

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



**Vliv přidání Cu na mechanické a
antibakteriální vlastnosti
naprašovaných vrstev**

Diplomová práce

Plzeň 2014

Michal Zítek

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal ZÍTEK**
Osobní číslo: **A12N0113P**
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Název tématu: **Vliv přidání Cu na mechanické a antibakteriální vlastnosti naprašovaných vrstev**
Zadávací 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 literaturu o reaktivním magnetronovém naprašování.
2. Připravit Zr-Cu-N vrstvy s různým obsahem Cu při různých depozičních podmínkách magnetronového naprašování.
3. Prozkoumat vliv obsahu Cu ve vrstvách na jejich mechanické a antibakteriální vlastnosti.

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: **Sergei Zenkin**

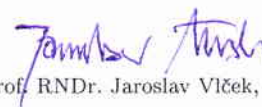
Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce: **1. května 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2014**



Doc. Ing. František Vávra, CSc.
děkan



Prof. RNDr. Jaroslav Viček, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. května 2013

Prohlášení

Předkládám k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury, která je uvedena v seznamu, jenž je součástí této práce.

V Plzni, dne 31.5.2014

.....

Michal Zítek

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce panu Prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc., za důsledné vedení a cenné rady při konzultacích. Velký dík patří také Ing. Jakubu Blažkovi, Ph.D., Ing. Petru Stupkovi a Ing. Sergei Zenkinovi za vstřícný přístup, podnětné konzultace a poskytnuté rady. Dále bych rád poděkoval Ing. Radomíru Čerstvému za provedené rentgenové analýzy a RNDr. Karlu Fajfrlíkovi, Ph.D., za provedené antibakteriální testy. Mé díky patří také rodině, přítelkyni a kamarádům, kteří mě během studia podporovali.

Abstrakt

Předmětem této diplomové práce byla příprava tenkých vrstev Zr–Cu–N, které byly reaktivně naprašovány ve směsi Ar + N₂ za použití nevyváženého duálního magnetronu, na kterém byly nasazeny skládané terče složené ze Zr disku připevněného Cu kroužkem s vnitřním průměrem $\phi_{in} = 34$ mm. Tenké vrstvy byly deponovány na Si a Mo substráty, které byly umístěny ve vzdálenosti $d_{s-t} = 80$ mm od terčů. Byly připraveny tři série vrstev Zr–Cu–N při dvou hodnotách celkového tlaku $p_T = 2$ Pa a 1 Pa a dvou hodnotách předpětí substrátu $U_s = U_{fl}$ a -100 V. Byl zkoumán vliv parciálního tlaku p_{N_2} na depoziční rychlost, fázové a prvkové složení a mechanické vlastnosti. U vybraných vrstev byla zkoumána odolnost vůči vzniku trhlin při ohybovém a indentačním testu. U jedné vrstvy byly zkoumány antibakteriální vlastnosti.

Klíčová slova: reaktivní magnetronové naprašování, duální magnetron, Zr–Cu–N, mechanické vlastnosti, odolnost vůči vzniku trhlin, antibakteriální vlastnosti

Abstract

The subject of this diploma thesis is the deposition of Zr–Cu–N thin films, which were reactively sputtered in Ar + N₂ mixture using unbalanced dual magnetron equipped with stacked targets composed of Zr disc attached by Cu ring with an inner diameter of $\phi_{in} = 34$ mm. Thin films were deposited on Si and Mo substrates placed at a distance of $d_{s-t} = 80$ mm from targets. There were prepared three series of Zr–Cu–N thin films at two values of total pressure $p_T = 2$ Pa and 1 Pa, respectively, and at two values of substrate bias $U_s = U_{fl}$ and -100 V, respectively. The influence of partial pressure p_{N_2} on deposition rate, phase and structure composition and mechanical properties has been analyzed. Selected layers were investigated to crack initiation in bending and indentation test. One selected layer was examined for antibacterial test.

Keywords: reactive magnetron sputtering, dual magnetron, Zr–Cu–N, mechanical properties, resistance to cracking, antibacterial properties

Obsah

1	Úvod.....	- 9 -
2	Přehled problematiky	- 10 -
2.1	Pulzní reaktivní magnetronové naprašování.....	- 10 -
2.1.1	Duální magnetron	- 12 -
2.2	Antibakteriální povrchy	- 14 -
2.2.1	Antibakteriální efekt Cu	- 16 -
2.3	Nanokompozitní nitridové tenké vrstvy	- 18 -
2.3.1	Vlastnosti vybraných binárních nitridů obsahujících měď.....	- 20 -
2.4	Charakterizace vybraných materiálů ze systému Zr–Cu–N.....	- 22 -
2.4.1	ZrN	- 22 -
2.4.2	Zr–Cu.....	- 23 -
2.4.3	Zr–Cu–N.....	- 24 -
3	Cíle diplomové práce	- 26 -
4	Metody zpracování.....	- 27 -
4.1	Experimentální zařízení	- 27 -
4.1.1	Depoziční komora a čerpací systém	- 27 -
4.1.2	Terče magnetronu.....	- 30 -
4.1.3	Elektrické zdroje.....	- 30 -
4.2	Analýza vrstev	- 32 -
4.2.1	Měření tloušťky vrstev	- 32 -
4.2.2	Měření pnutí vrstev.....	- 33 -
4.2.3	Měření mechanických vlastností vrstev	- 34 -
4.2.4	Určení fázového složení vrstev.....	- 37 -
4.2.5	Určení prvkového složení vrstev	- 39 -
4.2.6	Stanovení antibakteriální efektivity vrstev	- 39 -
4.2.7	Odolnost vrstev vůči vzniku trhlin	- 40 -
4.3	Substráty a jejich příprava	- 41 -
5	Výsledky a diskuze.....	- 43 -
5.1	Parametry depozice vrstev	- 43 -
5.1.1	Konstantní depoziční parametry	- 43 -
5.1.2	Proměnné depoziční parametry	- 44 -
5.2	Fázové a prvkové složení vrstev	- 46 -

5.3	Mechanické vlastnosti vrstev	- 50 -
5.4	Odolnost vrstev vůči vzniku trhlin.....	- 54 -
5.4.1	Ohybový test.....	- 55 -
5.4.2	Indentační test.....	- 57 -
5.5	Antibakteriální vlastnosti vrstev	- 59 -
6	Závěr.....	- 60 -
7	Literatura	- 61 -

1 Úvod

V posledních desetiletích patří výzkum nových materiálů mezi nejintenzivněji zkoumané průmyslové oblasti. To souvisí s neustále rostoucí poptávkou po nových materiálech, na které jsou kladeny stále vyšší nároky, mezi něž patří zvyšování jejich užitných vlastností, jejich odolnosti či spolehlivosti.

Jednou z možností, jak zlepšit vlastnosti materiálu, je vývoj a použití tenkovrstvých materiálů, které zlepšují povrchové vlastnosti materiálu, na něž jsou nanесeny. V mnoha aplikacích je právě povrch materiálu klíčový. Pokrytí povrchu tenkou vrstvou může mj. zvýšit tvrdost, chemickou odolnost či snížit tření, čímž se prodlouží životnost dané součástky či celého stroje.

V uplynulých desítkách let bylo vyvinuto mnoho technik, kterými lze tenkou vrstvu na materiál nanést. Mezi nejpoužívanější techniky patří reaktivní magnetronové naprašování, což je jedna z PVD (physical vapor deposition) technik. Reaktivní magnetronové naprašování umožňuje připravit tenké vrstvy s vysokou čistotou, jelikož jsou obvykle deponovány z kovových terčů. Během přípravy se do komory napouští reaktivní plyny, díky nimž je možné vytvořit širokou škálu sloučenin, mj. oxidy a nitridy. Změnou depozičních parametrů lze řídit proces depozice vrstev, a tím i jejich vlastnosti. Metoda reaktivního magnetronového naprašování byla použita pro přípravu tenkých vrstev Zr–Cu–N, které byly deponovány v rámci této diplomové práce.

2 Přehled problematiky

2.1 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování

Hlavním cílem při naprašování tenkých vrstev je plně reprodukovatelná příprava vrstev. Pro vytváření vrstev s různými fyzikálními a funkčními vlastnostmi je nezbytné provádět naprašování za různých fyzikálních podmínek, tj. zejména při různých hodnotách výbojového napětí U_d , výbojového proudu I_d , celkového tlaku p_T , tlaku pracovního plynu p_{WG} (nejčastěji Ar), tlaku reaktivního plynu p_{RG} , předpětí substrátu U_s , proudové hustoty na substrát i_s a teploty substrátu T_s [1].

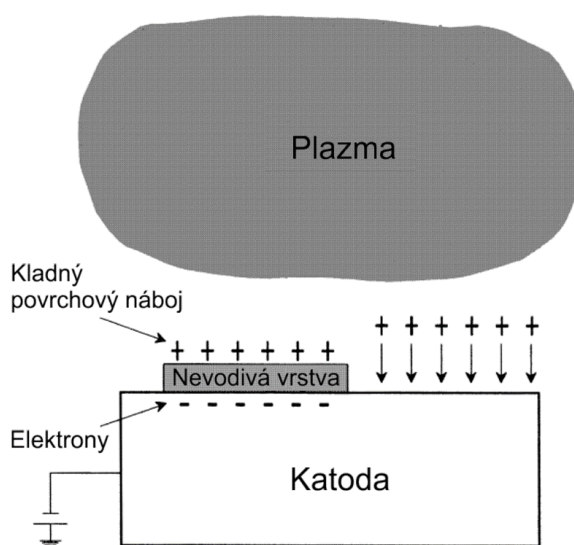
Reaktivní magnetronové naprašování je široce používaná PVD technika pro přípravu tenkých vrstev, při které se v depoziční komoře nachází kromě inertního pracovního plynu (obvykle Ar) také reaktivní plyn. Jako reaktivní plyny se nejčastěji používají O_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S . Podle použitého reaktivního plynu, který reaguje s rozprášenými částicemi terče, mohou během tohoto procesu na substrátu vznikat tenké vrstvy oxidů, nitridů, karbidů či jiných sloučenin. Nevýhodou této techniky je, že reakční produkt pokrývá nejenom substrát, ale i ostatní povrchy depoziční komory včetně terčů [1, 2].

Problém nastává, pokud je reakční produkt nevodivý. V takovém případě dochází k postupnému pokrývání anody (obvykle depoziční komora) dielektrickou vrstvou. Tento jev se nazývá mizení anody. Anoda přestává efektivně odvádět elektrony a dochází ke změně depozičních parametrů. Ve skutečnosti má i pouhé částečné pokrytí anody významný vliv na deponovanou vrstvu. Jakmile je pokryta určitá část anody, dochází ke změně prostorového rozložení plazmatu v důsledku nárůstu elektrického odporu v místě pokrytí. Změna prostorového rozložení plazmatu pak může mít výrazný vliv na depoziční parametry. Mizení anody lze jednoduše řešit použitím duálního magnetronu, který je blíže popsán v kapitole 2.1.1 [4, 5].

Dalším problémem při depozici nevodivých vrstev je, že reaktivní plyn reaguje také s povrchem terče (obvykle z čistého kovu). Tento jev se nazývá otrávení terče. Při magnetronovém naprašování není rozložení hustoty výbojového proudu na terči homogenní. V místech s vysokou hustotou výbojového proudu dochází k intenzivnějšímu bombardování terče a tím k jeho čištění od vznikající nevodivé vrstvy. Naopak v místech s nižší hustotou výbojového proudu nevodivá vrstva na terči zůstává. Míra otrávení může být tedy v různých

místech různá, takže mohou vznikat tři různé oblasti – kovová, částečně otrávená a otrávená [3, 8].

Pokud je část terče otrávena, dochází k postupnému hromadění kladných iontů v této oblasti, což je schematicky znázorněno na Obr. 2.1. Ionty, které dopadají na otrávenou oblast, nejsou neutralizovány elektrony terče, na rozdíl od těch iontů které bombardují kovovou část terče. Tímto vzniká, mezi záporně nabitou katodou a nahromaděnou vrstvou kladných iontů, kondenzátor, jehož dielektrikem je nevodivá vrstva. Po nahromadění dostatečného množství náboje dojde k průrazu dielektrické vrstvy, tj. ke vzniku mikrooblouku. To negativně ovlivňuje stabilitu procesu, protože dochází ke kolísání hodnot depozičních parametrů, což může ovlivnit mj. stechiometrii deponovaných vrstev. Po průrazu může navíc dojít k uvolnění makročástic z terče, které mohou způsobit defekt v připravované vrstvě. Takto ovlivněná část terče se navíc může stát zdrojem dalších mikrooblouků, což vede k rychlejší degradaci terče. Jednou z možností jak tento jev eliminovat je metoda pulzního magnetronového naprašování [3, 6].



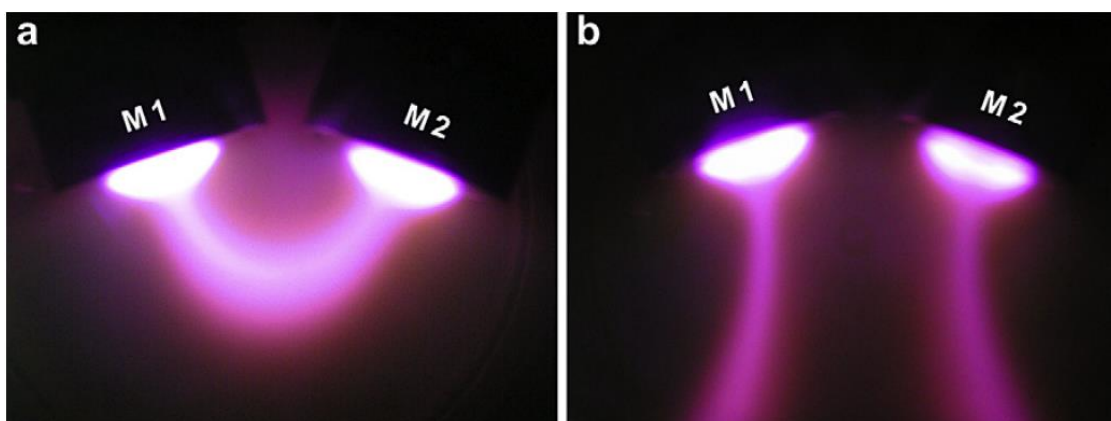
Obr. 2.1: Schematické znázornění vzniku nevodivé vrstvy na terči (katodě) a nahromadění kladného náboje na této vrstvě [3].

Při pulzním magnetronovém naprašování je terč připojen ke zdroji napětí, jehož průběh je modulován obvykle na obdélníkové pulzy s opakovací frekvencí 10 – 200 kHz [9]. Ve fázi „pulse-on“ je na terč přivedeno záporné napětí (typicky –400 V až –500 V) a dochází k rozprašování terče kladnými ionty. Doba trvání této části pulzu je omezena tak, aby nedocházelo ke vzniku mikrooblouků. Náboj, který se za tuto dobu naakumuluje na nevodivé

části terče, je během fáze „pulse-off“ odveden plazmatem. Tato část pulzu může být díky vyšší pohyblivosti elektronů kratší ve srovnání s fází „pulse-on“ [9]. V závislosti na hodnotě napětí ve fázi „pulse-off“ existují dva provozní módy: při unipolárním módu je napětí ve fázi „pulse-off“ nulové a při bipolárním módu je napětí ve fázi „pulse-off“ kladné. Díky vyšší pohyblivosti elektronů oproti iontům v plazmatu, je obvykle dostačující kladná hodnota napětí mezi 10 % a 20 % záporného napětí [3, 6].

2.1.1 Duální magnetron

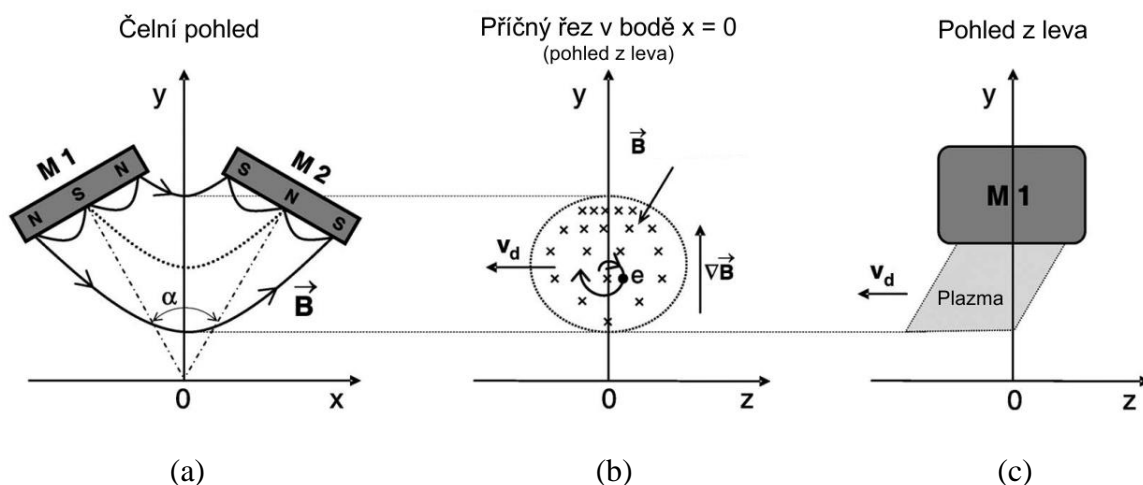
Duální magnetron je pokročilý naprašovací systém pro přípravu vícefázových povlaků či tenkých vrstev, velmi často na bázi oxidů. Hlavními výhodami tohoto systému je odstranění problému mizení anody při depozici nevodivých vrstev a při použití pulzního zdroje o vhodné opakovací frekvenci také potlačení vzniku mikrooblouků [11]. Duální magnetron se skládá ze dvou magnetronů, které mohou být vůči sobě různě nakloněné. Úhel, který spolu magnetrony svírají, má, spolu s polaritou vnitřních magnetů obou magnetronů, významný vliv na prostorové rozložení plazmatu ve výboji. Existují dvě uspořádání vnitřních magnetů: (a) magnetrony s opačnou polaritou magnetů („closed-field“) a (b) magnetrony se stejnou polaritou magnetů („mirror-field“) [1]. V prvním případě je magnetické pole mezi oběma magnetrony uzavřené, čímž je výboj udržován mezi terčí obou magnetronů. V druhém případě k uzavření magnetického pole mezi oběma magnetrony nedochází, a tak se výboje jednotlivých magnetronů vzájemně odpuzují [10]. Tento jev je patrný z Obr. 2.2 [10].



Obr. 2.2: Fotografie prostorového rozložení výboje u duálního magnetronu s (a) opačnou polaritou magnetů („closed-field“) a (b) stejnou polaritou magnetů („mirror-field“) [10].

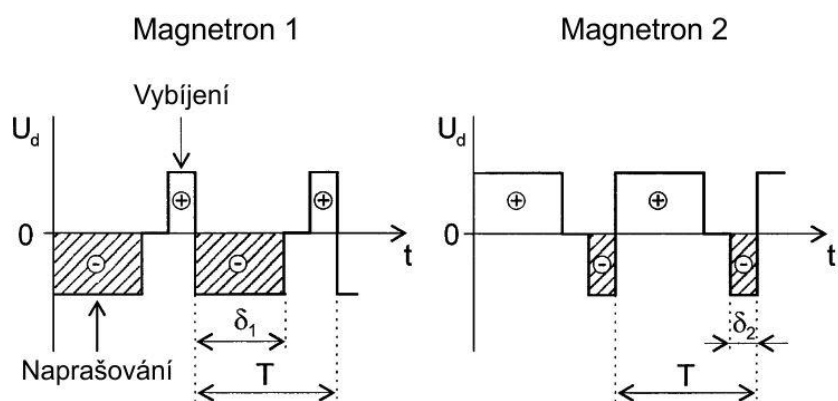
Prostorové rozložení plazmatu u duálního magnetronu je silně závislé na rozložení indukčních čar magnetického pole \mathbf{B} , které závisí na úhlu α mezi oběma magnetrony. U duálního

magnetronu se vzájemně nakloněnými magnetrony s uzavřeným magnetickým polem se vytváří gradient magnetického pole v rovině kolmé k indukčním čarám magnetického pole, což je znázorněno pro vzájemně nakloněné magnetrony v úhlu $\alpha = 40^\circ$ na Obr. 2.3 (a) a (b). V důsledku působení Lorentzovy síly dochází k zakřivení dráhy elektronů. Pro případ roviny yz v místě $x = 0$ je tato situace znázorněna na Obr. 2.3 (b). V důsledku nehomogenního magnetického pole dochází k driftu plazmatu v této rovině, což je schematicky znázorněno na Obr. 2.3 (c), kde \mathbf{v}_d představuje vektor rychlosti driftu plazmatu podél osy z [11].



Obr. 2.3: Schematické znázornění driftu plazmatu u duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem: (a) čelní pohled, (b) rozložení siločar magnetického pole \mathbf{B} a (c) drift plazmatu podél osy z [11].

Jak již bylo zmíněno výše, použití pulzního duálního magnetronu s dostatečně vysokou opakovací frekvencí eliminuje problém mizení anody a problém otrávení terče a s tím související vznik mikrooblouků. Princip pulzního duálního magnetronu spočívá v periodickém střídání napětí na jednotlivých magnetronech ze záporných hodnot na kladné (popř. nulové), což je schematicky znázorněno na Obr. 2.4 [7]. Takto mají oba magnetrony střídavě funkci katody, kdy dochází k rozprašování materiálu terče, a anody. Tím může být případný naakumulovaný náboj na části terče s nevodivou vrstvou odveden plazmatem v průběhu každého cyklu.



