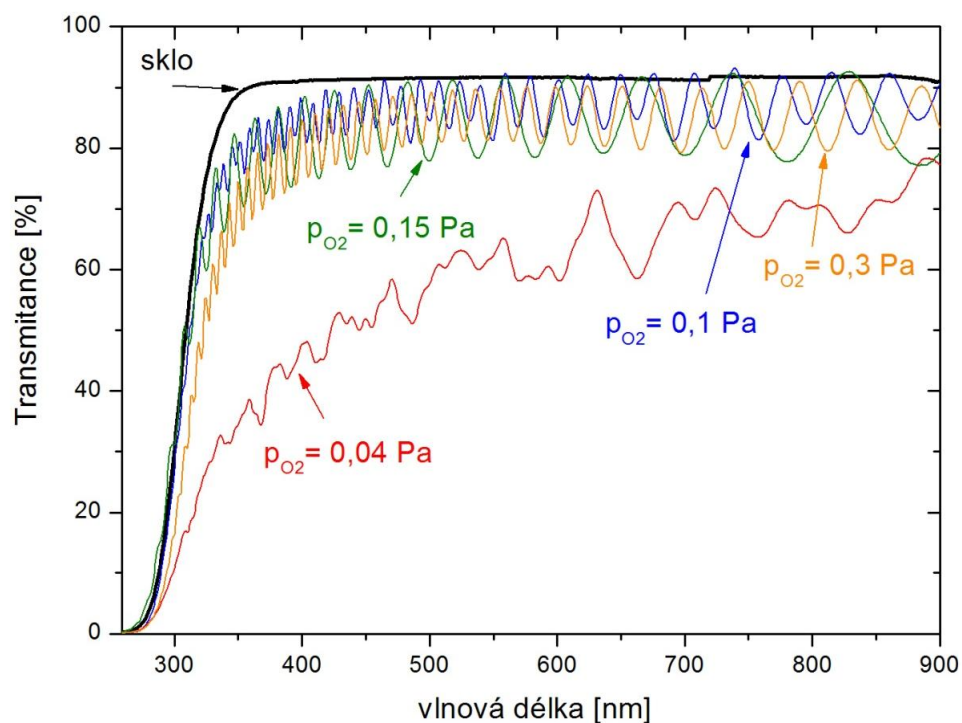
Výše popsaný trend odpovídá předchozím výsledkům např. [36].

## 5.7 Transmittance

Průhlednost (transmittance) měřených vrstev byla měřena na vrstvách připravených při  $p_{O_2} \geq 0,04$  Pa, protože vrstvy připravené při  $p_{O_2} = 0$  Pa byly neprůhledné. Vrstvy připravené při  $p_{O_2} \geq 0,08$  Pa vykazují přibližně stejná spektra, proto na obr. 5.13 a 5.14 budou vyobrazena pouze vybraná spektra pro vyšší přehlednost. Malé odchylky mohou být způsobeny vlivem rozdílných depozičních podmínek, ale i rozdílnou tloušťkou měřené tenké vrstvy. Na grafech jsou vyobrazena spektra spolu s čistým sklem, které slouží k porovnání získaných výsledků.



Obr. 5.13: Transmisní spektra vrstev 1. série, tj. vrstev, které vykazují atomární poměr obsahu  $Zr/Si > 8$ .



Obr. 5.14: Transmisní spektra vrstev 2. série, tj. vrstev, které vykazují atomární poměr obsahu  $Zr/Si < 3$ .

## 6 Závěr

Předmětem diplomové práce bylo (1) prostudovat problematiku tenkovrstvých materiálů vytvářených reaktivním magnetronovým naprašováním, (2) seznámit se s depozičním zařízením pro přípravu tenkých vrstev a vybranými metodami používanými k analýze jejich vlastností a (3) metodou reaktivního magnetronového naprašování připravit dvě série vrstev Zr-Si-O s různým atomárním poměrem obsahů Zr a Si ve vrstvách, tj.  $Zr/Si > 8$  a  $Zr/Si < 3$  a porovnat jejich vlastnosti v závislosti na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$  ve směsi: Ar + O<sub>2</sub>.

Hlavní dosažené výsledky lze shrnout následovně.

1. Vrstvy Zr-Si-O s vysokým poměrem prvků  $Zr/Si > 8$  (i) vykazují vysokou tvrdost  $H \approx 17$  GPa, nízký efektivní Youngův modul  $E^* \approx 160$  GPa vzhledem k poměru  $H/E^*$ , vysokou elastickou vratnost  $W_e > 66$  % a vysoký poměr  $H/E^* > 0,1$ , (ii) mají stabilizovanou tetragonální fázi ZrO<sub>2</sub>, (iii) vykazují vysokou odolnost proti praskání při ohýbání a (iv) jsou opticky transparentní při parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} \geq 0,08$  Pa.
2. Vrstvy Zr-Si-O s nízkým poměrem prvků  $Zr/Si < 3$  (i) vykazují nízkou tvrdost  $H \approx 8$  GPa, vysoký efektivní Youngův modul  $E^* \approx 90 \div 120$  GPa vzhledem k poměru  $H/E^*$ , nízkou elastickou vratností  $W_e < 60$  % a nízký poměr  $H/E^* < 0,1$ , (ii) mají amorfní strukturu, (iii) při namáhání ohybem praskají a (iv) jsou opticky transparentní, když jsou připraveny při parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} \geq 0,08$  Pa.

