

**Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd
Katedra Fyziky**

**Vrstvy Zr–Al–O a Zr–Si–O odolné proti
vzniku trhlin**

Ing. Josef Sklenka

**Disertační práce
k získání akademického titulu doktor
v oboru
Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

Školitel: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Datum státní doktorské zkoušky: 26. 6. 2012

Datum odevzdání práce: 9. 5. 2014

Plzeň 2014

**University of West Bohemia in Pilsen
Faculty of Applied Sciences
Department of Physics**

**Zr–Al–O and Zr–Si–O coatings with resistance
against cracking**

Ing. Josef Sklenka

**Dissertation thesis
submitted for the degree of Doctor of Philosophy
in the field of
Plasma Physics and Physics of Thin Films**

Supervisor: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Date of the state doctoral exam: 26. 6. 2012

Date of submitting: 9. 5. 2014

Pilsen 2014

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem lidem, kteří mi pomáhali v průběhu celého studia. Samozřejmě sem patří má rodina, která mi poskytla jak psychickou a finanční podporu, ale i pomoc při řešení překladů a korekcí prací v českém a anglickém jazyce, v neposlední řadě i rady při prezentaci výsledů na konferencích, či pohovorech. V této části bych rád také zmínil všechny členy semináře pro doktorandy, na který mi bylo umožněno chodit, a díky kterému jsem měl možnost zlepšit své prezentační, ale i publikační schopnosti. Jmenovitě bych chtěl navíc poděkovat Ing. Petru Stupkovi, doc. Ing. Pavlu Barochovi, Ph.D. a doc. Mgr. Šimonu Kosovi, Ph.D. za pomoc při korekci dizertační práce. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat každému členu katedry Fyziky, či v této době spíše každému členu centra evropské excelence: NTIS- tenkovrstvé materiály. Pod tímto poděkování je schována práce všech kolegů a kolegyně podílejících se na analýze látek, či diskuzí o dané problematice jejich oboru.

Nicméně hlavní místo pro poděkování jsem si vyhradil pro svého školitele prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc., kterému bych rád poděkoval za 4 roky studia a výzkumu, které budou navždy součástí mého pohledu na vědu a život samotný. V neposlední řadě bych také rád poděkoval prof. RNDr Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za možnost být 4 roky členem skvělého vědeckého týmu, který vytvořil.

Čestné prohlášení

Předkládám k posouzení a obhajobě dizertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

Obsah

1. Úvod	1
2. Současný stav problematiky	2
2.1 Magnetronové naprašování	2
2.1.1 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování.....	3
2.1.1.1 Duální magnetron.....	4
2.1.1.2 Hysterezní efekt, metody regulace procesu v přechodovém módu	7
2.2 Lomová mechanika.....	10
2.2.1 Pnutí v závislosti na geometrii povrchu.....	10
2.2.2 Energetické bilanční kritérium.....	11
2.2.3 Součinitel intenzity napětí.....	15
2.2.4 Vliv tloušťky materiálu a délky trhliny na lomovou houževnatost.....	19
2.2.5 Metody vyhodnocení lomové houževnatosti tenkých vrstev	22
2.2.5.1 Ohybová metoda	22
2.2.5.2 Indentační metoda	25
2.2.6 Mechanismus zvýšení lomové houževnatosti materiálů a tenkých vrstev	27
2.3 Obecná charakterizace vybraných oxidů.....	29
2.3.1 Oxid hlinitý (Al_2O_3).....	29
2.3.2 Oxid zirkoničitý (ZrO_2).....	29
2.3.3 Oxid křemičitý (SiO_2).....	30
2.3.4 $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ kompozity.....	31
2.3.5 Křemičitan zirkoničitý (ZrSiO_4).....	33
3. Cíle dizertační práce	33
4. Zvolené metody zpracování	35
4.1 Experimentální zařízení pro depozici vrstev.....	35
4.1.1 Depoziční komora, čerpací systém, přívody plynů a vakuové měrky.....	35
4.1.2 Ac pulzní zdroj MMS 10.....	38
4.1.3 Terčové konfigurace vrstev Zr–Al–O	40
4.1.4 Terčové konfigurace vrstev Zr–Si–O.....	41
4.2 Použité substráty při depozici vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O	42
4.3 Metody analýzy tenkých vrstev.....	43
4.3.1 Tloušťka, depoziční rychlost a pnutí ve vrstvách.....	43

4.3.2	Mechanické vlastnosti	44
4.3.3	Fázové složení vrstev	44
4.3.4	Řádkovací elektronová mikroskopie	45
4.3.5	Transmisní elektronová mikroskopie	45
4.3.6	Prvkové složení vrstev	45
4.3.6.1	Metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie	45
4.3.6.2	Rutherfordova metoda zpětně odražených iontů.....	46
4.3.7	Transmitance vrstev	46
4.3.8	Vysokoteplotní stabilita vrstev	46
4.3.9	Hustota vrstev	46
4.3.10	Ohybový test	47
5.	Výsledky a diskuze	50
5.1	Řízení prvkového složení pomocí obsahů ploch v erozivní zóně terče	50
5.2	Homogenita vrstev v závislosti na poloze na držáku substrátů	52
5.2.1	Porovnatelnost vzorků připravených při stejných depozičních podmínkách.....	52
5.3	Vrstvy Zr–Al–O.....	54
5.3.1	Depoziční rychlost	54
5.3.2	Zvýšení depoziční rychlosti.....	55
5.3.3	Prvkové složení	58
5.3.4	Hustota	60
5.3.5	Struktura.....	64
5.3.5.1	Stabilizace tetragonálního oxidu zirkoničitý(t-ZrO ₂)	68
5.3.7	Transmitance	74
5.3.8	Odolnost vrstev proti vzniku trhlin při ohybu	75
5.3.8.1	Tloušťková závislost odolnosti vrstev proti vzniku trhlin při ohybu	78
5.3.9	Teplotní stabilita.....	81
5.4	Vrstvy Zr–Si–O	84
5.4.1	Depoziční rychlost	84
5.4.2	Zvýšení depoziční rychlosti.....	85
5.4.3	Prvkové složení	87
5.4.4	Hustota	90
5.4.5	Struktura.....	91
5.4.6	Mechanické vlastnosti	96

5.4.7 Transmitance	99
5.4.8 Odolnost vrstev proti vzniku trhlin.....	100
5.3.9 Teplotní stabilita.....	109
6. Závěr	111
7. Literatura	114
Seznam prací autora.....	119
Seznam příspěvků na konferencích.....	119

Seznam vybraných symbolů:

a_D	depoziční rychlost
d_{t-s}	vzdálenost terč–substrát
E	Youngův modul pružnosti
E^*	efektivní Youngův modul pružnosti
H	tvrdost
I_d	výbojový proud
K, K_1	součinitel koncentrace napětí
K_I, K_{IC}	lomová houževnatost
p_{Ar}	parciální tlak argonu
P_c	cirkulující výkon
P_{ef}	efektivní výkon
p_{O_2}	parciální tlak kyslíku
p_T	celkový tlak
r_v	poloměr ohybového válce
d_{Zr}	vnitřní průměr Zr terče
T	transmitance
T_s	teplota substrátu
U_d	výbojové napětí
U_f	plovoucí potenciál
W_e	elastická vratnost
ϵ	deformační prodloužení při ohybu
λ	vlnová délka
σ	vnitřní pnutí
Φ_{O_2}	průtok reaktivního plynu
ρ_f	hustota stanovená pomocí XRF analýzy
ρ_v	hustota stanovená pomocí vážení a měření hustoty
γ	povrchová energie trhliny

Anotace

Vrstvy Zr–Al–O a Zr–Si–O s různým poměrem prvků Zr/Al a Zr/Si byly reaktivně deponovány pomocí AC magnetronového naprašování na vyhřívané, ale i nevyhřívané křemíkové, skleněné a molybdenové substráty s cílem nalézt a připravit vrstvy, které by kombinovaly vysokou tvrdost a odolnost proti vzniku trhlin. U všech sérií vrstev byla stanovena hustota, depoziční rychlost, mechanické a optické vlastnosti, transmitance a (u vrstev s strukturou t–ZrO₂) teplotní stabilita.

Bylo ukázáno, že vrstvy Zr–Al–O s poměrem Zr/Al $\approx 2,3$ připravené při $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa vykazovaly při ohybovém testu transmitanci $T > 70$ % a odolnost proti vzniku trhlin. Dále tyto vrstvy vykazovaly např. vysokou tvrdost $H \approx 18$ GPa, efektivní Youngův modul pružnosti $E^* \approx 150$ GPa, vysokou elastickou vratnost $W_e > 70$ % a ve struktuře fázi t–ZrO₂. Následující změna poměru Zr/Al $\approx 0,3$ při $p_{O_2} \geq 0,07$ Pa vedla k přípravě amorfních vrstev, které vykazovaly trhliny při ohybovém testu. Vzájemným porovnáním mechanických vlastností a odolností vrstev proti vzniku trhlin byla stanovena klíčová hodnota parametru H/E^* . Pokud vrstvy Zr–Al–O vykazovaly hodnotu poměru $H/E^* \geq 0,1$, pak tyto vrstvy také vykazovaly odolnost proti vzniku trhlin.

Tato teze byla zopakována a potvrzena i pro vrstvy Zr–Si–O, to znamená, že vrstvy Zr–Si–O s poměrem $H/E^* \geq 0,1$ vykazovaly opět odolnost proti vzniku trhlin při ohybovém testu, a to jak pro krystalickou, tak i pro amorfni strukturu. Dále byl zkoumán vliv pnutí ve vrstvách a multivrstvách na odolnost vrstev proti vzniku trhlin. Součástí tohoto experimentu byla příprava ochranné vrstvy, která zabránila tvorbě trhlin v křehké vrstvě. V neposlední řadě byl např. zkoumán vliv odolnosti vrstev proti vzniku trhlin na jejich tloušťce.

Annotation

Zr–Al–O and Zr–Si–O coatings with various elemental composition ratios Zr/Al and Zr/Si were reactively deposited by AC magnetron sputtering on to heated and unheated silicon, glass and molybdenum substrates with the aim to find and prepare coatings, that can combine the high hardness and resistance against formation of cracks. In each series of the coatings the density, deposition rate, mechanical and optical properties, stabilization of transition mode of reactive sputtering, and (in the coatings, which exhibited t–ZrO₂ structure) thermal stability were determined.

It has been shown, that Zr–Al–O coatings with ratio Zr/Al $\approx 2,3$ prepared at $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa exhibited transmittance $T > 70\%$ and resistance against formation of cracks during the bending test. Moreover, these coatings exhibited e.g. high hardness $H \approx 18$ GPa, effective Young's modulus $E^* \approx 150$ GPa, high elastic recovery $W_e > 70\%$ and t–ZrO₂ phase in their structure. The subsequent change of ratio Zr/Al $\approx 0,3$ at $p_{O_2} \geq 0,07$ Pa led to preparation of the amorphous coatings, which exhibited cracks in the bend test. By means of comparison of the mechanical properties and resistance of the coatings against formation of cracks the crucial value of parameter H/E^* was determined. If the coatings exhibited the value of ratio $H/E^* \geq 0,1$, then the coating also exhibited resistance against cracking.

This thesis was also repeated and confirmed for Zr–Si–O coatings, it means, the Zr–Si–O coatings with ratio $H/E^* \geq 0,1$ exhibited the resistance against formation of cracks during the bend test for amorphous and also for crystalline structure. Moreover, the influence of stress of the coatings and multi-coatings on the resistance against cracking was examined. A part of this experiment was the preparation of protection coating, that would prevent the formation of cracks in brittle coatings. Last but not least the dependence of resistance against cracking on the coatings thickness was examined.

1. Úvod

Tato práce je spojená s vědním oborem fyziky plazmatu a tenkých vrstev a bezpochyby se snaží obhajovat vědní hledisko tohoto oboru jakožto jeden z hlavních pilířů rozvoje lidstva. Kdo by si dokázal představit život bez elektřiny, či přesněji všech zařízení a přístrojů, které nám dnes a denně pomáhají, nebo v podstatě všech objevů založených na obecných zákonitostech přeměny energie. Pakliže tuto zmíněnou skutečnost přijmeme jako běžné a rozumné hledisko pro existenci lidstva v jeho dnešní podobě, nebude už v současné době takový problém zařadit plazmové technologie k jednomu z hlavních pilířů rozvoje techniky, vědních oborů či samotného posunu lidstva kupředu. Ať už je to hledisko energetické, kde by mohla termonukleární fúze vyřešit věčný problém nedostatku energie, či úsporné zářivky, které jsou dnes snadno k dostání. Nebo další hledisko, kterým může být hledání nových materiálů, které by dokázaly naplnit požadavky, které jsou na ně kladeny v průmyslových odvětvích, v armádě, v letectví, či nových výzvách jako je bezesporu již zmíněná termonukleární fúze.

Jednou z mnoha aplikací tenkých vrstev je např. ochrana povrchu flexibilních zobrazovacích zařízení, kdy připravená vrstva by měla vykazovat dostatečnou tvrdost, aby zabránila možnému poškození povrchu, ale zároveň by měla být dostatečně houževnatá, aby při jejím ohybu nevznikaly trhliny uvnitř vrstvy samotné. Samozřejmostí je i dostatečná průhlednost, a tedy i možné použití oxidových vrstev z důvodů jejich vysoké transparentnosti.

Předkládaná dizertační práce se snaží získat nové poznatky o přípravě a vlastnostech vrstev na bázi Zr–Al–O a Zr–Si–O společně s prošetřením odolnosti těchto vrstev proti vzniku trhlin a hledáním korelace mezi jejich houževnatostí a zkoumanými vlastnostmi. Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství České republiky jako část projektů číslo SGS-2010-070, SGS-2013-045, P108/12/0393 a COST OC 10045.

2. Současný stav problematiky

V této kapitole jsou shrnuty poznatky ze studijních pramenů a publikací týkajících se náplně výzkumu této dizertační práce. Jsou zde uvedeny obecné poznatky popisující vlastnosti tenkých vrstev i problematiku jejich aplikace. Dále je zde nastíněna problematika tvoření trhlin se zaměřením především na popis a vysvětlení některých základních pojmů.

2.1 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je v dnešní době téměř nepostradatelnou technologií zabývající se převážně tvorbou tenkých vrstev s unikátními vlastnostmi, které jsou předmětem jednak průmyslové aplikace v povrchovém inženýrství, dále pak i předmětem vědeckého výzkumu [1–9]. Rozvoj této technologie odstartovalo vynalezení planárního magnetronu [3], který výrazně zvýšil depoziční rychlost ve srovnání se soudobými diodovými naprašovacími zařízeními. U planárního magnetronu bylo poprvé využito magnetické pole, které prodlužovalo dráhu elektronů v okolí katody a tím dramaticky zvýšilo pravděpodobnost ionizace pracovního plynu. To s sebou přinášelo možnost snížit pracovní tlak v komoře (ve které výboj probíhal), výbojové napětí a při vhodném nastavení výbojového proudu zvýšit depoziční rychlost připravovaných vrstev.

Následný prudký vývoj této metody přípravy tenkých vrstev jen kopíroval požadavky průmyslu a ekonomiky na strukturu, mechanické či optické vlastnosti a vedl k vývoji zařízení využívajících např. i) reaktivní plyny a různý způsob přivedení reaktivních plynu do výboje [10], ii) modifikaci magnetického pole (např. uzavřené, nevyvážené) [2, 10], iii) nové zdroje s různými druhy průběhů proudu a napětí (pulzní zdroje, AC zdroje, HiPIMS) [11, 13], iv) geometrii a počet magnetronů [10] a v neposlední řadě i vytváření kombinovaných technik [14, 15].

2.1.1 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování

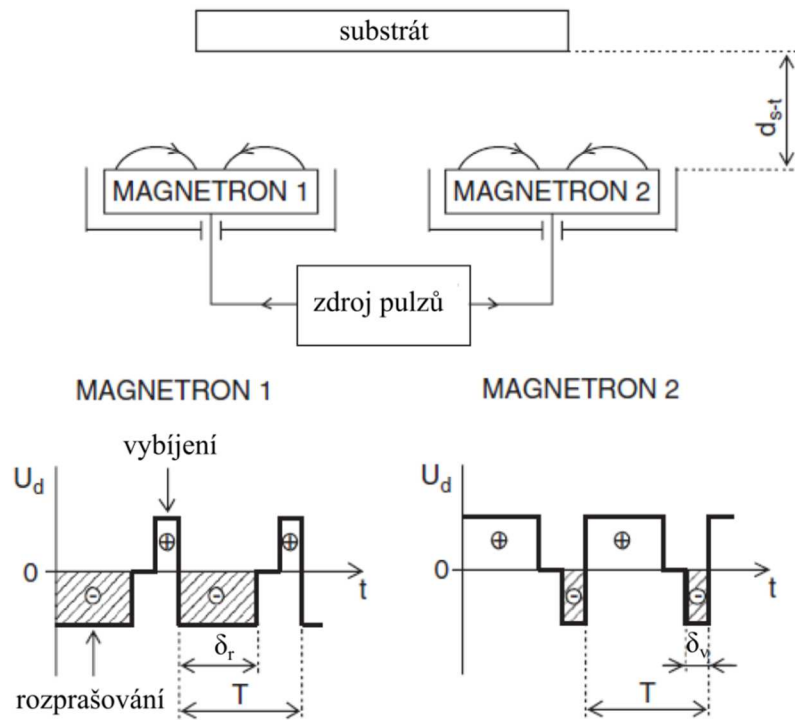
Samotné reaktivní magnetronové naprašování je proces, při kterém dochází k napouštění reaktivního plynu (nejčastěji se jedná o kyslík, dusík nebo některé uhlovodíky) do pracovní komory, ve které probíhá proces magnetronového naprašování. V tomto procesu reagují atomy vyražené z terče (popřípadě terčů) s atomy, molekulami či ionty reaktivního plynu a vzniklé produkty reakce dopadají na substrát, kde následně mohou vytvářet vrstvy složené z oxidů, nitridů či karbidů. Tyto vrstvy se ovšem nevytvářejí jen na substrátu, ale i na stěnách komory, které se tímto způsobem mohou kontaminovat deponovaným nevodivým materiálem a mohou způsobit tzv. mizení anody. Jedním z řešení potlačení tzv. mizení anody je např. použití duálního magnetronu, viz kap. 2.1.1.1.

Mnohem závažnější je, že tyto vrstvy vytvářejí i na samotné rozprašované katodě nevodivou vrstvu a dochází k tzv. otravování terče, viz kap. 2.1.1.2. Tento děj je pak doprovázen stíněním náboje na rozprašované katodě, na jejíž povrch dopadají kladné ionty, jejichž náboj není neutralizován zdrojem elektrické energie, což může vést k hromadění náboje a následně i ke vzniku obloukových výbojů. Problematika oblouků a jejich potlačení byla předmětem mnoha publikací, např. [16, 17]. Obecně lze pozorované oblouky rozdělit do tří kategorií. Jsou to i) bipolární oblouky, které se uzavírají mezi katodou (terčem) a substrátem, či stěnami komory, ii) unipolární oblouky, které se tvoří přímo na katodě (terči) mezi nevodivou a vodivou částí povrchu, iii) mikrooblouky, často tvořené jen jiskrami v okolí povrchu nevodivé vrstvy vytvořené na katodě (terči). Energie popsanych oblouků roste se vzdáleností bodů, ve které se uzavírají, a tedy platí, že uvolněná či přenesená energie bipolárních oblouků je větší než energie unipolárních, která je větší než u mikrooblouků, tj. $E_{bo} > E_{uo} > E_{mo}$, z čehož plyne i míra vlivu na samotnou depozici vrstev [16, 17]. Jedním z řešení, jak se vyhnout obloukům, je použít tzv. pulzní reaktivní naprašování [1, 17-19]. Tato technika využívá zdroj elektrické energie produkující pulzní napětí. V době pulzu je na katodu (terč) přivedeno vysoké záporné napětí a probíhající procesy jsou obdobné jako při nepulzujícím stejnosměrném napětí, ovšem v době mezi pulzy dochází k vybití nahromaděného náboje katody, a tedy k oblouku nedojde. Podle hodnoty napětí mezi pulzy rozdělujeme zdroje pulzního napětí na unipolární a bipolární. Při procesu magnetronového naprašování v případě unipolárního pulzního zdroje napětí je nevodivý povrch vybíjen

plazmatem. V případě bipolárního pulzního zdroje je nevodivý povrch navíc záměrně nabit na kladný náboj, jenž způsobí zvýšený dopad elektronů. V tomto případě se tento způsob často označuje za asymetrický bipolární pulzní zdroj napětí, neboť hodnota záporného napětí v době pulzu se nerovná hodnotě kladného napětí mezi pulzy, tj. při vybíjení nevodivého povrchu je nastavena nižší absolutní hodnota napětí, viz obr. 2.1.1. Dílčí experimenty ukazují, že k zabránění vzniku oblouků stačí nevodivý povrch vybíjet kladným napětím, jehož hodnota je přibližně 10 až 20 procent absolutní hodnoty záporného napětí během pulzu [18]. Z výše uvedeného vyplývá, že ke snížení pravděpodobnosti vzniku oblouků lze přispět zvýšením frekvence pulzů, celkového tlaku a napětí, nebo snížením depoziční doby a výkonové plošné hustoty [19, 20]. Nicméně jednotlivé hodnoty zmíněných parametrů je nutno vhodně zvolit, neboť jsou limitovány např. podmínkami vzniku a stability výboje v reaktivním naprašovacím procesu.

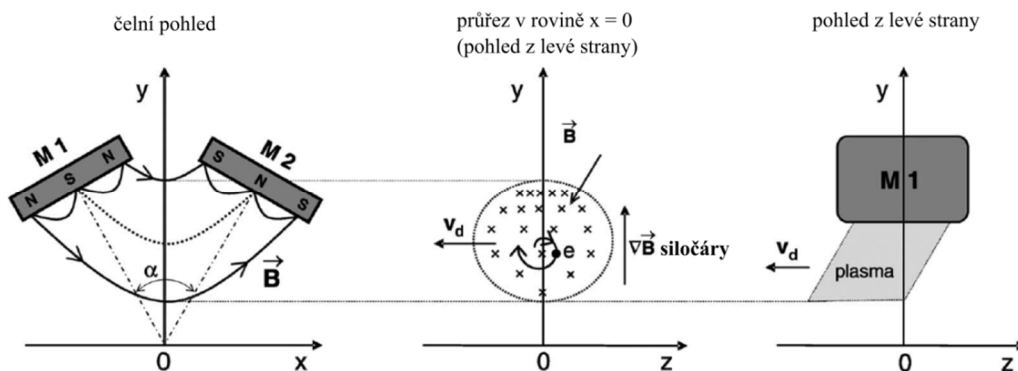
2.1.1.1 Duální magnetron

Duální magnetrony jsou v současné době jednou z nejrozšířenějších metod reaktivního pulzního naprašování a přípravy vrstev vůbec. Princip rozprašování duálním magnetronem s využitím pulzního zdroje je vyobrazený na obr. 2.1.1. Jeho použitím lze docílit např. vyšší depoziční rychlosti oproti použití pouze jednoho magnetronu, dále pak např. zamezit problému mizení anody. V neposlední řadě lze každý magnetron osadit jiným terčem a pomoci např. délky pulzů přiváděných na jednotlivé magnetrony měnit prvkové složení deponované vrstvy. Dále je z obr. 2.1.1 zřejmé, proč lze dosáhnout vyšší depoziční rychlosti než v případě použití jednoho magnetronu. Při rozprašování z jednoho magnetronu se druhý vybíjí, tedy v každém okamžiku pracovního cyklu se rozprašuje jiný materiál terčů. Efekt mizení katody je potlačen, neboť výboj je vždy uzavřen mezi magnetrony, z nichž jeden je vždy magnetron na kladném a druhý na záporném potenciálu.

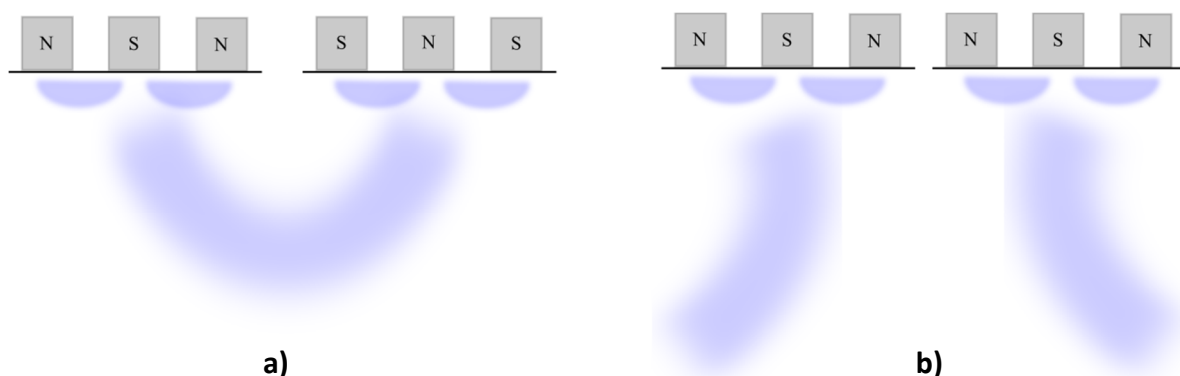


Obr. 2.1.1: Schematické znázornění duálního magnetronu spolu s jeho principem, kde U_d je výbojové napětí, d_{t-s} je vzdálenost terč–substrát, T je součet doby rozprašování δ_r a doby vybíjení δ_v [10].

Dalšími důležitými parametry u duálního magnetronu je polarita magnetů, vzdálenost terč–substrát d_{t-s} a v neposlední řadě i úhel α , který svírají normály k povrchu terčů, viz obr. 2.1.2. Pro duální magnetron rozlišujeme dvě základní konfigurace magnetického pole, a to uzavřenou a zrcadlovou, viz obr. 2.1.3. Z obr. 2.1.3 je zřejmé, že duální magnetron s uzavřeným magnetickým polem má opačné uspořádané polarity magnetů u jednotlivých magnetronů, naproti tomu u zrcadlové konfigurace mají shodnou polaritu.



Obr. 2.1.2: Schematické znázornění duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem, kde \vec{B} je vektor magnetické indukce, v_d je driftová rychlost[22].



Obr. 2.1.3: Schematické znázornění uspořádání magnetů a prostorového rozložení výboje v a) uzavřené konfiguraci, b) zrcadlové konfiguraci.