Obr. 2.4: Schematické znázornění průběhu výbojového napětí U_d na jednotlivých magnetronech při bipolárním DC pulzním duálním magnetronovém naprašování [7].

Aby se zamezilo vzniku mikrooblouků, musí být kladný náboj odveden dříve, než elektrické pole dosáhne kritické hodnoty potřebné k průrazu dielektrické vrstvy na terči. Toho může být dosaženo pouze tehdy, je-li opakovací frekvence použitého zdroje f_r vyšší než kritická frekvence f_{cr} , která je dána vztahem (1.1) [1]:

$$f_{cr} = \frac{J_i}{\varepsilon_r \varepsilon_0 E_B}, \quad (1.1)$$

kde E_B je dielektrická pevnost nevodivé vrstvy, ε_r je permitivita této vrstvy, ε_0 je permitivita vakua a J_i je hustota výbojového proudu v části pulzu se záporným napětím. Z rovnice (1.1) je zřejmé, že f_{cr} je závislá na deponovaném materiálu.

2.2 Antibakteriální povrchy

Kolonizace bakterií na povrchu široké škály zařízení může nepříznivým způsobem ovlivňovat jejich funkci. Přítomnost bakterií se negativně projevuje například u vodovodního potrubí, kontaktních čoček nebo tělních implantátů tím, že na povrchu daných zařízení dochází k záchytu bakterií a následnému vzniku biofilmu. Antibakteriální povrchy jsou schopné omezovat množství zachycených bakterií na povrchu (např. vhodnou topologií povrchu [22]) nebo redukovat jejich růst a množení na povrchu [12].

Antibakteriální povrchy schopné redukovat růst a množení bakterií lze dále rozdělit do dvou skupin podle toho, zda obsahují bakteriocidní či bakteriostatické antibakteriální látky. Bakteriocidní látky jsou schopny bakterie zabít, zatímco bakteriostatické látky pouze potlačují další růst bakterií. Ve skutečnosti i bakteriostatické látky jsou schopné zabít více než 90 %

přítomných bakterií ve vzorku při antibakteriálním testu. Aby však mohla být látka označena jako bakteriocidní, musí být schopna zabít alespoň 99,9 % bakterií [13].

Efektivita zabíjení různých druhů bakterií závisí na druhu bakterie a na použité antibakteriální látce. Jako antibakteriální látka se u tenkých vrstev často používá Cu a Ag, které byly použity například pro přípravu antibakteriálních vrstev TaN–Cu, TaN–Ag a TaN–(Ag,Cu) [14]. Při porovnání antibakteriálních vlastností vrstev obsahujících pouze jeden ze zmíněných prvků bylo zjištěno, že vrstvy obsahující pouze Ag (tj. TaN–Ag) jsou efektivnější při zabíjení gram-negativních bakterií (např. *E. Coli*) a naopak vrstvy obsahující pouze Cu jsou efektivnější při zabíjení gram-pozitivních bakterií (např. *S. Aureus*). Jak ukázal Hsieh a kol. [14], přítomností Cu i Ag současně ve vrstvě (tj. vrstva TaN–(Ag,Cu)) je možné zvýšit antibakteriální efekt vůči oběma druhům bakterií. Antibakteriální efekt je mj. závislý na schopnosti antibakteriální látky proniknout buněčnou membránou, přičemž gram-negativní a gram-pozitivní bakterie mají různou stavbu bakteriální stěny. Základní složkou stěny je peptidoglykan, který je odpovědný za mechanickou pevnost buňky. Tloušťka peptidoglykanu je u gram-pozitivních bakterií značně větší (*S. Aureus* 10 ~ 100 nm) než u gram-negativních bakterií (*E. Coli* 2 ~ 3 nm). Gram-negativní bakterie navíc obsahují vnější vrstvu tvořenou lipopolysacharidem [20, 21].

Jeden ze způsobů testování antibakteriálních účinků vrstev je stanovení tzv. antibakteriální efektivity E . Při tomto testu se připraví fyziologický roztok s danou koncentrací bakterií. Poté je určitý objem roztoku aplikován na testovanou vrstvu a na referenční povrch (např. skleněný nebo křemíkový substrát). Po stanovené době se roztok s bakteriemi z obou vzorků smyje přesně daným objemem fyziologického roztoku, čímž vzniknou dva nové roztoky. Určitá část každého tohoto nově vzniklého roztoku se rozetře po Petriho misce pokryté agarem. Bakterie v Petriho misce se nechají určitý čas kultivovat. Vzniklé kolonie bakterií jsou zřetelně viditelné a výsledná antibakteriální efektivita E se stanoví ze vztahu (1.2):

$$E = \frac{A - B}{A} \cdot 100 \% , \quad (1.2)$$

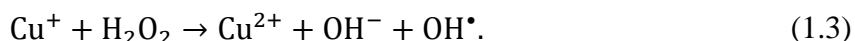
kde A je počet kolonií bakterií kultivovaných z roztoku, který byl v kontaktu s referenčním povrchem, a B je počet kolonií bakterií kultivovaných z roztoku, který byl v kontaktu s testovanou vrstvou [19].

2.2.1 Antibakteriální efekt Cu

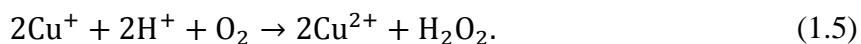
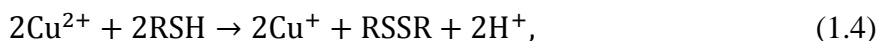
Nejstarší záznamy o použití mědi ve zdravotnictví jsou v egyptském textu z období 2600 – 2200 let př. n. l. a popisují použití mědi pro sterilizaci ran na hrudníku a desinfikaci pitné vody. V 19. stol. n. l. se dostaly antibakteriální vlastnosti mědi opět do povědomí díky tomu, že u dělníků pracujících s mědí byla pozorována zvýšená odolnost vůči choleře. Široké využití mědi jako antimikrobiální látky pokračovalo až do začátku hromadné výroby antibiotik. Od té doby byl pozorován nárůst počtu bakterií rezistentních vůči určitým druhům antibiotik. To vede k potřebě nalézt jiný způsob boje s bakteriemi, přičemž jedním z nich je právě použití mědi [15].

Měď je základním stopovým prvkem ve většině živých organismů. Ovšem jen minimální množství mědi v organismu je v nevázané anorganické formě. Většina mědi je vázána na bílkovinných transportérech nebo je součástí struktury proteinů, nejčastěji enzymů. V současné době je známo více než 30 proteinů obsahujících měď. Příkladem jsou lysyl-oxidáza, která je nezbytná pro tvorbu zkřížených vazeb elastinu a kolagenu v pojivové tkáni, nebo tyrozináza, která je potřebná pro syntézu melaninu [17]. V těchto enzymech slouží měď jako donor nebo akceptor elektronů při střídání redoxních stavů mezi Cu(I) a Cu(II). V závislosti na typu koordinace mezi mědí a proteinem může redoxní potenciál mědi kolísat v rozmezí +200 mV až +800 mV [15, 16].

Redoxní vlastnosti mědi mohou ale také způsobovat buněčné poškození. Nevázaná měď se může účastnit Fentonovy reakce (1.3), což je nejčastější mechanismus vzniku hydroxylového radikálu (OH^\bullet) v organismu [15]:



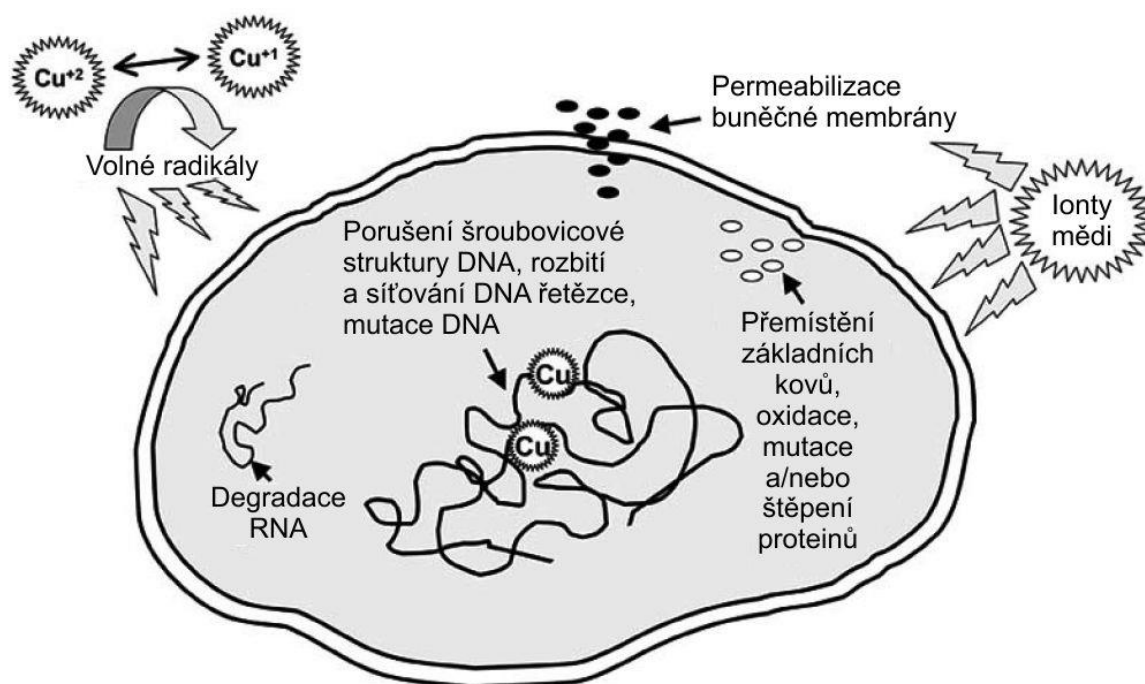
Vysoce reaktivní hydroxylový radikál se může účastnit reakcí, jako jsou oxidace proteinů a lipidů a poškozovat tak buněčné molekuly. Ionty mědi mohou také způsobovat vyčerpání sulfidů (například cysteinu nebo glutationu) cyklem mezi reakcemi (1.4) a (1.5) [15]:



Peroxid vodíku, který vzniká reakcí (1.5), se případně může zapojit do reakce (1.3), což může vést k následnému vzniku hydroxylových radikálů. Buňky se nicméně snaží udržovat velmi nízkou koncentraci peroxidu vodíku, takže reakce (1.3) nemusí být hlavním mechanismem toxicity mědi [15].

Základní mechanismy toxicity mědi vůči mikroorganismům jsou: poškození buněčné membrány, interakce s nukleovými kyselinami a poškození proteinů. Tyto mechanismy jsou schematicky znázorněny na Obr. 2.5 [18].

Rozsáhlé poškození buněčné membrány buňky vede k úniku intracelulárních látek (např. ionty draslíku) a způsobuje její smrt. Avšak i malá změna ve fyzikálních vlastnostech biologické membrány může vyvolat výraznou změnu v aktivitě mnoha zásadních funkcí, které jsou na membráně závislé. Mezi ně patří transport proteinů, iontová propustnost aj. [18].

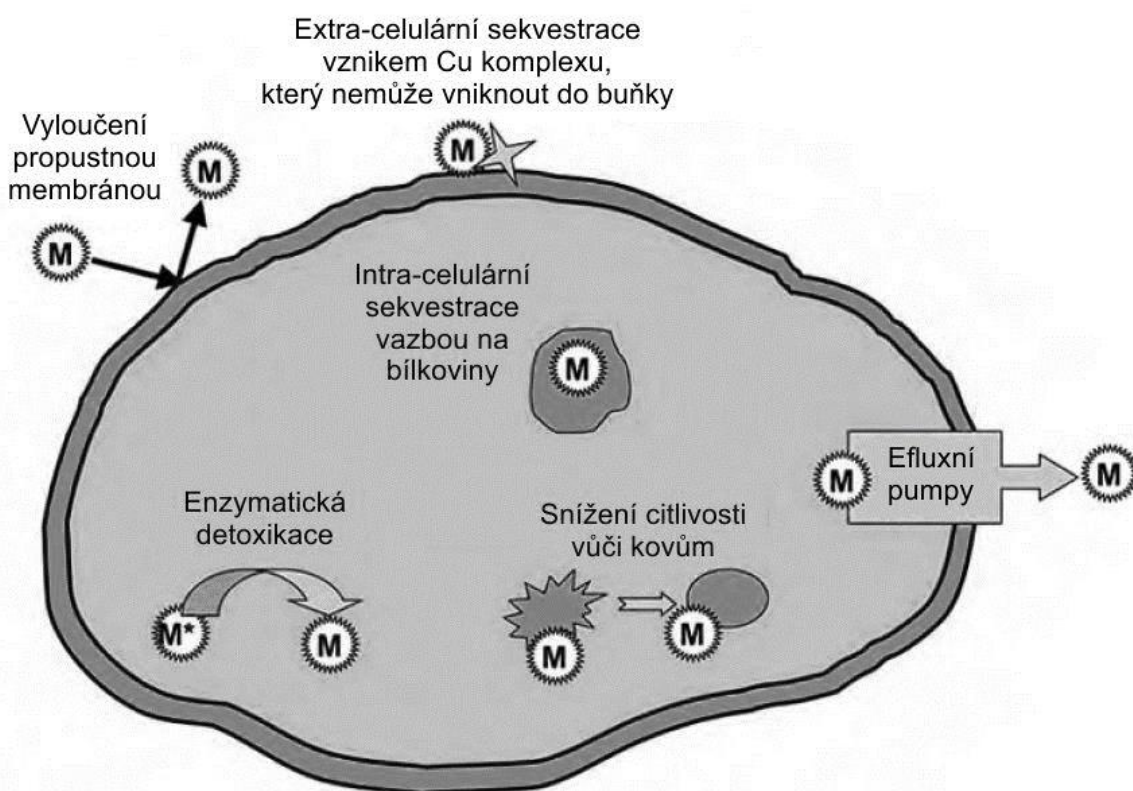


Obr. 2.5: Schematické znázornění mechanismů toxicity mědi vůči mikroorganismům [18].

Poškození nukleových kyselin je způsobováno převážně Cu^{2+} ionty. Cu^{2+} ionty mají specifickou afinitu vůči DNA a mohou se vázat na její šroubovicovou strukturu a narušovat ji. Dále mohou v blízkosti vazebných míst vznikat Fentonovou reakcí (1.3) hydroxylové radikály, které způsobí poškození nukleové kyseliny [18].

Měď může také způsobovat poškození proteinů a tím omezovat jejich biologickou aktivitu. Biocidní efekt mědi je dán především interakcí Cu^{2+} iontů s thioley (RSH), které jsou přítomny jak v buněčné membráně, tak uvnitř buňky. Tato reakce vede ke vzniku organické sloučeniny obsahující dvojnou sulfidovou vazbu (RSSR) a Cu^{1+} iontů, jak je vidět z reakce (1.3). Takto dochází např. ke snížení koncentrace glutationu, který se nachází ve všech buňkách a buněčných membránách [18]. Dále mohou ionty mědi nahrazovat ionty zinku nebo jiných kovů na důležitých vazebných místech v proteinech, čímž dochází k jejich poškození [15].

Mnoho mikroorganismů vykazuje odolnost vůči kovům ve vodě, v půdě a v průmyslových odpadech. Odolnost vůči kovům se projevuje téměř u všech typů bakterií a může se vyvinout krátce po začátku prokaryotického života. Rozsah odolnosti vůči kovům závisí na mnoha faktorech, a tak mohou některé mikroorganismy být odolné pouze vůči některým kovům. Existuje několik mechanismů odolnosti mikroorganismů vůči kovům: vyloučení propustnou membránou, intra- a extra-celulární sekvestrací buněčnou membránou, aktivní transport membránovými pumpami, enzymatická detoxikace a snížení citlivosti buněčných komponent na kovové ionty. Tyto mechanismy jsou schematicky znázorněny na Obr. 2.6. Protože některé toxické prvky jsou zároveň stopovými prvky (např. Cu, Co, Zn, Ni), musí bakterie přesně nastavit poměr mezi jejich příjmem a výdejem tak, aby se udržovala adekvátní úroveň těchto kovů uvnitř buňky [18].



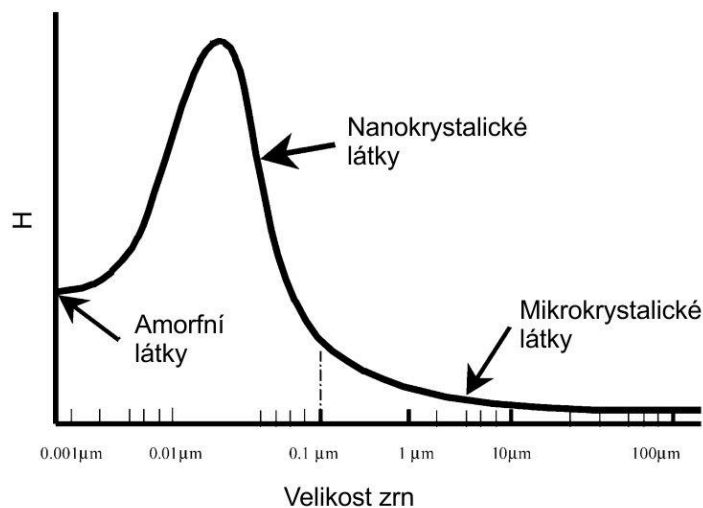
Obr. 2.6: Schematické znázornění mechanismů odolnosti mikroorganismů vůči kovům [18].

2.3 Nanokompozitní nitridové tenké vrstvy

Nanokompozitní tenké vrstvy se skládají nejméně ze dvou oddělených fází s nanokrystalickou a/nebo amorfní strukturou. Aby bylo možné hovořit o nanokompozitních tenkých vrstvách musí být velikost zrn alespoň jedné fáze menší než 100 nm [24].

Konvenční materiály jsou tvořeny zrny s velikostí větší než 100 nm. U takovýchto zrn je počet atomů uvnitř značně vyšší než v oblasti hranice. Mechanické vlastnosti těchto materiálů jsou dány procesy uvnitř zrn, kde hrají rozhodující roli dislokace [26]. S klesající velikostí zrn je omezován pohyb dislokací i jejich tvorba, čímž roste tvrdost daného materiálu. Tento jev je zvláště významný pro zrna s velikostí řádově desítek nanometrů. Při poklesu velikosti zrn pod 10 nm je počet atomů na hranici srovnatelný nebo dokonce vyšší než uvnitř, a tak se deformační mechanismus mění z dislokačního na tzv. kluz po hranicích zrn, což má za následek snížení tvrdosti. Kluz po hranicích zrn je převážně přičítán velkému množství defektů na hranicích, které umožňují rychlou difuzi atomů a vakancí. Další zvýšení tvrdosti vyžaduje zamezení kluzu po hranicích zrn. Závislost tvrdosti H na velikosti zrn je schematicky znázorněna na Obr. 2.7 [27].

Omezení kluzu po hranicích zrn a s tím spojeného zvýšení tvrdosti lze dosáhnout např. u nitridových nanokompozitních vrstev, a to buď kombinací dvou či více nanokrystalických fází, např. nc-TiN/nc-BN [28], nebo zabudováním nanokrystalické fáze do amorfni matrice, např. nc-TiN/a-Si₃N₄ [29]. Obě výše zmíněné varianty jsou tvořeny dvěma tvrdými fázemi, přičemž výsledný nanokompozit může být ještě tvrdší.



Obr. 2.7: Závislost tvrdosti na velikosti zrn [27].

Bylo zjištěno, že pro zvýšení tvrdosti stačí, aby pouze jedna fáze výsledného nanokompozitu byla tvrdá. V tomto případě tvoří tvrdou fázi nanokrystalický nitrid a měkkou fázi kov, např. Cu. Příkladem těchto materiálů jsou Zr–Cu–N [30] a Ti–Cu–N [31].

Dvoufázové nanokompozitní tenké vrstvy na bázi nitridů se zvýšenou tvrdostí lze na základě výše zmíněného rozdělit do dvou skupin [25]:

1. nc-MeN/tvrdá fáze (tvrdá fáze např. α -Si₃N₄, α -TiB, apod.)
2. nc-MeN/měkká fáze (měkká fáze např. Cu, Ni, Y, apod.)

kde nc- označuje nanokrystalickou strukturu, α - označuje amorfni strukturu a Me představuje kovy tvořící nitridy, např. Ti, Zr apod.

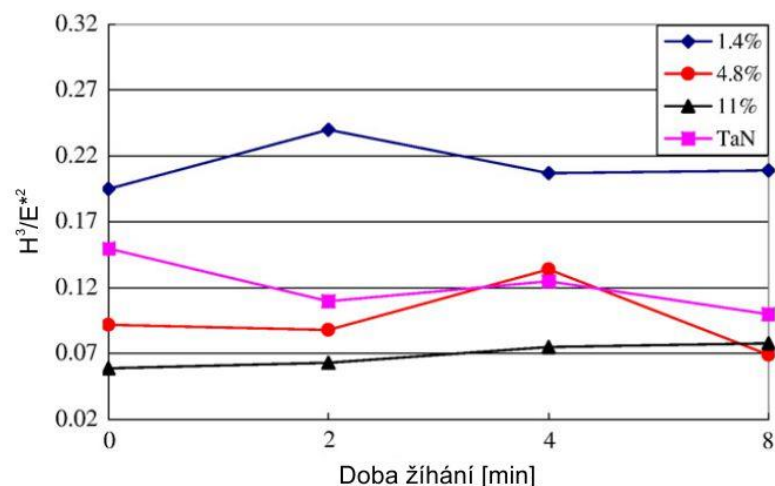
Vzhledem k tématu této diplomové práce jsou v následující kapitole 2.3.1 ukázány vybrané vlastnosti některých materiálů ze skupiny nc-MeN/měkká fáze, kde měkkou fází představuje Cu.