Všechny dosažené výsledky jsou původní.

## 7 Literatura

- [1] OHRING, Milton. *The Material Science of Thin Films*. Velká Británie, 1992. 702 s. ISBN 0-12-524990.
- [2] J. Fiala, *Inženýrství pevných látek, přednášky*, ZČU, Plzeň, 2013.
- [3] R. Čerstvý, *Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev 1, přednášky*, ZČU, Plzeň, 2013.
- [4] BRICHČÍN, Jan. *Tvrdé nanokompozitní povlaky vytvářené magnetronovým naprašováním*. Plzeň, 2003. Diplomová práce. Západočeská univerzita. Fakulta aplikovaných věd. Vedoucí práce Jindřich Musil.
- [5] J. Musil, J. Vlček. *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 557-566.
- [6] J. Musil. *Surface and Coatings Technology* 207 (2012) 50-65.
- [7] J. Musil, *Chapter 10 in the book Nanostructured Hard Coatings*, Kluwer Academic, New York, 2004.
- [8] Oddělení povrchového inženýrství [online]. [cit. 28. 12. 2011]. Dostupné z <http://ateam.zcu.cz>.
- [9] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, *Materials Surface Processing* (2006) 67-110.
- [10] I. Safi, *Surface and Coatings Technology* 127 (2000) 203-218.
- [11] J. Musil, et al. *Thin Solid Films* 475 (2005) 208-218.
- [12] J. Vlček, A. D. Pajdarová, J. Musil, *Contributions to Plasma Physics* 44 (2004) 426-436.
- [13] J. S. Chapin, *Sputtering process and apparatus*, US Patent 4166018, Airco, NJ, U.S.A. (1979).
- [14] P. E. Hovsepian, et al., *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 265–272.
- [15] V. Fox, J. Hampshire, D. Teer, *Surface and Coatings Technology* 112 (1999) 118-122.
- [16] Y. Song, T. Sakurai, *Vacuum* 74 (2004) 409-415.
- [17] S. Zhao, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 308–328.
- [18] T. Hurkmans, et al., *Surface and Coatings Technology* 92 (1997) 62-68.
- [19] Y. S. Ocak, et al., *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 2338-2342.
- [20] G. Brauer, et al., *Vacuum* 84 (2010) 1354-1359.
- [21] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.
- [22] J. C. Sellers, *Surface and Coatings Technology* 91-95 (1997) 184-188.
- [23] R. A. Scholl. *Surface and Coatings Technology* 93 (1997) 7-13.
- [24] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet, *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 163-171.

- [25] J. Sellers. *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 1245-1250.
- [26] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, *Thin Solid Films* 491 (2005) 1-17.
- [27] H. Ohsaki, et al., *Thin Solid Films* 392 (2001) 169-173.
- [28] R. P. Howson, N. Danson, I. Safi, *Thin Solid Films* 351 (1999) 32-36.
- [29] S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, *Thin Solid Films* 111 (1984) 259-268.
- [30] P. Baroch, J. Musil, *IEEE Transactions on Plasma Science* 36 (2008) 1412.
- [31] ŠATAVA, Václav. *Reaktivní magnetronová depozice vybraných oxidových vrstev a jejich vlastnosti*. Plzeň, 2011. *Disertační práce*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [32] Atlas minerálů. [online]. [cit. 11. 3. 2014]. Dostupné z <http://minerals.sci.muni.cz>.
- [33] P. Gao, et al., *Thin Solid Films* 377 (2000) 32.
- [34] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, *Microelectronic Engineering* 81 (2005) 514-523.
- [35] D. H. Kuo, C. H. Chien, C. H. Huang, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 47-53.
- [36] J. Musil, J. Sklenka, J. Procházka, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 275-280.
- [37] J. Musil, et al., *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 1502-1507.
- [38] W. M. Posadowski, et al., *Thin Solid Films* 516 (2008) 4478-4482.
- [39] K. Rusňák. *Fyzika a technika vakua*, přednášky, ZČU, Plzeň, 2012.
- [40] Veeco Instrument Inc., Tuscon, AZ. *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers*, 2004.
- [41] J. Čapek. *Speciální oborový seminář*, přednášky, ZČU, Plzeň, 2014.
- [42] V. Kalvoda, et al., *Thin Solid Films* 156 (1988) 53-63.
- [43] J. Gunnars, U. Wiklund, *Material Science and Engineering*. A336 (2002) 7-21.
- [44] A. Mézin, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5259-5267.
- [45] H. Czichos, et al., *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. *Metallic materials instrumented indentation test for hardness and materials parameters*, ISO14577-1, 2002.
- [46] J. Musil, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 5148-5152.
- [47] W. C. Oliver, G. M. Pharr. *Journal of Materials Research* 7 (1992) 15664-1583.
- [48] J. Musil, et al., *Surface and Coatings Technology* 207 (2012) 355-360.
- [49] Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský: *Spektrometrické analytické metody I*, Kap. 4, Praha 2004.
- [50] U. Wiklund, et al., *Surface and Coatings Technology* (1997) 57-63.



- [51] U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 773-778.
- [52] *Basics of X-ray Diffraction*, Scintag, Inc., Cupertino, USA, 1999, <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>.
- [53] J. Musil, et. al., *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3485-3493.