Uspořádání magnetů v magnetronu ovlivňuje i tvar výboje, který je převážně vázaný mezi magnetrony pro případ uzavřeného magnetického pole, nebo je otevřený mezi magnetrony pro případ zrcadlového magnetického pole, viz obr. 2.1.3. V případě uzavřeného magnetického pole navíc elektrony, které sledují siločáry magnetického pole, oscilují mezi oběma magnetrony, a tak zvyšují ionizaci částic, a tedy i množství částic dopadajících na povrch terče, což má za následek např. zvýšení depoziční rychlosti.

Použití magnetického pole, vyobrazeného na obr. 2.1.3, má nicméně i své nevýhody. Jednou z nich je nehomogenita vrstvy způsobená např. driftem nabitých částic, vyobrazených na obr. 2.1.2, kterou lze vyjádřit jako [21]:

$$\mathbf{v}_d = -\frac{W}{qB_x^2} \nabla B_x \times \hat{\mathbf{x}}, \quad (1.1.1)$$

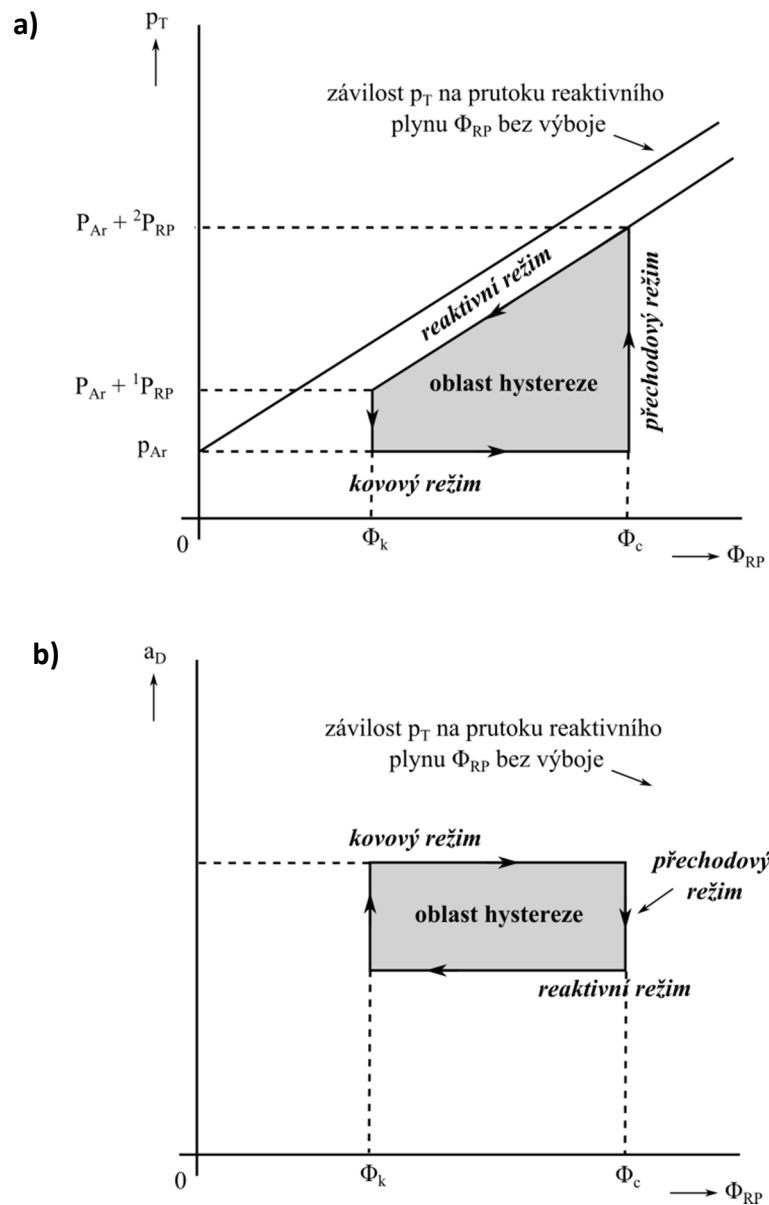
kde \mathbf{v}_d je vektor driftové rychlosti, W je kinetická energie částic kolmých k siločarám pole, q je elektrický náboj, B_x je složka magnetické indukce a $\hat{\mathbf{x}}$ je jednotkový vektor magnetické siločáry.

V případě použití duálního magnetronu lze homogenitu vrstev ovlivnit i použitím skládaných terčů tvořených různými materiály, jejichž odprašování může vést ke gradientům prvkového složení ve vrstvě při nedostatečné vzdálenosti terč–substrát d_{t-s} . Tento jev může být ještě markantnější při $\alpha = 0^\circ$, tj. když jsou plochy terčů v rovině, a při použití držáku

substrátů bez rotace. Obdobný problém nastává při použití rozdílných materiálů terčů na obou magnetronech [23].

2.1.1.2 Hysterezní efekt, metody regulace procesu v přechodovém módu

Hysterezní efekt, tj. hysterese, je jedním z nejnápadnějších projevů, kterým je reaktivní naprašování charakterizováno. Jeho princip je vyobrazen na obr. 2.1.4.



Obr. 2.1.4: Schematické znázornění závislosti a) celkového tlaku p_T a b) depoziční rychlosti a_D na průtoku reaktivního plynu Φ_{RP} .

K hysterezi z obr. 2.1.4 dochází u doutnavého výboje v procesu rozprašování kovového terče, např. v argonové a kyslíkové atmosféře. Při postupném zvyšování průtoku reaktivního plynu až do hodnoty ϕ_c se neprojevují žádné změny v hodnotách pracovního tlaku p_T . Je to především proto, že všechny částice reaktivního plynu reagují hlavně s rozprašovanými částicemi a se stěnami komory a substrátu. Nedochozí ani k významným změnám výbojových podmínek. Vrstvy jsou připravovány při vysokých depozičních rychlostech a jejich obsah kyslíku je téměř nulový nebo vysoce podstechiometrický. Tato oblast naprašování v hysterezní křivce je označována jako kovový režim. Při překročení hodnoty průtoku ϕ_c se v komoře začnou vyskytovat částice reaktivního plynu, které nebyly absorbovány rozprášenými částicemi či stěnami pracovní komory a substrátem. S jejich růstem se zvyšuje pravděpodobnost jejich adsorpce na povrchu terče, což má za následek vznik sloučenin, které jsou většinou nevodivé a výrazně se od původního povrchu terče liší. Během tohoto procesu vytváření vrstvy na terči se mění i výbojové podmínky, především výbojové napětí, koeficient rozprašování materiálu terče a koeficient sekundární emise elektronů [24]. Klesá depoziční rychlost, neboť vytvářená sloučenina na povrchu terče má nižší rozprašovací výtěžek (počet uvolněných atomů terče na jeden iont, který dopadl na povrch terče). Pokud není vzrůstající počet částic reaktivního plynu nikterak odstraněn, nebo alespoň regulován pomocí průtoku reaktivního plynu, pak celkový tlak v komoře skokově vzroste a terč se celý pokryje vznikající sloučeninou. Tato oblast v hysterezní křivce je označována jako reaktivní režim. U reaktivního režimu dochází k drastickému snížení depoziční rychlosti (ve srovnání s kovovým režimem) a změně celé výbojové charakteristiky. Nicméně vrstvy připravené v tomto režimu jsou většinou stechiometrické a mají rozdílnou strukturu a mechanické vlastnosti oproti vrstvám připravených v kovovém režimu. Jak už bylo zmíněno, sloučeniny reaktivního plynu a kovového materiálu terče jsou většinou nevodivé, a proto je v této fázi nutné potlačit vznikající oblouky pomocí např. vhodného typu zdroje s nastavenými optimálními parametry, viz kap. 2.1.1.

Oblast mezi kovovým a reaktivním režimem se označuje jako přechodový režim, viz obr. 2.1.4. Tento režim má vysoký potenciál, jelikož kombinuje výhody obou režimů (reaktivního a kovového), např. je možné připravovat stechiometrické vrstvy při vysoké depoziční rychlosti. Proto je přechodový mód v průmyslu velmi žádán, neboť zvýšení depoziční rychlosti při

zachování vlastností vrstev z reaktivního režimu výrazně snižuje výrobní náklady. Nicméně nevýhodou přípravy vrstev v tomto režimu je jeho výše popsaná nestabilita.

Z reaktivního do kovového režimu se lze dostat opětovným snížením průtoku reaktivního plynu, ovšem neděje se tak okamžitě po snížení průtoku reaktivního plynu na ϕ_c , ale až při ϕ_k , které je doprovázeno zvýšením a_D a poklesem p_{O_2} , což je znázorněno na obr. 2.1.4 po směru orientace grafu hystereze. Nejdříve se musí snížit stupeň pokrytí povrchu terče sloučeninou. Až po jejím úplném odstranění z povrchu terče se opět zvýší rozprašovací výtěžek a tím celkový počet částic, které jsou schopné opět snížit celkové množství částic reaktivního plynu v pracovní komoře.

Jak už bylo zmíněno, stabilizace přechodového režimu je klíčovou otázkou průmyslové aplikace. Proto není překvapením, že během vývoje a aplikace pulzního reaktivního magnetronového naprašování byla za tímto účelem vyvinuta nejedna metoda. Jedná se o metody založené na: vysoké čerpací rychlosti [24], kontrole parciálního tlaku reaktivního plynu [26], kontrole cirkulujícího plynu [27], pulzním napouštění reaktivního plynu [28, 29], změnou výbojového napětí [25]. Zmíněné metody našly své průmyslové uplatnění a pro účely této práce byla využita metoda založená na kontrole parciálního tlaku reaktivního plynu, viz kap. 5.3.2 a 5.4.2.

2.2 Lomová mechanika

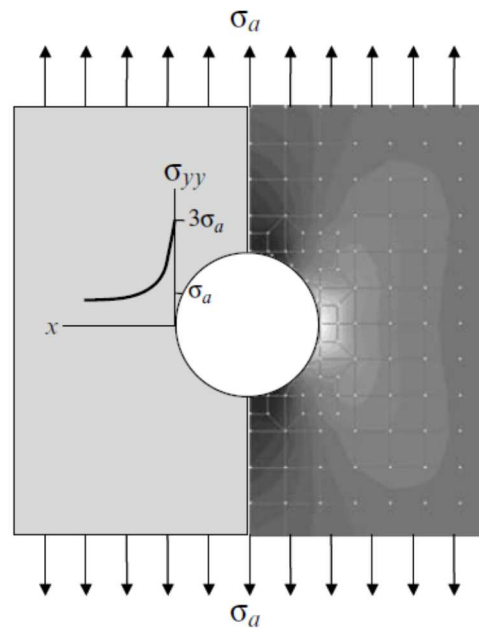
Lomová mechanika se obecně zabývá studiem šíření trhlin v materiálech. Její podstatou je vysvětlit a popsat pomocí jednoho či více parametrů propagaci trhlín, jež může být vyjádřena z deformace, napětí, teorie elasticity a plasticity zkoumaných materiálů. Lomová mechanika se obvykle dělí na lineárně-elastickou lomovou mechaniku a na elasticko-plastickou lomovou mechaniku. U lineárně-elastické lomové mechaniky je nutné, aby jednak v okolí vrcholu trhlíny existovala pouze malá plastická oblast, a dále pak aby trhlina byla dostatečně dlouhá, ale zároveň aby bylo čelo trhlíny dostatečně vzdáleno od okrajů tělesa. V případě, že plastická zóna je ve vrcholu trhlíny velká ve srovnání s délkou trhlíny či vzdáleností trhlíny od okrajů tělesa, pak je nutné použít principy elasticko-plastické lomové mechaniky. Dále budou uvažovány podmínky pro splnění lineárně-elastické lomové mechaniky.

2.2.1 Pnutí v závislosti na geometrii povrchu

Jedna z prvních prací, která ovlivnila chápání závislosti pnutí na geometrii povrchu, je práce Sira Charlese Edwarda Inglise [30]. Jako jeden z prvních ukázal pomocí teorie elasticity, že kolem rozhraní, kterým může být trhlina nebo vryp, se koncentruje napětí vyšší, než je napětí aplikované na materiál, viz obr. 2.2.1. Tuto skutečnost lze dále charakterizovat pomocí rovnosti

$$K = 1 + 2 \sqrt{\frac{c}{q}}, \quad (2.2.1)$$

kde K je součinitel koncentrace napětí, c je poloměr trhlíny a q popisuje zakřivení hran trhlíny. Rovnost (2.2.1) ukazuje, že součinitel koncentrace napětí K nelze vyjádřit jen v závislosti na poloměru trhlíny c či na zakřivení hran q , ale pouze na poměru těchto dvou parametrů.



Obr.2.2.1: Schematické vyobrazení koncentrace napětí u rozhraní vymezuující kruh [34].

2.2.2 Energetické bilanční kritérium

I přes pokrok, který představovala Inglisova teorie (viz kap. 2.2.1) popisující rozložení pnutí na rozhraní uvnitř materiálů, stále nebylo možné vysvětlit jednoduchý fakt, že rozměrově větší trhliny se šíří snadněji než ty menší. V roce 1920 uveřejnil A. A. Griffith z Královské letecké společnosti v Anglii [31] svou studii, jež byla motivována problémem vlivu povrchových trhlin na pevnost materiálu při různých velikostech zatížení. Tato studie ho přivedla k myšlence teoretického popisu prasklin pomocí principu minimální energie. Spojením této myšlenky a Inglisovy rovnosti vyvodil dvě základní nutné podmínky růstu trhlin:

1) Pevnost vazeb na hranici trhliny musí být překonána působícím napětím. Napětí koncentrované na hranici trhliny pak lze následně vyjádřit jako funkci součinitele koncentrace napětí K , který závisí na poměru poloměru trhliny c a zakřivení hran ρ (rovnost (2.2.1)).

2) Uvolněná energie deformace v důsledku růstu trhliny musí být rovna nebo vyšší, než je energie potřebná k vytvoření povrchu trhliny.

Druhou podmínku lze vyjádřit matematicky jako

$$\frac{dU_s}{dc} \geq \frac{dU_\gamma}{dc}, \quad (2.2.2)$$

kde U_s uvolněná je deformační energie, U_γ je celková povrchová energie a c je délka trhliny.

Pro spočítání uvolněné deformační energie a celkové povrchové energie Griffith uvažoval velmi úzkou eliptickou trhlínu s celkovou délkou $2c$ v nekonečné homogenní lineárně-elastické desce s jednotkovou šířkou, na niž je aplikováno homogenní napětí σ_a , viz obr. 2.2.2. Pak lze U_s a U_γ vyjádřit jako

$$U_s = \frac{\pi\sigma_a^2 c^2}{E}, \quad (2.2.3)$$

$$U_\gamma = 4\gamma c, \quad (2.2.4)$$

kde E je Youngův modul pružnosti, γ povrchová energie trhliny dané pevné látky.

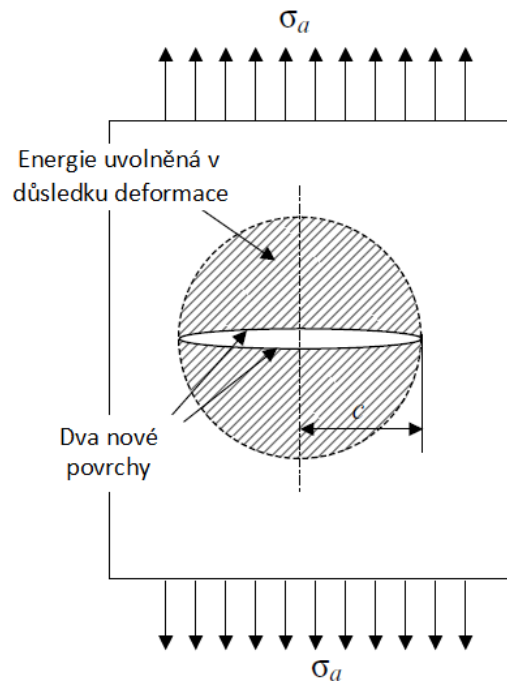
Povrchová energie trhliny není obecně rovna hodnotě volné povrchové energie. Její hodnota je většinou větší. Důvodem je, že může zahrnovat i mechanismy jako jsou mikrotrhliny, fázové přechody a plastické deformace.

Po dosazení rovnosti (2.2.3) a (2.2.4) do nerovnosti (2.2.2) a derivováním podle c dostáváme

$$\frac{\pi\sigma_a^2 c}{E} \geq 2\gamma. \quad (2.2.5)$$

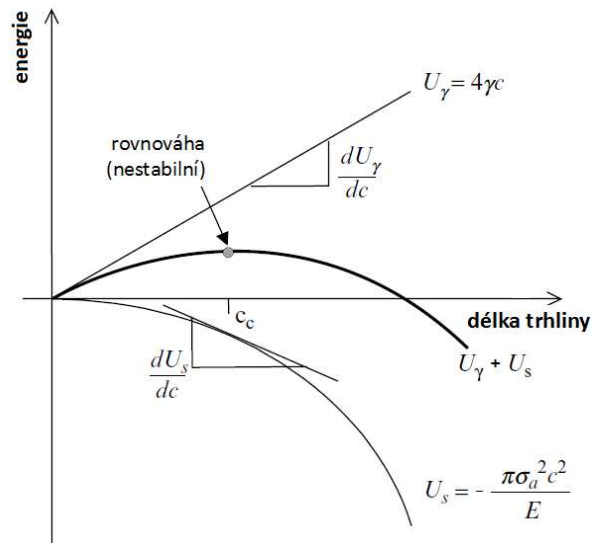
Nerovnost (2.2.5) představuje energetické bilanční kritérium, z něhož plyne, že změna uvolněné deformační energie v důsledku změny délky (poloměru) trhliny je lineární funkcí délky (poloměru) trhliny a musí být větší nebo rovna změně povrchové energie trhliny, která je konstantní. Energetické bilanční kritérium ovšem lze přepsat také do tvaru

$$\sigma_a^2 c \approx \text{konst.} \quad (2.2.6)$$

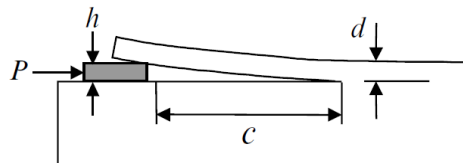


Obr. 2.2.2: Schematické vyobrazení eliptické trhliny o celkové délce $2c$ v homogenní nekonečné desce jednotkové tloušťky a aplikovaného homogenního napětí [34].

Z úměrnosti (2.2.6) pak plyne závislost velikosti trhlín a aplikovaného napětí pro jejich šíření, a vysvětluje, proč se rozměrově větší trhliny (s větším poloměrem c) šíří snadněji než ty rozměrově menší. Nicméně je nezbytné podotknout, jak významná je geometrie trhliny po uvolnění deformační energie. Pro zvolené odvození nerovnosti (2.2.5), jež je ilustrováno obr. 2.2.2, lze snadno prokázat nestabilitu (druhá derivace celkové energie je záporná, tj. nabývá maxima), viz obr. 2.2.3. Zde je patrné, že při dosažení délky trhliny c nelze rozhodnout, jak se tento systém bude chovat, tj. zda se trhliny budou dále šířit, zvětšovat či se začnou uzavírat z důvodu snížení celkové energie. To se ovšem nebude dít v případě tzv. Obreimoffova experimentu, popsáno na obr. 2.2.4. U něho lze nalézt délku trhlín s celkovou minimální energií, tj. trhliny s menší, resp. větší, délkou než je délka s minimální celkovou energií, budou svoji délku zvětšovat, resp. zmenšovat, viz obr. 2.2.5.

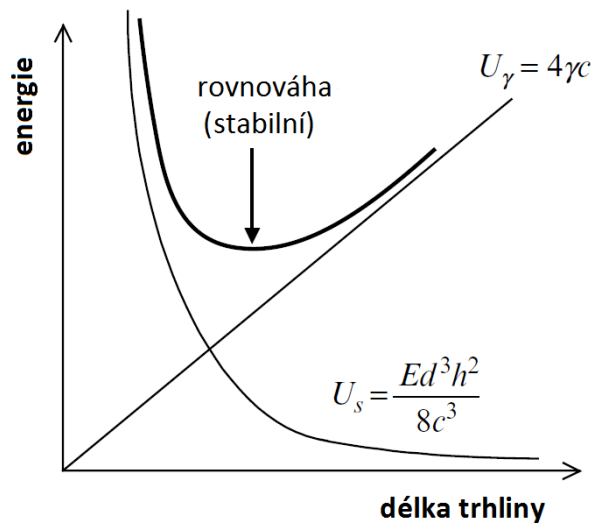


Obr. 2.2.3: Závislost celkové energie (součet povrchové energie trhliny a uvolněné deformační energie) na délce trhliny pro odvození úměrnosti (6) zobrazené schematicky na obr.2 [34].



Obr. 2.2.4: Závislost celkové energie (součet povrchové energie trhliny a uvolněné deformační energie) na délce trhliny pro Obreimoffův experiment zobrazený schematicky na obr. 2.2.4 [34].

Z uvedených příkladů je zřejmé, jak moc je citlivé chování systému na popis uvolněné deformační energie U_s . Mimoto, kromě silných předpokladů pro nalezení Griffithova energetického kritéria je zde patrná i nutnost přesného popisu specifické geometrie trhliny. Jak je už patrné i z Inglisovy teorie, viz kap. 2.2.1, tvar trhliny silně ovlivňuje rozložení napětí. Čím ostřejší rozhraní bude trhlina vykazovat, tím větší bude koncentrace napětí a pravděpodobnější přerušení vazby atomů bránící růstu trhliny. Síla vazby se dá charakterizovat pouze jako pravděpodobností rozdělení, a tedy i v homogenním lineárně-elastickém izotropním materiálu, kde máme dobře popsanou uvolněnou deformační energii a geometrii praskliny, se při splnění Griffithova energetického kritéria nemusí trhliny šířit.



Obr. 2.2.5: Schematické zobrazení Obreimoffova experimentu, h je tloušťka deformačního tělesa, P je působící síla na deformační těleso, c je zde délka trhliny a d je tloušťka materiálu, který je deformačním tělesem oddělován. Mimo základní předpoklady (tření, dokonale tuhé deformační těleso, atd.) se předpokládá jednotková šířka deformovaného tělesa [34].

I přesto lze nalézt oblast použití, např. při popisu trhlin v amorfních keramických materiálech (např. skla), kde toto kritérium vcelku obstojně popisuje zmíněnou problematiku šíření trhlin. I když kromě jiného, i z důvodu silných předpokladů se Griffithovo energetické kritérium jeví spíše jako nutná podmínka pro šíření trhlin, nikoliv jako postačující.

2.2.3 Součinitel intenzity napětí

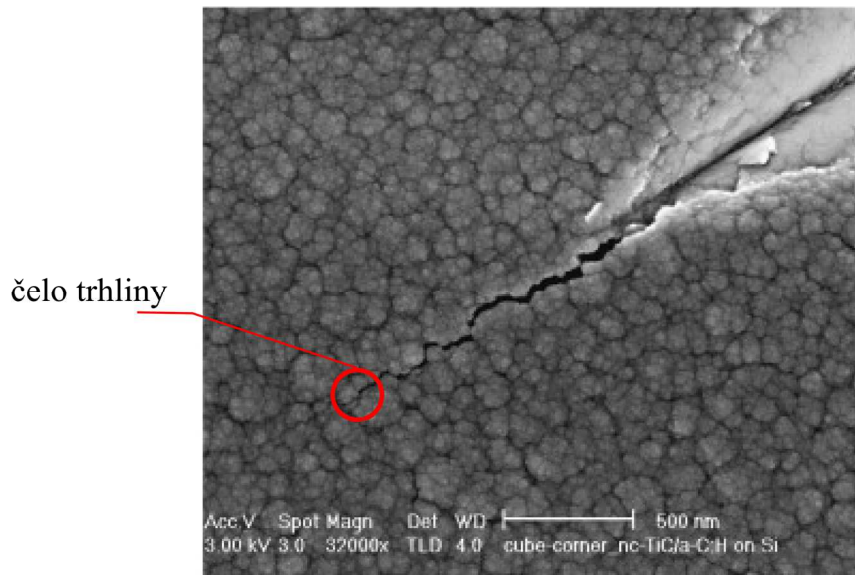
Další vývoj v teorii trhlin byl spojen se jménem G. R. Irwinem [32, 33]. Během druhé světové války byl Irwin zapojen do výzkumu zabývajícího se praskáním ocelového plátového brnění vlivem deformace způsobené vystřeleným projektilem. V roce 1957 publikoval svůj teoretický popis trhlin, ve kterém ukázal, že rozložení napětí $\sigma(r, \theta)$ v okolí nekonečně ostré trhliny (to znamená trhliny, u které je čelo trhliny, viz obr. 2.2.6, popsané nekonečně malým poloměrem křivosti), může být matematicky vyjádřeno jako

$$\sigma(r, \theta) = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right), \quad (2.2.7)$$

kde první člen na pravé straně popisuje napětí a zbylé členy obsahující θ popisují rozložení napětí (r představuje vzdálenost od trhliny, θ je úhel vzhledem k rovině trhliny). K_1 je zde součinitel intenzity napětí a je definován jako

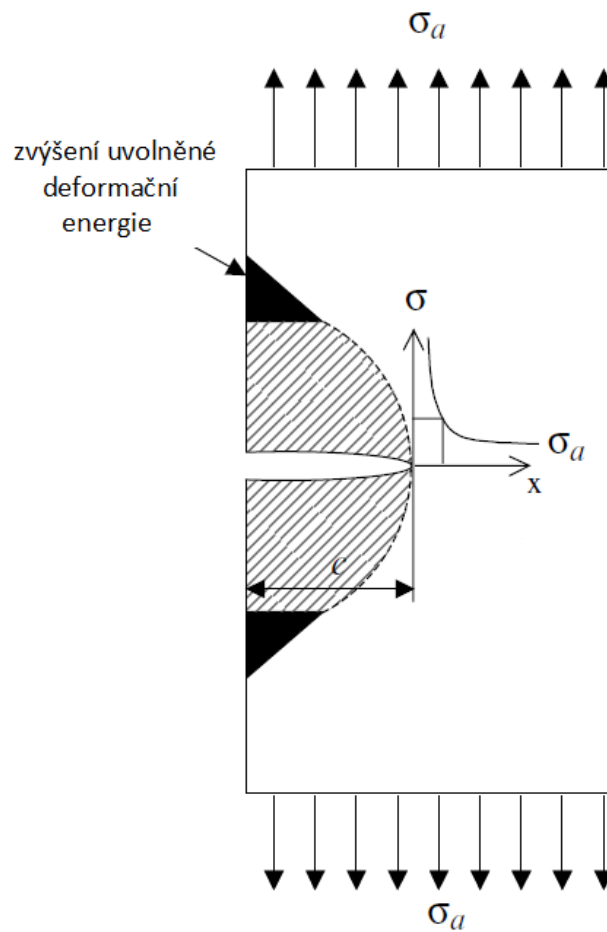
$$K_1 = \sigma_a Y \sqrt{\pi c}, \quad (2.2.8)$$

kde σ_a je vnější aplikované napětí, Y je geometrický faktor a c je poloviční délka trhliny (dříve definována jako poloměr či délka trhliny).