2.3.1 Vlastnosti vybraných binárních nitridů obsahujících měď

Tato kapitola se zabývá nanokompozitními vrstvami s tvrdou nanokrystalickou nitridovou fází a měkkou fází tvořenou mědí. Tvorba nanokompozitní struktury je spojena se segregací jedné fáze (měkká fáze – Cu) na hranicích zrn druhé fáze (tvrdá fáze – nc-MeN). Tento efekt je odpovědný za zastavení růstu zrn.

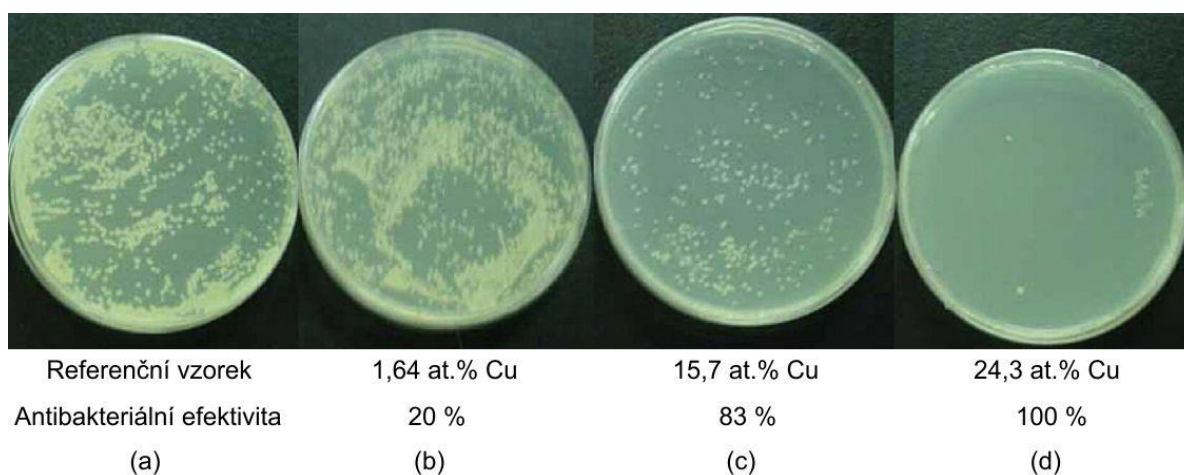
Přidáním Cu do nitridových vrstev lze významně zlepšit určité vlastnosti těchto vrstev. Velmi zajímavá je možnost zvýšení tvrdosti. Experimenty ukazují, že supertvrdé dvou fázové materiály, tj. materiály s tvrdostí $H \geq 40$ GPa, obsahují velmi malé množství Cu. U vrstev Zr–Cu–N s tvrdostí $H > 50$ GPa je obsah Cu pouze 1 – 2 at. % [30]. Při depozici tenkých vrstev Ti–Cu–N s obsahem Cu 1,5 at. % bylo dosaženo maximální tvrdosti $H \approx 45$ GPa, což je přibližně 1,5 krát více než pro čistý TiN [34]. U těchto materiálů není tvrdá fáze (nc-MeN) uložena v matici z měkké fáze (Cu), ale zrna tvrdé fáze jsou od sebe oddělena pouze tenkou vrstvou atomů měkké fáze [25].

Kromě zvýšení tvrdosti lze přidáním Cu zlepšit další mechanické vlastnosti jako je houževnatost, která má významný vliv na odolnost vrstev vůči vzniku trhlin. Houževnatost lze definovat jako množství energie absorbované materiálem před vytvořením trhliny a různí autoři ji charakterizují různými parametry, mezi které patří mj. poměr H/E^* [59] a poměr H^3/E^{*2} [26], kde E^* představuje efektivní Youngův modul. Poměr H/E^* se obecně používá jako ukazatel odolnosti proti opotřebení [57], zatímco poměr H^3/E^{*2} popisuje odolnost vůči plastické deformaci [54]. Tenké vrstvy Ta–Cu–N obsahující 1,4 at. % Cu vykazují zvýšený poměr H^3/E^{*2} oproti vrstvám z čistého TaN [35]. Závislost H^3/E^{*2} na obsahu Cu a době žhání je schematicky znázorněna na Obr. 2.8 [35].



Obr. 2.8: Závislost poměru H^3/E^{*2} na obsahu Cu ve vrstvách Ta–Cu–N a na době žihání při teplotě 500 °C [35].

Díky obsažené mědi vykazují tenké vrstvy typu nc-MeN/Cu antibakteriální efekt. Vedle vrstev Ta–Cu–N [14] byly antibakteriální vlastnosti zkoumány také např. u vrstev Ti–Cu–N [36] a Cr–Cu–N [37]. U vrstev Cr–Cu–N byl sledován vliv obsahu Cu na jejich antibakteriální efektivitu. Tenké vrstvy Cr–Cu–N obsahující 24,3 at. % Cu (Obr. 2.9 (d)) mají téměř 100 % antibakteriální efektivitu. S klesajícím obsahem mědi klesá i antibakteriální efektivita. U vzorku s 1,64 at. % Cu (Obr. 2.9 (b)) je antibakteriální efektivita přibližně 20 %. Fotografie kolonií bakterií pro referenční vzorek (Obr. 2.9 (a)) a vzorky s 1,64 at. %, 15,7 at. % a 24,3 at. % Cu (Obr. 2.9 (b) – (d)) jsou na Obr. 2.9 [37].



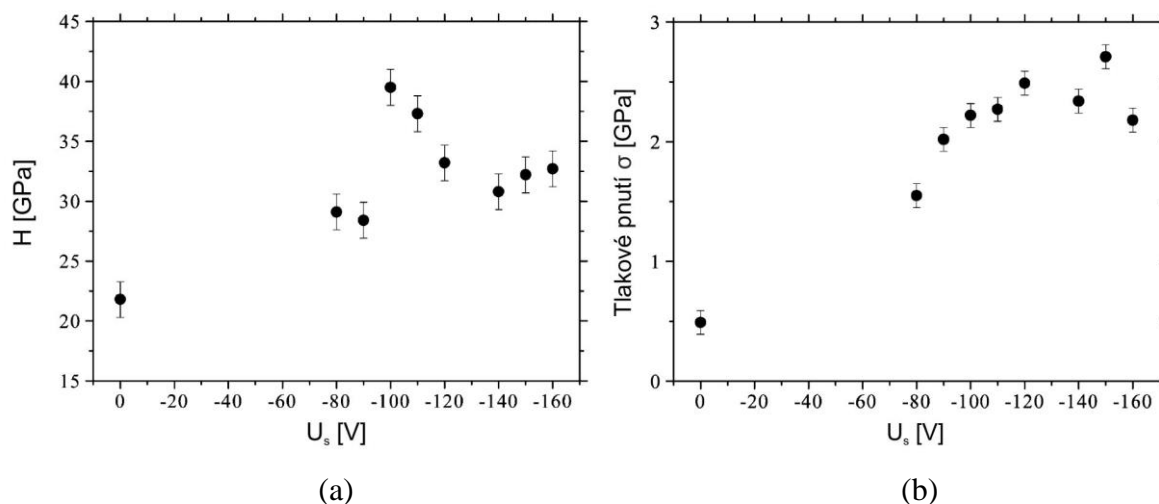
Obr. 2.9: Fotografie kolonií bakterií a antibakteriální efektivita E pro referenční vzorek a vrstvy Cr–Cu–N s různým obsahem Cu [37].

2.4 Charakterizace vybraných materiálů ze systému Zr–Cu–N

2.4.1 ZrN

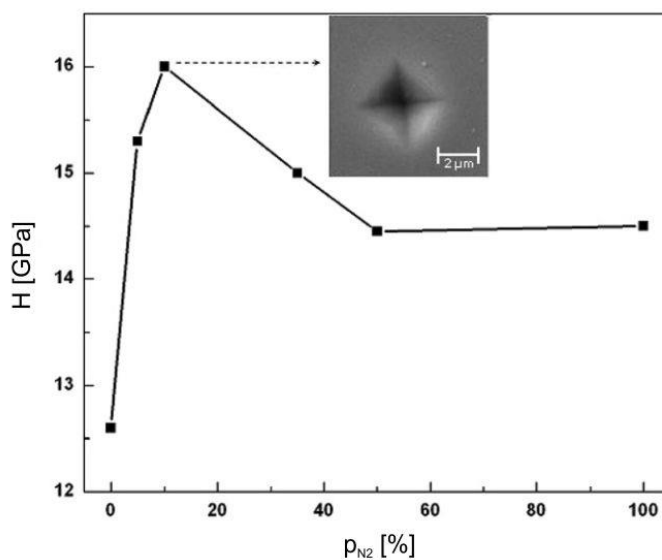
Tenké vrstvy ZrN patří do skupiny nitridů přechodových kovů podobně jako TiN, CrN, HfN, TaN, aj. Tenké vrstvy nitridů přechodových kovů mají široké využití jako difuzní bariéry v mikroelektronice, tvrdé ořezavzdorné povlaky řezných nástrojů nebo korozivzdorné a abrazivzdorné povlaky optických a mechanických komponent [32]. Mezi zajímavé vlastnosti tenkých vrstev ZrN patří vysoká tvrdost, nízká rezistivita, vysoká chemická a tepelná stabilita, zlatá barva aj. [23]. Pro přípravu tenkých vrstev ZrN je možné použít různé PVD metody: nereaktivní magnetronové naprašování [33], reaktivní magnetronové naprašování [23], iontové plátování [43], pulzní laserová depozice [44] aj.

U vrstev připravených metodou reaktivního magnetronového naprašování Pilloudem a kol. [25] byly zkoumané mechanické vlastnosti a jejich závislost na předpětí substrátu U_s . Závislost tvrdosti ZrN vrstev na předpětí substrátu je znázorněna na Obr. 2.10 (a). Je vidět, že nejnižší tvrdost ($H = 21,8$ GPa) má vzorek připravený bez předpětí substrátu. U všech vrstev připravených s předpětím substrátu (z intervalu -80 V až -160 V) se tvrdost zvýšila. Maximální hodnoty $H = 39,5$ GPa bylo dosaženo pro předpětí substrátu -100 V. Všechny vrstvy vykazovaly tlakové pnutí, přičemž nejnižší hodnoty dosahuje vrstva připravená bez předpětí substrátu. Jak je patrné z Obr. 2.10 (b), vrstvy připravené s předpětím substrátu mají výrazně vyšší tlakové pnutí. Na základě rentgenových difraktogramů bylo zjištěno, že použitím předpětí substrátu se změní přednostní krystalografická orientace. Vrstvy připravené bez předpětí substrátu vykazovaly reflexe od roviny (200), zatímco vrstvy připravené za použití předpětí substrátu měly reflexe od roviny (111).



Obr. 2.10: Závislost (a) tvrdosti H a (b) pnutí σ vrstev ZrN na předpětí substrátu U_s [25].

Abdallah a kol. [39] zkoumali vliv parciálního tlaku N_2 ($p_{N_2} = 0\%$ až 100% celkového tlaku) na mechanické vlastnosti a složení vrstev ZrN_x . Bylo zjištěno, že s rostoucím parciálním tlakem p_{N_2} roste tvrdost až na hodnotu $H = 16$ GPa při $p_{N_2} = 0,1 p_T$ ($p_T = p_{N_2} + p_{Ar} = 0,4$ Pa). Složení vrstvy ZrN_x připravené při $p_{N_2} = 0,1 p_T$ je blízké stechiometrickému ZrN ($x \approx 1$). Při dalším zvyšování p_{N_2} tvrdost klesá, viz Obr. 2.11.



Obr. 2.11: Závislost tvrdosti na parciálním tlaku N_2 p_{N_2} pro vrstvy ZrN_x [39].

2.4.2 Zr–Cu

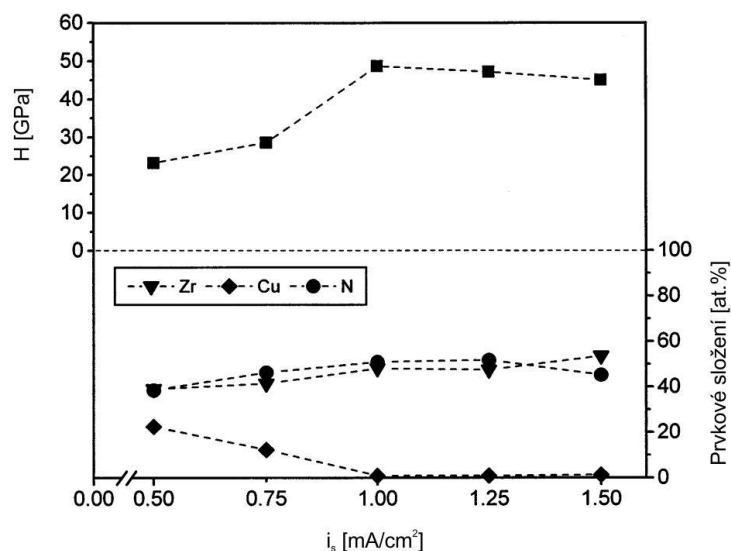
Tenké vrstvy Zr–Cu jsou zkoumány pro svoji schopnost tvořit amorfni fáze. Existuje mnoho prací zkoumajících rozsah, ve kterém amorfni fáze vzniká, např. [41,42]. Apreutesei a

kol. [41] zkoumali tenké vrstvy Zr–Cu s různým obsahem Cu (11,4 – 85,0 at. %). Na základě změřených rentgenových difraktogramů bylo zjištěno, že vrstvy Zr–Cu jsou amorfni, pokud je obsah Cu ve vrstvách v rozsahu 33,3 – 85,0 at. % [41]. Coddet a kol. [42] dále zjišťovali vliv přidání dusíku do rostoucích vrstev. Ukázalo se, že přidáním malého množství dusíku se docílí zvýšení tvrdosti v porovnání s čistými vrstvami Zr–Cu při zachování amorfni struktury [42].

2.4.3 Zr–Cu–N

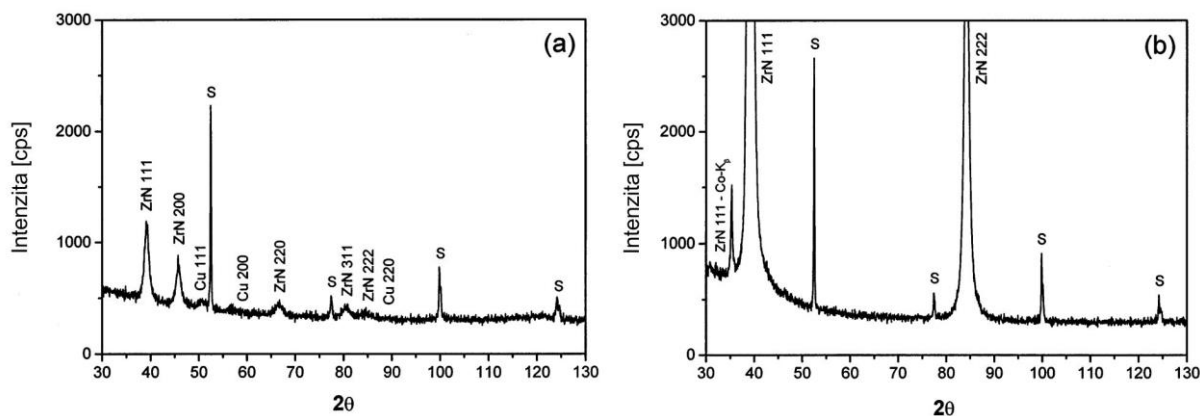
U tenkých vrstev Zr–Cu–N byla již dříve zkoumána možnost přípravy tohoto materiálu ve formě nc-MeN/měkká fáze (nc-ZrN/Cu) [30, 38, 40, 60]. Zeman a kol. [30] zkoumali mechanické vlastnosti a strukturu u tenkých vrstev Zr–Cu–N připravených reaktivním magnetronovým naprašováním. Experimenty ukázaly, že nanokompozitní vrstvy nc-ZrN/Cu (typ nc-MeN/měkká fáze) mohou tvořit supertvrký materiál s tvrdostí až $H = 55$ GPa obdobně jako nanokompozitní vrstvy typu nc-MeN/tvrdá fáze. Hlavním parametrem ovlivňujícím vlastnosti vrstev je jejich struktura, která závisí jak na depozičních podmínkách, tak na obsahu Cu ve vrstvách [30].

Obsah Cu v rostoucí vrstvě může být kontrolován energií dodávanou do rostoucí vrstvy pomocí iontového bombardu. Na Obr. 2.12 je schematicky znázorněna závislost tvrdosti a prvkového složení na proudové hustotě na substrát. Nárůst tvrdosti z 23 GPa na 49 GPa, tj. přechod od tvrdých vrstev Zr–Cu–N k supertvrkým vrstvám Zr–Cu–N, je spojen s poklesem obsahu Cu z 23 at. % na přibližně 1 – 2 at. %. Snížení množství Cu ve vrstvách s rostoucí proudovou hustotou na substrát je způsobeno přednostním rozprašováním Cu z povrchu rostoucí vrstvy [30].



Obr. 2.12: Závislost tvrdosti a prvkové složení na proudové hustotě na substrát [30].

Struktura tvrdých a supertvrdých Zr–Cu–N vrstev se významně liší, což je zřejmé z rentgenových difraktogramů na Obr. 2.13. Rozdíl ve struktuře je dán různým obsahem Cu ve vrstvách. Tvrdá vrstva ($H = 25$ GPa) s relativně vysokým obsahem Cu (Obr. 2.13 (a)) je charakterizována mnoha reflexemi s nízkou intenzitou od různě orientovaných zrn ZrN a Cu. Naproti tomu supertvrdá vrstva ($H = 54$ GPa) s obsahem Cu 1 – 2 at. % (Obr. 2.13 (b)) vykazuje pouze jednu velmi výraznou reflexi odpovídající systému rovin ZrN (111) [30].



Obr. 2.13: XRD difraktogramy (a) tvrdého Zr–Cu–N a (b) supertvrdého Zr–Cu–N [30].

Na základě zlepšení vlastností u vrstev typu nc-MeN/Cu prezentovaných v kapitole 2.3.1 lze očekávat, že by tenké vrstvy Zr–Cu–N mohly vykazovat zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin a díky obsahu Cu také antibakteriální vlastnosti. Dodnes nebyly publikovány žádné výsledky týkající se těchto vlastností u vrstev Zr–Cu–N.

3 Cíle diplomové práce

Cíle diplomové práce byly stanoveny následovně:

1. Prostudovat literaturu o reaktivním magnetronovém naprašování.
2. Připravit Zr–Cu–N vrstvy s různým obsahem Cu při různých depozičních podmínkách magnetronového naprašování.
3. Prozkoumat vliv obsahu Cu ve vrstvách na jejich mechanické a antibakteriální vlastnosti.

4 Metody zpracování

Tato kapitola se zabývá popisem experimentálního systému, jímž byly připraveny tenké vrstvy Zr–Cu–N, a analytických metod, kterými byly připravené vrstvy zkoumány.

4.1 Experimentální zařízení

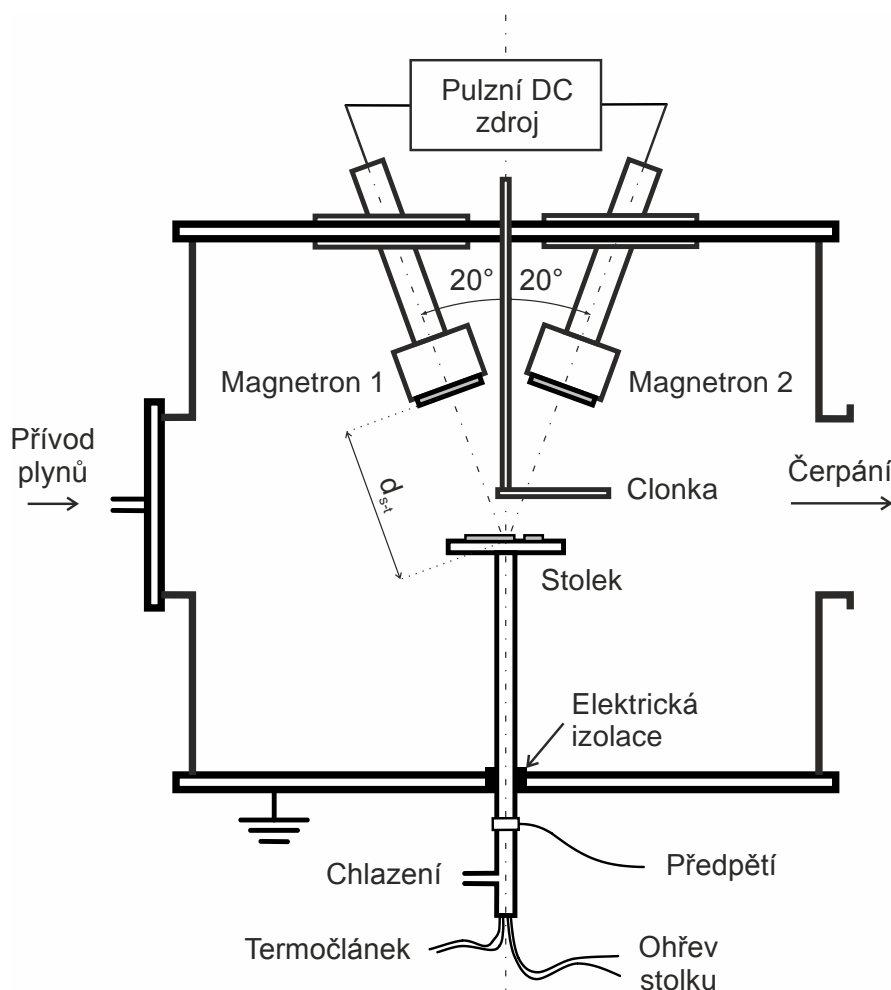
Hlavními komponentami depozičního systému jsou depoziční komora, čerpací systém, elektrické zdroje, duální magnetron, terče a přístroje sloužící k nastavení a měření depozičních parametrů, tj. tlaku, teploty substrátu, předpětí substrátu a průtoku plynů. Tyto komponenty jsou blíže popsány v následujících částech.

4.1.1 Depoziční komora a čerpací systém

Tenké vrstvy Zr–Cu–N byly připraveny metodou reaktivního magnetronového naprašování. Depoziční komora, která byla použita pro přípravu vrstev, je znázorněna na Obr. 4.1. Je vyrobena z nerezové oceli a má válcový tvar o průměru 500 mm a výšce 400 mm. Příruby jsou vyrobeny z duralu. V horní přírubě depoziční komory je umístěn duální magnetron, který se skládá ze dvou magnetronů v konfiguraci s uzavřeným magnetickým polem („closed-field“). Magnetrony jsou vzhledem ke svislé ose, která je kolmá na stůl se substráty, nakloněny v úhlu 20° a jsou osazeny permanentními magnety o průměru 50 mm. Magnetrony jsou osazeny skládanými kovovými terči, které jsou přímo chlazeny vodou. Detailní popis terčů je v kapitole 4.1.2. Polohovatelný stůl je elektricky izolován od uzemněné komory a je umístěn v dolní přírubě. Změnou polohy stolku se může měnit vzdálenost d_{s-t} mezi stolkem a terčem, přičemž pro depozici vrstev Zr–Cu–N byla vzdálenost nastavena na $d_{s-t} = 80$ mm. Stůl může být odporově vyhříván až do teploty 500°C a může na něj být přivedeno předpětí. Teplota stolku je měřena termočlánkem typu K (Ni+Cr/Ni+Al), který má měřicí rozsah -200°C až 1250°C s chybou $2,2^\circ\text{C}$ nebo $0,75\%$ naměřené teploty, přičemž platí vždy vyšší hodnota. Stůl lze zakrýt clonkou, která je umístěna v horní přírubě. Stůl se zakrývá před začátkem depozice, kdy se nastavují depoziční podmínky. Součástí komory je také přívod plynů, kterým je do komory napouštěn pracovní a reaktivní plyn.

Celý systém, skládající se z depoziční komory a čerpacího systému, je schematicky znázorněn na Obr. 4.2. Při depozici tenkých vrstev metodou reaktivního magnetronového naprašování je nezbytné dosáhnout v komoře dostatečně vysokého vakua. Nízký základní tlak je nezbytný

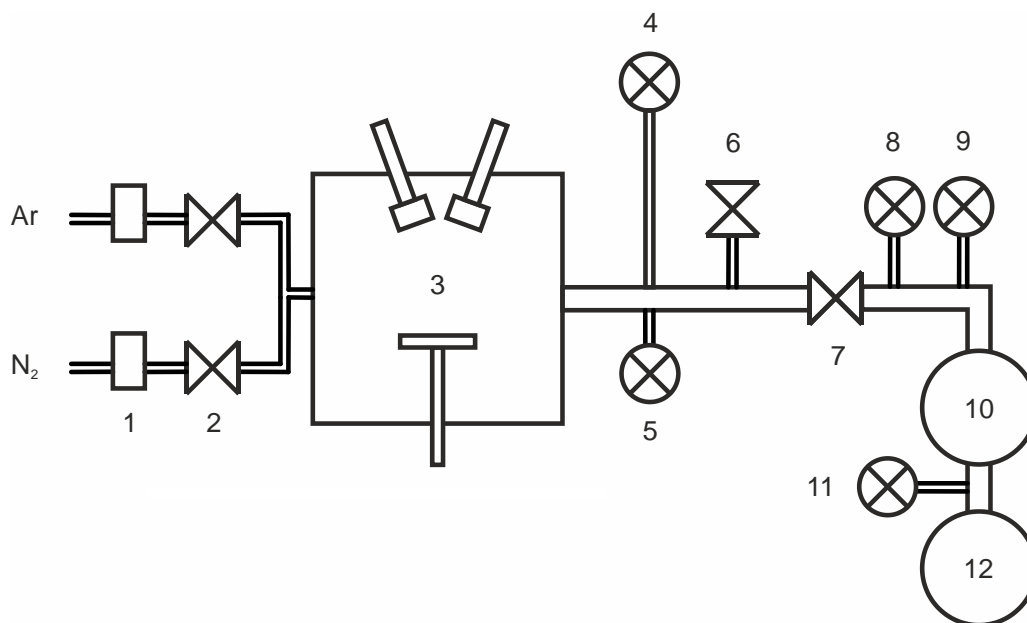
pro dosažení dostatečně čisté atmosféry. Proto je čerpací systém složen ze dvou sériově zapojených vývěv. Díky tomu lze dosáhnout dostatečně nízký základní tlak a udržet stabilní tlak během depozice. Zavzdušněná komora se nejdříve čerpá rotační vývěvou (6,3 l/s) tak, aby byl tlak v komoře $p < 200$ Pa. Poté se v čerpání pokračuje současně turbomolekulární a rotační vývěvou. Tímto dvoustupňovým čerpacím systémem lze dosáhnout základního tlaku $p_0 < 1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Během depozice vrstev Zr–Cu–N byl systém čerpán na základní tlak $p_0 < 2 \cdot 10^{-3}$ Pa.



Obr. 4.1: Schematické znázornění depoziční komory.

Na Obr. 4.2 je schematicky znázorněno umístění měrek, které se používají k monitorování tlaku před a během depozice. Depoziční systém obsahuje tři Piranicho měrky. Pomocí těchto měrek je měřen tlak v komoře, mezi deskovým ventilem a turbomolekulární vývěvou a mezi turbomolekulární vývěvou a rotační vývěvou. Piranicho měrky pracují v rozsahu od atmosférického tlaku do tlaku $p = 5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Pro měření nižších tlaků se používá Penningova měrka, která je umístěna u vstupu do komory mezi deskovým ventilem a

turbomolekulární vývěvou. Po dosažení dostatečně nízkého základního tlaku se pomocí Penningovy měrky nastaví tlak na kapacitní měrce. Během depozice se měří tlak v komoře kapacitní měrkou, protože je nezávislá na plynech, které se během depozice používají. V Tab. 4.1 jsou shrnuty technické parametry použitých měrek.



- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1 - Průtokoměry | 7 - Deskový ventil |
| 2 - Ventily | 8 - Penningova měrka |
| 3 - Depoziční komora | 9 - Piraniho měrka - turbo. vývěva |
| 4 - Kapacitní měrka | 10 - Turbomolekulární vývěva |
| 5 - Piraniho měrka - komora | 11 - Piraniho měrka - předvakuum |
| 6 - Zavzdušňovací ventil | 12 - Rotační vývěva |

Obr. 4.2: Schematické znázornění čerpacího systému.

Tab. 4.1: Technické specifikace měrek.

Typ měrky	Název	Kalibrované na provoz v	Rozsah pracovních tlaků [Pa]
Piraniho měrka	Pfeiffer Vacuum TPR 280	Vzduch, O ₂ , N ₂ , CO	$5 \cdot 10^{-2} - 10^5$
Penningova měrka	Pfeiffer Vacuum IKR 251	Vzduch, N ₂	$2 \cdot 10^{-7} - 1$
Kapacitní měrka	MKS Baratron 627A	Nezávislé	$1,33 \cdot 10^{-3} - 6,65$

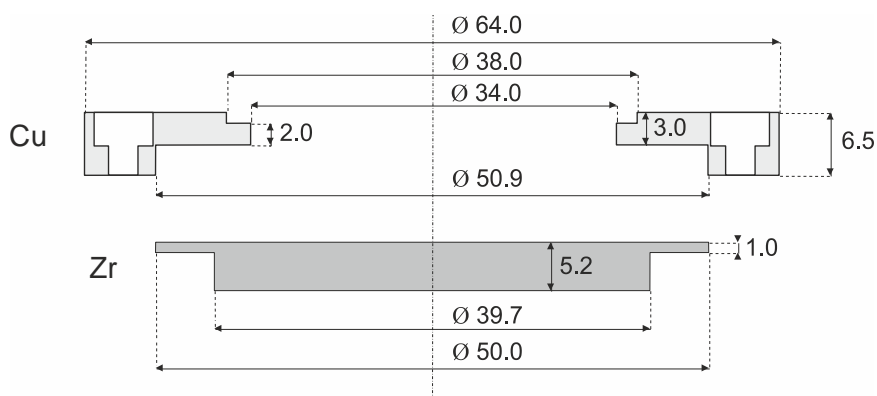
Pro řízení průtoků pracovního (Ar 99,999 %) a reaktivního plynu (N₂ 99,999 %) byly použity průtokoměry MKS 1179A. Mezi průtokoměry a depoziční komorou jsou umístěny ventily. Průtokoměry jsou ovládány řídicí jednotkou MKS 647 C, která umožňuje řízení průtoků až čtyř plynů současně.

Před depozicí je do komory napuštěn pracovní plyn (Ar). Tlak pracovního plynu je nejdříve regulován deskovým ventilem, který má 1000 poloh. Další přesnější regulace tlaku

pracovního plynu probíhá změnou jeho průtoku. Po celou dobu depozice tenkých vrstev je průtok pracovního plynu konstantní. Průtok reaktivního plynu (N_2) je automaticky řízen PID regulátorem tak, aby celkový tlak v komoře odpovídal nastavené hodnotě. Parciální tlak reaktivního plynu je dán rozdílem celkového tlaku a tlaku pracovního plynu.

4.1.2 Terče magnetronu

Pro depozici tenkých vrstev Zr–Cu–N byly použity skládané Zr/Cu terče, které jsou schematicky znázorněny na Obr. 4.3. Terče byly vyrobeny z kovů o čistotě 99,9 at. % pro Cu a 99,4 at. % pro Zr. Terče byly přišroubovány šesti šrouby k magnetronu a přímo chlazeny vodou. Na obou magnetronech byly nasazeny terče se stejnými rozměry. Obsah mědi ve vrstvách lze snadno měnit změnou vnitřního průměru Cu kroužku. Pro vrstvy prezentované v této diplomové práci byly použity Cu kroužky s vnitřním průměrem $\varnothing_{in} = 34$ mm.



Obr. 4.3: Geometrie a rozměry přímo chlazeného skládaného Zr/Cu terče použitého pro depozici vrstev Zr–Cu–N.

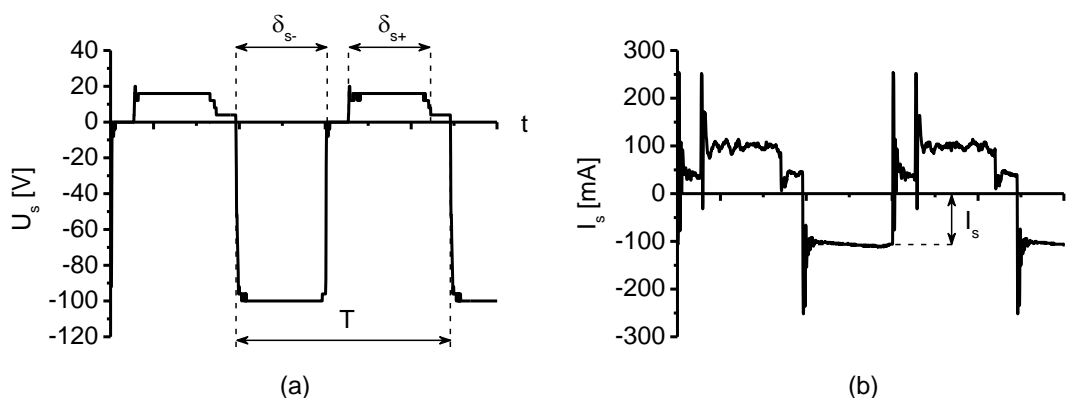
4.1.3 Elektrické zdroje

Pro přípravu vrstev prezentovaných v této diplomové práci byly použity dva elektrické zdroje. Pro napájení magnetronů byl použit pulzní DC zdroj RMP 10 od firmy Hüttinger Elektronik a pro předpětí substrátu byl použit pulzní DC zdroj IAP 1010 od firmy EN Technologies.

Zdroj RMP 10 Hüttinger se skládá ze dvou napájecích DC zdrojů a modulovací jednotky. Výstupní signál může být DC, obdélníkový nebo lichoběžníkový. Zdroj je schopen dodávat maximální proud 25 A, napětí 800 V a výkon 10 kW. Zdroj může pracovat ve třech režimech v závislosti na tom, který parametr (proud, napětí, výkon) je nastaven na konstantní hodnotu. Opakovací frekvence pulzů může být nastavena v rozsahu od 4 kHz do 100 kHz. Pracovní cyklus, tedy poměr mezi délkou negativního pulsu τ a délkou periody T , může být nastaven

v intervalu od 20 % do 80 %. Vrstvy Zr–Cu–N deponované v rámci této diplomové práce byly připraveny v režimu konstantního proudu o velikosti 1 A při opakovací frekvenci 40 kHz, což odpovídá délce periody 25 μ s a pracovnímu cyklu 50 %.

Pro přípravu jedné série vrstev Zr–Cu–N byl použit pulzní DC zdroj IAP 1010 pro předpětí substrátu. Tento zdroj má pouze jeden výstup, proto může být použit mj. k napájení jednoho magnetronu nebo pro předpětí substrátu. Při depozici vrstev zdroj pracoval v pulzním režimu s opakovací frekvencí 20 kHz. Střída záporného pulzu δ_{s-} byla 50 %, zatímco střída kladného pulzu δ_{s+} byla 45 %. Pro přípravu jedné série vrstev Zr–Cu–N bylo použito záporné předpětí substrátu $U_s = -100$ V a kladné předpětí substrátu $U_s = +10$ V. Na Obr. 4.4 (a) je zaznamenán průběh napětí na substrátu během depozice vrstev Zr–Cu–N.



Obr. 4.4: Průběhy (a) napětí a (b) proudu na substrát během depozice vrstev Zr–Cu–N.

Průběhy napětí a proudu byly monitorovány a zaznamenávány osciloskopem Tektonix TPS 2024. Na Obr. 4.4 (b) je znázorněn průběh proudu na substrát. Z tohoto průběhu byl určen průměrný iontový proud na substrát během záporné části pulzu I_s . Průměrná hustota iontového proudu na substrát v záporném pulzu i_s (dále v textu pouze jako proudová hustota na substrát) byla stanovena podle vztahu (4.1):

$$i_s = \frac{I_s}{S_s}, \quad (4.1)$$

kde S_s představuje plochu stolku, na kterém jsou umístěny substráty. Plocha stolku je 78,5 cm².

4.2 Analýza vrstev

Charakterizace vrstev Zr–Cu–N připravených v rámci této diplomové práce byla provedena několika analytickými metodami. Tloušťka a pnutí vrstev byly zjišťovány s využitím profilometru. Struktura vrstev byla charakterizována rentgenovou difrakcí. Prvkové složení vrstev bylo stanoveno rentgenovou fluorescenční analýzou. Mechanické vlastnosti vrstev byly měřeny mikrotvrdoměrem. Antibakteriální vlastnosti vrstev byly zkoumány vůči bakteriím *E. Coli*. Odolnost vrstev vůči vzniku trhlin byla zjišťována mikrotvrdoměrem za použití vysokých zátěží a ohybovým testem. Výše zmíněné analytické metody jsou podrobněji popsány v následujících podkapitolách.

4.2.1 Měření tloušťky vrstev

Měření tloušťky tenkých vrstev Zr–Cu–N bylo prováděno na kontaktním profilometru Dektak 8 od firmy Veeco Metrology Group. Profilometr je počítačově řízen a umožňuje s vysokou přesností zaznamenat profil povrchu vrstvy. Vertikální rozlišení při měření tloušťky bylo 1 nm. Při měření přejíždí přes zvolenou část vrstvy diamantový hrot, přičemž délka měřené oblasti může být v intervalu 50 μm až 50 mm. Při přejezdu hrotu přes vrstvu dochází k jeho vychylování ve vertikálním směru. Z výsledného profilu lze získat hodnoty tloušťky vrstvy, drsnosti vrstvy a průhybu vrstvy, ze kterého lze určit pnutí ve vrstvě.

Pro měření tloušťky tenké vrstvy je nezbytné během depozice část substrátu zakrýt, aby vznikl přechod mezi substrátem a tenkou vrstvou. Měření tloušťky probíhá na tomto rozhraní tak, že hrot přejíždí z oblasti, kde byla vrstva nadeponována, přes rozhraní do oblasti, která byla během depozice zakryta. Takto se získá tloušťka vrstvy h , pomocí které lze podle vztahu (4.2) určit depoziční rychlost a_D :

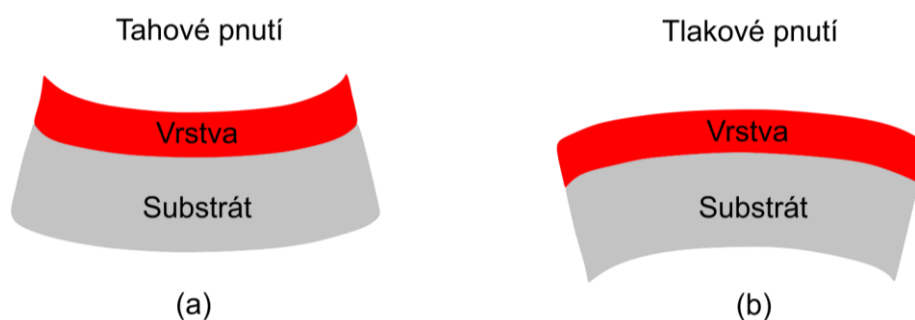
$$a_D = \frac{h}{t_D}, \quad (4.2)$$

kde t_D je depoziční doba.

Chyba měření byla minimalizována tak, že se měření provádělo na třech místech a výsledná hodnota tloušťky tenké vrstvy h byla stanovena jako aritmetický průměr. Navíc byl profilometr umístěn na plovoucím stolku, čímž byl omezen vliv vibrací a otřesů podlahy.

4.2.2 Měření pnutí vrstev

Při přípravě vrstevnatých struktur (např. tenká vrstva na substrátu) vznikají pnutí mj. v důsledku růstu zrn během depozice, rozdílných mřížkových parametrů při epitaxním růstu, fázových transformací a chemických reakcí spojených se změnou objemu. Významný vliv na výsledné pnutí má energie dodaná do vrstev v důsledku dopadu iontů. Tu lze kontrolovat např. přivedeným předpětím na substrát. Dále se u vrstevnatých struktur projevuje tepelné pnutí, které vzniká při ochlazování z depoziční teploty a je způsobeno rozdílnými tepelnými roztažnostmi substrátu a tenké vrstvy [47]. V případě, kdy se pnutí projevuje v rozměrech výrazně převyšujících velikost zrn, se hovoří o makropnutí. V této diplomové práci bylo vždy měřeno makropnutí (dále označováno pouze jako pnutí) vrstev. Podle účinku pnutí na materiál se rozlišuje pnutí tahové (tensilní), viz Obr. 4.5 (a), a tlakové (kompresivní), viz Obr. 4.5 (b). Záporné hodnoty pnutí σ odpovídají tlakovému pnutí (konvexní povrch) a kladné hodnoty odpovídají tahovému pnutí (konkávní povrch). Hodnota pnutí se uvádí v GPa.



Obr. 4.5: Schematické znázornění (a) tahové a (b) tlakové pnutí.

Velikost vnitřního pnutí je v mnoha případech výrazná a může způsobit znatelné změny tvaru. Přítomnost pnutí ve vrstvách může být prospěšná. Dostatečně velké tlakové pnutí ve vrstvách brání vzniku trhlin. Na druhou stranu pnutí ve vrstvách může také způsobit popraskání povrchu vrstvy nebo její oddělení od substrátu [47].

Měření vnitřního pnutí vrstev probíhalo stejně jako měření tloušťky vrstev na profilometru Dektak 8. Pnutí bylo měřeno na vzorcích připravených na úzkých obdélníkových Si substrátech o rozměrech $35 \times 5 \times 0,525 \text{ mm}^3$, aby bylo možné řešit úlohu jako jednodimenzionální. Při měření se nejprve změří poloměr křivosti substrátu bez tenké vrstvy R_{pre} a následně se změří poloměr křivosti po vytvoření vrstvy R_{post} . Aby bylo měření přesné, musí se provést přes významnou část vzorku (typicky 70 % a více) a obě měření se musí provádět přes stejné místo vzorku.