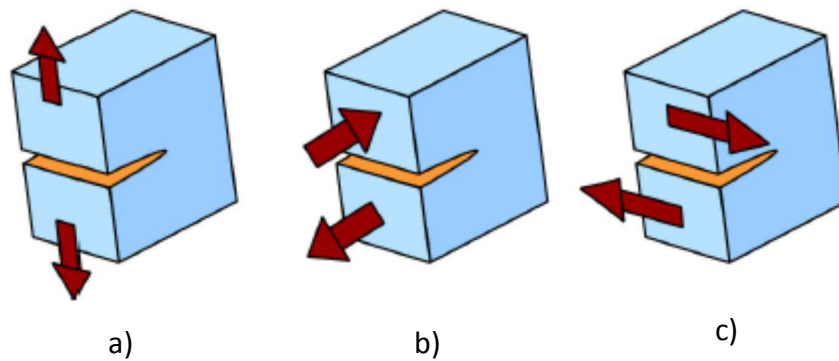
Obr. 2.2.6: Snímek povrchu vrstvy s vytvořenou trhlinou po vtisku nanoindentoru pořízený řádkovacím elektronovým mikroskopem a s vyznačeným čelem trhliny[35].

Geometrický faktor se v rovnosti (2.2.8) dá chápat jako funkce, jejíž hodnoty závisí na geometrii vzorku (i trhliny) a na aplikovaném vnějším napětí σ_a . Např. pro oboustranně ukončenou, přímočarou trhlinu v nekonečné desce je hodnota geometrického faktoru rovna jedné, neboli $Y = 1$. Ovšem pro případ ilustrovaný na obr. 2.2.7., tedy případ jednostranně ukončené přímočaré trhliny v polonekonečné desce se $Y = 1,12$. Tato 12procentní výchylka je způsobena celkovým zvýšením hodnoty uvolněné deformační energie z důvodu přítomnosti povrchu.



Obr. 2.2.7: Schematické znázornění zvýšení uvolněné deformační energie a rozložení napětí $\sigma(r, \theta)$ v okolí trhliny s délkou c způsobené vnějším aplikovaným napětím σ_a [34].

Obecně se rozlišují tři základní, vzájemně nezávislé módy zatěžování tělesa s trhlinou, každý ve spojitosti s lokálním charakterem posuvů ploch tělesa, ve kterém se trhlina vyskytuje, viz obr. 2.2.8. Každému módu zatížení z obr. 2.2.8 pak odpovídá součinitel intenzity napětí; pro rovnost (2.2.7) je to případ z obr. 2.2.8 a).



Obr. 2.2.8: Schematicky vyobrazené módy namáhání tělesa s trhlinou při a) otevíracím módu, b) smykovém módu a c) antirovinném smykovém módu [36].

Rovnost (2.2.7) vychází z Westergaardova řešení biharmonické rovnice [37], která popisuje rozložení napětí znázorněné v obr. 2.2.2 a lze ho vyjádřit jako

$$\frac{\partial^4 \vartheta}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \vartheta}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \vartheta}{\partial y^4} = 0, \quad (2.2.9)$$

kde ϑ je funkce napětí a jednotlivé složky napětí jsou definovány jako:

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} \quad (2.2.10)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \quad (2.2.11)$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x \partial y}. \quad (2.2.12)$$

Při uvažování Hookova zákona a po dosazení do rovnosti (2.2.11) a několika netriviálních úpravách dostáváme rovnost (2.2.7).

Z rovnosti (2.2.7) je ovšem také zřejmé, že pro jakoukoliv velikost trhliny (popsanou parametrem c) lze nalézt dva limitní případy popisu rozložení napětí, které vedou k nereálným hodnotám. První limitní případ je, když $r \rightarrow +\infty$. Pak by z okrajových podmínek měla platit rovnost $\sigma = \sigma_a$. Pro limitu $r \rightarrow +\infty$ z rovnosti (2.2.7) dostáváme $\sigma = 0$, z čehož vyplývá, že rovnost (2.2.7) lze uvažovat pouze v okolí trhliny. Druhý limitní případ je pro $r \rightarrow +0$, kdy je hodnota napětí v čele trhliny nekonečná. Z tohoto důvodu je tedy nutné z okolí

trhliny, na kterém lze aplikovat rovnost (2.2.7), vyloučit samotný povrch trhliny (při této úvaze byly uvažované jen jednostranné limity z důvodu nesmyslné interpretace pro $r < 0$).

Navzdory tomu musí být splněno Griffithovo energetické bilanční kritérium, jež dává do souvislosti vnější přiložené napětí a šíření trhliny, kde tyto parametry jsou obsaženy v součiniteli intenzity napětí. Pokud tedy budeme uvažovat konkrétní případ jedné trhliny v nekonečné desce o jednotkové tloušťce, viz obr. 2.2.2 (Y a π jsou konstantní), pak velikost napětí na pozici určenou (r, θ) bude záviset pouze na vnějším aplikovaném napětí σ_a a odmocnině poloviční délky trhliny c . Odtud tedy lze chápat součinitel intenzity napětí jako materiálový parametr související s lomovou houževnatostí daného materiálu, resp. jeho pevností.

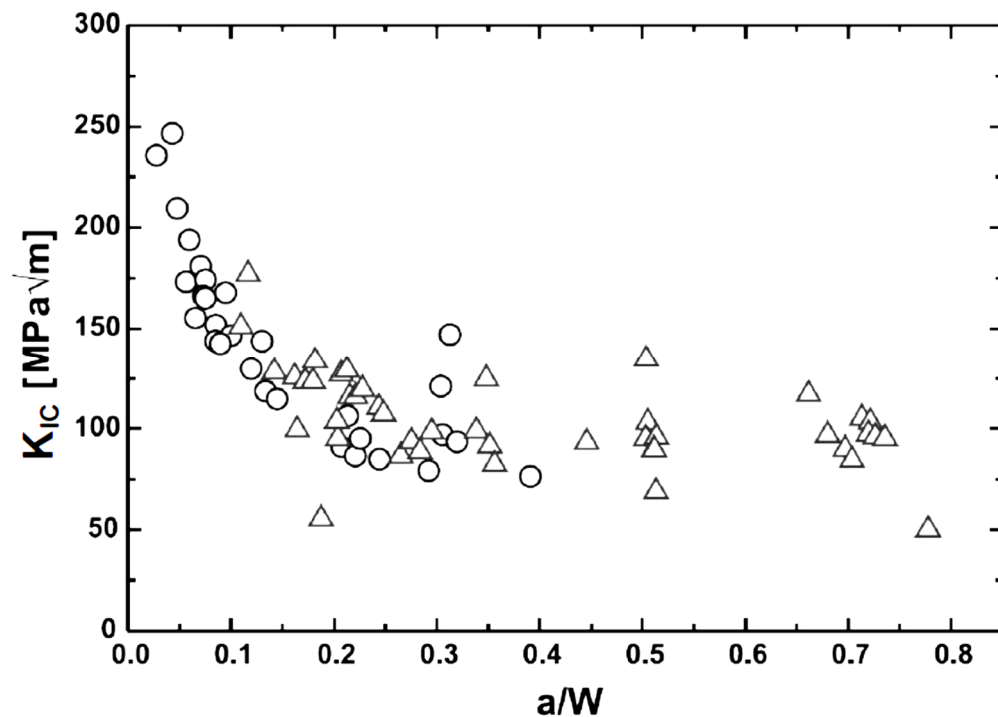
2.2.3.1 Způsoby určení součinitele intenzity napětí

Určení součinitele intenzity napětí se obecně provádí analyticky, experimentálně nebo numericky [38, 39]. Použitelnost analytických metod je omezena na jednodušší případy, především na rovinné úlohy. Experimentální stanovení součinitele intenzity napětí spočívá v měření poddajnosti materiálu a následného určení hnací síly trhliny, popřípadě měřením rozevření trhliny nebo rozevření u čela trhliny. V řadě případů lze využít již definované a stanovené hodnoty součinitele intenzity napětí pro dané geometrie s různými podmínkami zatěžování [40]. Ovšem jedná se o přibližné vztahy pro jednoduché případy namáhání, které byly určeny z aproximovaných výrazů nebo tabulek sestavených na základě jiných metod. U složitějších úloh je nutno odhadnout hodnotu součinitele intenzity napětí numericky, např. pomocí metody konečných prvků [39]. V případě, že známe rozdělení napětí v okolí vrcholu trhliny, můžeme určit hodnotu součinitele intenzity napětí v okolí, např. přímou metodou [38], nebo lze využít energetických přístupů (např. hnací síly trhliny, J-integrálu) či další postupy.

2.2.4 Vliv tloušťky materiálu a délky trhliny na lomovou houževnatost

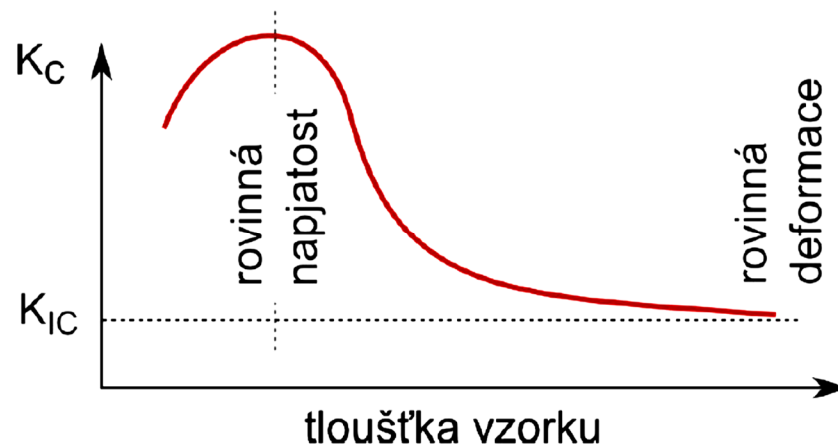
Z uskutečněných experimentů [42] bylo poukázáno na vzájemnou souvislost mezi lomovou houževnatostí a délkou trhlín, viz obr. 2.2.9. V těchto experimentech bylo

prokázáno, že stejné zkušební vzorky s krátkými trhlinami vykazují podstatně vyšší hodnoty lomové houževnatosti pro daný typ materiálu ve srovnání se vzorky s dlouhými trhlinami [46].



Obr. 2.2.9: Závislost lomové houževnatosti K_{IC} na délce trhliny pro vzorky namáhané tříbodovým ohybem [46].

Pro popis tloušťkové závislosti lomové houževnatosti je nutné zavést parametr K_c , který vyjadřuje hodnotu součinitele napětí, při kterém v tělese nastává lom. Experimentálně bylo prokázáno, že se hodnota K_c může měnit v závislosti na tloušťce tělesa, teplotě, rychlosti zatěžování, pracovním prostředím a multi-axialitě napětí v okolí čela trhliny [43]. Obecně jsou však výsledky získané v experimentech za použití různých materiálů a různých podmínek nejednoznačné [45]. Typický průběh kritické hodnoty součinitele intenzity napětí K_c je znázorněn na obr. 2.2.10.



Obr. 2.2.10: Závislost kritické hodnoty součinitele intenzity K_C napětí na tloušťce zkoumaného tělesa, kde K_{IC} je hodnota lomové houževnatosti daného materiálu tělesa [45].

Z obr. 2.2.10 je zřejmé, že v případě těles s malou tloušťkou, ve kterých převládá stav rovinné napjatosti, bývá hodnota K_C obvykle podstatně vyšší než u těles s větší tloušťkou [41, 44]. U těles s dostatečně velkou tloušťkou, u kterých převládá stav rovinné deformace, se hodnoty K_C asymptoticky blíží jisté minimální hodnotě, která představuje lomovou houževnatost materiálu zkoumaného tělesa K_{IC} . Vysvětlení průběhu obr. 2.2.10 lze nalézt např. v [66]. Předpokládá se, že u tenkých vzorků je značně omezen vliv trojososti napětí, což usnadňuje plastickou deformaci, která trhlinu otupuje. S tím souvisí i změna stavu napjatosti. U těles malé tloušťky převažuje stav rovinné napjatosti, ve kterém je velikost plastické zóny na čele trhliny přibližně 3krát větší než za jinak stejných podmínek ve stavu rovinné deformace, která převládá u těles s větší tloušťkou. To vše ovšem platí pouze pro materiály s houževnatým lomem, tedy převážně kovy. Z výše popsaného důvodu je zřejmé, že pro vyhodnocení kritické hodnoty součinitele intenzity napětí je zapotřebí zachovat i příslušné rozměry testovaného vzorku, např. podle normy ČSN EN ISO 12737.

Obecně se u těles s různou tloušťkou uplatňuje statistická teorie nejslabšího článku, tj. s rostoucím objemem materiálu roste pravděpodobnost výskytu defektu, který usnadňuje iniciaci lomu. Tento princip lze aplikovat i v případě keramických materiálů.

2.2.5 Metody vyhodnocení lomové houževnatosti tenkých vrstev

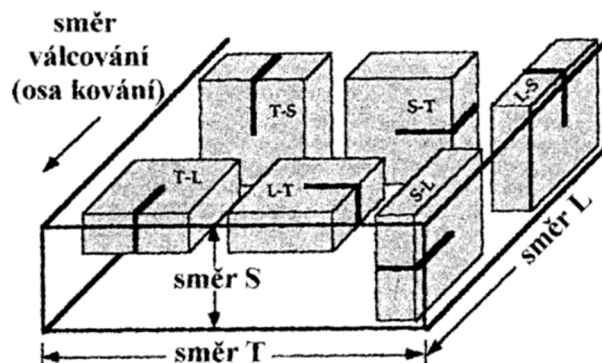
Pro popis a měření lomové houževnatosti se převážně využívá parametr K_C , popsany v kap. 2.2.4, tj. hodnota součinitele intenzity napětí, při které dochází k lomu. Z důvodů uvedených v kap. 2.2.4 je zřejmá potřeba normalizovat vyhodnocení lomové houževnatosti pro danou tloušťku vrstvy. Jedna z podmínek, která musí být splněna, je rovnost

$$h \geq h_{min} = 2.5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma} \right)^2, \quad (2.2.13)$$

kde h je tloušťka vrstvy, K_{IC} je lomová houževnatost a σ je hodnota napětí. Nicméně je nutné podotknout, že pro případ tenkých vrstev s hodnotou tloušťky v rozmezí hodnot stovek nanometrů až několika mikrometrů není rovnost splněna [47]. Obecně existuje velké množství metod pro určení lomové houževnatosti [47, 69, 115]. Ovšem pro účely této práce se zaměříme pouze na ohybovou a indentační metodu.

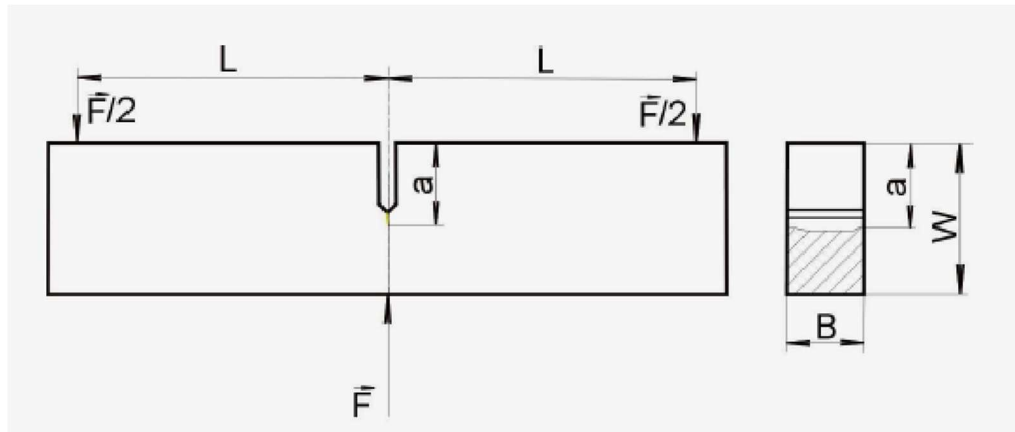
2.2.5.1 Ohybová metoda

Ohybová metoda patří mezi tzv. statické zkoušky lomové houževnatosti, která se stanovuje pomocí normy na definovaných zkušebních tělesech pro tříbodový ohyb či čtyřbodový ohyb. V případě houževnatých materiálů jsou ve zkušebních tělesech předem připraveny trhliny o definované velikosti a poloze, tzv. centrální zářezy. Tyto trhliny je nutno zvolit např. vzhledem k hlavním směrům zpracování materiálu a i následnému protažení zrn. Obecně orientace roviny trhliny musí být stanovena před výrobou zkušebního tělesa, označena v souladu s předepsaným souřadným systémem a zaznamenána, viz obr. 2.2.11.



Obr. 2.2.11: Základní značení roviny trhliny, kde první písmeno před pomlčkou značí kolmý směr na rovinu trhliny a druhé písmeno za pomlčkou znamená předpokládaný směr šíření trhliny [46].

Obecně obě metody (tříbodový a čtyřbodový ohyb) závisejí na struktuře materiálu a tvaru zkušební tělesa (obecně definovaného pomocí parametrů, viz obr. 2.2.12), rychlosti zatěžování a např. i podmínkách okolního prostředí (vlhkost a teplota).



Obr. 2.2.12: Popis zkušební tělesa pro tříbodový a čtyřbodový ohyb, kde F je aplikovaná síla na těleso, L je vzdálenost mezi podpěrou a trhlinou, a je délka trhliny, W a B jsou tloušťka a šířka trhliny [46].

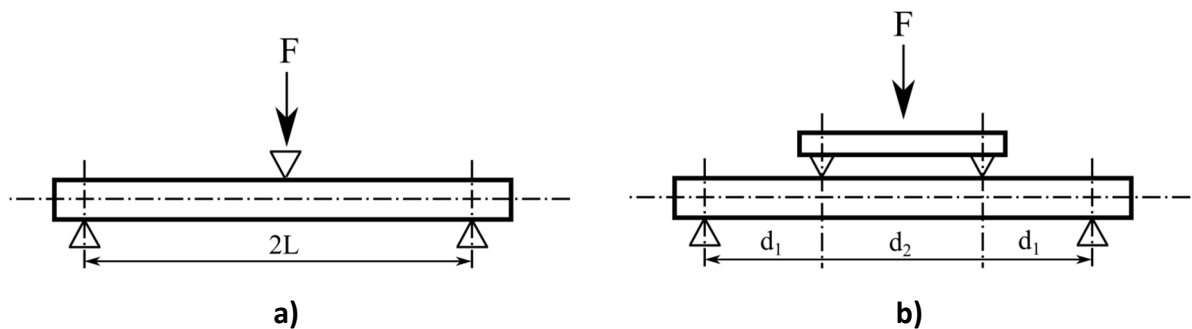
Rozdíl mezi tříbodovým a čtyřbodovým ohybem je ilustrován na obr. 2.2.13. Zkušební těleso je u obou metod zafixováno dvěma podpěrami. U tříbodové metody je toto těleso následně prohýbáno konstantní rychlostí pomocí trnu (těleso o definovaném tvaru) působícím uprostřed rozpětí podpěr definovaným zatížením, a to do té doby, než nastane lom nebo předem určená deformace. Následně se vyhodnocuje průhyb tělesa, aplikovaná síla a počáteční a konečná délka trhliny, popřípadě i lomová houževnatost K_{IC} . Dále lze např. vyhodnotit i Youngův modul pružnosti [48]

$$E = \frac{k}{4B} \left(\frac{2L}{W} \right)^3 \left[1 - 0.387 \frac{W}{2L} + 12.13 \left(\frac{W}{2L} \right)^{2.5} \right] + \frac{9k}{2B} \left(\frac{2L}{W} \right)^2 F_1(\alpha), \quad (2.2.14)$$

kde E je Youngův modul pružnosti, k je tuhost tělesa a parametry B , L a W jsou definované podle obr. 2.2.12 a $F_1(\alpha)$ je integrál funkce geometrie Y vyjádřenou jako

$$F_1(\alpha) = \int_0^\alpha xY^2(x)dx. \quad (2.2.15)$$

V případě čtyřbodového ohybu je zkušební těleso namáhané dvěma silami působícími přibližně v jedné třetině vzdáleností od obou podpor. Ohybové napětí je tak rozloženo na dané délce povrchu vzorku, což zvyšuje pravděpodobnost výskytu „vhodně“ orientovaného defektu. Čtyřbodový ohyb je tedy využíván převážně při měření lomové houževnatosti křehkých materiálů i tenkých vrstev.

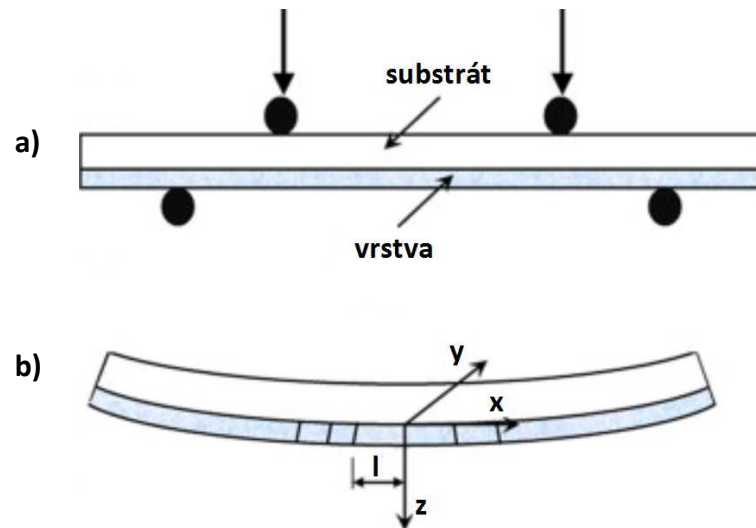


Obr. 2.2.13: Schematické vyobrazení a) tříbodového a b) čtyřbodového ohybu, kde F je aplikovaná síla.

Pokud aplikujeme čtyřbodový ohyb na vyhodnocení tenkých vrstev a zavedeme souřadný systém, vyobrazený na obr. 2.2.14 b), lze dodefinovat podmínky [49], při kterých lze vyjádřit lomovou houževnatost jako

$$K_{IC} = \sqrt{\left(\frac{3}{4} - \nu_f \frac{\nu_f - \nu_s}{(1 - \nu_f \nu_s)}\right) \frac{(1 - \nu_f \nu_s)^2}{(1 - \nu_f^2)^2} \frac{\varepsilon_c^2}{\beta}}, \quad (2.2.16)$$

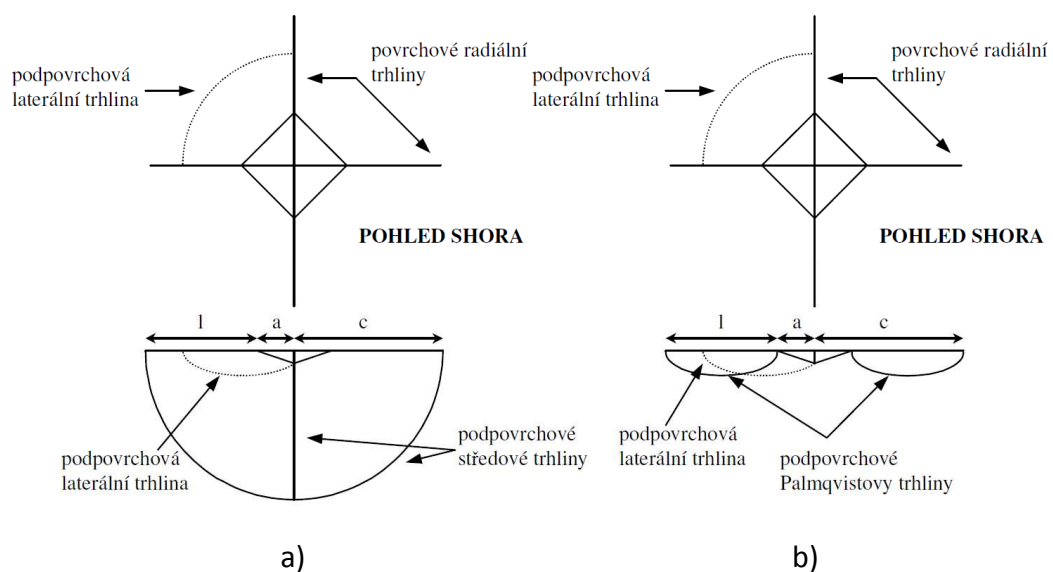
kde ν_f , resp. ν_s , jsou Poissonova čísla vrstvy, resp. substrátu, ε_c je kritická deformace, tj. deformace, při které dochází k růstu trhliny, a β je parametr popisující přenos pnutí přes rozhraní. Rovnost (2.2.16), resp. úměrnost mezi lomovou houževnatostí K_{IC} a odmocninou poměru $\frac{\varepsilon_c^2}{\beta}$, byla potvrzena již experimentálně [50, 51]. Obecně jsou ovšem tyto předpoklady příliš silné a to zejména v otázce reálné struktury a přenosu pnutí přes rozhraní.



Obr.2.2.14: Schematické vyobrazení a) čtyřbodového ohybu dvojce substrát-vrstva a b) deformované vrstvy s lokálním kartézským souřadnicovým systémem [49].

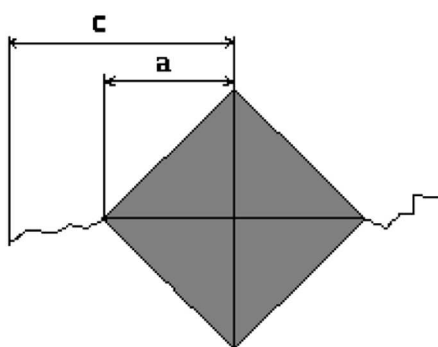
2.2.5.2 Indentační metoda

Zkouška indentační lomové houževnatosti je založena na indentaci materiálu obvykle Vickersovým indentorem, který je vtlačován do zkoumaného vzorku až do hodnoty zatížení, při kterém součinitel intenzity napětí K dosáhne kritické hodnoty a ve vzorku se vytvoří trhliny. Hodnota indentační lomové houževnatosti je pak určována v závislosti na velikosti použitého zatížení a délce indukovaných trhlín. Při dostatečně vysokém zatížení vznikají v úhlopříčkách vtisku radiální trhliny, které lze rozdělit na i) radiálně středové, viz obr. 2.2.15 a), nebo ii) Palmqvistovy, viz obr.2.2.15 b).