Pomocí hodnot křivosti R_{pre} a R_{post} a materiálových parametrů lze určit pnutí ve vrstvě. Každé měření je aproximováno metodou nejmenších čtverců polynomem pátého stupně. Z aproximované křivky $y = f(x)$ se stanoví první a druhá derivace a tyto hodnoty se následně dosadí do vztahu (4.3) [48]:

$$R(x) = \frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''}. \quad (4.3)$$

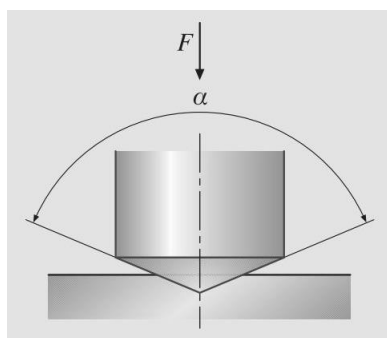
Pomocí vztahu (4.3) lze v každém bodě x určit poloměr křivosti. Pnutí ve vrstvě může být následně spočteno podle vztahu (4.4) [48]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{\text{post}}} - \frac{1}{R_{\text{pre}}} \right) \frac{E}{(1 - \nu)} \frac{h_s^2}{h_f}, \quad (4.4)$$

kde σ odpovídá pnutí po depozici, E je Youngův modul pružnosti substrátu, ν je Poissonova konstanta substrátu, h_s je tloušťka substrátu a h_f je tloušťka vrstvy.

4.2.3 Měření mechanických vlastností vrstev

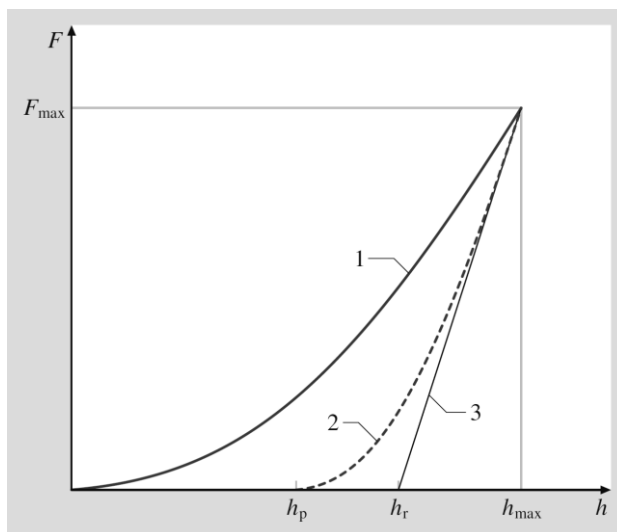
Mechanické vlastnosti vrstev Zr–Cu–N připravených v rámci této diplomové práce byly změřeny za použití počítačově řízeného mikrotvrdoměru Fischerscope H100. Tento mikrotvrdoměr využívá Vickersův indentor, který je vyrobený z diamantu a má tvar čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem $\alpha = 136^\circ$, viz Obr. 4.6.



Obr. 4.6: Schematické znázornění zkoušky tvrdosti Vickersovou metodou [49].

Během měření je diamantový indentor postupně s rostoucí silou F zatlačován do zkoušeného materiálu a po dosažení maximální zatěžovací síly F_{max} je odlehčován. V průběhu celého měření dochází ke kontinuálnímu monitorování zatěžovací síly F a hloubky vpichu h , čímž se získá indentační křivka, která je znázorněna na Obr. 4.7. Indentační křivka se skládá ze

(1) zatěžovací křivky a (2) odlehčovací křivky. Na Obr. 4.7 je dále znázorněna (3) tečna k odlehčovací křivce v bodě F_{\max} .



Obr. 4.7: Závislost zatěžovací síly F na hloubce vniku h . (1) zatěžovací křivka, (2) odlehčovací křivka a (3) tečna ke křivce (2) v bodě F_{\max} [49].

Na základě dat získaných ze závislosti zatěžovací síly F na hloubce vniku indentoru h může být určena podle vztahu (4.5) indentační tvrdost H :

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p} = \frac{F_{\max}}{24,5 \cdot h_c^2}, \quad (4.5)$$

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla, A_p je průmět plochy kontaktu indentor–materiál při maximálním zatížení F_{\max} a h_c je hloubka kontaktu indentor–materiál při maximálním zatížení F_{\max} . Hloubka h_c je dána vztahem (4.6):

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

kde ε je korekční faktor tvaru indentoru (pro Vickers $h_c = 0,75$), h_{\max} je maximální hloubka dosažená během indentace a h_r je určena průsečíkem tečny k odlehčovací křivce v bodě F_{\max} s osou indentační hloubky h . Hloubky h_c , h_{\max} a h_r jsou znázorněny na Obr. 4.7 a Obr. 4.8.

Dalším významným materiálovým parametrem je Youngův modul E , který popisuje elastické vlastnosti materiálu. Youngův modul E je dán vztahem (4.7):

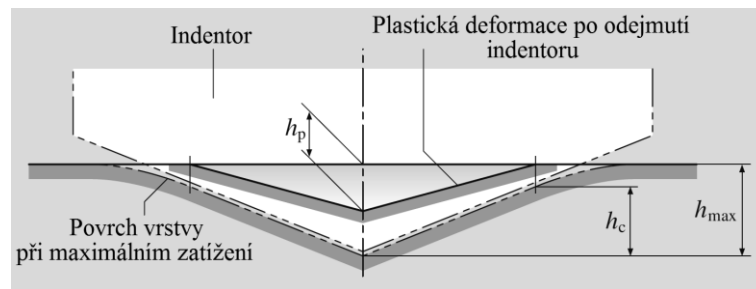
$$E = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (4.7)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{1}{\sqrt{A_p} C_s}, \quad (4.8)$$

kde ν_f a ν_i je Poissonova konstanta vrstvy resp. indentoru, E_r je redukovaný Youngův modul, E_i je Youngův modul indentoru, β je korekční faktor tvaru indentoru (pro Vickers $\beta = 1,012$) a C_s odpovídá dh/dF při maximální zátěži. Hodnota ν_f není obvykle známá, proto se určuje tzv. efektivní Youngův modul E^* (dále v této práci jako Youngův modul), který je dán vztahem (4.9):

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu_f^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}. \quad (4.9)$$

Plocha pod zatěžovací křivkou (1) na Obr. 4.7 odpovídá celkové přetvárné práci W_t , která má elastickou W_{el} a plastickou W_{pl} složku. Elastická složka je dána plochou pod odlehčovací křivkou (2) a plastická složka je rovna rozdílu $W_t - W_{el}$. Poměr W_{el}/W_t charakterizuje elasticitu daného materiálu a nazývá se elastická vratnost W_e .



Obr. 4.8: Schematické znázornění indentace [49].

Pro všechna měření byla použita zatěžovací síla $F = 20$ mN. Zatěžovací i odlehčovací doba byla nastavena na 10 s. Měření probíhalo u vrstev deponovaných na monokrystalický Si (100). Každá vrstva byla měřena na 25 místech v matici 5×5 . Z těchto dat byla následně vyloučena nesprávná měření a určena průměrná hodnota zkoumaných veličin.

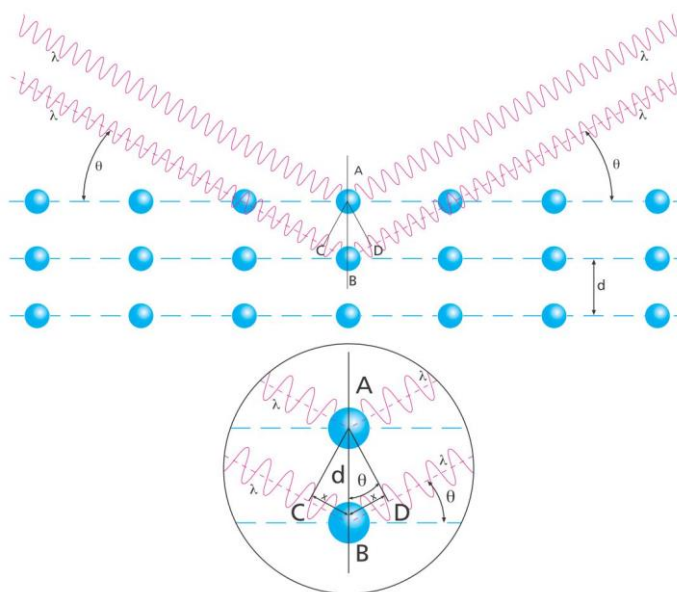
4.2.4 Určení fázového složení vrstev

Fázové složení vrstev Zr–Cu–N bylo určováno metodou rentgenové difrakce (XRD). Měření bylo prováděno na spektrometru PANalytical X'Pert PRO využívajícím záření CuK_α s vlnovou délkou $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$.

Při dopadu rentgenového záření s vlnovou délkou srovnatelnou s mezivrstevnou vzdáleností d na krystalický materiál mohou být odražené paprsky v určitém směru zesíleny. Aby došlo k zesílení záření, musí být splněna podmínka, kterou definuje Braggův vztah (4.10) [50]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.10)$$

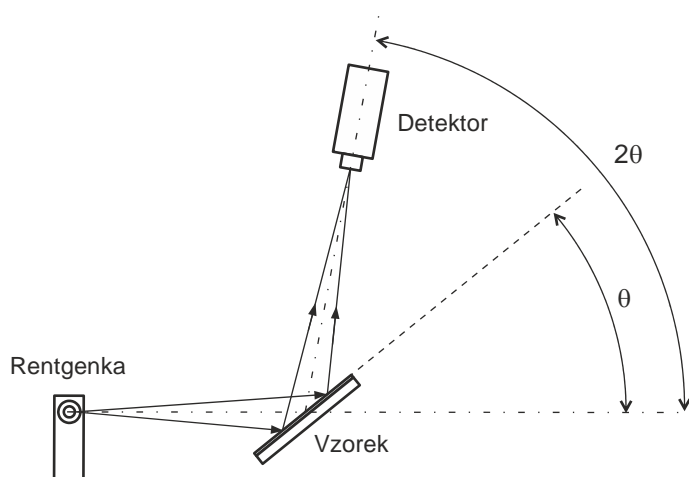
kde θ je úhel, pod kterým dopadá záření na zkoumaný materiál, n je celé číslo odpovídající řádu difrakce a λ je vlnová délka dopadajícího RTG záření. Na Obr. 4.9 je schematicky znázorněn dopad a odraz rentgenového záření od rovnoběžných krystalických rovin. Z rovnice (4.10) je zřejmé, že difrakce je dosaženo pouze pro určité hodnoty λ a θ , protože d je konstanta zkoumaného krystalického materiálu [52].



Obr. 4.9: Schematické znázornění odrazu RTG záření na krystalových rovinách [53].

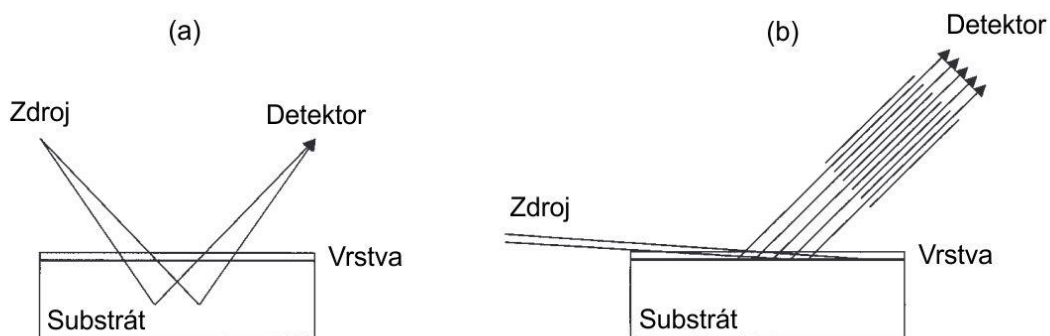
Na Obr. 4.10 je znázorněno schéma difraktometru v Bragg–Brentanově uspořádání. V případě tohoto difraktometru se jedná o symetrickou difrakci, protože úhel dopadu je stejný jako úhel difrakce. Princip je takový, že rentgenová lampa emituje záření o známé vlnové délce λ , které dopadá na zkoumaný vzorek pod úhlem θ a na něm dochází k difrakci, je-li splněna podmínka daná vztahem (4.10). Odražené záření zaznamenává detektor. Výsledek je

zaznamenán do grafu, tzv. difraktogramu, který má vyneseno na horizontální ose úhel θ , resp. 2θ , a na vertikální ose intenzitu detekovaného záření. V určitých místech, která jsou charakteristická pro daný materiál, jsou výrazná maxima. Analýza naměřených difraktogramů se provádí porovnáním s difraktogramy struktur uložených v databázi.



Obr. 4.10: Schéma difraktometru v Bragg–Brentanovo uspořádání.

Rentgenové záření proniká poměrně hluboko do materiálu, což se může nepříznivě projevat při zkoumání tenkých vrstev tím, že některé reflexe rovin mohou mít nižší intenzitu a mohou být překryty reflexemi substrátu. Aby došlo k potlačení tohoto jevu, využívá se tzv. rentgenová difrakce pod malými úhly (GIXRD). Dopadá-li záření pod malým úhlem, dochází k významnému prodloužení jeho dráhy v tenké vrstvě, čímž dochází ke zvýšení intenzity reflexí od tenké vrstvy. Porovnání průchodu záření tenkou vrstvou a substrátem pro metodu GIXRD a XRD je schematicky znázorněno na Obr. 4.11.

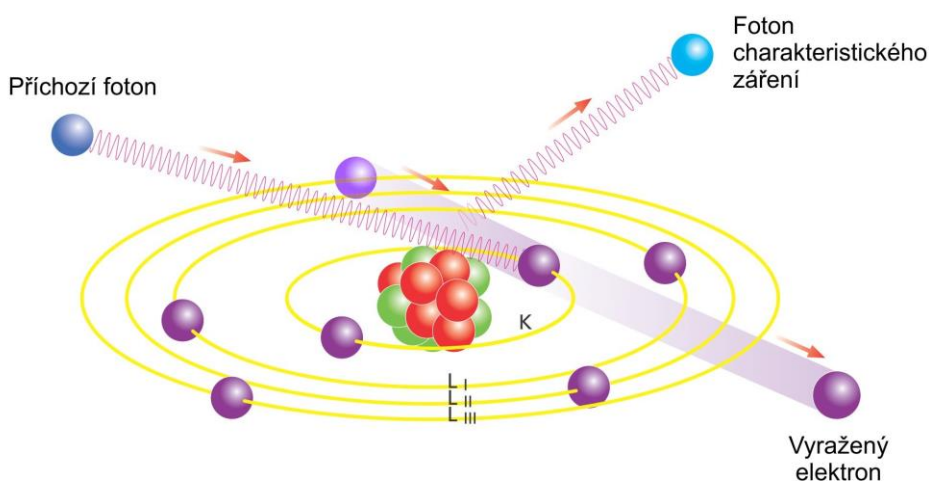


Obr. 4.11: Schematické porovnání dráhy záření pro (a) Bragg–Brentanovo uspořádání a (b) GIXRD [51].

4.2.5 Určení prvkového složení vrstev

Prvkové složení vrstev Zr–Cu–N bylo zjišťováno rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF). Měření probíhalo na fluorescenčním spektrometru PANalytical MagiX PRO. Jako zdroj rentgenového záření slouží 4 kW rhodiová rentgenka. Vrstvy použité pro tuto analýzu byly deponované na monokrystalický Si (100).

Princip XRF analýzy spočívá v ozáření vzorku rentgenovým zářením s dostatečnou energií na vyrazení elektronu z vnitřních slupek atomu. Vzniklé volné místo je ihned zaplněno elektronem z vnější slupky, s čímž je spojeno vyzáření fotonu. Tento proces je schematicky znázorněn na Obr. 4.12. Energie vyzářeného fotonu je rovna rozdílu energií hladin, mezi kterými došlo k přechodu. Vyzářené fotony mají charakteristickou energii (vlnovou délku) pro každý atom, proto mohou být použity pro identifikaci materiálu. XRF analýza je kvalitativní i kvantitativní metodou. Podle charakteristické energie (vlnové délky) lze určit prvek v materiálu a podle intenzity je možné určit koncentraci daného prvku. Podle způsobu detekce charakteristického záření lze metodu XRF rozdělit na vlnově disperzní a energiově disperzní.



Obr. 4.12: Schematicky znázorněný vznik charakteristického záření [53].

4.2.6 Stanovení antibakteriální efektivity vrstev

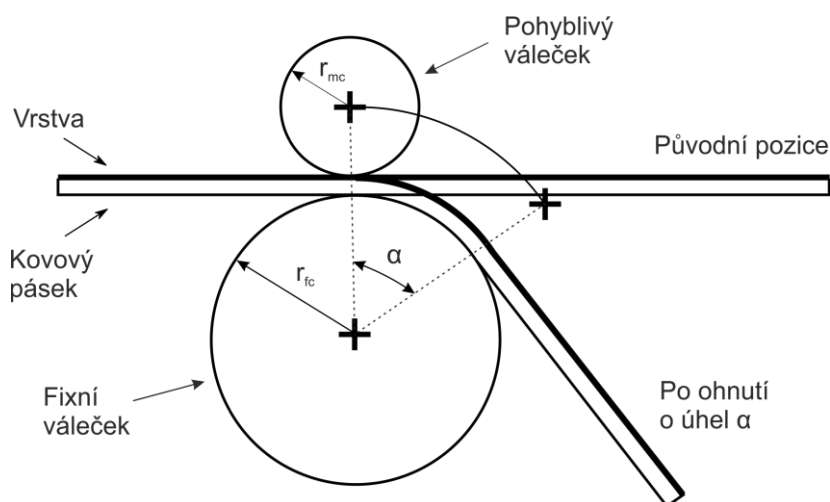
Antibakteriální vlastnosti vrstev Zr–Cu–N byly zkoumány v Ústavu mikrobiologie ve Fakultní nemocnici v Plzni. Všechny testované vrstvy byly deponovány na monokrystalické Si (100) substráty. Testované vzorky byly nejdříve omyty 70 % etanolem, aby došlo k usmrcení všech bakterií na povrchu. Pro zjišťování antibakteriální efektivity byla připravena

suspenze fyziologického roztoku s bakteriemi *E. Coli* s počáteční koncentrací 10^6 CFU/ml (CFU – colony forming units). 50 μ l této suspenze bylo aplikováno na testovanou vrstvu a na referenční vzorek, v tomto případě Si substrát. Aby byl zajištěn dobrý kontakt suspenze a vzorku, byla suspenze přitlačena sterilním krycím sklíčkem. Test byl prováděn na denním světle po dobu 5 h. Během testu byla okolní teplota 24 °C. Po stanovené době se roztok s bakteriemi smyl ze vzorků i krycích sklíček 5 ml fyziologického roztoku, čímž vznikl nový zředěný roztok. Z tohoto roztoku se následně odebralo 10 μ l, které se rozetřely po Petriho misce, která byla pokryta agarem. Bakterie v Petriho misce se poté nechaly 24 h kultivovat při teplotě 37 °C. Kolonie bakterií *E. Coli* byly jasně viditelné a daly se jednoduše spočítat. Antibakteriální efektivita se následně stanovila podle vztahu (1.2).

4.2.7 Odolnost vrstev vůči vzniku trhlin

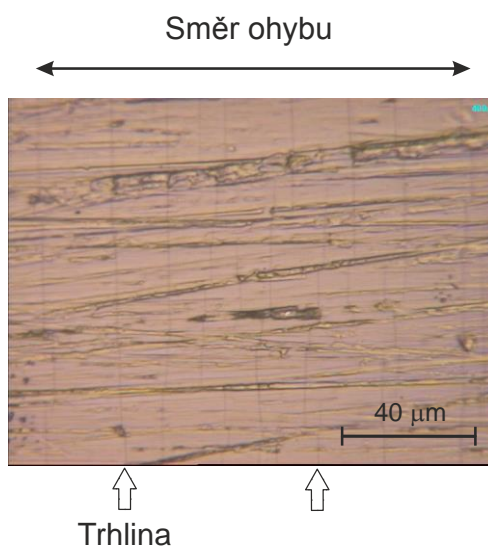
Odolnost vrstev Zr–Cu–N vůči vzniku trhlin byla zkoumána ohybovou zkouškou a indentační metodou za použití vysokých zátěží.

Zařízení použité pro ohybovou zkoušku je schematicky znázorněno na Obr. 4.13. Vrstvy, které byly použity pro ohybový test, byly deponovány na kovový Mo pásek. Při tomto testu je kovový pásek umístěn mezi dva válečky, přičemž jeden z nich je fixní. Fixní váleček je na Obr. 4.13 označen indexem r_{fc} a jeho poloměr může být měněn v intervalu od 15 mm do 5 mm s krokem 2,5 mm. Pohyblivý váleček je označen indexem r_{mc} . Tento váleček se během testu pohybuje kolem fixního válečku, čímž dochází k ohybu vrstvy na požadovaném poloměru fixního válečku.



Obr. 4.13: Schematické znázornění ohybového testu. r_{fc} je poloměr fixního válečku a r_{mc} je poloměr pohyblivého válečku [45].

Vrstvy prezentované v této diplomové práci byly ohnuty na fixních válečcích s poloměry $r_{fc} = 15 \text{ mm}$, $12,5 \text{ mm}$, 10 mm , $7,5 \text{ mm}$ a jejich povrch byl následně zkoumán optickým mikroskopem. Vzorky byly ohýbány paralelně s texturou Mo pásku. Vzniklé trhliny jsou kolmé ke směru ohybu a tedy i k textuře materiálu. Na Obr. 4.14 je znázorněna vrstva, kde jsou dobře patrné trhliny vzniklé během ohýbání.



Obr. 4.14: Snímek povrchu vrstvy Zr–Cu–N z optického mikroskopu po ohnutí.