Obr. 2.2.15: Schematické vyobrazení řezu a) radiální středové a b) Palmqvistovy trhliny.

Vývoj indentační metody lze datovat od roku 1957, kdy Palmqvist publikoval svou studii, ve které stanovil odolnost proti porušení materiálu jako práci potřebnou pro vznik trhlin. Následující vývoj a výzkum lomové houževnatosti a dokonalejších měřících systémů pro indentační metody materiálů vedl k postupnému upravování vzorců pro stanovení hodnoty K_{IC} , viz výčet hodnot v tab. 2.2.1 s popisy parametrů vyobrazených v obr. 2.2.16. Uvedené možnosti jasně poukazují, že indentační metoda je stále velmi limitována, např. použitým materiálem nebo např. jeho tvarem, viz kap. 2.2.4. V kap. 2.2.4 se poukazuje na problematiku závislosti lomové houževnatosti na tloušťce zkoumaného materiálu, ovšem to není jediný limitující faktor, který souvisí s aplikací indentační metody pro stanovení lomové houževnatosti tenkých vrstev. Pokud měřená vrstva bude dostatečně houževnatá, tedy pro vytvoření trhlin bude nutné použít vysokých hodnot zatížení indentoru, pak následné trhliny se nemusí formovat ve vrstvě, nýbrž na rozhraní vrstva–substrát, či v samotném substrátu [52, 53]. Následně tedy indentační metoda nevyhodnocuje lomovou houževnatost vrstvy, nýbrž vyhodnocuje lomovou houževnatost vrstvy a substrátu.



- L je použité zatížení
- HV je tvrdost podle Vickerse
- a je polovina úhlopříčky vtisku
- l je délka trhliny
- c je součet l a a

Obr. 2.2.16: Schematické vyobrazení vpichu indentoru s trhlinou a vymezenými parametry pro popis houževnatosti [122].

Tab. 2.2.1: Soubor vzorců pro stanovení indentační lomové houževnatosti s parametry popsány v obr. 2.2.16 [122].

Radiálně středové trhliny	Podmínka	Označení	reference
$K_{IC} = 0,0101 L/(ac^{1/2})$		LS	[54]
$K_{IC} = 0,0515 L/c^{3/2}$		LF	[55]
$K_{IC} = 0,079 (L/a^{3/2})\log(4,5a/c)$	$0,6 < c/a < 4,5$	EW	[56]
$K_{IC} = 0,0824 L/c^{3/2}$		EC	[57]
$K_{IC} = 0,4636 (L/a^{3/2})(E/Hv)^{2/5}$ (10)		ED	[58]
$K_{IC} = 0,0095 (L/c^{3/2})(E/Hv)^{2/3}$		L1	[60]
$K_{IC} = 0,022 (L/c^{3/2})(E/Hv)^{2/5}$		L2	[61]
$K_{IC} = 0,035 (L/c^{3/2})(E/Hv)^{1/4}$		T	[62]
Palmqvistovy trhliny	Podmínka	Označení	reference
$K_{IC} = 0,0089 L(E/Hv)^{2/5} / (a^{1/2})$	$0,25 < l/a < 2,5$	NMH2	[59]
$K_{IC} = 0,0122 L(E/Hv)^{2/5} / (a^{1/2})$	$1 < l/a < 2,5$	N	[61]
$K_{IC} = 0,0143(E/Hv)^{2/3} (L/c^{3/2})(a/l)^{1/2}$		L3	[62]
$K_{IC} = 0,0319 L/(a^{1/2})$		SWMC	[63]

2.2.6 Mechanismus zvýšení lomové houževnatosti materiálů a tenkých vrstev

Mechanismus zvýšení houževnatosti materiálů je klíčovou otázkou v průmyslové aplikaci materiálů. Kromě způsobu zvýšení houževnatosti nastíněného v kap. 2.2.4, existuje v současné době několik dalších způsobů, jak dochází ke zvýšení houževnatosti materiálů [64]. Principem je především zvýšení energie, která je potřebná ke vzniku trhliny nebo k jejímu šíření. Následuje výčet jednotlivých metod [65] platných i pro tenké vrstvy.

Přenos napětí

Přenos modulu pružnosti se využívá v kompozitních materiálech. Principem je přenesení působícího napětí na tu část kompozitu, která je kolmá na působící sílu. Předpokládá se, že tato část kompozitu má vhodný geometrický tvar a vyšší modul pružnosti než doplňující

materiál kompozitu, se kterým musí mít velmi pevné rozhraní, které je schopné přenést působící pnutí [66, 67].

Předpětí

Jedna z podmínek vzniku a šíření trhliny je tahové pnutí, které může vzniknout při namáhání daného vzorku, např. při ohybu. Principem této metody je vytvořit ve vzorku zbytkové tlakové pnutí, které by kompenzovalo velikost vzniklého tahového pnutí [35].

Odklon trhliny

Princip odklonu trhliny souvisí s vlastnostmi polykrystalických a kompozitních materiálů. Pokud se těmito materiály má šířit trhlina, nemůže přímo, např. z důvodu orientace a tvaru zrn nebo (v případě kompozitních materiálů) z důvodů rozdílných mechanických vlastností jednotlivých kompozitních částí (viz přenos modulu pružnosti). Vzniklá trhlina se pak šíří nejpravděpodobněji po hranici zrn, což má za následek zvýšení celkové povrchové energie trhliny, která působí proti jejímu dalšímu šíření [68, 69], jak je např. zřejmé z rovnosti (2.2.5).

Přemostění trhliny

Přemostění, které brání šíření trhliny, je hlavním mechanismem zvýšení houževnatosti u kompozitních materiálů s tzv. dlouhými vlákny. Princip je následující. Pod zatížením se trhlina začne šířit přes matrici, ale pokud vlákna poblíž čela trhliny mají dostatečnou tuhost a pevnost, aby se neporušila, pak dojde ke zmenšení koncentrace napětí na čele trhliny, což má za následek zpomalení nebo dokonce zastavení šíření trhliny. Její opětovný růst může být nastolen až po překonání pevnosti samotných vláken, popřípadě po odklonu trhliny kolem hranice zrn těchto vláken [70, 71].

2.3 Obecná charakterizace vybraných oxidů

V této kapitole jsou stručně charakterizovány vlastnosti a struktura vybraných oxidů, které jsou fundamentální pro výsledkovou část této dizertační práce. Těmito oxidy jsou oxid křemičitý, oxid hlinitý a oxid zirkoničitý.

2.3.1 Oxid hlinitý (Al_2O_3)

Oxid hlinitý je znám díky svým výborným mechanickým vlastnostem, vysoké chemické a teplotní stabilitě, vysoké transmitanci. Oxid hlinitý je polymorfní materiál a obecně existuje velké množství metastabilních fází, jmenovitě např. γ , θ , δ , κ , χ , a jedna stabilní fáze α (korund), tvořící klencovou mřížku. Ta krystalizuje až za vysokých teplot přesahující 1000 °C. V přírodě je α fáze oxidu hlinitého označována jako korund a spolu s dalšími příměsmi je vyhledávána jako drahokam pod názvem rubín či safír. V průmyslových aplikacích v podobě tenkých vrstev je limitujícím předpokladem vzniku této fáze vysoká teplota a s tím související i požadavek na teplotní odolnost substrátu, nicméně i tak lze nalézt význam této fáze např. při tvorbě ochranné multivrstvy na lopatkách turbín u letadel, kde tvoří tzv. oxidační bariéru [81, 82].

S dalšími aplikacemi α fáze oxidu hlinitého roste požadavek na snížení teploty krystalizace. Nalezené metody spočívají např. ve využití pulzního zdroje [72], iontového plátování [73] či epitaxiálním růstu na povrchu Fe_2O_3 nebo Cr_2O_3 [74–80].

2.3.2 Oxid zirkoničitý (ZrO_2)

Stejně jako oxid hlinitý, tak i oxid zirkoničitý je znám díky svým výborným mechanickým vlastnostem, chemické stabilitě, vysoké transparentnosti, dále pak např. dielektrické konstantě a v neposlední řadě i díky nízké teplotní vodivosti. Oxid zirkoničitý je polymorfní materiál a lze ho uspořádat do tří fází, které jsou stabilní pouze v jistém rozsahu teplot. Kubická fáze ($c\text{-ZrO}_2$) je stabilní od teploty 2370 °C do teploty tavení (cca. 2700 °C) a tvoří fluoritový typ struktury, ve kterém je každý atom Zr obklopen osmi atomy O, které jsou umístěné ve stejné vzdálenosti od Zr atomu. Mezi teplotami 2370 °C a 1170 °C je stabilní

tetragonální fáze ($t\text{-ZrO}_2$), ve které je, stejně jako v kubické fázi, každý atom Zr obklopen osmi atomy O, ovšem polovina z nich je přibližně o 15 procent blíže. Pro teplotu nižší než 1170 °C je stabilní monoklinická fáze, ve které uspořádání atomu Zr vůči osmi atomům O se liší v sedmi případech z osmi, a to jak délkou vazby, tak i úhly, které spolu svírají.

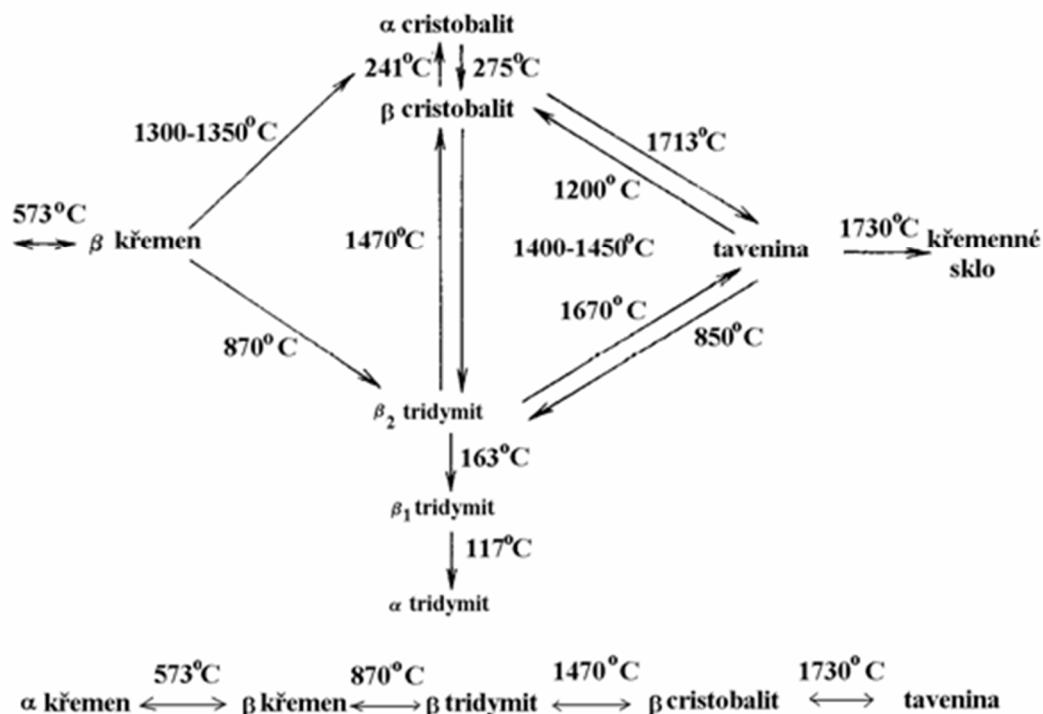
Jednou z hlavních nevýhod aplikace tohoto materiálu je právě zmíněná transformace z tetragonální fáze na monoklinickou, tj. $t \rightarrow m \text{ZrO}_2$, při které dochází ke smykové deformaci ($\approx 8\%$) a ke změně objemu ($\approx 3\text{--}5\%$). Při této deformaci dochází ke vzniku vysokých pnutí, která mohou vést až ke vzniku trhlin a tedy ztrátě funkčnosti materiálu. Navíc tetragonální fáze ZrO_2 dosahuje vyšších hodnot tvrdosti a elastické vratnosti [83], proto při $t \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ dochází i k degradaci mechanických vlastností. Z tohoto důvodu bylo klíčové nalézt řešení, jak stabilizovat tetragonální fázi a zabránit tak její transformaci na $m\text{-ZrO}_2$. Stabilizaci $t\text{-ZrO}_2$ lze provést např. pomocí zmenšení velikosti zrn [84, 113], ovšem nejčastěji se využívá přidání příměsových oxidů, jako jsou MgO , CaO , Y_2O_3 či Al_2O_3 [83]. Obecně by měl příměsový prvek splňovat alespoň jedno z následujících kritérií: i) průměr kationtu příměsového prvku by měl být přibližně stejný jako má Zr^{4+} , aby nedocházelo k deformaci mřížky a vzniku pnutí, které by vedlo ke spontánní $t \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, ii) kation příměsového prvku by měl mít +2 nebo +3 stavy, ve kterých by mohl tvořit kyslíkové vakance, iii) oxidový krystal příměsového prvku by měl tvořit tetragonální fázi, která by mohla vést např. k epitaxiálnímu růstu, iv) oxid příměsového prvku by měl být alespoň částečně rozpustný v ZrO_2 , nebo by měl být nerozpustný s dostatečně vysokým Youngovým modulem pružnosti [85–87].

Tento materiál nachází uplatnění především v tepelných bariérách, optických filtrech, jako alternativní dielektrikum v mikroelektronice, popřípadě v senzorech kyslíku.

2.3.3 Oxid křemičitý (SiO_2)

Oxid křemičitý je velmi odolný materiál vůči kyselinám a hydroxidům [88, 89], s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. Jednou z hlavních aplikací SiO_2 je křemenné sklo, které je výjimečně odolné vůči teplotním šokům a má velmi nízkou hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti. Tento materiál existuje v mnoha alotropických modifikacích, v současné době je potvrzený počet 22. Fázové přeměny mezi těmito modifikacemi jsou v závislosti na intervalu jejich teplotní stability dvě, a to i) enantiotropní, které jsou vratné a probíhají mezi nízkoteplotními

a vysokoteplotními formami jedné modifikace SiO_2 , a ii) displacivní, které jsou rekonstrukční a probíhají při přeměnách mezi jednotlivými modifikacemi SiO_2 , viz obr. 2.2.17.



Obr. 2.2.17: Schematické znázornění strukturních přeměn SiO_2 v závislosti na teplotě a rychlosti ohřevu[90].

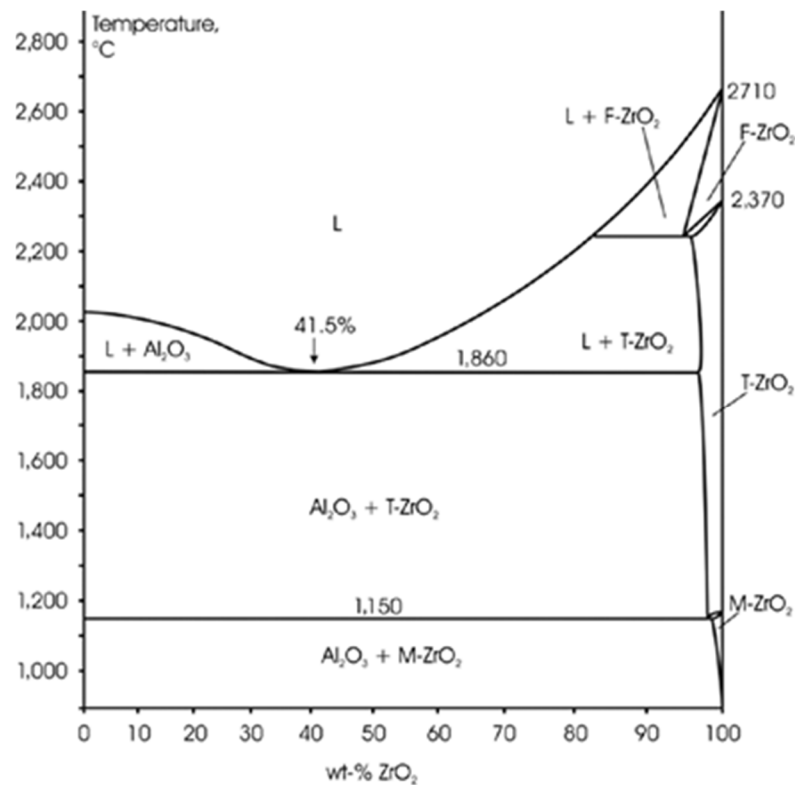
2.3.4 ZrO_2 - Al_2O_3 kompozity

ZrO_2 - Al_2O_3 kompozity [81–83, 91–93] jsou dvoufázové směsi α - Al_2O_3 (korund) a t- ZrO_2 , které jsou vzájemně téměř nerozpustné. Obecně přidáním ZrO_2 do korundu, označované jako ZTA (z anglického „zirconia-toughened alumina“), dochází ke zvýšení lomové houževnatosti, přidáním korundu k ZrO_2 , označované jako ATZ (z anglického „alumina-containing tetragonal zirconia“), se snižuje nízkoteplotní degradace a degradace způsobená hydrotermálním stárnutím. Tetragonální ZrO_2 je obecně nestabilní za pokojové teploty, viz obr. 2.2.18, proto je v případě ZTA velmi důležitá velikost zrn, viz kap. 2.3.2, kde se předpokládá, že velikost zrn klesá s objemovou frakcí ZrO_2 . Naproti tomu v případě malých procentuálních příměsí ZrO_2 , tedy v případě ZTA, lze např. množstvím ZrO_2 příměsí ovlivnit

velikost korundového zrna, kdy pro atomární obsah $ZrO_2 < 1 \%$ lze připravit jemnozrný korund, pro $ZrO_2 > 3 \%$ izometrický tvar korundových zrn.

Zmíněné zpevnění u ZTA je považováno obecně za kombinaci transformačního zpevnění a zpevnění pomocí mikrotrhlin. Důvodem je obsah obou fází ZrO_2 , konkrétně monoklinické a tetragonální. Naproti tomu u ATZ kompozitu se vyskytuje pouze t- ZrO_2 , tedy obecně dosahuje vyšší pevnosti.

Obecně $ZrO_2-Al_2O_3$ kompozity jsou ve velké míře zastoupeny u řezných nástrojů pro obrábění kovů, v biomedicínských aplikacích, kde potlačují degradaci hydrotermálního stárnutí, popřípadě u tepelně-oxidačních bariér.

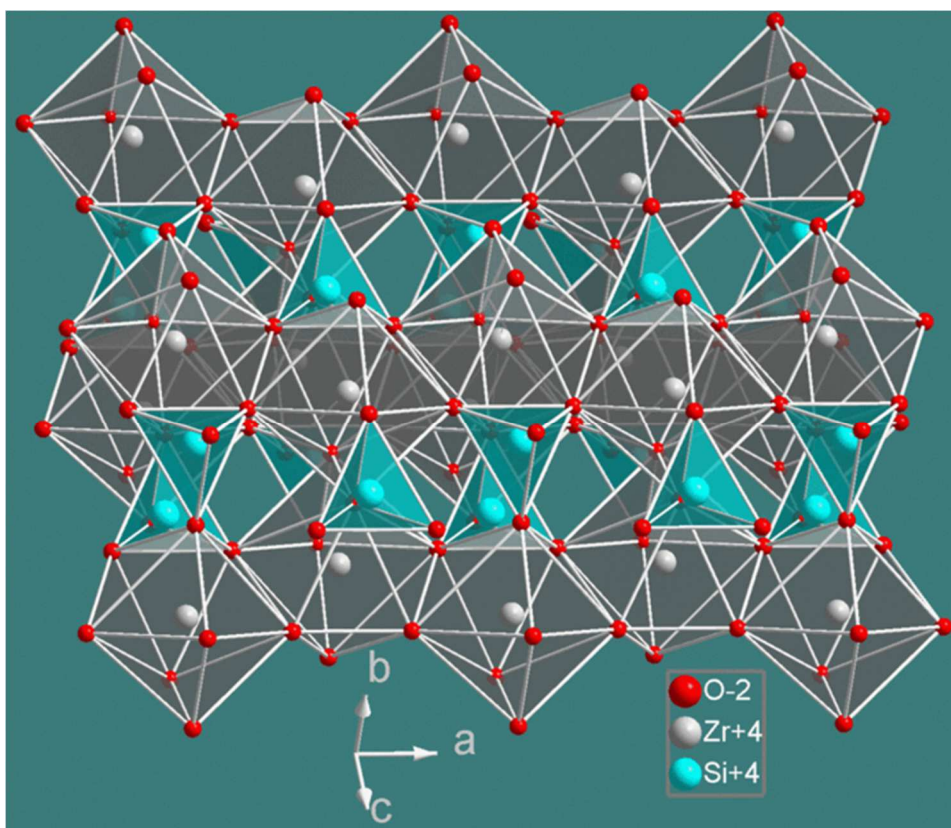


Obr. 2.2.18: Fázový diagram ZrO_2 a Al_2O_3 , kde M je monoklinická, T je tetragonální a F je kubická fáze, wt. je hmotností zlomek jedné fáze vůči druhé.

2.3.5 Křemičitan zirkoničitý (ZrSiO_4)

Zirkon silikát je hojně zastoupený minerál v sedimentech, magmatu a i metamorfovaných horninách. Z hlediska materiálového inženýrství má velmi zajímavé fyzikální vlastnosti jako jsou vysoký bod tání, nízký koeficient tepelné vodivosti ($6 \text{ W m}^{-1}\text{°C}^{-1}$ při teplotě 100 °C), odolnost proti teplotním šokům, nízký koeficient teplotní roztažnosti ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), výborná chemická stabilita a vysoký index lomu. Aplikace tohoto materiálu lze nalézt např. v mikroelektronice (dielektrický materiál s vysokou teplotní stabilitou) nebo v jaderném průmyslu (teplná bariéra).

Struktura tohoto materiálu je tvořena čtyřstěnem SiO_4 a dvanáctistěnem ZrO_8 , viz obr. 2.2.19, a je obecně ovlivnitelná tlakem. Při nízkém i vysokém tlaku vykazuje prostorově centrovanou tetragonální strukturu, nicméně při vysokém tlaku má jinou prostorovou grupu, tzv. scheelit.



Obr. 2.2.19: Krystalická struktura ZrSiO_4 s vyznačenými čtyřstěny SiO_4 (světle modře) a dvanáctistěny ZrO_8 (šedivě).

3. Cíle dizertační práce

Úkolem této doktorské dizertační práce je prozkoumat podmínky, při kterých lze připravit tenké vrstvy odolné proti vzniku trhlin při jejich ohybu. Výzkum se bude provádět na oxidových nanokompozitních vrstvách. Nanokompozitní oxidové vrstvy budou připravovány reaktivním magnetronovým naprašováním pomocí duálního magnetronu.

Hlavní úkoly dizertační práce jsou následující:

1. Výzkum dvou systémů oxidových vrstev s různým prvkovým složením:

(a) oxidové vrstvy Zr–Al–O a (b) Zr–Si–O.

2. Nalezení podmínek, při kterých tvrdé vrstvy vykazují vysokou elasticitu a nevykazují trhliny při ohybu.

3. Detailní analýza korelací mechanických vlastností oxidových vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O a jejich odolnosti proti vzniku trhlin při ohybu.

4. Kritické zhodnocení dosažených výsledků.

4. Zvolené metody zpracování

V této kapitole je popsáno experimentální zařízení pro depozici vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O, a dále jsou zde popsány použité substráty a metody pro analýzu zkoumaných tenkých vrstev.

4.1 Experimentální zařízení pro depozici vrstev

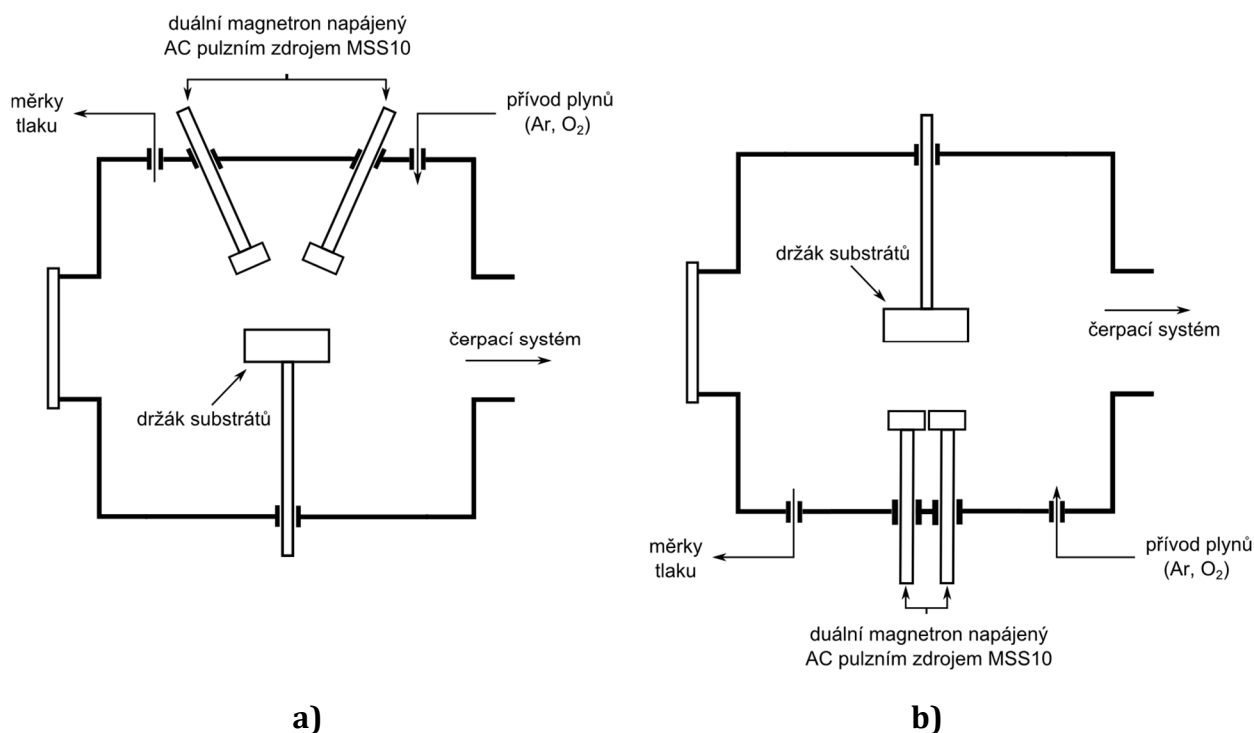
Experimentální zařízení pro depozici vrstev použité pro přípravu vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O se skládá z depoziční komory s duálním magnetronem (osazeným užitými terči), držáku substrátů a z přívodu plynů, čerpacího systému a zdroje elektrické energie. Popisy jednotlivých zmíněných částí budou uvedeny v následujících podkapitolách.

4.1.1 Depoziční komora, čerpací systém, přívody plynů a vakuové měrky

Depoziční komora je vyrobena z nerezové oceli a slitin hliníku. Komora má vnitřní průměr 45 cm a výšku 40 cm (objem komory je tedy přibližně rovný $0,064 \text{ m}^3$) a obsahuje duální magnetron, držák substrátů, měrky tlaků a přívod plynů. Její schéma je znázorněno na obr. 4.1.1. Vrstvy Zr–Al–O byly deponovány v konfiguraci vyobrazené na obr. 4.1.1 a), vrstvy Zr–Si–O byly deponovány v konfiguraci vyobrazené na obr. 4.1.1 b). Důvodem využití konfigurace 4.1.1 b) byl výzkum zvýšení depoziční rychlosti pomocí kombinace odprašování a sublimace terčových materiálů, či pomocí odprašování a odpařování materiálu terčů přivedených do tekutého stavu. Tato konfigurace (viz obr. 4.1.1 b) byla jednoduchým řešením zabránění toku materiálu terčů v tekutém stavu mimo oblast erozivní zóny vlivem gravitace, nicméně výsledky tohoto výzkumu nejsou součástí této práce. Při použité vzdálenosti terč–substrát $d_{t-s} = 80 \text{ mm}$ u této konfigurace (viz 4.1.1 b) docházelo na držáku substrátů k vyšší nehomogenitě připravovaných vrstev než v případě konfigurace zobrazené na obr. 4.1.1 a), viz kap. 5.2, kde je tento problém řešen a jsou navržena i možná řešení.

4. 1 Experimentální zařízení pro depozici vrstev

Podstatné ovšem je, že pro dané umístění substrátů byly vzorky reprodukovatelné, nebo alespoň v nejhorším případě vykazovaly podobné závislosti, např. v závislosti na parciálním tlaku kyslíku, viz kap. 5.3 a kap. 5.4.



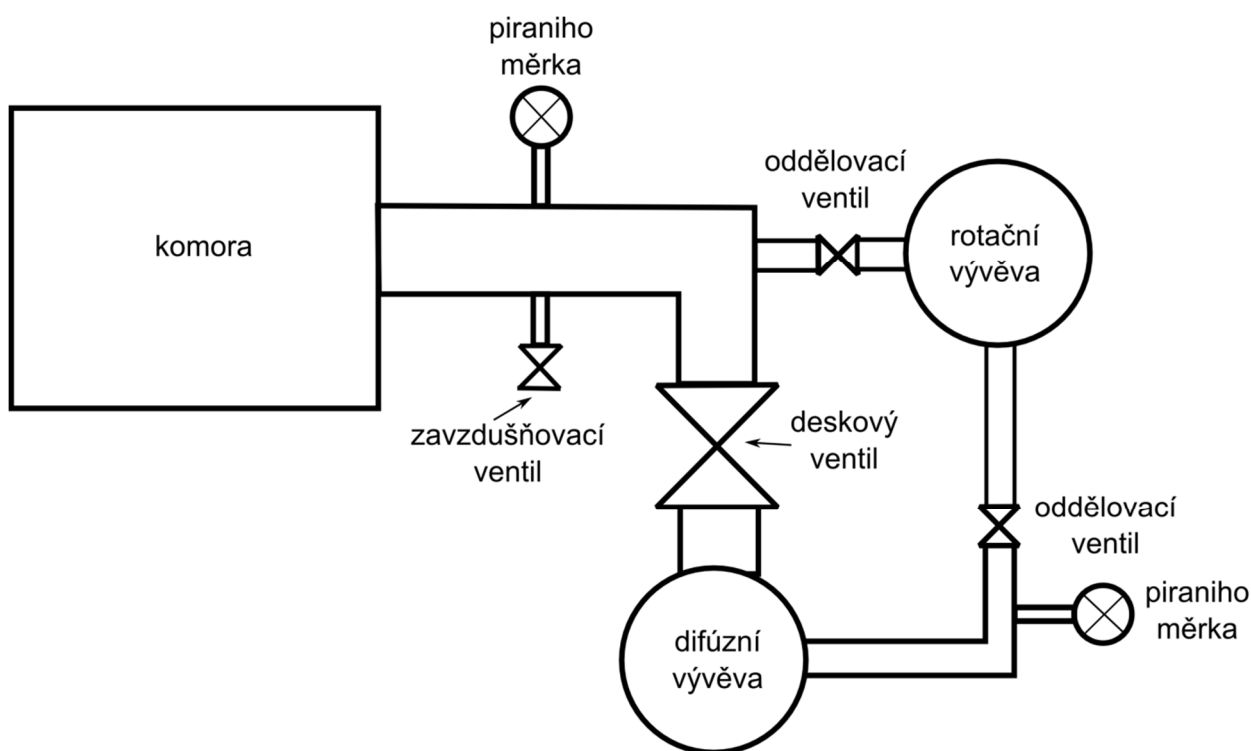
Obr. 4.1.1: Schematické znázornění depoziční komory pro depozici vrstev a) Zr–Al–O, resp. b) Zr–Si–O.

Jak je také patrné z obr. 4.1.1, další části depozičního zařízení byly pro obě konfigurace totožné. Následuje stručný popis použitého vybavení komory.

Depoziční komora vždy obsahovala duální magnetron v konfiguraci s uzavřeným magnetickým polem napájený AC pulzním zdrojem MMS 10, viz kap. 4.1.2. Pro uchycení substrátu byl využit držák substrátu Grando 901 (Hengstler), který byl vždy na plovoucím potenciálu a bylo možné jej vyhřívat až do teploty $T_s = 1000$ °C. Tento držák byl polohovatelný, tj. umožňoval měnit vzdálenost terč–substrát d_{t-s} . Průtoky plynů (Ar, O₂) z tlakových lahví byly řízeny průtokovými ventily spojenými s řídicí jednotkou Multi Gas Controller 647 C (firmy MKS) v rozsahu 0–100 sccm pro O₂ a 0–20 sccm pro Ar.

4. 1 Experimentální zařízení pro depozici vrstev

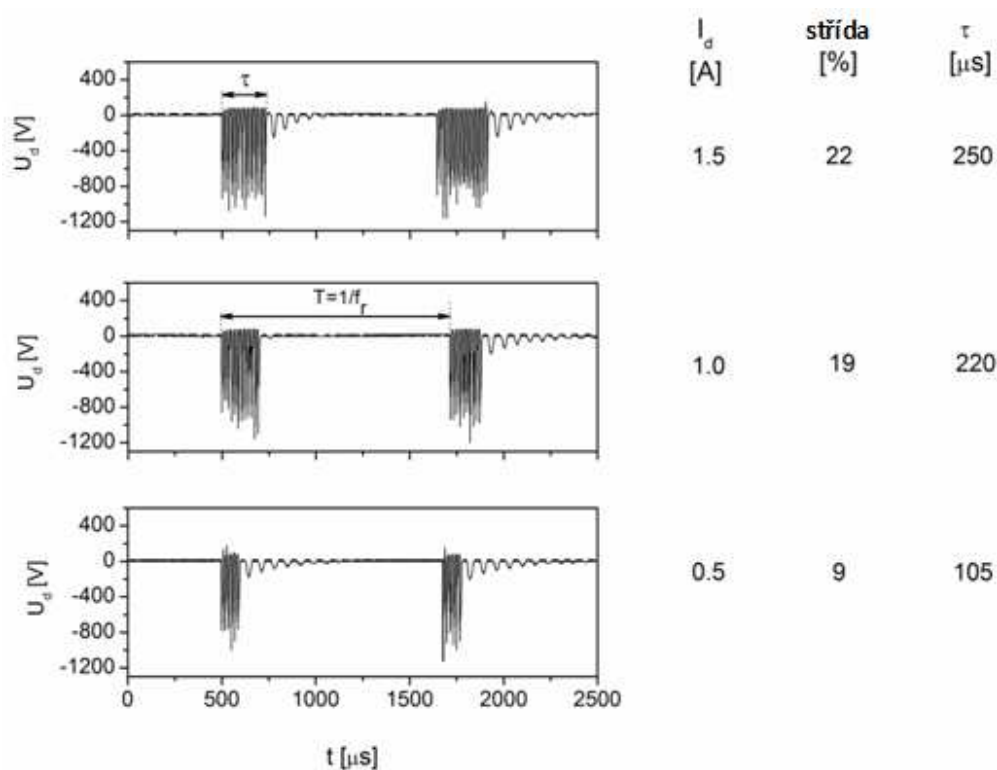
Depoziční komora byla vybavena dvěma měrkami tlaku, a to kapacitní měrkou CMR 275 od firmy Pfeiffer VACUUM pro měření tlaku během samotné depozice, a Penningovou měrkou VPG1 od firmy LAVAT Chotutice určenou ke kalibraci kapacitní měrky. Další měrky, Piraniho měrky VPR1 od firmy LAVAT Chotutice, nebyly součástí depoziční komory. Jejich umístění je schematicky vyobrazeno na obr. 4.1.2. Jak je patrné, sloužily ke kontrole výstupního tlaku z difúzní vývěvy a ke stanovení přibližného tlaku v komoře. Jak je patrné z obr. 4.1.2, čerpací systém tvořila rotační vývěva typu BL30P od firmy Tepro a difúzní vývěva (2000 l/s) vyrobená v Opočně. Před každou depozicí se vždy komora i prostor před difúzní vývěvou vyčerpaly na hodnotu tlaku 2–10 Pa. Následně byl zavřen okruh pro čerpání komory rotační vývěvou a otevřen ventil pro čerpání komory difúzní vývěvou, kdy rotační vývěva čerpala pouze difúzní vývěvu. Pro vyrovnání tlaků mezi komorou a okolní atmosférou, např. z důvodu extrakce vzorků, byl užit zavzdušňovací ventil umístěný mezi deskovým ventilem a depoziční komorou, viz obr. 4.1.2.



Obr. 4.1.2: Schéma čerpacího systému použitého pro depozici vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O.

4.1.2 Ac pulzní zdroj MMS 10

Pro přípravu vrstev Zr–Al–O i Zr–Si–O byl použit zdroj DORA MSS 10 (Dora Electronic Lab, Wronclaw, Polsko). Tento zdroj umožňuje rozprašování terčů v bipolárním a unipolárním režimu. V případě zmíněných vrstev byl zdroj zapojen v bipolárním režimu, ve kterém dosahuje maximálního výkonu 10 kW, a byl řízen na hodnotu průměrného výbojového proudu I_d . Hodnota opakovací frekvence byla rovna $f_r = 2$ kHz a AC frekvence $f_{AC} = 57$ kHz. Příklad výbojového napětí pro 3 různé hodnoty průměrného výbojového proudu I_d jsou znázorněny na obr. 4.1.3.



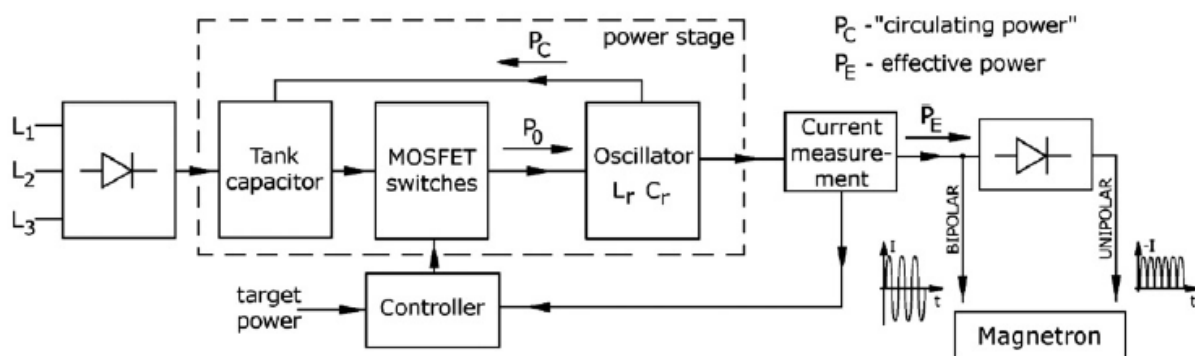
Obr. 4.1.3: Závislost výbojového napětí U_d na třech hodnotách průměrného výbojového proudu I_d pro zdroj DORA MSS 10 při depozici vrstev Zr–Si–O.

Jak je z obr. 4.1.3 zřejmé, se zvyšující se průměrnou hodnotou výbojového proudu I_d se zvyšuje doba τ střídý v rámci jedné periody T . Na obr. 4.1.4 je pak znázorněno blokové schéma tohoto zdroje. Jedním z hlavních parametrů, který lze využít např. při stabilizaci přechodového režimu [94] je tzv. "cirkulující výkon", označený P_c (volně přeloženo z anglického „circulating power“), ovšem v případě stabilizace přechodového režimu v této

4. 1 Experimentální zařízení pro depozici vrstev

práci byl použit pouze jako kontrolní parametr. Složka P_c představuje nevyužitou energii, která se vrací zpět do kondenzátorů oscilačního obvodu zdroje. Zdroj je optimalizován na jednu hodnotu zátěže ($\sim 50 \Omega$). Pokud se reálná hodnota zátěže liší od této hodnoty, pak se její změna projeví změnou P_c . Cirkulující výkon závisí tedy i na impedanci plazmatu a impedanci rozprašovaného terče. Impedance terče je dána odporem materiálu terče a kapacitance vrstvy vytvořené na jeho povrchu. Proto je parametr P_c indikátorem stavu povrchu terče a plazmatu během reaktivního magnetronového naprašování. Impedance plazmatu závisí na mnoha faktorech, patří mezi ně intenzita a rozložení magnetického pole, koeficient sekundární emise elektronů použitých terčových materiálů, rozměry terčů, jejich složení a tlak v depoziční komoře (pracovní tlak p_T). Parametr P_c je tedy indikátor nejen toho, v jakém režimu (kovovém, přechodovém, reaktivním) se reaktivní depozice nachází, ale i jak blízko jsou jednotlivé hranice zmíněných režimů, či v jakém stavu se nachází terče. Tato skutečnost byla využita při přípravě vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O s vysokou depoziční rychlostí, tedy v přechodovém režimu jako dodatečný kontrolní parametr.

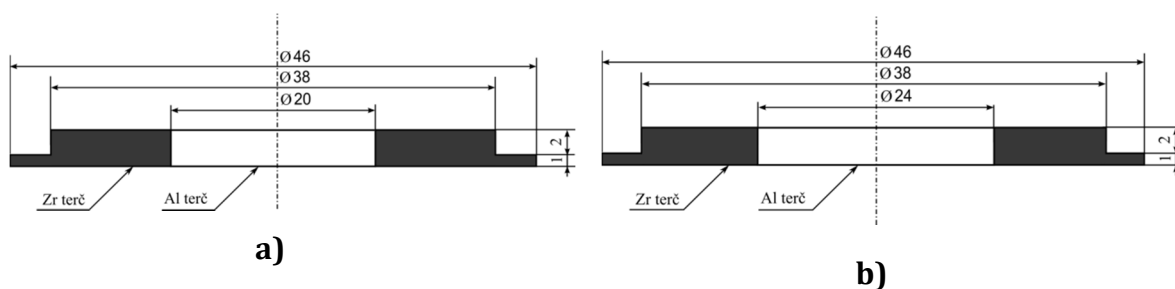
Naproti tomu "efektivní výkon" (volně přeloženo z anglického "effective power") P_{ef} , viz obr. 4.1.1, je výkon přenášený do plazmatu z hlavního kondenzátoru oscilačního obvodu zdroje. Celkový výkon zdroje je tedy součtem $P_{ef} + P_c$. Z toho vyplývá, že při konstantním výkonu zdroje a zachování ostatních nutných podmínek je zvýšení P_c doprovázeno snížením plošné výkonové hustoty na terč, a tedy i snížením depoziční rychlosti, čímž se nabízí řízení depoziční rychlosti hodnotou P_c .



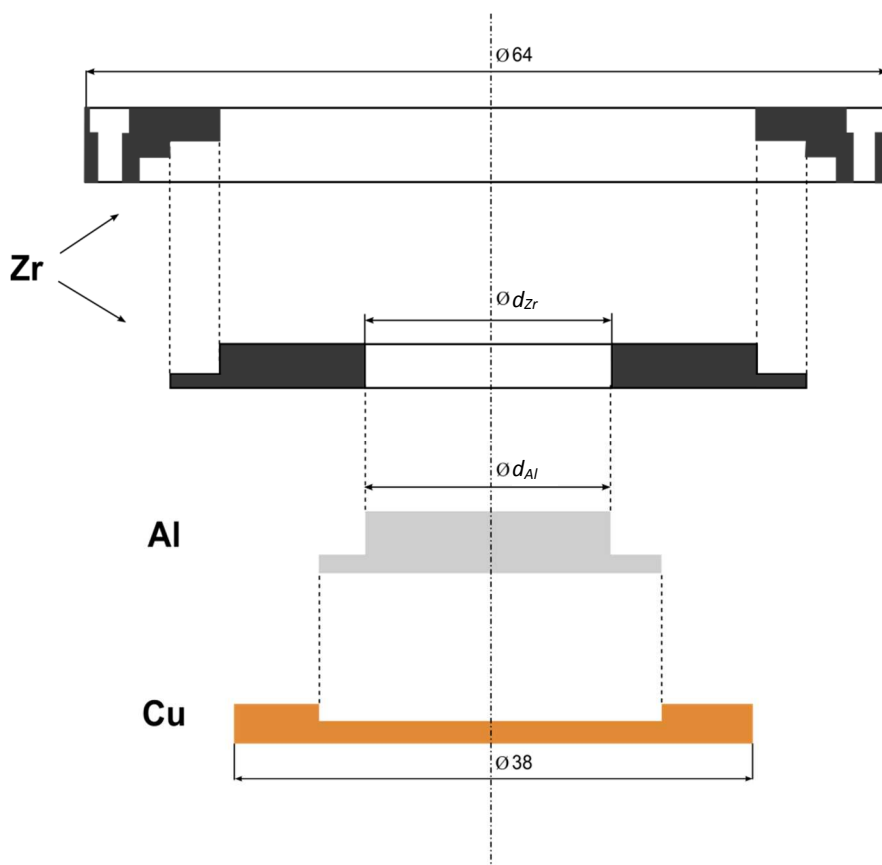
Obr. 4.1.4: Blokové schéma použitého zdroje DORA MSS 10 [27] při depozici vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O .

4.1.3 Terčové konfigurace vrstev Zr-Al-O

Pro demonstrování výsledných korelací byly zvoleny dvě série vrstev lišící se konfigurací použitých terčů, viz obr. 4.1.5. V obou připravených sériích byl duální magnetron osazen shodnými terči. Jak je patrné z obr. 4.1.5, konfigurace terčů pro zmíněné dvě série se lišily vnitřním průměrem zirkoniového terče $d_{Zr} \approx 20$ a 24 mm, resp. průměrem Al terče d_{Al} , a tedy i prvkovým složením, viz kap. 5.1. Terčová konfigurace vyobrazená na obr. 4.1.5 je vyjímatelná část, která zasahuje do erozivní zóny, jak je patrné na obr. 5.1. Tato konfigurace byla použita z důvodu úspory Zr materiálu. Na obr. 4.1.6. je schematicky vyobrazena celá terčová konfigurace včetně fixačního Zr kroužku a vodou chlazeného měděného kalíšku (ze spodní strany), do kterého byl Al váleček umístěn.



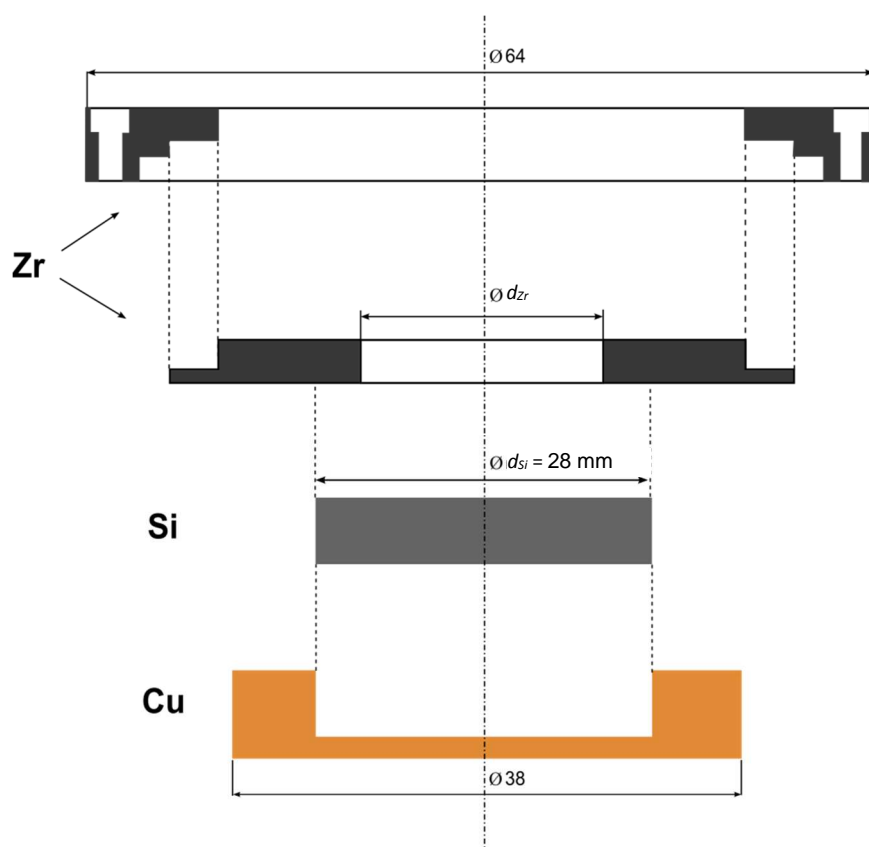
Obr. 4.1.5: Schematické vyobrazení dvou konfigurací použitých terčů zasahující do erozivní zóny a lišící se ve vnitřních poloměrech Zr terče a) $d_{Zr} = 20$ mm, b) $d_{Zr} = 24$ mm, resp. poloměrem Al terče d_{Al} .



Obr. 4.1.6: Schematické vyobrazení řezu složeného terče pro depozici vrstev Zr–Al–O s Cu chladícím kalíškem.

4.1.4 Terčové konfigurace vrstev Zr–Si–O

Obdobně jako v případě vrstev Zr–Al–O (viz kap. 4.1.3) byly pro vrstvy Zr–Si–O zvoleny tři terčové konfigurace lišící se vnitřním průměrem Zr terče, a to $d_{Zr} = 16, 18$ a 20 mm. Magnetrony byly opět osazeny shodnými složenými terči, ovšem z důvodu fixního tvaru Si terčů bylo nutné celkovou terčovou konfiguraci upravit, viz obr. 4.1.7. Následkem toho bylo nutné změnit i polohu magnetů, aby byla zajištěna stejná hodnota magnetické indukce na povrchu terče jako v případě depozice vrstev Zr–Al–O.



Obr. 4.1.7: Schematické vyobrazení řezu složeného terče pro depozici vrstev Zr–Si–O s měděným chladičím kalíškem.

4.2 Použité substráty při depozici vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O

Jako substráty byly použity křemíkové desky s tloušťkou $0,381 \pm 0,025$ a $0,61 \pm 0,03$ mm s orientací (100) pro vyhodnocení struktury, prvkového složení, mechanických vlastností a teplotní stability, molybdenová fólie s tloušťkou $0,15 \pm 0,02$ mm a ocelová fólie (ČSN 19830) s tloušťkou $0,20 \pm 0,06$ mm pro vyhodnocení ohybového testu, resp. odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin a mikroskopové sklo (ISO 8037/1) s tloušťkou $1,0 \pm 0,3$ mm pro vyhodnocení transmittance.

Všechny uvedené substráty byly na plovoucím potenciálu. Jejich teplota byla zvolena v rozmezí pokojové teploty a 500 °C, přičemž pokojová teplota znamená, že substráty nebyly

vyhřívány. Pro kontrolu teploty výsledné teploty substrátu byl za deponovaný vzorek přiveden termočlánek kalibrovaný na požadovaný rozsah teplot. Měření vždy probíhalo před depozicí a po depozici.

Každý substrát byl předčištěn izopropylalkoholem a následně byl čištěn pomocí ultrazvuku po dobu 15–30 minut v acetonové lázni při pokojové teplotě.

4.3 Metody analýzy tenkých vrstev

4.3.1 Tloušťka, depoziční rychlost a pnutí ve vrstvách

Stanovení tloušťky vrstev bylo prováděno pomocí profilometru Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Profilometr dosahuje vysokého vertikálního rozlišení (až 1 nm) a je softwarově řízen počítačem. Měření probíhalo následovně. Přes rozhraní mezi připravenou vrstvou a zakrytou částí substrátu (vzorku) se pohyboval diamantový hrot o předem definované přítláčné síle s definovanou rychlostí. Výstupní hodnotou je profil rozhraní vrstva–substrát, ze kterého se odečte patřičná hodnota tloušťky vrstvy. V závislosti na velikosti vzorku se provádělo 3–10 měření po celém rozhraní substrát–vrstva. Pokud rozdíl nenabýval vysokých hodnot, pak výsledná hodnota byla spočítána jako aritmetický průměr naměřených hodnot na daném vzorku. V případě velkých rozdílů v hodnotách tloušťky na daném substrátu (vzorku) bylo měření opakováno, popřípadě byl vzorek vyřazen. Depoziční rychlost pak byla spočítána jako podíl vyhodnocené tloušťky vrstvy h a doby depozice t_D :

$$a_D = \frac{h}{t_D}. \quad (4.3.1)$$

Při stanovení vnitřního pnutí vrstvy byl využit Si substrát (vzorek) o rozměrech 5,0 x 35,0 x 0,4 mm³. Nejprve bylo změřeno zakřivení samotného substrátu před depozicí, následně po depozici byla stanovena tloušťka vrstvy na tomto substrátu a zakřivení vrstva–substrát. Následně byla stanovena hodnota vnitřního pnutí podle modifikované Stoneyho rovnosti:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{h_s^2}{h_c} \left(\frac{1}{R_{v-s}} - \frac{1}{R_s} \right), \quad (4.3.2)$$

kde E_s je Youngův modul pružnosti substrátu, h_s je tloušťka substrátu, h_c je tloušťka vrstvy, ν_s je Poissonova konstanta substrátu, $1/R_s$ je zakřivení substrátu před depozicí a $1/R_{v-s}$ je zakřivení dvojice vrstva–substrát po depozici.