Druhou metodou použitou pro stanovení odolnosti vrstev Zr–Cu–N vůči vzniku trhlín byl indentační test při vysokých zátěžích. Tento test byl proveden stejně jako měření mechanických vlastností na mikrotvrdoměru Fischerscope H100 s Vickersovým diamantovým indentorem. Vrstvy použité pro indentační test byly deponované na monokrystalický Si (100). Byla použita zatížení v rozsahu $L = 0,25 \text{ N}$ až $L = 1 \text{ N}$. Pro každou zátěž byly provedeny tři indentace. Pozice každé indentace byla vybrána samostatně tak, aby se zamezilo případné interakci s povrchovými defekty.

4.3 Substráty a jejich příprava

Pro depozici vrstev Zr–Cu–N byly použity různé substráty s odlišnými rozměry, aby bylo možné provést analýzu různých vlastností vrstev. V Tab. 4.2 je seznam použitých substrátů spolu s jejich rozměry. Většina analýz (mechanické vlastnosti, fázové a prvkové složení, antibakteriální efektivita a indentační test při vysokých zátěžích) byla provedena na čtvercovém Si (100) substrátu. Měření pnutí probíhalo na úzkém obdélníkovém Si (111) substrátu. Ohybový test byl proveden na Mo substrátu. Před každou depozicí byly substráty

nejprve očištěny izopropylalkoholem a následně umístěny na 10 min do acetonové lázně do ultrazvukové čističky.

Tab. 4.2: Materiály a rozměry substrátů použitých pro depozici vrstev Zr–Cu–N.

Materiál	Rozměry [mm ³]
Monokrystalický Si (100)	20 × 20 × 0,610
Monokrystalický Si (111)	35 × 5 × 0,525
Mo pásek	55 × 9 × 0,150

5 Výsledky a diskuze

Tato kapitola se věnuje popisu tenkých vrstev Zr–Cu–N deponovaných v rámci této diplomové práce. Vrstvy byly připraveny metodou reaktivního magnetronového naprašování na experimentálním systému, který je blíže popsán v kapitole 4.1. V následujících podkapitolách jsou popsány depoziční parametry a výsledky provedených analýz.

5.1 Parametry depozice vrstev

5.1.1 Konstantní depoziční parametry

Tenké vrstvy Zr–Cu–N byly reaktivně naprašovány ve směsi Ar + N₂ za použití nevyváženého duálního magnetronu, na kterém byly nasazeny skládané terče složené ze Zr disku připevněného Cu kroužkem s vnitřním průměrem $\phi_{in} = 34$ mm. Geometrie a rozměry terče jsou schematicky znázorněny na Obr. 4.3. Duální magnetron byl připojen k DC pulznímu bipolárnímu zdroji Hüttinger RMP 10. Jako substráty byly použity Si destičky a Mo pásy, které byly umístěny na stolku ve vzdálenosti $d_{s-t} = 80$ mm od terčů. V rámci této práce je typ substrátu uváděn za lomítkem, např. Zr–Cu–N/Si představuje vrstvu Zr–Cu–N deponovanou na Si substrát. Konstantní depoziční parametry jsou shrnuty v Tab. 5.1.

Tab. 5.1: Konstantní depoziční parametry vrstev Zr–Cu–N.

Parametr	Hodnota
Výbojový proud I_d	1,0 A
Opakovací frekvence zdroje f_r	40 kHz
Vzdálenost substrát–terč d_{s-t}	80 mm
Teplota substrátu T_s	450 °C

Pro přípravu jedné série vrstev Zr–Cu–N bylo použito DC pulzní předpětí substrátu. Průběh napětí a proudu na substrátu je znázorněn na Obr. 4.4. Hodnota předpětí substrátu U_s udávaná v této práci odpovídá hodnotě napětí v záporném pulzu. V této práci je dále uváděna průměrná hodnota iontového proudu na substrát v záporném pulzu i_s , která je dána vztahem (4.1). V Tab. 5.2 jsou uvedeny parametry použitého předpětí substrátu.

Tab. 5.2: Parametry předpětí substrátu použitého pro jednu sérii vrstev Zr–Cu–N.

Parametr	Hodnota
Předpětí v záporném pulzu U_s	-100 V
Předpětí v kladném pulzu U_s	+10 V
Střída záporného pulzu δ_{s-}	50 %
Střída kladného pulzu δ_{s+}	45 %
Opakovací frekvence zdroje f_s	20 kHz

5.1.2 Proměnné depoziční parametry

Pro depoziční vrstev Zr–Cu–N byly použity konstantní podmínky uvedené v Tab. 5.1. Byly připraveny tři série: dvě při substrátech na plovoucím potenciálu $U_s = U_{fl}$ a celkovém tlaku $p_T = 1$ Pa a 2 Pa a jedna při použití předpětí substrátu $U_s = -100$ V a celkovém tlaku $p_T = 1$ Pa, viz Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Proměnné parametry tří sérií vrstev Zr–Cu–N připravených při $I_d = 1$ A a $T_s = 450$ °C.

Číslo série	p_T [Pa]	U_s
1	2,00	U_{fl}
2	1,00	U_{fl}
3	1,00	-100 V

Depoziční parametry prvních dvou sérií připravených při $U_s = U_{fl}$ jsou shrnuty v Tab. 5.4. Nejvyšší depoziční rychlost $a_D = 54,7$ nm/min byla dosažena pro vzorek deponovaný při celkovém tlaku $p_T = 2$ Pa a parciálním tlaku $p_{N_2} = 0,06$ Pa. Z Tab. 5.4 je patrné, že vrstvy připravené při $p_T = 2$ Pa mají systematicky vyšší depoziční rychlost oproti vrstvám připraveným při $p_T = 1$ Pa. Možným vysvětlením tohoto faktu je, že při vyšším celkovém tlaku $p_T = 2$ Pa dopadá na terč více částic, které mají i přes větší množství srážek dostatečnou energii k rozprašování terče.

Tab. 5.4: Depoziční parametry vrstev Zr–Cu–N/Si ze sérií připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$, $T_s = 450$ °C a $p_T = 1$ Pa a 2 Pa.

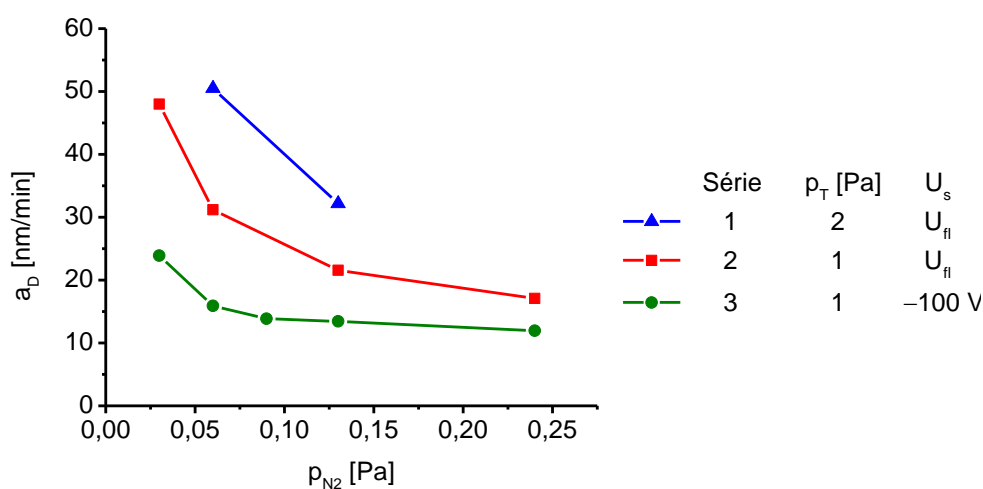
p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	t_D [min]	h [nm]	a_D [nm/min]
1,00	0,03	60	2880	48,0
1,00	0,06	60	1870	31,2
1,00	0,13	90	1940	21,6
1,00	0,24	120	2050	17,1
2,00	0,06	60	3280	54,7
2,00	0,13	60	2370	39,5

V Tab. 5.5 jsou shrnuty depoziční parametry vrstev Zr–Cu–N/Si připravených při $p_T = 1$ Pa a $U_s = -100$ V. Při srovnání depozičních rychlostí obou sérií vrstev připravených při $p_T = 1$ Pa je zřejmé, že vrstvy připravené s předpětím substrátu mají systematicky nižší depoziční rychlost než vrstvy připravené bez předpětí substrátu. Tento pokles u vrstev připravených s předětí substrátu $U_s = -100$ V lze vysvětlit rozprašováním vznikající vrstvy a její densifikací v důsledku dopadu iontů s vyšší energií. Pokles depoziční rychlosti a_D v důsledku předpětí substrátu pozoroval mj. Hong a kol. [57].

Tab. 5.5: Depoziční parametry vrstev Zr–Cu–N/Si ze série připravené při $I_d = 1$ A, $U_s = -100$ V, $T_s = 450$ °C a $p_T = 1$ Pa.

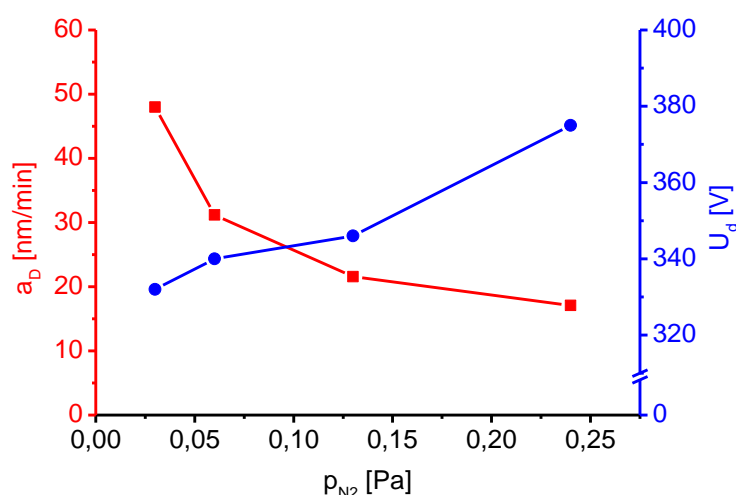
p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	t_D [min]	h [nm]	a_D [nm/min]	i_s [mA/cm ²]
1,00	0,03	90	2150	23,9	1,43
1,00	0,06	90	1430	15,9	1,50
1,00	0,09	130	1800	13,9	1,40
1,00	0,13	160	2150	13,4	1,38
1,00	0,24	180	2150	12,0	1,38

Závislost depoziční rychlosti a_D vrstev Zr–Cu–N/Si na parciálním tlaku p_{N_2} je znázorněna na Obr. 5.1. Z Obr. 5.1 je patrné, že depoziční rychlost a_D s rostoucím parciálním tlakem p_{N_2} klesá. Stejný trend vykazují všechny tři série. Pokles depoziční rychlosti a_D lze vysvětlit reakcí dusíku s povrchem terče, tj. otrávením terče. Otrávení terče má za následek pokles rozprašovacího výtěžku, a tím i pokles depoziční rychlosti. Obdobné chování pozoroval také Abdallah a kol. [39] při depozici vrstev ZrN_x .



Obr. 5.1: Závislosti depoziční rychlosti a_D vrstev Zr–Cu–N/Si připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$ a -100 V, $T_s = 450$ °C a $p_T = 2$ Pa a 1 Pa na parciálním tlaku p_{N_2} .

Na Obr. 5.2 je znázorněna závislost depoziční rychlosti a_D a výbojového napětí U_d na parciálním tlaku p_{N_2} pro sérii připravenou při $p_T = 1$ Pa a $U_s = U_{fl}$. Z Obr. 5.2 je patrný pokles depoziční rychlosti v důsledku otrávení terče a také nárůst výbojového napětí. Nárůst výbojového napětí lze vysvětlit snížením sekundární emise elektronů v důsledku otrávení terče.



Obr. 5.2: Závislost depoziční rychlosti a_D a výbojového napětí U_d vrstev Zr–Cu–N/Si na parciálním tlaku p_{N_2} u série připravené při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$, $T_s = 450$ °C a $p_T = 1$ Pa.

5.2 Fázové a prvkové složení vrstev

Prvkové složení vrstev Zr–Cu–N/Si bylo zjištěno rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF), která byla kalibrována pomocí vrstev ZrN a Cu. V Tab. 5.6 je uvedeno prvkové složení vrstev Zr–Cu–N/Si ze dvou sérií připravených při $U_s = U_{fl}$. Vrstvy ze série připravené při $p_T = 1$ Pa a $U_s = -100$ V mají obsah Cu < 1 at. % a u dvou z nich připravených při parciálním tlaku $p_{N_2} = 0,03$ Pa a 0,24 Pa nebylo možné stanovit prvkové složení v důsledku špatné adheze a částečné delaminace těchto vrstev.

Z Tab. 5.6 je patrné, že s rostoucím parciálním tlakem p_{N_2} se zvyšuje obsah Cu ve vrstvách Zr–Cu–N/Si. Toto chování lze vysvětlit postupným rozšiřováním oblasti povrchu terče, která je otrávená. Rozšiřování probíhá postupně od vnějších částí terče až do erozivní zóny terče. Zatímco pro nízký parciální tlak p_{N_2} je vnější část terče, tj. Cu kroužek, otrávená, erozivní zóna, tj. Zr disk, zůstává kovová. Proto se snižuje pouze rozprašovací výtěžek Cu. Se zvyšující se hodnotu parciálního tlaku p_{N_2} se rozšiřuje otrávená oblast terče do erozivní

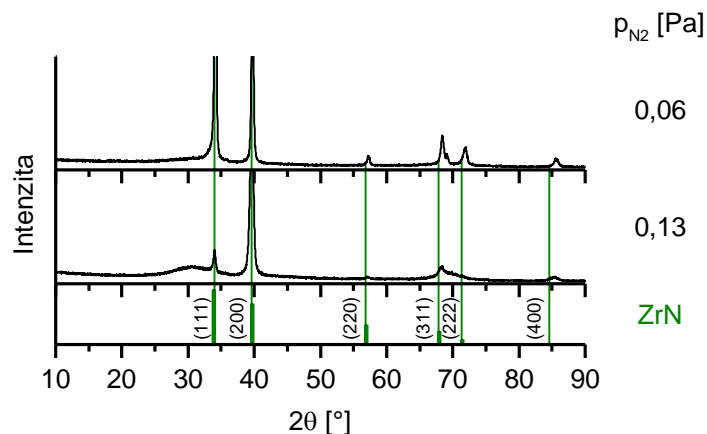
zóny, čímž je omezen také rozprašovací výtěžek Zr. Výsledkem je zvyšující se obsah Cu ve vrstvách s rostoucím parciálním tlakem p_{N_2} . Tento efekt částečného otrávení terče popsal např. Safi [3].

Tab. 5.6: Prvkové složení vrstev Zr–Cu–N/Si ze sérií připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$, $T_s = 450$ °C a $p_T = 2$ Pa a 1 Pa.

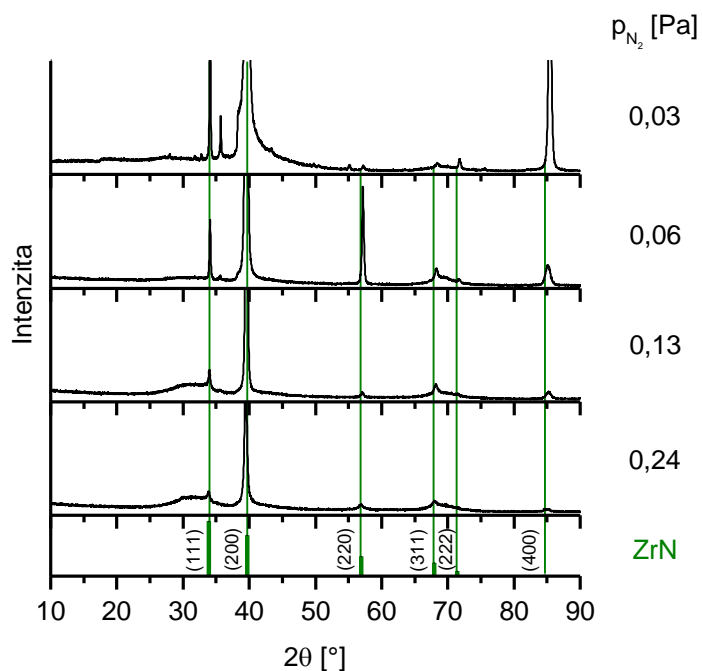
p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	Zr [at. %]	Cu [at. %]	N [at. %]
1,00	0,03	51,3	1,8	46,9
1,00	0,06	46,1	4,4	49,5
1,00	0,13	44,5	5,4	50,1
1,00	0,24	43,5	6,4	50,2
2,00	0,06	50,4	1,9	47,7
2,00	0,13	48,7	3,5	47,8

Při srovnání obsahu Cu obou sérií vrstev připravených při $p_T = 1$ Pa je zřejmé, že vrstvy připravené s předpětím substrátu $U_s = -100$ V mají výrazně nižší obsah Cu. Nižší obsah Cu ve vrstvách Zr–Cu–N/Si ze série připravené při předpětí substrátu $U_s = -100$ V je dán vyšším iontovým bombardem. Tento efekt popsal Zeman a kol. [30] a lze vysvětlit přednostním rozprašováním atomů Cu z povrchu rostoucí vrstvy. Iontový bombard rostoucí vrstvy snižuje obsah Cu ve vrstvě rychleji než obsah Zr.

Struktura tenkých vrstev Zr–Cu–N/Si byla zkoumána rentgenovou difrakcí (XRD). Difraktogramy vrstev obou sérií připravených při $U_s = U_{fl}$ jsou znázorněny na Obr. 5.3 a Obr. 5.4. Z Obr. 5.3 a Obr. 5.4 je patrné, že s rostoucím parciálním tlakem p_{N_2} se snižuje intenzita reflexí systému rovin ZrN (111) a (200). Tento pokles je patrný u všech vrstev. Vrstva připravená při $p_T = 2$ Pa a $p_{N_2} = 0,06$ Pa navíc vykazuje výraznou reflexi od roviny ZrN (220).



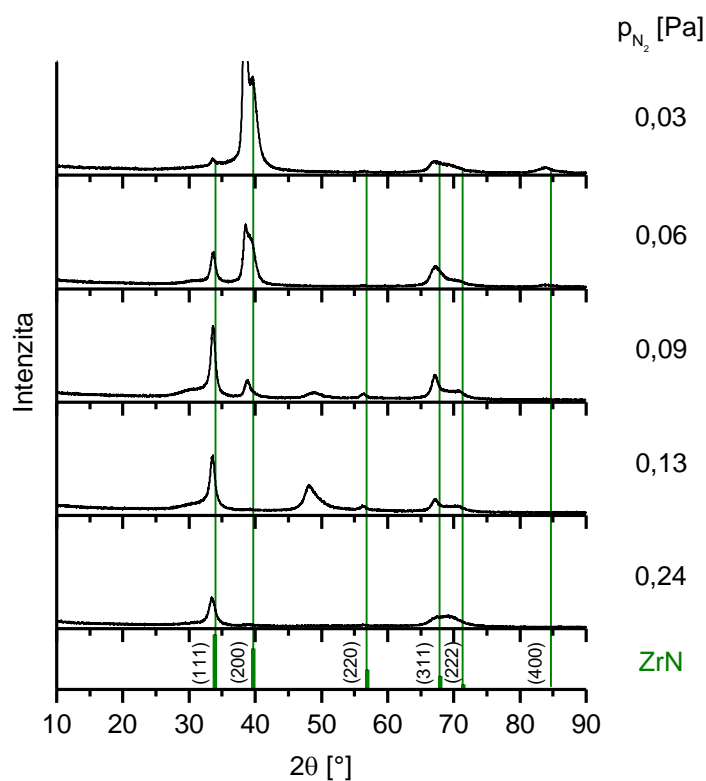
Obr. 5.3: Difraktogramy vrstev Zr–Cu–N/Si ze série připravené při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$, $T_s = 450$ °C a $p_T = 2$ Pa.



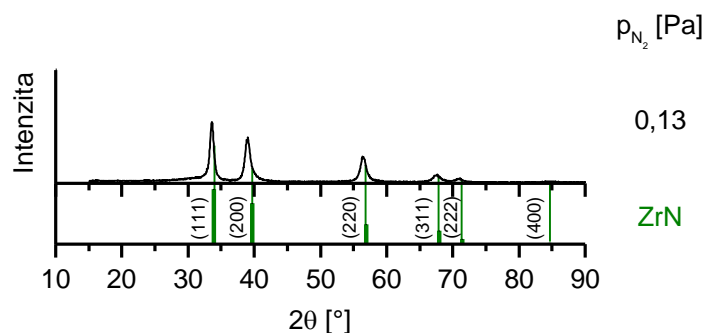
Obr. 5.4: Difraktogramy vrstev Zr–Cu–N/Si ze série připravené při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$, $T_s = 450$ °C a $p_T = 1$ Pa.

Na Obr. 5.5 jsou znázorněny difraktogramy vrstev Zr–Cu–N/Si ze série připravené při $p_T = 1$ Pa a $U_s = -100$ V. Z Obr. 5.5 je vidět, že vrstvy připravené při $U_s = -100$ V jsou charakterizovány širšími reflexemi s nižší intenzitou. Dále je zřejmé, že s rostoucím parciálním tlakem p_{N_2} klesá intenzita reflexí systému rovin ZrN (200), zatímco intenzita reflexí systému rovin ZrN (111) roste v rozmezí parciálních tlaků $p_{N_2} = 0,03$ Pa až 0,09 Pa a následně se zvyšujícím se parciálním tlakem klesá. U vzorku, který byl připraven při

$p_{\text{N}_2} = 0,13 \text{ Pa}$, je navíc patrná reflexe na pozici $2\theta \approx 48^\circ$, která neodpovídá standardu ZrN, viz Obr. 5.5. Proto bylo u této vrstvy provedeno měření rentgenovou diffrakcí pod malým úhlem (GIXRD), kdy dochází k potlačení vlivu substrátu a rozhraní substrát–vrstva. Difraktogram pod malým úhlem vrstvy připravené při $p_{\text{N}_2} = 0,13 \text{ Pa}$ je na Obr. 5.6 a je z něho zřejmé, že na pozici $2\theta \approx 48^\circ$ se nevyskytuje žádná reflexe. Z výše zmíněného se dá předpokládat, že reflexe na pozici $2\theta \approx 48^\circ$ odpovídá rozhraní substrát–vrstva, kde se zřejmě formuje tuhý roztok $\alpha\text{-Zr(N)}$, tj. Zr nasycený dusíkem.



Obr. 5.5: Difraktogramy vrstev Zr–Cu–N/Si ze série připravené při $I_d = 1 \text{ A}$, $U_s = -100 \text{ V}$, $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ a $p_T = 1 \text{ Pa}$.



Obr. 5.6: Difraktogram pod malým úhlem (GIXRD) vrstvy Zr–Cu–N/Si připravené při $I_d = 1$ A, $U_s = -100$ V, $T_s = 450$ °C, $p_T = 1$ Pa a $p_{N_2} = 0,13$ Pa.

Z difraktogramů nejsou patrné žádné reflexe od Cu, viz Obr. 5.3 až Obr. 5.5. Nepřítomnost těchto reflexí při malém obsahu Cu, tj. do 6,4 at. %, viz Tab. 5.6, lze vysvětlit segregací Cu na hranicích zrn ZrN, kde tvoří tenkou vrstvu, kterou nelze detekovat rentgenovou difrakcí.

5.3 Mechanické vlastnosti vrstev

Mechanické vlastnosti tenkých vrstev Zr–Cu–N/Si byly zkoumány mikroindentační technikou. Pro správné měření je nezbytné, aby hloubka vpichu nepřesáhla 10 % tloušťky vrstvy, ale zároveň byla vyšší než 5 % hodnoty drsnosti povrchu R_a . Z důvodu menší tloušťky vrstvy nebyly tyto podmínky splněny pro vzorek připravený při $p_T = 1$ Pa, $p_{N_2} = 0,06$ Pa a $U_s = -100$ V. Zatěžovací síla byla nastavena na hodnotu $F = 20$ mN. Mechanické vlastnosti a pnutí vrstev Zr–Cu–N/Si jsou shrnuty v Tab. 5.7 a Tab. 5.8 a dále jsou znázorněny na Obr. 5.7 až Obr. 5.10.

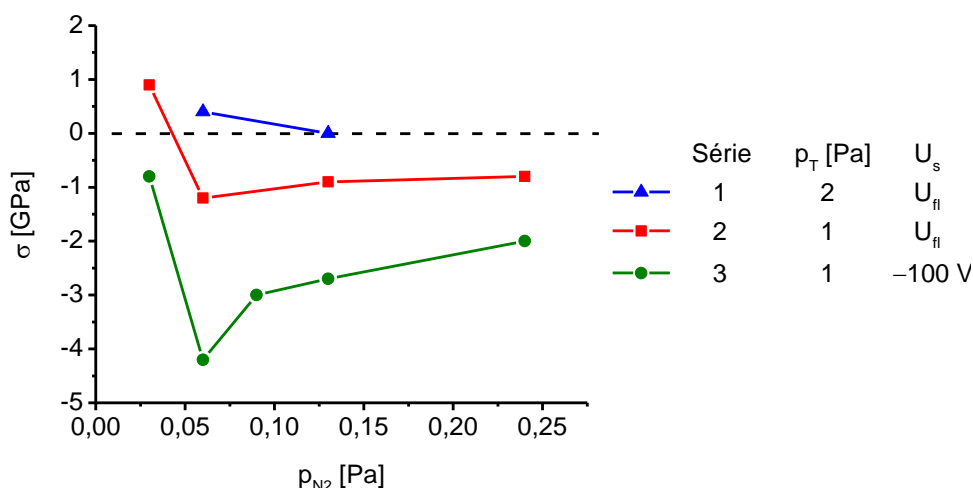
Tab. 5.7: Mechanické vlastnosti vrstev Zr–Cu–N/Si ze sérií připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$, $T_s = 450$ °C a $p_T = 1$ Pa a 2 Pa.

p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*
1,00	0,03	0,9	19,7	230	56	0,086
1,00	0,06	-1,2	24,7	231	68	0,107
1,00	0,13	-0,9	15,3	187	55	0,082
1,00	0,24	-0,8	15,3	187	56	0,082
2,00	0,06	0,4	11,6	161	52	0,072
2,00	0,13	0,0	11,9	170	46	0,070

Tab. 5.8: Mechanické vlastnosti vrstev Zr–Cu–N/Si ze série připravené při $I_d = 1$ A, $U_s = -100$ V, $T_s = 450$ °C a $p_T = 1$ Pa.

p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*
1,00	0,03	-0,8	24,8	237	72	0,105
1,00	0,06	-4,2	24,4	223	73	0,109
1,00	0,09	-3,0	31,3	239	78	0,131
1,00	0,13	-2,7	27,1	209	79	0,130
1,00	0,24	-2,0	28,2	215	79	0,131

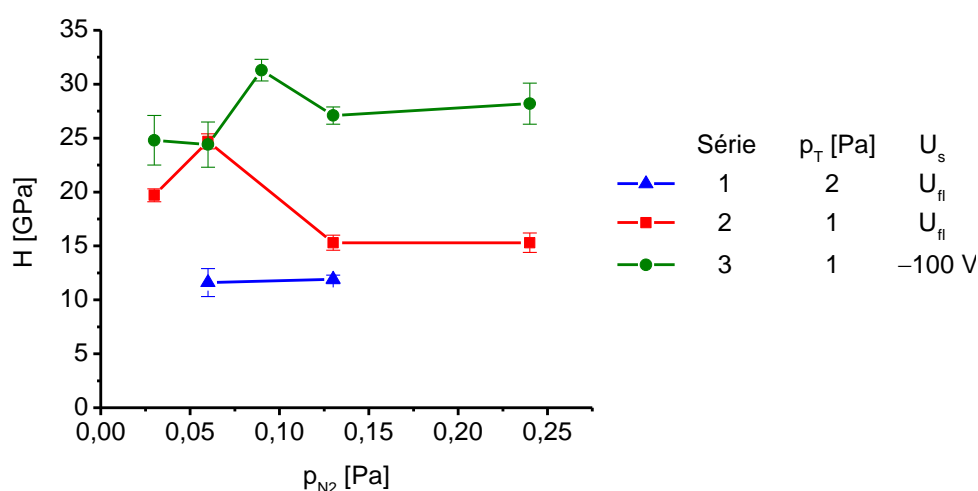
Na Obr. 5.7 je znázorněna závislost pnutí σ vrstev Zr–Cu–N/Si na parciálním tlaku p_{N_2} . Z Obr. 5.7 je zřejmé, že vrstvy připravené při $p_T = 2$ Pa mají nulové nebo tahové pnutí, což je dáno nižší energií dopadajících částic na substrát v důsledku vyššího tlaku. Vrstvy ze série připravené při $p_T = 1$ Pa a $U_s = -100$ V mají systematicky vyšší tlakové pnutí oproti vrstvám ze série připravené při $p_T = 1$ Pa a $U_s = U_{fl}$. Obě série připravené při $p_T = 1$ Pa mají obdobný trend, viz Obr. 5.7. Nejvyšší hodnoty tlakového pnutí je v obou případech dosaženo při parciálním tlaku $p_{N_2} = 0,06$ Pa. Vyšší hodnoty pnutí u série deponované při $U_s = -100$ V lze vysvětlit vyšší energií dopadajících částic ve srovnání s vrstvami deponovanými při $U_s = U_{fl}$.



Obr. 5.7: Závislosti pnutí σ vrstev Zr–Cu–N/Si připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$ a -100 V, $T_s = 450$ °C a $p_T = 2$ Pa a 1 Pa na parciálním tlaku p_{N_2} .

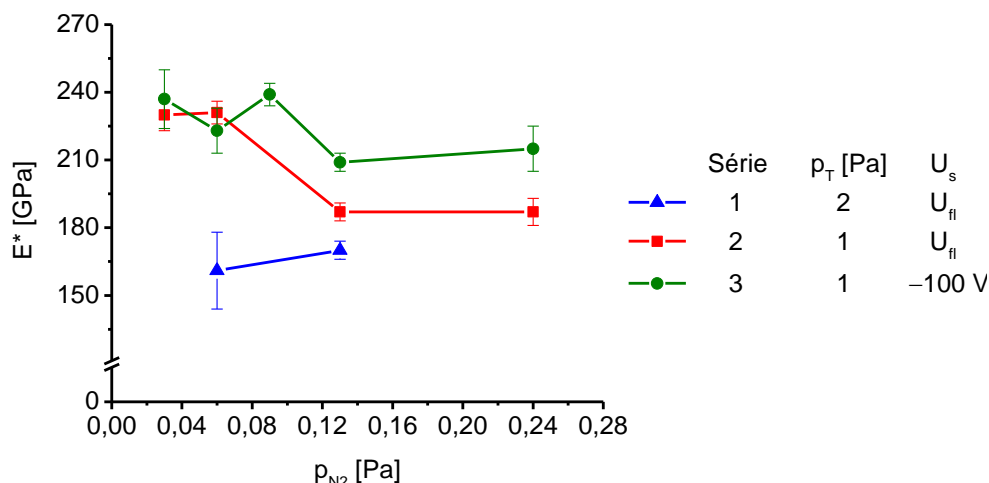
Na Obr. 5.8 je znázorněna závislost tvrdosti H vrstev Zr–Cu–N/Si na parciálním tlaku p_{N_2} . Je vidět, že nejnižší tvrdost H vykazovaly vrstvy ze série připravené při $p_T = 2$ Pa a $U_s = U_{fl}$. Nižší hodnoty tvrdosti lze vysvětlit nižší energií, která je dodávána do rostoucí vrstvy během depozice. Bylo ukázáno, že energie dodávaná do rostoucí vrstvy má významný vliv na její

tvrdost [56]. Jedny z parametrů ovlivňujících tuto energii jsou celkový tlak p_T a předpětí substrátu U_s [55]. Proto vykazují vrstvy ze série připravené při nižším celkovém tlaku $p_T = 1$ Pa pro stejné hodnoty p_{N_2} vyšší tvrdost ve srovnání s vrstvami připravenými při $p_T = 2$ Pa. Z Obr. 5.8 je dále zřejmé, že další zvýšení energie dodané do rostoucí vrstvy použitím předpětí substrátu $U_s = -100$ V vede k dalšímu nárůstu tvrdosti, s výjimkou vzorku připraveného při $p_{N_2} = 0,06$ Pa, který má v rámci chyby měření shodnou tvrdost se vzorkem připraveným bez předpětí substrátu. Nejvyšší hodnoty tvrdosti $H = 31,1$ GPa bylo dosaženo u vzorku deponovaného při $p_T = 1$ Pa, $p_{N_2} = 0,09$ Pa a $U_s = -100$ V.



Obr. 5.8: Závislosti tvrdosti H vrstev Zr-Cu-N/Si připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$ a -100 V, $T_s = 450$ °C a $p_T = 2$ Pa a 1 Pa na parciálním tlaku p_{N_2} .

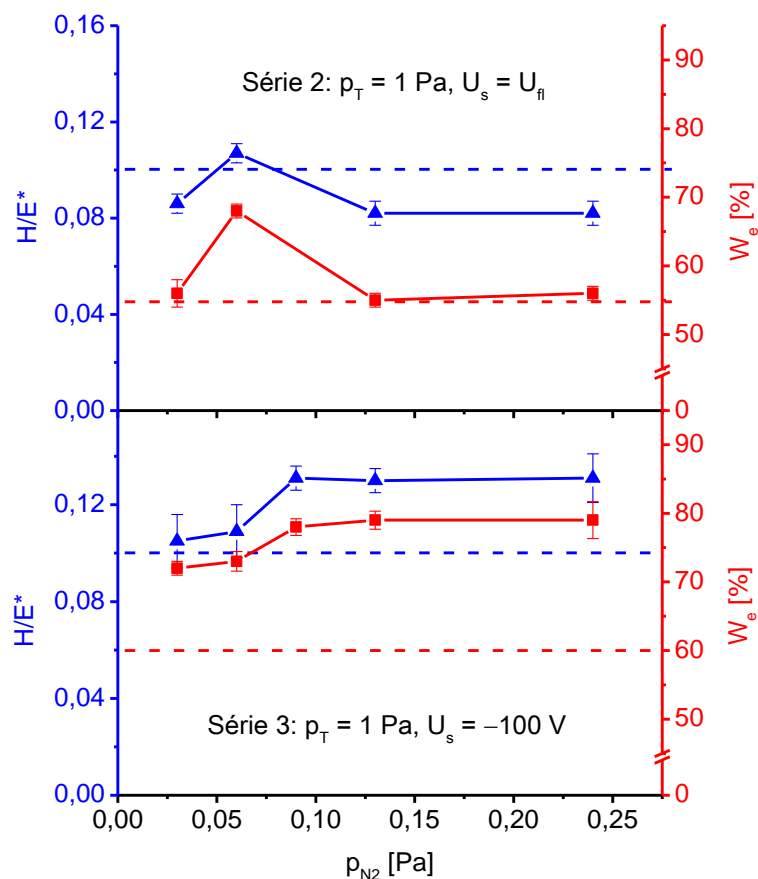
Další významnou veličinou popisující mechanické vlastnosti tenkých vrstev je Youngův modul E^* . Na Obr. 5.9 je znázorněna závislost Youngova modulu E^* vrstev Zr-Cu-N/Si na parciálním tlaku p_{N_2} . Nejnižší hodnoty Youngova modulu E^* mají vrstvy ze série připravené při $p_T = 2$ Pa a $U_s = U_{fl}$. Zbylé dvě série připravené při celkovém tlaku $p_T = 1$ Pa mají srovnatelné hodnoty Youngova modulu E^* pro nižší hodnoty parciálního tlaku $p_{N_2} = 0,03$ Pa a $p_{N_2} = 0,06$ Pa, ale od hodnoty parciálního tlaku $p_{N_2} = 0,09$ Pa vykazují vrstvy připravené s předpětím substrátu $U_s = -100$ V vyšší hodnoty Youngova modulu E^* .



Obr. 5.9: Závislosti Youngova modul E^* vrstev Zr–Cu–N/Si připravených při $I_d = 1$ A, $U_s = U_{fl}$ a -100 V, $T_s = 450$ °C a $p_T = 2$ Pa a 1 Pa na parciálním tlaku p_{N_2} .

S využitím hodnot tvrdosti H a Youngova modulu E^* je možné stanovit poměr H/E^* . Na Obr. 5.10 je znázorněna závislost poměru H/E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Zr–Cu–N/Si ze sérií připravených při celkovém tlaku $p_T = 1$ Pa a dvou hodnotách předpětí substrátu $U_s = U_{fl}$ a -100 V na parciálním tlaku p_{N_2} . Na Obr. 5.10 je přerušovanou čarou vyznačena hodnota poměru $H/E^* = 0,1$, která je významná pro odolnost vrstev vůči vzniku trhlin. Vrstvy s poměrem $H/E^* > 0,1$ vykazují zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin [59]. Vrstvy ze série připravené při $p_T = 2$ Pa nejsou v obrázku zahrnuty, protože oba mají poměr $H/E^* < 0,1$ a elastickou vratnost $W_e < 60$ %.

Z Obr. 5.10 je patrné, že u obou sérií je trend H/E^* a W_e srovnatelný. Vrstvy ze série připravené při $U_s = -100$ V vykazují vyšší hodnoty obou parametrů pro dané parciální tlaky p_{N_2} . Vyšší hodnoty H/E^* u vrstev deponovaných při předpětí substrátu $U_s = -100$ V jsou dány především zvýšením tvrdosti H a zachováním nebo pouze mírným zvýšením Youngova modulu E^* , viz Obr. 5.8 a Obr. 5.9. Z Obr. 5.10 je dále vidět, že všechny vrstvy ze série připravené při $U_s = -100$ V mají poměr $H/E^* > 0,1$ a elastickou vratnost $W_e > 60$ %, zatímco u série deponované při $U_s = U_{fl}$ má tyto hodnoty pouze vzorek připravený při $p_{N_2} = 0,06$ Pa.



Obr. 5.10: Závislosti poměru H/E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Zr–Cu–N/Si ze sérií připravených při $I_d = 1 \text{ A}$, $U_s = U_{fl}$ a -100 V , $T_s = 450 \text{ °C}$ a $p_T = 1 \text{ Pa}$ na parciální tlaku p_{N_2} .

5.4 Odolnost vrstev vůči vzniku trhlin

Odolnost vrstev Zr–Cu–N vůči vzniku trhlin byla zkoumána pomocí dvou metod. Při indentačním testu je vrstva vystavena konstantnímu zatížení a v závislosti na mechanických vlastnostech dané vrstvy může docházet ke vniku indentoru do různé hloubky, a tím ke generaci různé deformace v dané vrstvě. Při ohybovém testu dochází k ohnutí vrstvy na válečku s daným poloměrem. Při tomto testu jsou všechny vrstvy vystaveny stejné deformaci, která není závislá na jejich mechanických vlastnostech. Obě výše zmíněné metody poskytují pouze kvalitativní srovnání. Byly vybrány určité vrstvy Zr–Cu–N s odlišnými poměry H/E^* pro ohybový test a s různými hodnotami pnutí σ pro indentační test.

5.4.1 Ohybový test

Ohybový test byl proveden za použití čtyř fixních válečků s různým poloměrem ($r_{fc} = 15 \text{ mm}, 12,5 \text{ mm}, 10 \text{ mm}$ a $7,5 \text{ mm}$). Pro tento test byly vrstvy Zr–Cu–N deponovány na Mo pásek. Byly vybrány dvě vrstvy Zr–Cu–N/Mo s různým poměrem $H/E^* = 0,082$ a $0,131$ tak, aby bylo možné prozkoumat vliv tohoto parametru na odolnost vůči vzniku trhlin. Vlastnosti vrstev použitých pro ohybový test jsou shrnuty v Tab. 5.9.

Tab. 5.9: Vlastnosti vrstev Zr–Cu–N/Mo použitých pro ohybový test.

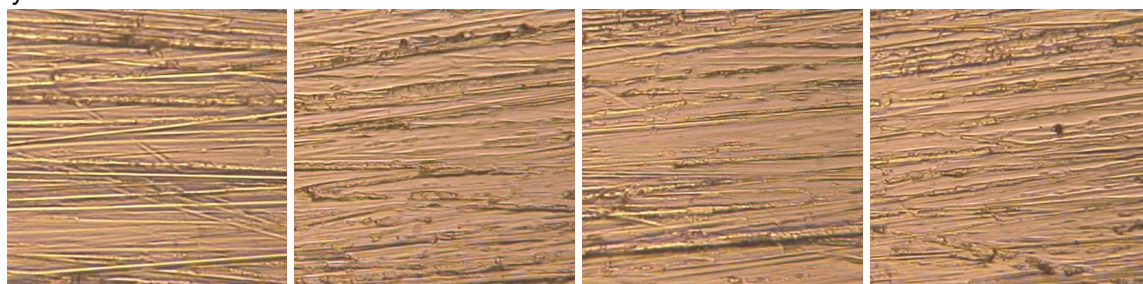
p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	U_s	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	Trhliny
1,00	0,24	U_{fl}	-0,8	15,3	187	56	0,082	Ano
1,00	0,09	-100 V	-3,0	31,3	239	78	0,131	Ne

Na Obr. 5.11 jsou snímky povrchu vrstev Zr–Cu–N/Mo z optického mikroskopu po ohnutí na válečcích s různými poloměry. V horní části Obr. 5.11 je uvedeno prodloužení vrstev Zr–Cu–N/Mo, které odpovídá ohnutí na válečcích s daným poloměrem. Z Obr. 5.11 je patrné, že u vrstvy Zr–Cu–N/Mo s vyšším poměrem $H/E^* = 0,131$ nevznikají trhliny ani po ohnutí na válečku s poloměrem $r_{fc} = 7,5 \text{ mm}$, kterému odpovídá prodloužení vrstvy $\varepsilon = 1,01 \%$. Naproti tomu u vrstvy s nižším poměrem $H/E^* = 0,082$ vznikají trhliny již při ohnutí na válečku s poloměrem $r_{fc} = 10 \text{ mm}$, kterému odpovídá prodloužení vrstvy $\varepsilon = 0,75 \%$. Z Obr. 5.11 (b) je dále vidět, že u vrstvy s $H/E^* = 0,082$ se zvyšuje množství trhlin při ohybu na válečku s menším poloměrem $r_{fc} = 7,5 \text{ mm}$. Z Obr. 5.11 je tedy zřejmé, že vrstva s poměrem $H/E^* > 0,1$ dobře odolává vzniku trhlin při ohybovém testu. Zvýšenou odolnost vrstev s poměrem $H/E^* > 0,1$ vůči vzniku trhlin při ohybovém testu pozoroval také Musil a kol. [59] pro vrstvy Zr–Al–O.