4.3.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti byly měřeny pomocí ultramikrotvrdoměru Fischerscope H100 od firmy Fischer Technology Inc., který je vybaven Vickersovým indentorem, tedy diamantovým čtyřbokým pravidelným jehlanem s vrcholovým úhlem 136°. Použité zatížení bylo 10 mN pro vrstvy Zr–Al–O a 20 mN pro vrstvy Zr–Si–O. Důvodem použití jiných zatížení je jednak tloušťka vrstev, dále pak i ověření konstantních hodnot mechanických vlastností pro vyšší hodnoty zatížení. Doba zatěžování i odlehčování byla u obou měření nastavena na hodnotu 20 s. Počet vpichů při měření byl vždy 36, tedy matice 6 × 6 vpichů na každém použitém vzorku, kdy výsledné hodnoty mechanických vlastností byly statisticky zpracovány softwarem ultramikrotvrdoměru Fischerscope H100.

4.3.3 Fázové složení vrstev

Fázové složení vrstev provedl Ing. R. Čerstvý pomocí metody rentgenové difrakce (XRD). Pro měření bylo využito zařízení PANalytical X'Pert PRO pracující v Bragg–Brentanově uspořádání. Rentgenové zařízení bylo buzeno měděnou výbojkou (40kV, 40mA). Výsledné rentgenové záření mělo vlnovou délku $\lambda = 0,154187$ nm. Difraktované rentgenové záření bylo snímáno ultrarychlým polovodičovým detektorem X'Celerator. Dále byl v zařízení využit niklový filtr z důvodu potlačení signálu od záření.

4.3.4 Řádkovací elektronová mikroskopie

Řádkovací elektronová mikroskopie byla použita ke stanovení struktury řezu vrstev a k vizuálnímu potvrzení vzniku trhlin ve zkoumaných vrstvách. Analýza byla provedena pod vedením Ing. R. Medlína v NTC (Nové Technologie, výzkumné centrum) na Západočeské univerzitě v Plzni na řádkovacích elektronových mikroskopech FEI Quanta200 a JSM-7500FA.

4.3.5 Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronovou mikroskopií provedl Takanori Mori z katedry mechanického inženýrství, která je součástí Keio Univerzity v Japonsku. Analýza byla provedena na zařízení FE-TEM H-800 od firmy Hitachi. Cílem bylo potvrzení nanokrystalické struktury vrstev Zr–Al–O.

4.3.6 Prvkové složení vrstev

Prvkové složení vrstev bylo určeno metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie, která byla kalibrována pro vrstvy Zr–Si–O pomocí metody RBS.

4.3.6.1 Metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie

Analýzu prvkového složení vrstev v této práci provedl Ing. R. Čerstvý pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (angl. zkr. XRF) na přístroji MagiX PRO od firmy PANalytical s 4 kW zdrojem záření. Chyba měření této metody dosahovala pro těžké prvky 5 % a pro lehké až 10 %. Nutným předpokladem je homogenní složení vrstvy, o kterém pojednává kap. 5.2. Navíc, pokud vrstva obsahuje stejný prvek, který je obsažen i v použitém substrátu, je nutná dodatečná kalibrace. Proto v případě vrstev Zr–Si–O a použitých Si desek jako substrátů bylo nutné provést ještě dodatečnou kalibraci pro různé obsahy Si ve vrstvách.

4.3.6.2 Rutherfordova metoda zpětně odražených iontů

Prvková analýza provedená Rutherfordovou metodou zpětně odražených iontů (anglická zkratka RBS) byla využita ke kalibraci analýzy výsledků získaných z rentgenové fluorescenční spektroskopie. Dopadající částice na vzorek byly tvořeny protony s energií 2,32 MeV. Chyba měření byla v rozsahu 2–5 %. Tato měření provedl RNDr. V. Peřina, CSc. na Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy.

4.3.7 Transmittance vrstev

Transmittance vrstev T změřil Ing. R. Jílek na spektrometru Specord M 400 (Carl Zeiss Jena) v rozmezí vlnových délek 300–800 nm, které byly získány filtrováním světla lampy přes laděný monochromátor. Výstupem je soubor dat, který se skládal z hodnoty transmittance T při dané vlnové délce λ .

4.3.8 Vysokoteplotní stabilita vrstev

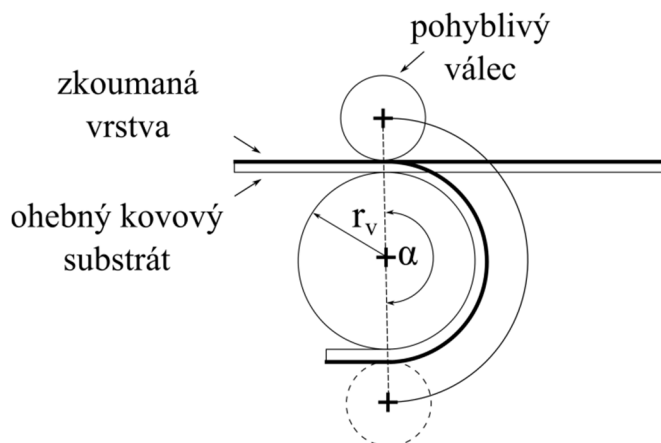
Měření vysokoteplotní stability a následné vyhodnocení dat provedla Ing. Š. Zuzjaková. Měření byla prováděna v termogravimetru TAG 2400 od firmy Setaram. Vzorky byly žíhány v oxidové atmosféře s rychlostí ohřevu 10 C/min.

4.3.9 Hustota vrstev

Hustota vrstev byla stanovena pomocí dvou metod. Prvním způsobem bylo stanovení hustoty pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie Ing. R. Čerstvým, kde přiložený vyhodnocovací software je schopný vyhodnotit hustotu vrstev. Druhou metodou bylo přímé měření a vážení substrátu, resp. substrátu a vrstvy. Jako substrát byla zvolena Si deska s rozměry $10 \times 10 \times 0,38 \text{ mm}^3$, kde hodnoty rozměrů byly stanoveny pomocí profilometru Dektak 8, na kterém dále byla určena i tloušťka vrstvy po depozici. Vážení substrátu, substrátu a vrstvy bylo provedeno na zařízení Denver Instrument APX-200.

4.3.10 Ohybový test

Ohybový test byl prováděn na zařízení schematicky vyobrazeném na obr. 4.3.1., vyvinutém na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni [29].



Obr. 4.3.1: Schematické vyobrazení ohybového testu, kde r_v je poloměr ohybového válce, a α je úhel ohybu rovný 180° .

Postup byl následující. Pro zvolený ohybový válec byla vrstva ohnuta o úhel $\alpha = 180^\circ$, viz obr. 4.3.1. Pak byla společně s ohybovým zařízením umístěna pod optickou část zařízení Fischerscope H100, kde byl prozkoumán povrch, zda neobsahuje trhliny. Následně byly tyto povrchy přezkoumány na řádkovacím elektronovém mikroskopu, viz kap. 4.3.4. Jako ohybový substrát byla použita molybdenová fólie a ocelový plech, viz kap. 4.2.

Principem tohoto testu je deformace vrstvy způsobená jejím prodloužením o definovanou délku, viz rovnost (4.3.3). Toto prodloužení vyvolá následně napětí uvnitř vrstvy, které může způsobit vznik trhlín. Samotná deformace je dána prodloužením vrstvy a to:

$$\varepsilon = \frac{r_{pv} - r_n}{r_n}, \quad (4.3.3)$$

kde r_{pv} je velikost poloměru od středu válce k povrchu vrstvy, viz obr. 4.3.2, r_n je poloměr zakřivení neutrální osy. Tyto poloměry r_{pv} a r_n se dají vyjádřit následovně, viz obr. 4.3.2:

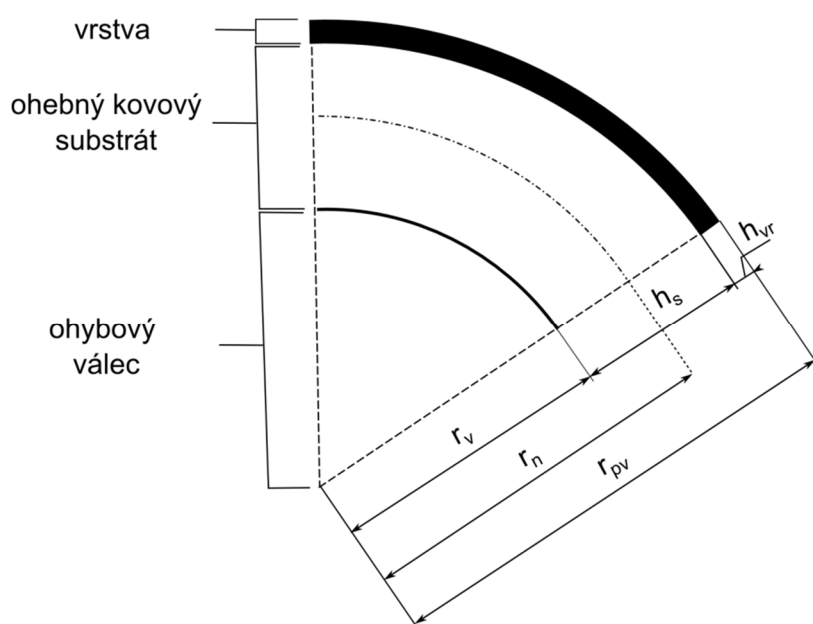
$$r_{pv} = r_v + h_s + h_{vr} \quad (4.3.4)$$

$$r_n = r_v + \frac{h_s + h_{vr}}{2}, \quad (4.3.5)$$

kde h_{vr} je tloušťka vrstvy, h_s je tloušťka ohebného substrátu a r_v poloměr ohybového válce. Po dosazení rovnosti (4.3.4) a (4.3.5) do (4.3.3) a po úpravách lze deformaci vyjádřit jako:

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{2r_v}{h_s + h_{vr}} + 1}. \quad (4.3.6)$$

Z rovnosti (4.3.6) vyplývá, že pro konstantní tloušťku ohebného substrátu h_s a konstantní tloušťku vrstvy h_{vr} lze pomocí poloměru ohybového válce měnit deformaci vrstvy a tím tedy, při uvažování platnosti Hookova zákona, i pnutí ve vrstvě.



Obr. 4.3.2: Schematické vyobrazení parametrů při ohybovém testu, kde r_{pv} je velikost poloměru od středu válce k povrchu vrstvy, r_n je poloměr zakřivení neutrální osy, r_v je poloměr válce, h_s je tloušťka substrátu, h_{vr} je tloušťka vrstvy.

Zmíněný ohybový test, stejně tak i odvození základních rovností pro deformaci, jsou ovšem platné jen při splnění daných podmínek, viz např. obecná teorie zabývající se lomovou mechanikou a testy zabývající se lomovou houževnatostí, viz kap. 2.2 a 2.2.5, konkrétně tedy i) je požadována homogenní vrstva i substrát, a to v celém objemu vrstvy i substrátu zasahujícího do zakřivené části, kde se vrstva vyhodnocuje, ii) při ohybovém testu by nemělo

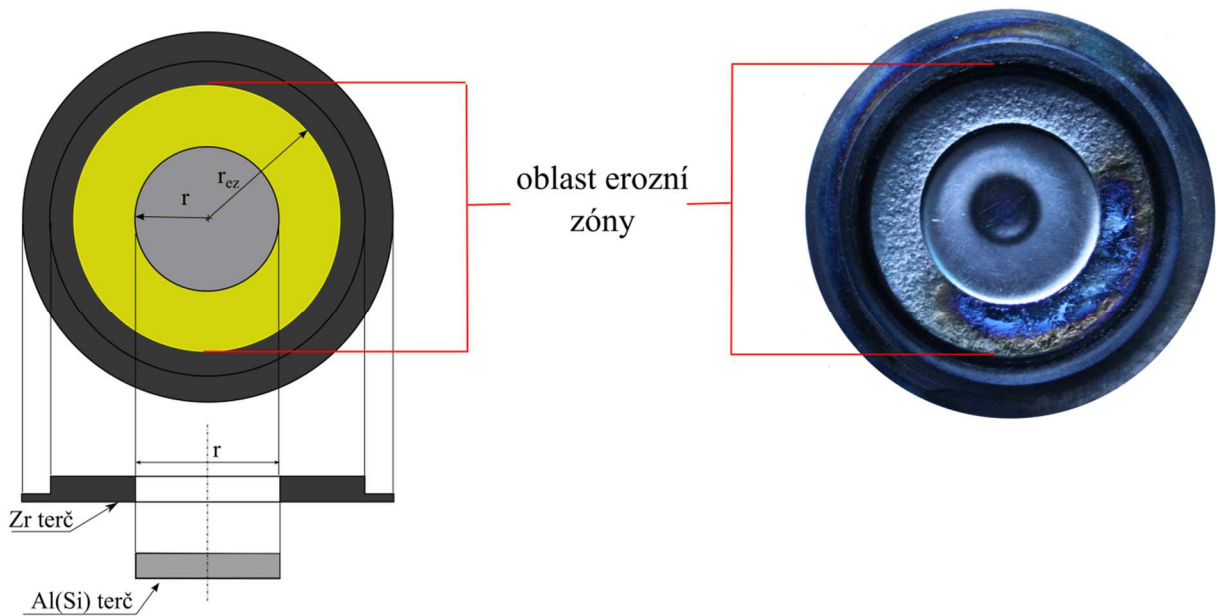
docházet k deformaci vrstvy i substrátu ve směru normály k povrchu vrstvy, iii) je nutné, aby bylo rozhraní mezi vrstvou a substrátem dostatečně pevné a vykazovalo téměř nulový nesoulad struktur na rozhraní, a to proto, aby samo negenerovalo vnitřní pnutí, ale aby mohlo vzniklé pnutí při ohybu přenášet mezi vrstvou a substrátem, iv) samotná vrstva i substrát by před ohybovým testem neměly obsahovat vnitřní pnutí, které by ovlivnilo polohu neutrální osy, apod. Nicméně reálný ohybový test nemůže všechny tyto podmínky splnit, ale může se k nim limitně blížit. Zde je však nutné podotknout, že vliv struktury vrstvy (např. amorfní vs. krystalická) a vazeb (např. u kovů a keramických látek), kterým lze významně ovlivnit pnutí ve vrstvě a i jeho relaxaci, není téměř nikdy diskutován spolu s modely a experimenty zabývajícími se šířením a vznikem trhlin, což je jen důsledek významu a vlivu každého atomu obsaženého ve zkoumané vrstvě či materiálu na vznik a šíření trhlin[96–99].

5. Výsledky a diskuze

V této části budou nejprve prezentovány společné kapitoly pro dva zkoumané systémy vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O, dále pak zde budou prezentovány samostatně výsledky z vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O podle zvolených, měřených, zkoumaných parametrů a veličin spolu s možným vysvětlením získaných výsledků.

5.1 Řízení prvkového složení pomocí obsahů ploch v erozivní zóně terče

Pro řízení prvkového složení ve vrstvách se využívalo geometrické uspořádání terče vyobrazené na obr. 5.1. Tato metoda předpokládá stabilní depoziční podmínky i vlastnosti použitých terčů. Stabilními vlastnostmi terčů rozumíme neměnnost jejich skupenství (především z pevného na plynné), ale i fyzikálních vlastností jako jsou např. koeficient sekundární emise elektronů, koeficient ulpění a rozprašovací výtěžek. Ovšem předpoklad neměnnosti fyzikálních vlastností je příliš silný. Při depozici v přechodovém a oxidovém režimu se prokazatelně mění chemické složení povrchu terče v důsledku tzv. otrávení terče, a tedy i zmíněné fyzikální vlastnosti, nemluvě o reálném vývoji geometrie terče. Při odprašování materiálu terče se totiž mění plošný obsah erozivní zóny (tedy i obsah ploch terčů jednotlivých použitých materiálů), nemluvě o změně magnetické indukce v důsledku změny tloušťky terče. V tomto ohledu se tedy omezíme pouze na reprodukovatelnost prvkového složení (v rámci chyby měření měřicím přístrojem viz kap. 4.3.6.1), pro daný parciální tlak kyslíku v případě opakování depozice vrstev, ale i v případě výměny terčů.



Obr. 5.1: Schéma terče po depozici s vymezenou erozivní zónou (vlevo), fotografie reálného terče po depozici s vymezenou erozivní zónou (vpravo), kde r je vnitřní poloměr Zr terče, resp. plocha hliníkového terče zasahující do erozivní zóny, r_{ez} je odhadnutý poloměr erozivní zóny.

Při splnění předpokladů lze definovat erozivní zónu jako oblast s úbytkem materiálů terče (definované odhadnutým poloměrem r_{ez} , viz obr. 5.1). Z definované oblasti erozivní zóny byl spočítán plošný obsah pro jednotlivé materiály. Z porovnání prvkového složení a obsahu ploch erozivních zón vyplývá

$$S_v \approx f(S_t), \quad (5.1)$$

kde S_v je atomární obsah prvku ve vrstvě a $f(S_t)$ je funkce s proměnou S_t , která představuje plošný obsah erozivní zóny terče daného materiálu.

Tento výsledek byl ověřen a potvrzen pro Zr–Al–O i Zr–Si–O materiály při různých terčových konfiguracích, viz. kap. 5.3.3 a 5.4.3.

5.2 Homogenita vrstev v závislosti na poloze na držáku substrátů

Jedním z klíčových parametrů reprodukovatelnosti vrstev je jejich homogenita. Tento pojem je ovšem příliš obecný. Pro požadavky této práce, především na porovnatelnost vzorků připravených při jedné depozici na stejném substrátu nebo při různých depozicích za stejných depozičních podmínek, se omezíme pouze na plošnou homogenitu vrstev, tj. homogenitu vrstev připravených na různých místech držáku substrátů, a to v případě struktury, prvkového složení a tloušťky vrstvy. Otázka homogenity mění se s tloušťkou zde nebude řešena, neboť obecně jí nelze dosáhnout, a to ať už z důvodu rozdílnosti struktury na povrchu a uvnitř vrstvy způsobené tzv. relaxací povrchu materiálu, či rozdílnosti prvkového složení a struktury na rozhraní mezi vrstvou a substrátem nebo hranicemi zrn v krystalické látce [100, 101].

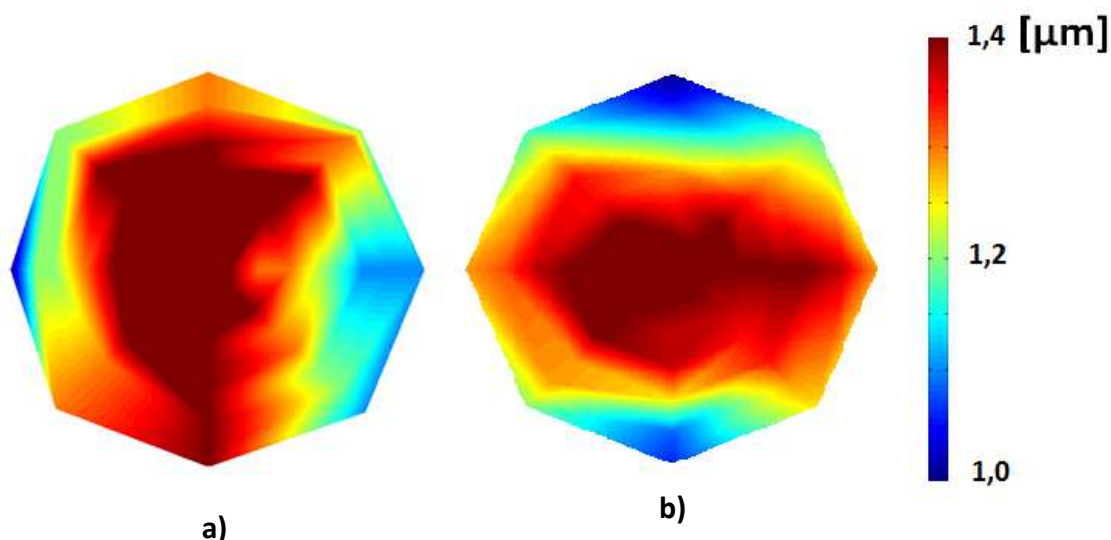
5.2.1 Porovnatelnost vzorků připravených při stejných depozičních podmínkách

Porovnatelnost vzorků připravených při stejných depozičních podmínkách je ve velké míře ovlivněna chemickými i fyzikálními procesy probíhajícími na povrchu terče. V kap. 5.1 jsou zmíněny některé pojmy, ze kterých plyne, že žádná depozice, i se stejnými depozičními podmínkami, neumožňuje připravit stejné vrstvy. Je to způsobeno např. problémem otravování terče, změnou magnetické indukce a plochy použitých terčů v důsledku odprašování terče. Dále to pak může být i samotná degradace magnetů vlivem odpadního tepla vznikajícího při depozici vrstev, nebo v důsledku nedostatečného odvodu tepla vlivem koroze rozhraní zprostředkovaných odvod tepla mezi terči a vodním chlazením atd. Většina zmíněných vlivů, které mohou způsobovat rozdílné vlastnosti a parametry vrstev během depozic vrstev, lze pro danou konfiguraci vyřešit např. častou kontrolou a výměnou dané nefunkční části (výměna i) magnetů, ii) materiálu, který odvádí teplo do vodního chlazení, iii) terčů v případě jejich úbytku apod.). Samotné otravování terče lze vyřešit použitím sintrovaných keramických terčů a pracovního plynu argonu nebo např. depozicí vrstev v oxidovém režimu, kde je povrch zcela zoxidovaný, a tedy chemické procesy na terči

5.2 Homogenita vrstev v závislosti na poloze na držáku substrátů

se výrazně nemohou měnit. Ovšem součástí této práce je i udržet tzv. přechodový režim a tím zvýšit depoziční rychlost, a tedy řešit problém zmíněného otravování terče.

Při reálném vyhodnocování porovnatelnosti jednotlivých vzorků ze stejné depozice umístěných v různých částech držáku substrátů bylo stanoveno plošné rozložení tloušťky, viz obr. 5.2. Jak je patrné z obr. 5.2, pro porovnatelnost vzorků ze stejné depozice bylo nutné tyto vzorky vždy umístit v části držáku substrátů, kde by vrstvy měly vykazovat stejnou tloušťku. Následným ověřením dalších vlastností (tvrdost, struktura, prvkové složení) bylo prokázáno, že tyto vrstvy jsou vzájemně porovnatelné. Nicméně při nedodržení stanovené polohy vzorku docházelo nejen ke změně tloušťky, ale i ke změně struktury a prvkového složení, což mělo za následek i změnu mechanických vlastností.



Obr. 5.2: Plošné rozložení tloušťky na držáku substrátů pro dvě magnetronové konfigurace, viz obr. 4.1.1, kde písmenková notace a), b) vzájemně odpovídá, tj. magnetronová konfigurace z obr. 4.1.1 a) odpovídá 5.2 a), 4.1.1 b) odpovídá 5.2 b), průměr měřené oblasti je 70 mm.

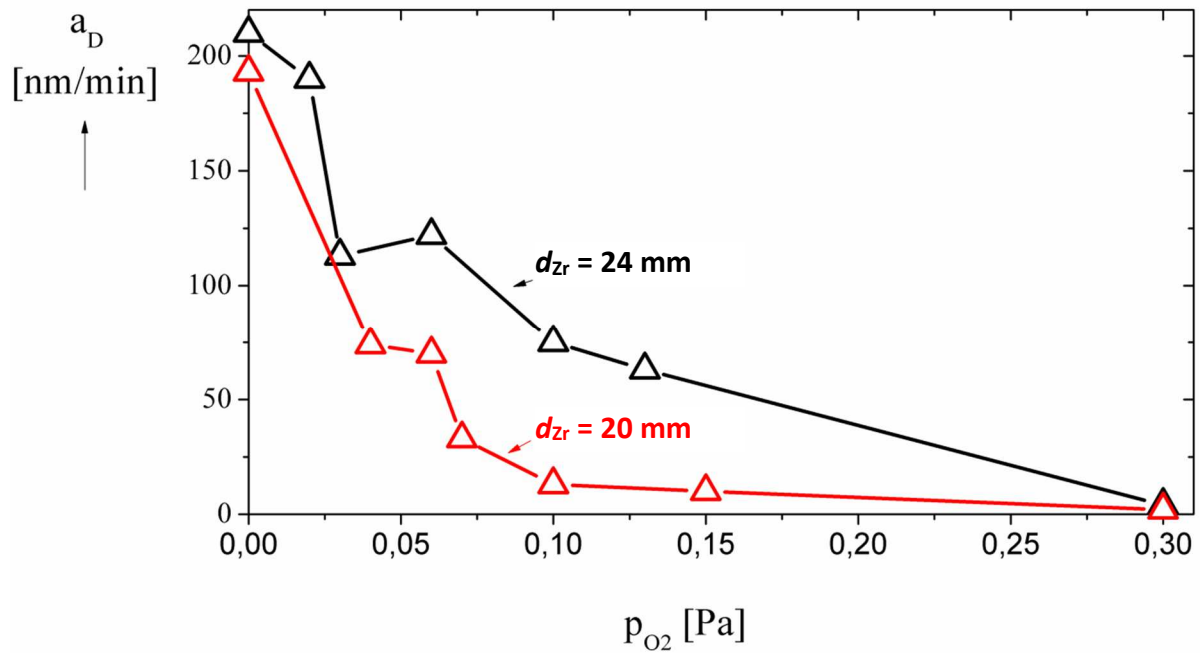
5.3 Vrstvy Zr–Al–O

Vrstvy Zr–Al–O byly připravovány pomocí duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem. Duální magnetron byl vybaven dvěma shodnými terči, viz obr. 4.1.5, skládajícími se z hliníkového válečku o čistotě 99,95 % a zirkoniového kroužku o čistotě 99,4 %, jímž byl celý terč fixován k magnetronu. Napájení bylo zajištěno pomocí AC pulzního zdroje DORA MSS-10 s AC frekvencí 57 kHz a s opakovací frekvencí pulzů 2 kHz. Zdroj byl regulován na výbojový proud I_d . Hodnota I_d byla zvolena v rozmezí 1 a 2 A. Pracovními plyny byly argon a kyslík s čistotou 99,995 %, kdy celková hodnota měřeného tlaku v depoziční komoře, jehož hodnota byla nastavena na 1 Pa, je rovna součtu parciálního tlaku argonu a parciálního tlaku kyslíku.

Mechanické vlastnosti, depoziční rychlost, transmitance, fázové a prvkové složení byly detailně studovány v závislosti na parciálním tlaku kyslíku. Na základě těchto poznatků byly následně provedeny experimenty s cílem nalézt korelaci mezi zkoumanými parametry a odolností vrstev proti vzniku trhlin. Na závěr byla vyšetřena teplotní stabilita těchto vzorků z důvodu jejich možné aplikace jako tepelných bariér; zde se především ověřovala stabilita fáze t-ZrO₂ v závislosti na teplotě.

5.3.1 Depoziční rychlost

Jedním z hlavních požadavků při výrobě a aplikaci vrstev v průmyslu je vysoká depoziční rychlost, jež ve velké míře ovlivňuje provozní náklady, a tedy i cenu vrstvy. Proto je nezbytné zabývat se otázkou zvýšení depoziční rychlosti (viz kap. 5.3.2). Depoziční rychlost vrstev Zr–Al–O byla určována nepřímo z měření doby depozice a tloušťky vrstvy. Po depozici vrstvy byla změřena její tloušťka na profilometru Dektak 8 (viz kap. 4.3.1). Tloušťka byla měřena na všech typech substrátů, ovšem pro určení depoziční rychlosti byla použita pouze tloušťka vrstev připravených na Si substrátech z důvodu jejich použití ve všech experimentech, a tedy možného srovnání. Výsledná depoziční rychlost pro dvě zvolené terčové konfigurace je vyobrazena na obr. 5.3.



Obr. 5.3: Závislost depoziční rychlosti a_D na parciálním tlaku kyslíku (p_{O_2}) pro dvě zvolené terčové konfigurace s vnitřním průměrem Zr terče $d_{Zr} = 20$ mm a $d_{Zr} = 24$ mm .

Z obr. 5.3 jsou zřejmé vyšší hodnoty depoziční rychlosti pro konfiguraci terčů s vnitřním průměrem Zr terče $d_{Zr} = 24$ mm. Při této konfiguraci vrstvy vykazovaly vyšší atomární obsah Al než Zr pro všechny parciální tlaky kyslíku, viz kap. 5.3.3. Zvětšením vnitřního poloměru Zr terče se tedy zvětšila plocha Al terče, což mělo za následek vyšší rozprašování Al. Srovnáním rozprašovacího výtěžku Al a Zr, kdy platí, že $Y_{Al} > Y_{Zr}$ [102], lze pak vysvětlit vyšší depoziční rychlost. Při vyšších hodnotách parciálního tlaku kyslíku se depoziční rychlosti rapidně snižují z důvodů otrávení terče kyslíkem.

5.3.2 Zvýšení depoziční rychlosti

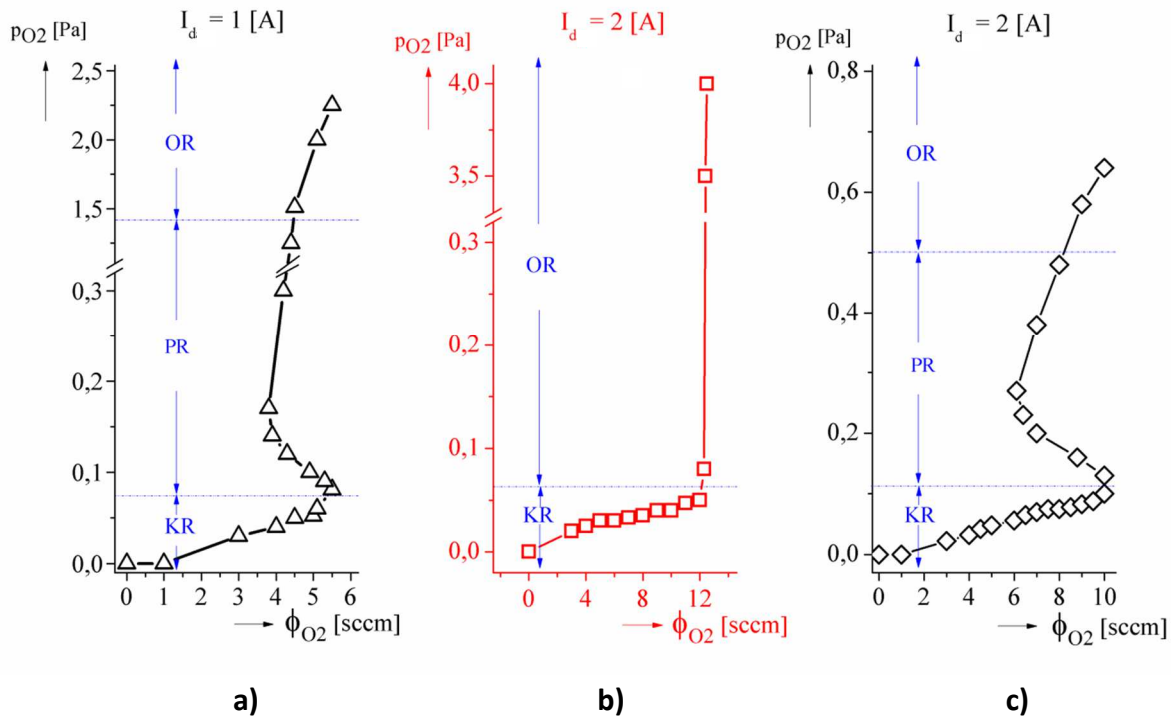
Zvýšení hodnoty depoziční rychlosti při zachování požadovaných parametrů vrstvy je jedním z klíčových úkolů, kterým lze rapidně snížit cenu provozu depozičního zařízení. Zvýšení depoziční rychlosti keramických materiálů lze dosáhnout naprašováním keramických vrstev z keramických terčů v inertní atmosféře. Depoziční rychlost tohoto řešení je pak závislá na výkonu (přivedeného na tento terč) a konstrukci depozičního zařízení (např. způsobu chlazení, izolaci katod, mezním tlaku v komoře). Nicméně stále zde hraje

podstatnou roli cena, čistota a poréznost terčů, výkonová zatížitelnost, která v případě použití sintrovaných keramických terčů může být klíčová.

Příprava keramických materiálů může být také provedena pomocí reaktivní depozice, u které bývá cena terčů nižší. Na druhou stranu se potýká s velmi nízkou depoziční rychlostí v důsledku otrávení terče reaktivním plynem. Jedním ze způsobů, jak tento problém vyřešit je tzv. stabilizace přechodového režimu, tedy např. najít takové množství toku inertního plynu a reaktivního plynu přivedených do pracovní komory během depozice, aby nedošlo k úplnému otrávení terče a následnému snížení depoziční rychlosti.

Zvýšení depoziční rychlosti Zr–Al–O vrstev, jež by vykazovaly požadované vlastnosti (v našem případě transmitanci $T \geq 70\%$, elastickou vratnost $W_e \geq 70\%$ a tvrdost $H \geq 16$ GPa, viz následující kapitoly 5.3.6 a 5.3.7), bylo tedy provedeno stabilizací depozice v přechodovém režimu. Z tohoto důvodu bylo nezbytné vyšetřit křivky zpětnovazební regulace tlaku na průtoku reaktivního plynu, či jejich část, pro dané depoziční podmínky a složení terčů. Výkon zdroje byl regulován na hodnotu výbojového proudu I_d . Zvolené hodnoty výbojového proudu I_d , pro obě konfigurace Zr–Al–O terčů, byly 1 a 2 A, přičemž byla snaha dosáhnout stabilizace přechodového režimu pro 2 A. Výsledné hodnoty závislosti parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} na průtoku kyslíku do aparatury ϕ_{O_2} jsou graficky zpracovány v obr. 5.4.

Z obr. 5.4 je nejlépe patrné, jakým způsobem je stabilizován přechodový režim. Do pracovní komory je napouštěn kyslík s průtokem ϕ_{O_2} rovným takové hodnotě, při které se na terči začíná tvořit oxid (tzv. otravování terče), následkem čehož narůstá parciální tlak kyslíku. Tato hodnota průtoku je držena do té doby, než se navýší parciální tlak kyslíku na požadovanou hodnotu 1 Pa (hodnota tlaku, při které probíhala depozice vrstev). Pak je hodnota průtoku kyslíku snížena, čímž dojde k opětovnému úbytku oxidů na terči a snížení parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} . Úkolem stabilizace přechodového režimu je tedy najít takovou hodnotu ϕ_{O_2} , při které jsou tvorba oxidů na terči a odprašování oxidu z terče v rovnováze, jinak řečeno najít hodnotu ϕ_{O_2} , při které lze držet požadované hodnoty p_{O_2} v daných mezích regulace průtoku plynu.



Obr. 5.4: Závislost parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} na průtoku kyslíku do aparatury ϕ_{O_2} pro vnitřní průměr Zr terče: a) $d_{Zr} = 24$ mm a výbojovým proudem $I_d = 1$ A, b) $d_{Zr} = 24$ mm a $I_d = 2$ A c) $d_{Zr} = 20$ mm a $I_d = 2$ A, s vymezeními režimy naprašování, kde KR je kovový režim, PR je přechodový režim a OR je oxidový režim.

Z obr. 5.4 c) je patrná stabilita parciálního tlaku kyslíku vzhledem k toku kyslíku do aparatury pro $d_{Zr} = 20$ mm a výbojový proud $I_d = 2$ A. V tomto případě bylo možné poměrně snadno stabilizovat depozici v přechodovém režimu, a tak zvýšit depoziční rychlost až k hodnotám 100 nm/min pro vrstvy s požadovanými vlastnostmi uvedenými na začátku této kapitoly. Ani v případě terčové konfigurace s vnitřním průměrem Zr terče $d_{Zr} = 24$ mm a výbojového proudu 1 A, viz obr. 5.4 a), nebylo problematické přechodový režim stabilizovat a připravit tak transparentní vrstvy s depoziční rychlostí dosahující hodnoty 100 nm/min. Naproti tomu pro terčovou konfiguraci s vnitřním průměrem Zr terče $d_{Zr} = 24$ mm a výbojový proud 2 A bylo prakticky nemožné přechodový režim udržet. Při hledání vysvětlení a následném porovnání terčových konfigurací se ukázalo, že v případě větší plochy Al terče vystavené erozivní zóně, je nutné zvýšit průtok reaktivního plynu z důvodu přechodu z kovového do přechodového módu, což potvrzuje obr. 5.4 b), kde hodnota vnitřního průměru $d_{Zr} = 24$ mm (odpovídající průměru kruhové plochy Al terče vystavené erozivní zóně) vykazuje hodnotu

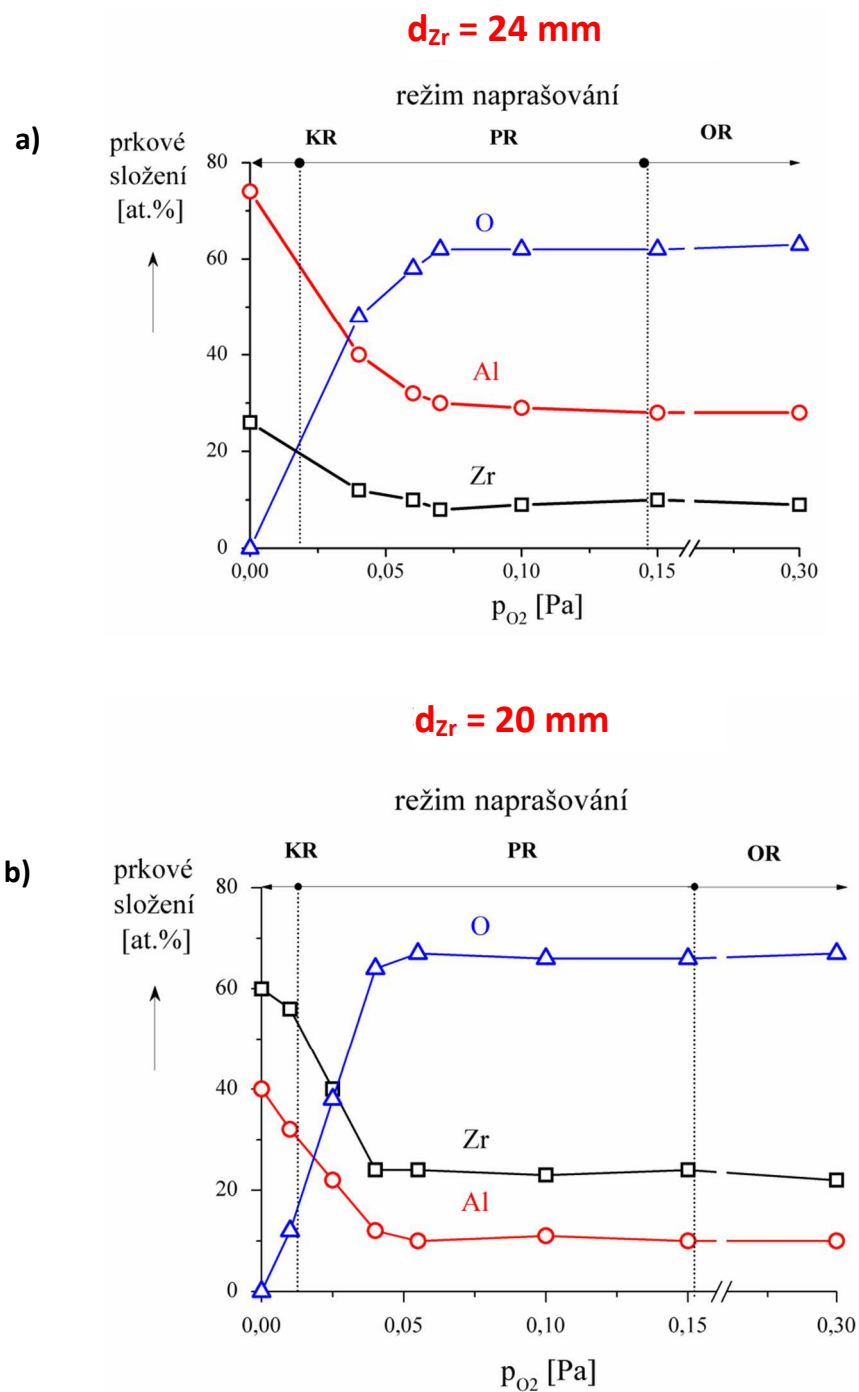
$\phi_{O_2} = 12$ sccm kyslíku oproti $\phi_{O_2} = 10$ sccm pro $d_{Zr} = 20$ mm, viz obr. 5.4 c). Tento rozdíl v průtoku plynu spolu se skutečností, že u terčů docházelo k natavení povrchu, vedl k tak rychlému nárůstu p_{O_2} , že jej nebylo možné uregulovat v mezích přechodového režimu, viz opět obr. 5.4 b).

5.3.3 Prvkové složení

Vlastnosti vrstev obecně ovlivňuje množství parametrů, které jsou více či méně závislé na jejich struktuře a, v této kapitole zkoumaném, prvkovém složení. V případě zkoumání prvkového složení Zr–Al–O vrstev byla využita pouze rentgenová fluorescenční spektroskopie, viz kap. 4.3.6.1, pro zjištění atomárních obsahů prvků v jednotlivých vrstvách. Zr–Al–O vrstvy byly připraveny při dvou zvolených terčových konfiguracích, viz obr. 4.1.5, u nichž se ověřovala mimo jiné i rovnost (5.1), tj. $S_v \approx f(S_t)$, jež se ukázala být platná. Depoziční podmínky jsou uvedeny v úvodu kap. 5.3. Výsledné prvkové složení je znázorněno na obr. 5.5 v závislosti na parciálním tlaku kyslíku, přičemž celkový tlak v komoře $p_T = 1$ Pa. Číselné hodnoty prvkového složení jsou uvedeny v tab. 5.1. Hodnoty atomárního obsahu prvků uvedené v obr. 5.5 a v tab. 5.1 jsou vždy normované na hodnotu 100 procent. Proto mezi kovovým (KR) a přechodovým (PR) režimem je patrný prudký pokles obsahu Zr a Al z důvodu nárůstu parciálního tlaku kyslíku v pracovní komoře. Pro vyšší hodnoty parciálního tlaku kyslíku odpovídající přechodovému a oxidovému režimu (PR, OR) se hodnoty atomárního obsahu prvků, až na malé odchylky, ustálily na konstantních hodnotách.

Tab. 5.1: Hodnoty atomárního obsahu Zr, Al, O ve vrstvách Zr–Al–O připravených při dvou různých vnitřních poloměrech Zr terče d_{Zr} .

$d_{Zr} = 20$ mm				$d_{Zr} = 24$ mm			
p_{O_2} [Pa]	Zr [at.%]	Al [at.%]	O [at.%]	p_{O_2} [Pa]	Zr [at.%]	Al [at.%]	O [at.%]
0,00	60	40	0	0,00	26	74	0
0,01	56	32	12	0,04	12	40	48
0,03	40	22	38	0,06	10	28	62
0,04	28	18	54	0,07	8	30	62
0,06	24	16	60	0,10	9	29	62
0,07	22	14	64	0,15	10	28	62
0,10	23	11	66	0,30	9	28	63
0,15	24	10	66				
0,30	22	11	67	<i>neměnnost struktury, mechanických vlastností a nízká depoziční rychlost</i>			
0,50	23	10	67				
1,00	21	9	70				



Obr. 5.5: Závislost prvkového složení v atomárních procentech [at.%] na parciální tlaku kyslíku p_{O_2} pro vrstvy připravené při vnitřním průměru zirkoniového terče a) $d_{Zr} = 24 \text{ mm}$, b) $d_{Zr} = 20 \text{ mm}$, kde KR je kovový režim, PR je přechodový režim a OR je oxidový režim.

Na obr. 5.5 jsou mimo jiné vyznačeny zmíněné režimy naprašování (kovový, přechodový a oxidový režim) odpovídající změnám depoziční rychlosti, viz kap. 5.3.1. Závislost prvkového složení na parciálním tlaku kyslíku je vyšetřena až do hodnoty $p_{O_2} = 0,3$ Pa. Při této hodnotě se depoziční rychlosti vrstev připravených pro oba vnitřní poloměry zirkoniového terče pohybovaly pod hodnotou 5 nm/min. Nízká depoziční rychlost spolu s neměnností struktury (viz kap. 5.3.5), prvkového složení a mechanických vlastností (viz kap. 5.3.6) vedla k ukončení vyšetřování této závislosti pro vrstvy připravené při $d_{Zr} = 24$ mm. Oproti tomu vrstvy s $d_{Zr} = 20$ mm vykazovaly při zvyšování p_{O_2} do 0,3 Pa změny ve struktuře a mechanických vlastnostech. Proto vyšetřování jejich závislostí pokračovalo i pro vyšší hodnoty parciálního tlaku kyslíku. Nicméně hodnoty prvkového složení se i pro vyšší hodnoty p_{O_2} neměnily (viz tab 5.1), a z toho důvodu a pro lepší přehlednost nebyly zaneseny do obr. 5.5. V následujících kapitolách budou vrstvy připravené při $d_{Zr} = 20$ mm, resp. $d_{Zr} = 24$ mm, označovány podle poměru obsahu prvků ve vrstvách, viz tab. 5.1, tedy konkrétně Zr/Al $\approx 2,3$, resp. Zr/Al $\approx 0,3$.

5.3.4 Hustota

Hustotu tenkých vrstev obecně velmi výrazně ovlivňují např. depoziční podmínky, prvkové složení či samotný povrch substrátu. V případě depozičních podmínek jsou to především parametry ovlivňující energii dopadajících částic na substrát i celkovou energii částic vrstvy jako jsou pracovní tlak v komoře p_T , výkonová hustota přivedená na terč ρ_T , předpětí na substrátu [1, 2, 10]. S vyšší energií dopadajících částic na substrát může docházet k deformaci struktury vrstev, která pak může vykazovat vyšší hustotu [103]. Naproti tomu dopadající částice a částice vrstvy s nízkou energií nemusejí mít dostatek energie na překonání aktivační energie k vytvoření dané struktury nebo fázového přechodu, a tedy zaujmou nejvýhodnější pozici vzhledem ke své energii (a entropii), což může vést ke snížení hustoty vrstev oproti případu, kdy např. dojde k fázovému přechodu. Příkladem může být zkoumaný materiál Zr–Si–O (viz kap. 5.4.5), kde při nevyhříváném substrátu nebylo možné stabilizovat tetragonální ZrO₂ fázi. Prvkové složení pak předurčuje možné geometrické uspořádání obsažených atomů (mikrostrukturu), tedy přímo hustotu látek. Ovšem ta je opět

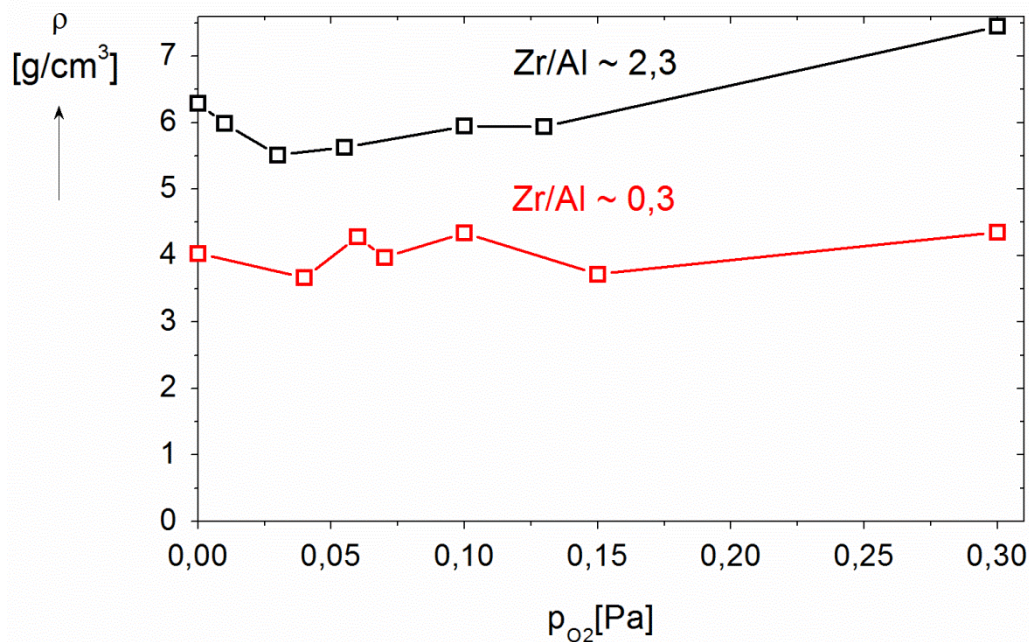
spojena s celkovou energií obsaženou ve vrstvě, viz zmíněný příklad se stabilizací t-ZrO₂. V neposlední řadě je zde vliv substrátu a tzv. epitaxiálního růstu vrstvy, který může kompenzovat nedostatečně vysokou energii, která je dodána do vrstvy a je nutná pro tvorbu dané fáze, a může tedy změnit celkovou hustotu vrstvy [100, 101].

Nicméně navzdory výše popsané závislosti hustoty na jednotlivých parametrech bylo cílem zkoumání hustoty vrstev Zr–Al–O rozšíření studia struktury nebo ověření prvkového složení pomocí porovnání hustot obdržných z různých typů měření.

Hustota vrstev Zr–Al–O byla stanovena pomocí dvou metod. První byla již zmíněná rentgenová fluorescenční spektroskopie, která kromě prvkového složení dává informaci i o hustotě vrstvy (viz kap. 4.3.6.1). Druhou zvolenou metodou bylo stanovení hmotnosti a objemu vrstvy. Výsledné závislosti hustoty vrstev Zr–Al–O jsou uvedené na obr. 5.6 a číselně vyjádřené v tab. 5.2, kde je mimo jiné i srovnání hustoty pro obě metody. Stejně jako v případě vyšetřování prvkového složení v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} (viz kap. 5.3.3) se závislost hustoty na p_{O_2} zkoumala pouze do hodnoty 0,3 Pa, hustota pro vyšší hodnoty p_{O_2} je uvedena pouze pro Zr/Al \approx 2,3.

Tab. 5.2: Hodnoty hustoty vrstev Zr–Al–O pro dvě zvolené série s poměrem Zr/Al \approx 2,3 a Zr/Al \approx 0,3, kde ρ_F je hustota stanovená z rentgenové fluorescenční spektroskopie a ρ_V je hustota stanovená z hmotnosti a rozměrů vrstvy.

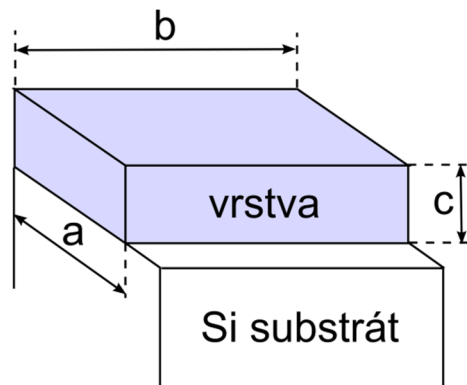
p_{O_2} [pa]	Zr/Al \approx 2,3		Zr/Al \approx 0,3	
	ρ_F [g/cm ³]	ρ_V [g/cm ³]	ρ_F [g/cm ³]	ρ_V [g/cm ³]
0,00	6,3	6,2	4,0	3,8
0,04	6,0	-	3,7	-
0,07	5,6	5,5	4,0	3,8
0,10	6,0	6,2	4,3	4,0
0,15	5,9	-	3,7	-
0,30	7,5	7,0	4,4	4,0
1,00	7,4	-	-	-



Obr. 5.6: Závislost hustoty ρ na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} pro dvě zvolené série vrstev Zr–Al–O s poměrem obsahů prvků Zr/Al $\approx 2,3$ a Zr/Al $\approx 0,3$.

Hodnota hustoty Al_2O_3 se pro objemový stechiometrický materiál pohybuje v rozmezí 3,6–4,11 g/cm³ [104] v závislosti na struktuře. Při srovnání s vrstvami vykazujícími Zr/Al $\approx 0,3$ je při uvažování chyby měření patrná jen minimální odchylka od této hodnoty hustoty. Důvodem odchylky může být obsah Zr nebo oxidů Zr, které mohou zvýšit hustotu. U vrstev s poměrem Zr/Al $\approx 2,3$ se hodnoty hustoty pohybovaly mezi hodnotami monoklinické fáze ZrO_2 : $\rho_{m-ZrO_2} = 5,85$ g/cm³ a tetragonální fáze ZrO_2 : $\rho_{t-ZrO_2} = 6,04$ g/cm³ [104]. Nicméně už jen díky skutečnosti, že ve vrstvách Zr–Al–O s Zr/Al $\approx 2,3$ je přítomen Al a jeho oxidy, je zřejmé, že hodnota hustoty by měla být nižší. Skokový růst hodnoty pro $p_{O_2} = 0,3$ Pa, jež byl několikrát zopakován, může být způsoben nárůstem energie dodané do vrstvy pomocí dopadajících částic, které při stejném výkonu a nižší depoziční rychlosti dodají více energie do objemu vrstvy, kterou samy utvoří.