ε [%]	0,5	0,6	0,75	1,01
r_{fc} [mm]	15	12,5	10	7,5

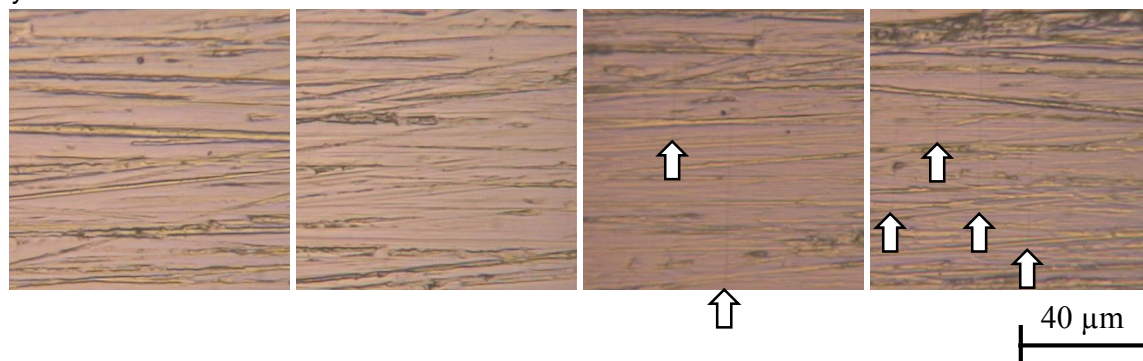
(a) $H/E^* = 0,131$

Trhliny: Ne



(b) $H/E^* = 0,082$

Trhliny: Ne



Obr. 5.11: Snímky povrchu vrstev Zr–Cu–N/Mo s (a) $H/E^* = 0,131$ a (b) $H/E^* = 0,082$ z optického mikroskopu po ohnutí na válečcích s různými poloměry r_{fc} . Odpovídají prodloužení ε vrstev je v horní části obrázku.

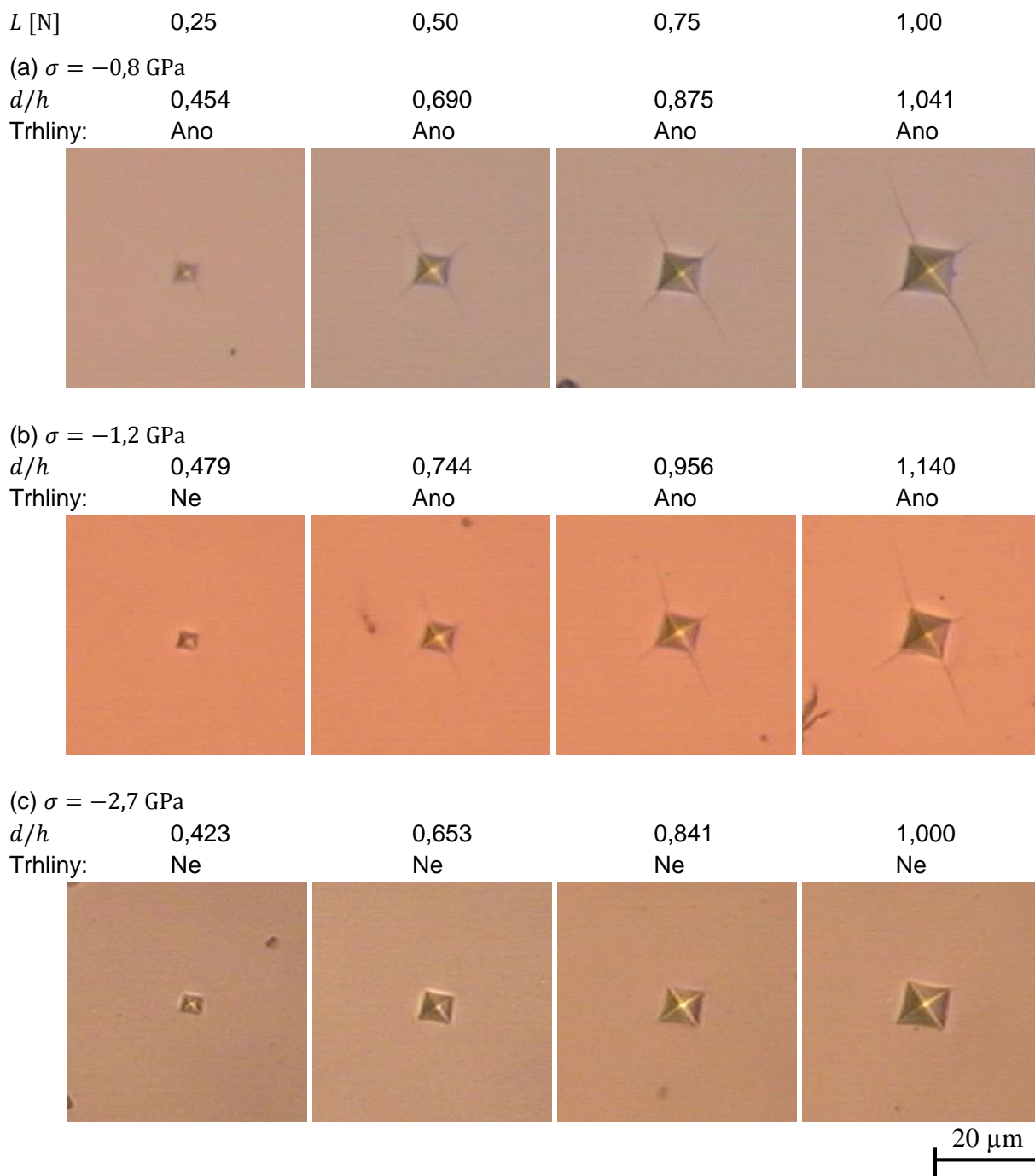
5.4.2 Indentační test

Indentační test byl proveden za použití čtyř zátěží $L = 0,25 \text{ N}$, $0,50 \text{ N}$, $0,75 \text{ N}$ a $1,00 \text{ N}$. Pro tento test byly vybrány tři vrstvy Zr–Cu–N/Si s různou hodnotou pnutí σ tak, aby bylo možné prozkoumat vliv pnutí na odolnost vůči vzniku trhlin při indentačním testu. Byly vybrány vrstvy s hodnotami pnutí $\sigma = -0,8 \text{ GPa}$, $-1,2 \text{ GPa}$ a $-2,7 \text{ GPa}$. Vlastnosti vrstev použitých pro indentační test jsou shrnuty v Tab. 5.10.

Tab. 5.10: Vlastnosti vrstev Zr–Cu–N/Si použitých pro indentační test.

p_T [Pa]	p_{N_2} [Pa]	U_s	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	Trhliny
1,00	0,24	U_{fl}	-0,8	15,3	187	56	0,082	Ano
1,00	0,06	U_{fl}	-1,2	24,7	231	68	0,107	Ano
1,00	0,13	-100 V	-2,7	27,1	209	79	0,130	Ne

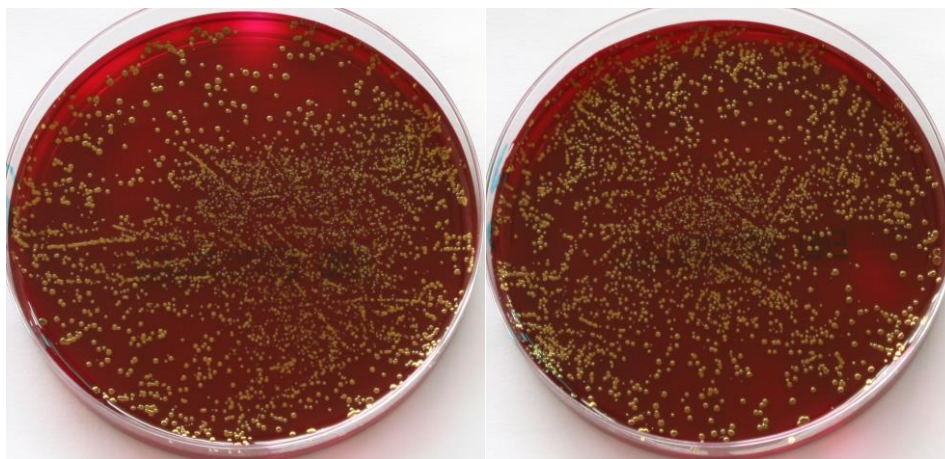
Na Obr. 5.12 jsou snímky povrchu vrstev Zr–Cu–N/Si z optického mikroskopu po indentačním testu, který byl proveden se čtyřmi různými zátěžemi. V horní části Obr. 5.12 je uvedena zatěžovací síla L a poměr d/h , který udává poměr mezi hloubkou vniku indentoru a tloušťkou vrstvy. Z Obr. 5.12 je jasně patrné, že nejnižší odolnost vůči vzniku trhlin při indentačním testu má vrstva Zr–Cu–N/Si s $\sigma = -0,8 \text{ GPa}$, u které jsou znatelné trhliny již při zatížení $L = 0,25 \text{ N}$, které odpovídá nízké hodnotě poměru $d/h = 0,454$. Vyšší odolnost má vrstva Zr–Cu–N/Si s $\sigma = -1,2 \text{ GPa}$, u které se objevují první trhliny při $L = 0,50 \text{ N}$ a $d/h = 0,744$. Vrstva Zr–Cu–N/Si s $\sigma = -2,7 \text{ GPa}$ nevykazuje žádné trhliny ani pro $L = 1 \text{ N}$ a $d/h = 1,000$. Z Obr. 5.12 je zřejmé, že se zvyšující se hodnotou tlakového pnutí σ , se zlepšuje odolnost vrstev Zr–Cu–N/Si vůči vzniku trhlin při indentačním testu. Vliv tlakového pnutí na odolnost vrstev vůči vzniku trhlin při indentačním testu za vysokých zátěží pozoroval také Jirout a kol. [58] pro vrstvy Zr–Cu–O.



Obr. 5.12: Snímky povrchu vrstev Zr–Cu–N/Si s (a) $\sigma = -0,8$ GPa, (b) $\sigma = -1,2$ GPa a (c) $\sigma = -2,7$ GPa z optického mikroskopu. Odpovídající zatížení L je v horní části obrázku. Nad každým snímkem je uveden poměr d/h , který odpovídá poměru hloubky vniku indentoru ke tloušťce vrstvy.

5.5 Antibakteriální vlastnosti vrstev

Antibakteriální efektivita E byla zkoumána u vrstvy Zr–Cu–N/Si připravené při $p_T = 1$ Pa, $p_{N_2} = 0,06$ Pa a $U_s = U_{fl}$ s obsahem Cu $\approx 4,4$ at. %. Antibakteriální test byl proveden za světla po dobu $t = 5$ h. Fotografie Petriho misek z tohoto testu jsou pro (a) referenční Si substrát a (b) zkoumanou vrstvu Zr–Cu–N/Si na Obr. 5.13 (a), resp. Obr. 5.13 (b). Antibakteriální efektivita vrstvy Zr–Cu–N/Si je $E \approx 20$ %.



Referenční Si
Si
Kolonie $\approx 5 \cdot 10^3$
 $E = 0$ %
(a)

Zr–Cu–N/Si
Cu $\approx 4,4$ at. %
Kolonie $\approx 4 \cdot 10^3$
 $E \approx 20$ %
(b)

Obr. 5.13: Fotografie Petriho misek pokrytých agarem s kultivovanými bakteriemi z roztoku, který byl v kontaktu (a) s referenčním Si substrátem a (b) s vrstvou Zr–Cu–N/Si pět hodin za světla.

Jedním z hlavních parametrů ovlivňujících antibakteriální efektivitu E vrstev obsahujících Cu, je její obsah, což ukázal mj. Kuo a kol. [37]. Z Obr. 5.13 (a) a (b) je patrné, že obsah Cu $\approx 4,4$ at. % ve vrstvě Zr–Cu–N/Si není dostatečný k efektivnímu zabití bakterií *E. Coli* na jejím povrchu.

6 Závěr

Metodou reaktivního magnetronového naprašování byly připraveny tři série vrstev Zr–Cu–N při $I_d = 1$ A, $T_s = 450$ °C, dvou hodnotách celkového tlaku $p_T = 2$ Pa a 1 Pa a dvou hodnotách předpětí substrátu $U_s = U_{fl}$ a -100 V. Podrobně byl prozkoumán vliv parciálního tlaku dusíku p_{N_2} na depoziční rychlost a_D , výbojové napětí U_d , strukturu, prvkové složení a mechanické vlastnosti vrstev Zr–Cu–N.

Hlavní výsledky lze shrnout následovně:

1. Byly připraveny vrstvy Zr–Cu–N s malým obsahem Cu (do 6,4 at. %), vysokou tvrdostí $H = 31,3$ GPa, malým efektivním Youngovým modulem $E^* = 239$ GPa, vysokou hodnotou elastické vratnosti $W_e > 60$ % a vysokým poměrem $H/E^* > 0,1$. Bylo ukázáno, že tyto vrstvy vykazují vysokou odolnost vůči vzniku trhlin při ohybu.
2. Vrstva Zr–Cu–N s malým obsahem Cu ($\sim 4,4$ at. %) nestačí k zabití bakterií *E. Coli* na svém povrchu. Tato vrstva měla antibakteriální efektivitu pouze $E \approx 20$ %.

Na základě výše uvedených výsledků se nyní připravuje čtvrtá série vrstev Zr–Cu–N s cílem zvýšení obsahu Cu na ≥ 10 at. % při zachování vysoké tvrdosti H (15 – 25 GPa), nízké hodnoty efektivního Youngova modulu E^* , vysoké hodnoty elastické vratnosti $W_e > 60$ % a vysoké hodnoty poměru $H/E^* > 0,1$. Očekává se, že takové vrstvy Zr–Cu–N budou dvou-funkční, tj. budou současně účinně zabíjet bakterie *E. Coli* a budou vysoce odolné vůči vzniku trhlin při ohybu.

7 Literatura

- [1] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, v: Y. Pauleau, Materials surface processing by directed energy techniques, Elsevier Ltd., London, (2006) 67–110.
- [2] R. Čerstvý, přednášky z předmětu ‘Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev’, ZČU 2013.
- [3] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, Surface and Coatings Technology 127 (2000) 203–218.
- [4] J. C. Sellers, The disappearing anode myth: strategies and solutions for reactive PVD from single magnetrons, Surface and Coatings Technology 91–95 (1997) 184–188.
- [5] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf, Magnetron sputtering – Milestones of 30 years, Vacuum 84 (2010) 1354–1359.
- [6] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, Vacuum 56 (2000) 159–172.
- [7] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, Thin Solid Films 475 (2005) 208–218.
- [8] J. Sellers, Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1245–1250.
- [9] P.M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, third edition, Elsevier Inc. (2010).
- [10] J. Musil, P. Baroch, High-rate pulsed reactive magnetron sputtering of oxide nanocomposite coatings, Vacuum 87 (2013) 96–112.
- [11] P. Baroch, J. Musil, Plasma Drift in Dual Magnetron Discharge, IEEE Transactions on plasma science 36 (2008) 1412–1413.
- [12] J. Hasan, R.J. Crawford, E.P. Ivanova, Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials, Trends in Biotechnology 31 (2013) 295–304.
- [13] G.A. Pankey, L.D. Sabath, Clinical Relevance of Bacteriostatic versus Bactericidal Mechanisms of Action in the Treatment of Gram-Positive Bacterial Infections, Clinical Infection Diseases 38 (2004) 864–870.

- [14] J.H. Hsieh, T.H. Yeh, S.Y. Hung, S.Y. Chang, W. Wu, C. Li, Antibacterial and tribological properties of TaN–Cu, TaN–Ag, and TaN–(Ag,Cu) nanocomposite thin films, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 2999–3003.
- [15] G. Grass, Ch. Rensing, M. Solioz, Metallic Copper as an Antimicrobial Surface, *Applied and Environmental Microbiology* 77 (2011) 1541–1547.
- [16] A. Mikolay, S. Huggett, L. Tikana, G. Grass, J. Braun, D.H. Nies, Survival of bacteria on metallic copper surfaces in a hospital trial, *Applied Microbiology and Biotechnology* 87 (2010) 1875–1879.
- [17] E. Nečas et al., *Obecná patologická fyziologie, kapitola 14*, Karolunim, Praha (2009).
- [18] G. Borkow, J. Gabbay, Copper as a Biocidal Tool, *Current Medicinal Chemistry* 12 (2005) 2163–2175.
- [19] J. Musil, J. Blažek, K. Fajfrlík, R. Čerstvý, Š. Prokšová, Antibacterial Cr–Cu–O films prepared by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 276 (2013) 660–666.
- [20] Z.G. Dan, H.W. Ni, B.F. Xu, J. Xiong, P.Y. Xiong, Microstructure and antibacterial properties of AISI 420 stainless steel implanted by copper ions, *Thin Solid Films* 492 (2005) 93–100.
- [21] H. Nikaido, M. Vaara, Molecular Basis of Bacterial Outer Membrane Permeability, *Microbiological Reviews* 49 (1985) 1–32.
- [22] E.P. Ivanova et al., Differential attraction and repulsion of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* on molecularly smooth titanium films, *Scientific Reports* 1 (2011) 165–172.
- [23] D. Pilloud et al., Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics, *Surface and Coatings Technology* 174–175 (2003) 338–344.
- [24] S. Zhang, D. Sun, X.L. Bui, *Nanocomposite Thin Films and Coatings, Chapter 1*, Imperial College Press (2007).
- [25] J. Musil, J. Vlček, Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surface and Coatings Technology* 142–144 (2001) 557–566.

- [26] J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 322–330.
- [27] S. Zhang et al., Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 113–119.
- [28] S. Vepřek et al., Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness, *Surface and Coatings Technology* 108–109 (1998) 138–147.
- [29] M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon, *Surface and Coatings Technology* 108–109 (1998) 241–246.
- [30] P. Zeman et al., Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering A289* (2000) 189–197.
- [31] Z.G. Li, Hard nanocomposite Ti–Cu–N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 62–68.
- [32] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum* 57 (2000) 1–30.
- [33] C. Mitterer et al., The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiN_x and ZrN_x coatings, *Surface and Coatings Technology* 108–109 (1998) 230–235.
- [34] H.S. Myung et al., Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 163–164 (2003) 591–596.
- [35] J.H. Hsieh et al., Mechanical properties of TaN–Cu nanocomposite thin films, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5530–5534.
- [36] X.B. Tian et al., Antibacterial copper-containing titanium nitride films produced by dual magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 8606 – 8609.
- [37] Y.C. Kuo et al., The effect of Cu content on the microstructures, mechanical and antibacterial properties of Cr–Cu–N nanocomposite coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 854 – 860.
- [38] J. Musil, P. Zeman, Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu–N films, *Vacuum* 52 (1999) 269–275.
- [39] B. Abdallah, M. Naddaf, M. A-Kharroub, Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrN_x films deposited by Ar/N₂ vacuum arc discharge: Effect of nitrogen

- partial pressure, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 298 (2013) 55–60.
- [40] J. Musil et al., ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material, *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 179–183.
- [41] M. Apreutesei et al., Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr–Cu thin film metallic glasses, *Thin Solid Films* 561 (2014) 53–59.
- [42] P. Coddet et al., On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr–Cu–(N) thin metal glass films, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3567–3571.
- [43] W.J. Chou, G.P. Yu, J.H. Huang, Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si(100), *Thin Solid Films* 405 (2002) 162–169.
- [44] H. Spillmann et al., ZrN, Zr_xAl_yN and Zr_xGa_yN thin films – novel materials for hard coatings grown using pulsed laser deposition, *Applied Physics A* 73 (2001) 441–450.
- [45] J. Musil et al., The effect of addition of Al in ZrO₂ thin film on its resistance to cracking, *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) 355–360.
- [46] J. Blažek et al., Properties of nanocrystalline Al–Cu–O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1762–1767.
- [47] J. Gunnars, U. Wiklund, Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements, *Materials Science and Engineering A336* (2002) 7–21.
- [48] M. Zecchino, T. Cunningham: *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profiler*.
- [49] H. Czichos, T. Saito, L. Smith: *Springer Handbook of Materials Measurement Methods* (2006).
- [50] K. Barmak, K. Coffey, *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications: Structure, processing and properties*, Woodhead Publishing Limited (2014).
- [51] G. Friedbacher, H. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis, Second Edition*, Wiley VCH, Germany, (2011).
- [52] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, *Spektrometrické analytické metody I, kapitola 4*, (2004).

- [53] P. Brouwer, Theory of XRF: Getting acquainted with the principles, 3rd edition, PANalytical BV (2010).
- [54] T.Y. Tsui, et al., Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks, MRS Proceedings 383 (1995) 447–451.
- [55] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, Surface & Coatings Technology 207 (2012) 50–65.
- [56] J. Musil et al., Effect of ion bombardment on properties of hard reactively sputtered Ti(Fe)N films, Surface and Coatings Technology 177–178 (2004) 289–298.
- [57] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, Wear 246 (2000) 1–11.
- [58] M. Jirout, J. Musil, Effect of addition of Cu into ZrO_x film on its properties, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6792–6800.
- [59] J. Musil, J. Sklenka, R. Cerstvy, Transparent Zr–Al–O oxide coatings with enhanced resistance to cracking, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 2105–2109.
- [60] J. Musil et al., Morphology and Microstructure of Hard and Superhard Zr–Cu–N Nanocomposite Coatings, Japanese Journal of Applied Physics 41 (2002) 6529–6533.