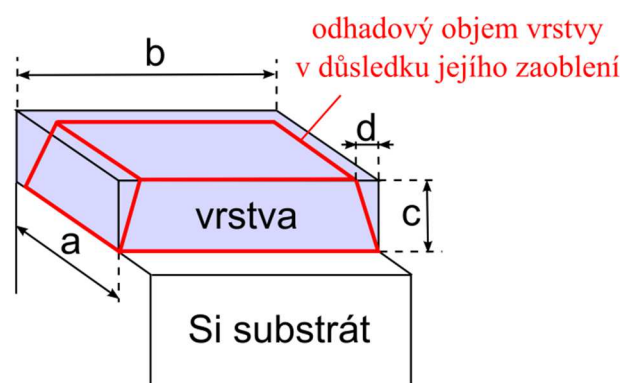
Při porovnání hodnot z tab. 5.2 je zřejmé, že hodnoty obou metod stanovení hustoty se nijak výrazně nelišily. Výraznější rozdíl hodnot hustoty lze pozorovat pouze pro vrstvy připravené při $p_{O_2} = 0,3$ Pa. Pokud bychom v tomto případě uvažovali homogenní vrstvy (což obecně neplatí, viz kap. 5.2), lze rozdílné hodnoty hustoty z obou metod snadno přičíst samotnému výpočtu objemu u druhé metody, resp. stanovení rozměrů vrstvy, viz obr. 5.7.



Obr. 5.7: Schematické znázornění měřených rozměrů vrstvy při vyhodnocování hustoty a hmotnosti vrstvy.

Při samotném měření rozměrů vrstvy se předpokládá, že její rozměry popsané na obr. 5.7, tedy rozměry popsané písmeny a a b , jsou shodné s rozměry substrátu. Tedy jinak řečeno, že vrstva má kvádrový tvar, který svými rozměry a a b odpovídá substrátu. Tento předpoklad je ovšem příliš silný, jelikož při depozici vrstvy, tedy dopadu částic, se ostré hrany zabrušují. Důvodem může být skutečnost, že částice dopadající na hrany a a b má v okolí mnohem méně sousedů než částice, která dopadne dále od těchto hran. Je tedy méně vázána na substrát či vrstvu, a tedy potenciálně v metastabilní či až nestabilní poloze. Následný dopad další částice do okolí hrany může tuto částici v nestabilní či metastabilní pozici uvolnit. Při této úvaze by tedy mělo platit, že čím vyšší energii budou dopadající částice mít, tím vyšší by mělo být patrné zaoblení hran (tedy poloměr křivosti hrany se zvětšuje). Při porovnání výkonu přivedeného na terč s depoziční rychlostí vrstev (viz úvod u kap. 5.3 a kap. 5.3.1) lze očekávat, že při depozici vrstev s vyšším parciálním tlakem by částice měly mít vyšší energii [105]. Tedy s rostoucím parciálním tlakem kyslíku by měl růst rozdíl mezi oběma metodami určenými pro stanovení hustoty vrstvy, což ukazuje tab. 5.2.

Při výpočtu a možném potvrzení odhadu chyby způsobené zaoblením lze uvažovat, že celkové zaoblení vrstvy způsobí poloviční ztrátu objemu na dané vzdálenosti d od hrany, viz obr. 5.8, který ilustruje objem v důsledku zaoblení. Rozměry vzorků, které byly použity a popsány při stanovení hustoty jsou: $a = 5$ mm, $b = 10$ mm a $c = 2$ μ m. Porovnáním hodnot z obou metod, stanovením hustoty vrstvy a zaokrouhlením hodnoty chyby na cca. 10 procent vychází vzdálenost, na které docházelo k zaoblení, a tedy ztrátě poloviční hmotnosti na $d = 0,5$ mm, což vcelku odpovídá naměřeným zaoblením vrstev na zařízení Dektak 8.



Obr. 5.8: Schematické znázornění měřených rozměrů vrstvy při vyhodnocování hustoty a hmotnosti vrstvy s odhadem skutečného objemu vrstvy.

Při této úvaze se neuvažovalo zaoblení v části, kde byl uchycen substrát a následně měřena tloušťka vrstvy, neboť při vhodném uchycení vzorku nedocházelo k tak výrazné ztrátě objemu vrstvy v důsledku zaoblení hrany.

5.3.5 Struktura

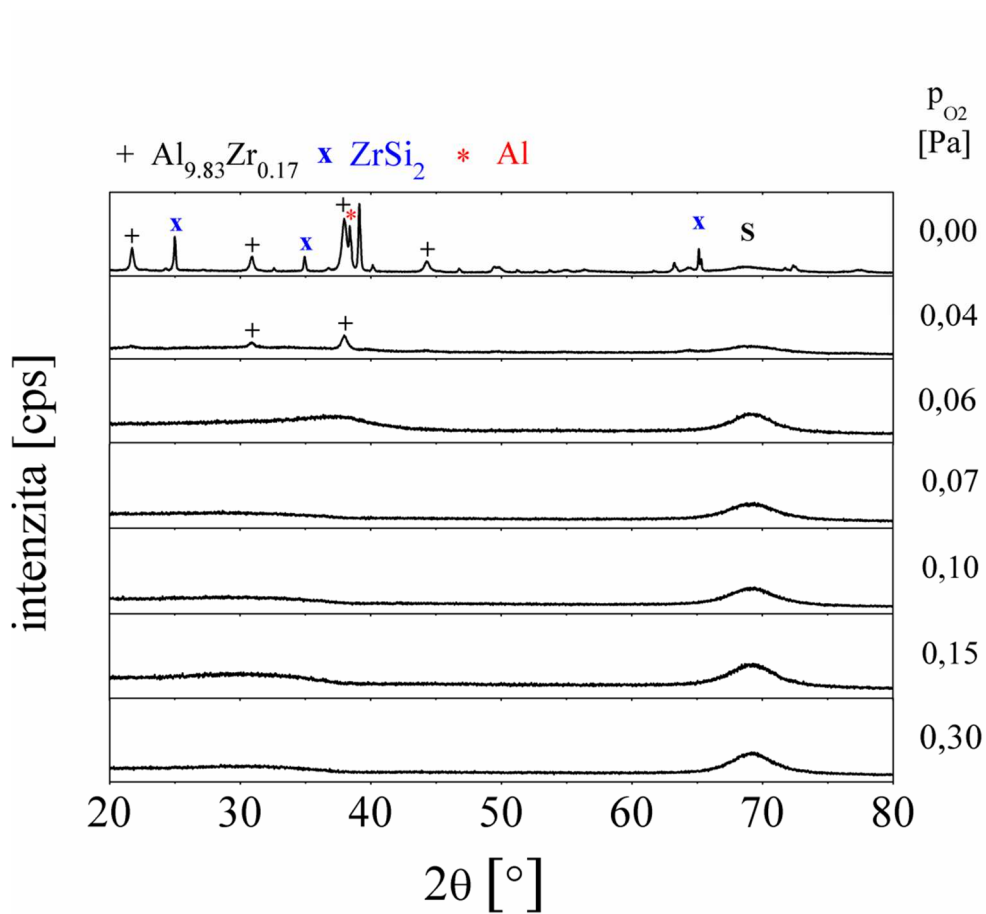
Jednu z nejdůležitějších informací o vrstvě podává její struktura. Struktura ovlivňuje např. mechanické vlastnosti, oxidační odolnost, teplotní stabilitu, ale i tribologické a optické vlastnosti. U mechanických vlastností lze např. jen změnou struktury (fáze) změnit tvrdost H či elastickou vratnost W_e dané vrstvy. Oxidační odolnost lze např. spojit s tvorbou amorfních ochranných vrstev [35], u kterých se využívá jednoduchá skutečnost, že povrchová difúze po hranicích zrn u krystalických látek tvořených zrnky je řádově rychlejší než difúze přes samotnou amorfni strukturu [106]. Dále např. jen zmenšením velikosti zrn uvnitř krystalické vrstvy až na nanometrové měřítko lze změnit barvu vrstvy [107], či např. v případě uhlíku lze

změnou struktury přeměnit neprůhledný materiál jako je grafit na transparentní v podobě diamantu. Z výše uvedených příkladů je tedy zřejmé, jak velmi důležitou úlohu má struktura při zkoumání materiálů a vysvětlení jejich vlastností.

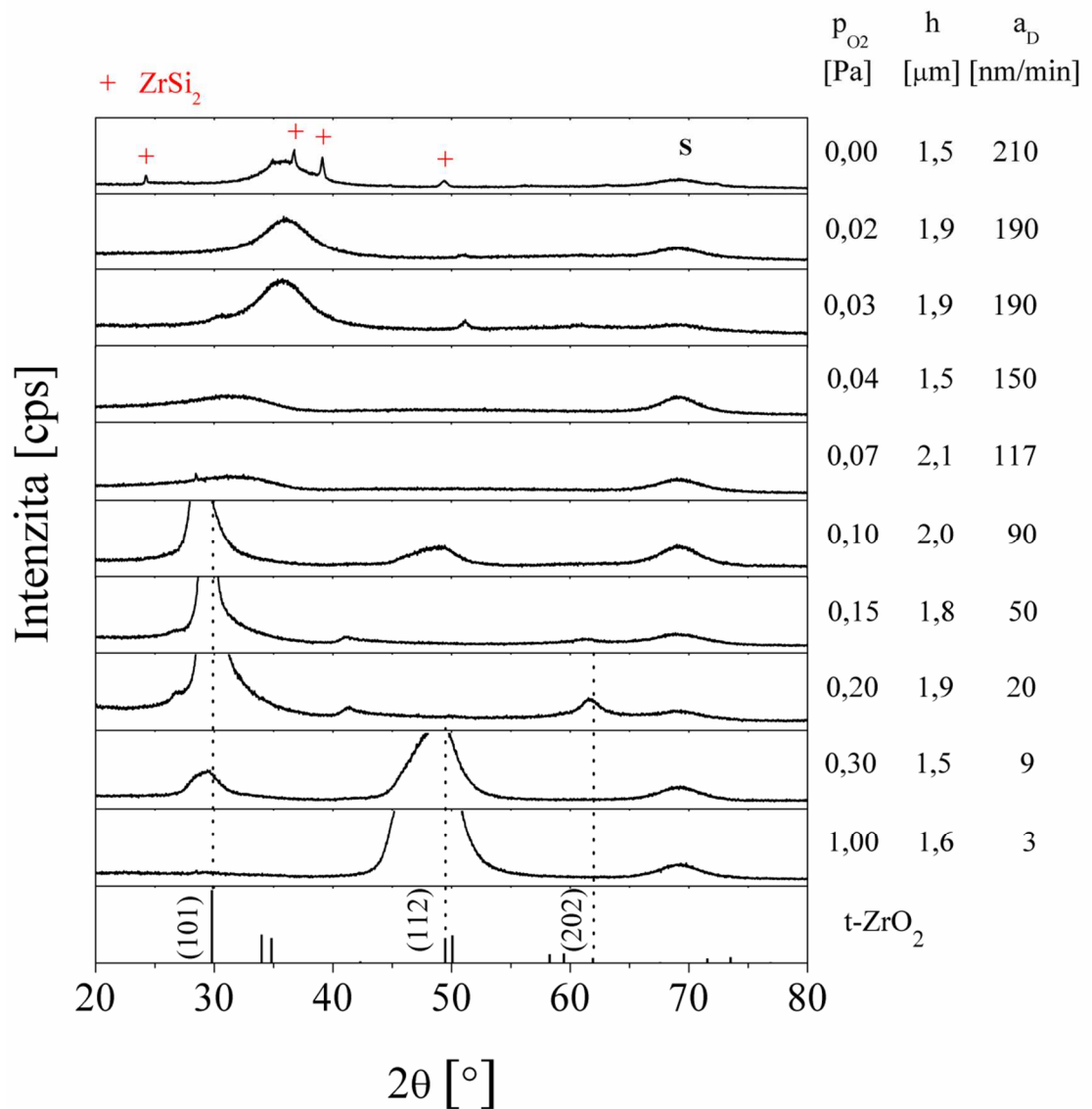
Fázové složení vrstev bylo měřeno pomocí zařízení rentgenové difrakce popsané v kap. 5.3.3. Samotné difrakční záznamy vrstev Zr–Al–O jsou vyobrazeny na obr. 5.9 a 5.10.

Z obr. 5.9 je zřejmé, že vrstvy Zr–Al–O s poměrem Zr/Al $\approx 0,3$ vykazují krystalickou fázi pro $p_{O_2} = 0$ Pa obsahující jednak ZrSi₂ fázi, vzniklou nejpravděpodobněji difúzí Si ze substrátu do vrstvy, dále pak krystalickou Al a Al_xZr_y fázi, jež jsou následkem vyšší koncentrace Al ve vrstvách (viz kap. 5.3.3). Následné zvýšení p_{O_2} vedlo k potlačení krystalických fází a struktura zůstala amorfni pro všechny hodnoty p_{O_2} připravených vrstev. Al při reaktivním magnetronovém naprašování pro dané depoziční podmínky (viz úvod do kap. 5.3) vykazuje amorfni strukturu, viz [95, 108], která pro zmíněné vyšší hodnoty p_{O_2} ($p_{O_2} \geq 0$ Pa) zabránila jakékoliv krystalizaci ZrO₂ fáze.

Z obr. 5.10 je zřejmé, že vrstvy Zr–Al–O s poměrem Zr/Al $\approx 2,3$ vykazují při $p_{O_2} = 0$ Pa krystalickou strukturu ZrSi₂, jež mohla vzniknout samotnou difúzí Si do vrstvy, či vznik krystalické fáze na rozhraní vrstva–substrát. Samotný obsah Al, potvrzený prvkovým složením (viz kap. 5.3.3), nezpůsobil vznik žádné krystalické fáze, která by byla rentgenovou difrakcí detekována. Následným zvýšením p_{O_2} je potlačena zmíněná krystalická ZrSi₂ a vrstvy vykazují amorfni strukturu. Při $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa je pak opět struktura krystalická, konkrétně se jedná o tetragonální oxid zirkoničitý (t-ZrO₂). Ten pak následně, při vyšších hodnotách p_{O_2} , změni svou preferenční orientaci z (101) na (112), což se projevilo i nárůstem hustoty vrstev a velmi malým poklesem tvrdosti a elastické vratnosti (viz kap. 5.3.4 s 5.3.6). Nicméně jeden z klíčových výsledků, které analýza struktury vrstev Zr–Al–O s poměrem Zr/Al $\approx 2,3$ dává, je právě možnost stabilizace tetragonální fáze ZrO₂, tj. St-ZrO₂, jež je samostatně diskutována v kap. 5.3.5.1.



Obr. 5.9: Rentgenové difrakční záznamy Zr–Al–O vrstev s poměrem Zr/Al \approx 0,3 seřazené od shora podle hodnoty parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} , při kterém byly deponovány. Vrstvy byly připravené na Si substrát, vyhříváné na teplotu 500 °C, při pracovním tlaku v komoře $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1$ Pa, výbojovém proudu $I_d = 1$ A. Zkratka s zde označuje polohu reflexe substrátu.



Obr. 5.10: Rentgenové difrakční záznamy Zr–Al–O vrstev s poměrem Zr/Al \approx 2,3 seřazené od shora podle hodnoty parciálního tlaku kyslíku, při kterém byly deponovány. Vrstvy byly připravené na Si substrát, vyhřívané na teplotu 500 °C, při pracovním tlaku v komoře $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1\text{Pa}$, výbojovém proudu $I_d = 2\text{A}$. Zkratka s zde označuje polohu reflexe substrátu.

5.3.5.1 Stabilizace tetragonálního oxidu zirkoničtý(t-ZrO₂)

Fáze t-ZrO₂ je průmyslově hojně využívána především jako tepelná bariéra [10–15], a tedy její stabilizace a náklady na výrobu jsou stále aktuálním tématem. Stabilizace tetragonální fáze ZrO₂, tj. St-ZrO₂, byla provedena přidáním Al, resp. fáze obsahující (Al,O), do vrstev obsahující fázi (Zr,O). Teplota substrátů se pohybovala okolo hodnoty 500 °C, což je v porovnání s teplotou krystalizace t-ZrO₂ $t = 1170$ °C [83] značný pokles. St-ZrO₂ za pomoci (Al,O) během procesu magnetronového naprašování byla již publikována [109, 110], ovšem s omezením pouze na jisté definované poměry obsahu Zr k obsahu Al a podmíněná žíháním vrstev při teplotě 1000 °C po dobu 48 hodin. Mechanismus stabilizace ZrO₂ zde autoři vysvětlují vyšší tuhostí Al₂O₃ oproti t-ZrO₂ (v porovnání s t-ZrO₂ má Al₂O₃ téměř dvakrát vyšší hodnotu Youngova modulu pružnosti $E_{t-ZrO_2} = 207$ GPa < $E_{Al_2O_3} = 390$ GPa) a vzájemnou nerozpustností. Tím by při zpětné transformaci z t-ZrO₂ na monoklinickou ZrO₂ fázi, tj. m-ZrO₂, bylo zabráněno, neboť m-ZrO₂ by neměla dostatečné místo pro prostorové monoklinické uspořádání. Pro potvrzení této teze by připravené vrstvy měly vykazovat vyšší hodnotu Youngova modulu pružnosti, než je hodnota Youngova modulu pružnosti pro t-ZrO₂. Tento údaj v publikacích [109, 110] chybí. U námi studovaných vrstev Zr–Al–O nebyl měřen Youngův modul pružnosti, nýbrž Efektivní Youngův modul pružnosti, jenž se dá vyjádřit jako

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2}, \quad (5.2)$$

kde E je Youngův modul pružnosti, ν je Poissonova konstanta.

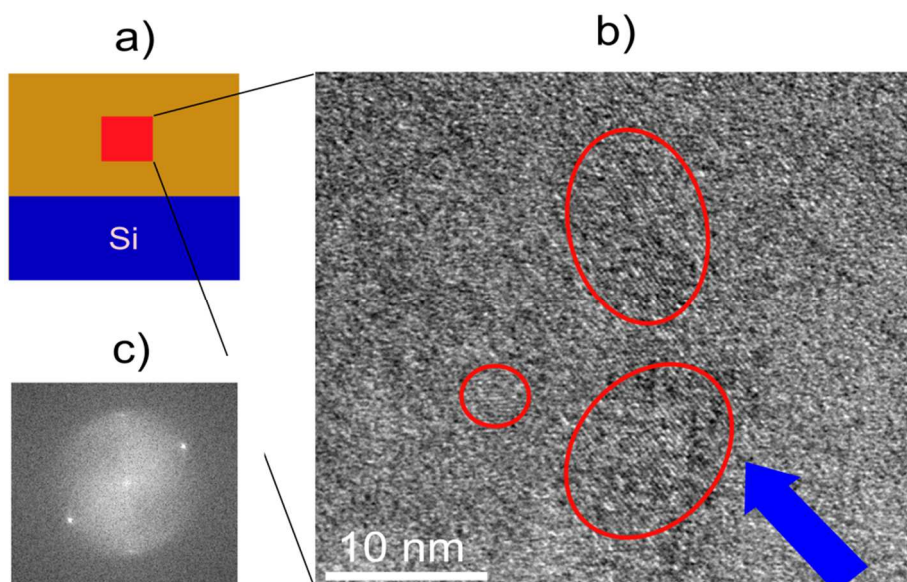
Samotná hodnota ν je pro keramické materiály téměř konstantní [100, 101], z čehož plyne, že efektivní Youngovy moduly pružnosti lze pro keramické materiály porovnávat obdobně jako samotné Youngovy moduly pružnosti, které lze k tomuto porovnání využít.

Podnětem pro tuto diskuzi výsledných hodnot efektivního Youngova modulu pružnosti je skutečnost, že hodnoty vrstev Al₂O₃ připravených při podobných depozičních podmínkách [95, 108] se pohybují řádově kolem 120–130 GPa v závislosti na struktuře (hodnoty Youngova modulu pružnosti dosahující cca. 400 GPa odpovídají α -Al₂O₃). To je ovšem méně, než vykazují samotné vrstvy Zr–Al–O, tedy teze o stabilizaci t-ZrO₂ pouze díky vysoké

houževnatosti přítomné Al_2O_3 je popřena, což potvrzují výsledky i z vrstev Zr–Si–O (viz kap. 5.4.5).

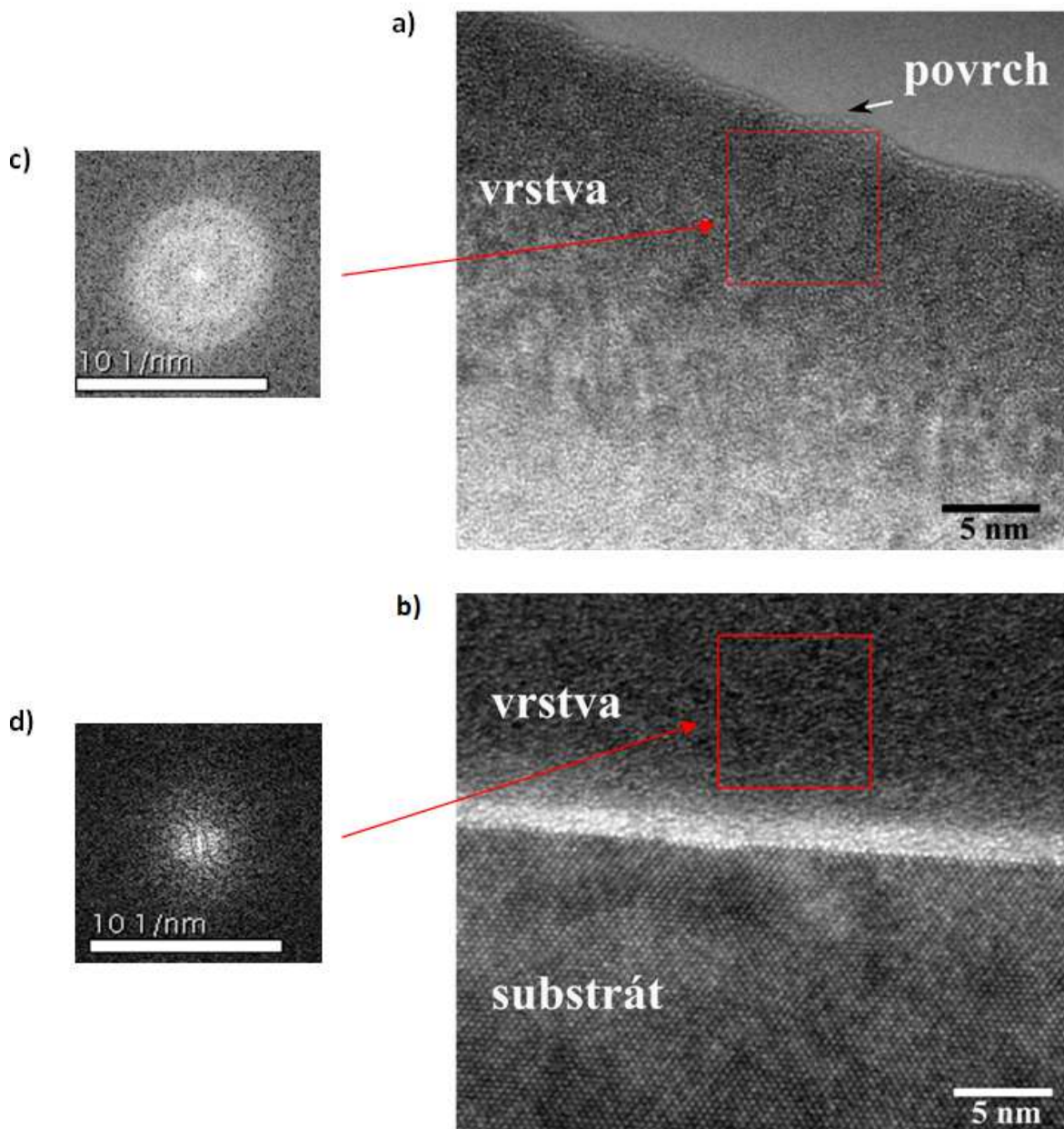
Z kapitol 2.3.2 a 2.3.4 je zřejmé, že stabilizace t- ZrO_2 lze vysvětlit a dosáhnout i jinými způsoby [111, 112]. Nicméně u žádného z uvedených způsobů stabilizace tetragonální fáze pomocí Al_2O_3 se nehovoří o stabilizované t- ZrO_2 , nýbrž o částečně stabilizované tetragonální fázi t- ZrO_2 , tj. pSt- ZrO_2 (z anglického „partially Stabilized“). Z tohoto důvodu bude zmíněné označení St- ZrO_2 zaměněno za pSt- ZrO_2 a nadále se v této práci bude používat pro tento pojem.

Při hledání vysvětlení pSt- ZrO_2 u vrstev s $\text{Zr}/\text{Al} \approx 2,3$, viz obr. 5.10, byla hlavní pozornost věnována velikosti zrn, které mohou také způsobit výskyt tetragonální fáze ve zkoumaných vrstvách, viz kap. 2.3.2, a to vlivem povrchové energie, kdy m- ZrO_2 má větší specifický povrch než t- ZrO_2 , a proto je z pohledu povrchové energie nevýhodná [101, 113]. Při bližším zkoumání Zr–Al–O vrstvy, která vykazovala strukturu t- ZrO_2 , pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) bylo zjištěno, že tato vrstva je skutečně nanokrystalická, viz obr. 5.11.



Obr. 5.11: Transmisní elektronová mikroskopie vzorku vykazující t- ZrO_2 strukturu s a) vyznačenou polohou, kde analýza probíhala, b) vyznačenými jednotlivými zrn, c) analýza pomocí rychlé Fourierovy transformace transmisní elektronové mikroskopie vzorku.

Transmisní elektronová mikroskopie je ovšem omezena svou bodovou povahou. Z tohoto důvodu byly pořízeny snímky z různých částí zkoumané vrstvy, konkrétně: povrchu vrstvy, rozhraní mezi vrstvou a substrátem a z objemu vrstvy. Analýza v těchto polohách opět prokázala nanokrystalickou strukturu, výjimkou byl pouze povrch a rozhraní mezi substrátem a zkoumanou vrstvou, jež vykazovaly amorfni strukturu, viz obr. 5.12.



Obr. 5.12: Transmisní elektronová mikroskopie vzorku vykazující t-ZrO₂ strukturu (viz obr. 5.10), a to a) povrchu vzorku, b) rozhraní mezi vrstvou a substrátem společně s analýzou pomocí rychlé Fourierovy transformace transmisní elektronové mikroskopie, c) povrchu vzorku a d) vrstvy na rozhraní mezi vrstvou a substrátem.

I přesto lze předpokládat, že nanostrukturní zrna nemusí být obsažena v celém objemu vrstvy, a tedy výsledná pSt-ZrO₂ může být způsobena částečně jak nanostrukturou vrstvy, tak nerozpustnou amorfní fází (tvořenou atomy Zr, Al a O), která zabraňuje růstu zrn a tedy i následné transformaci t→m ZrO₂.

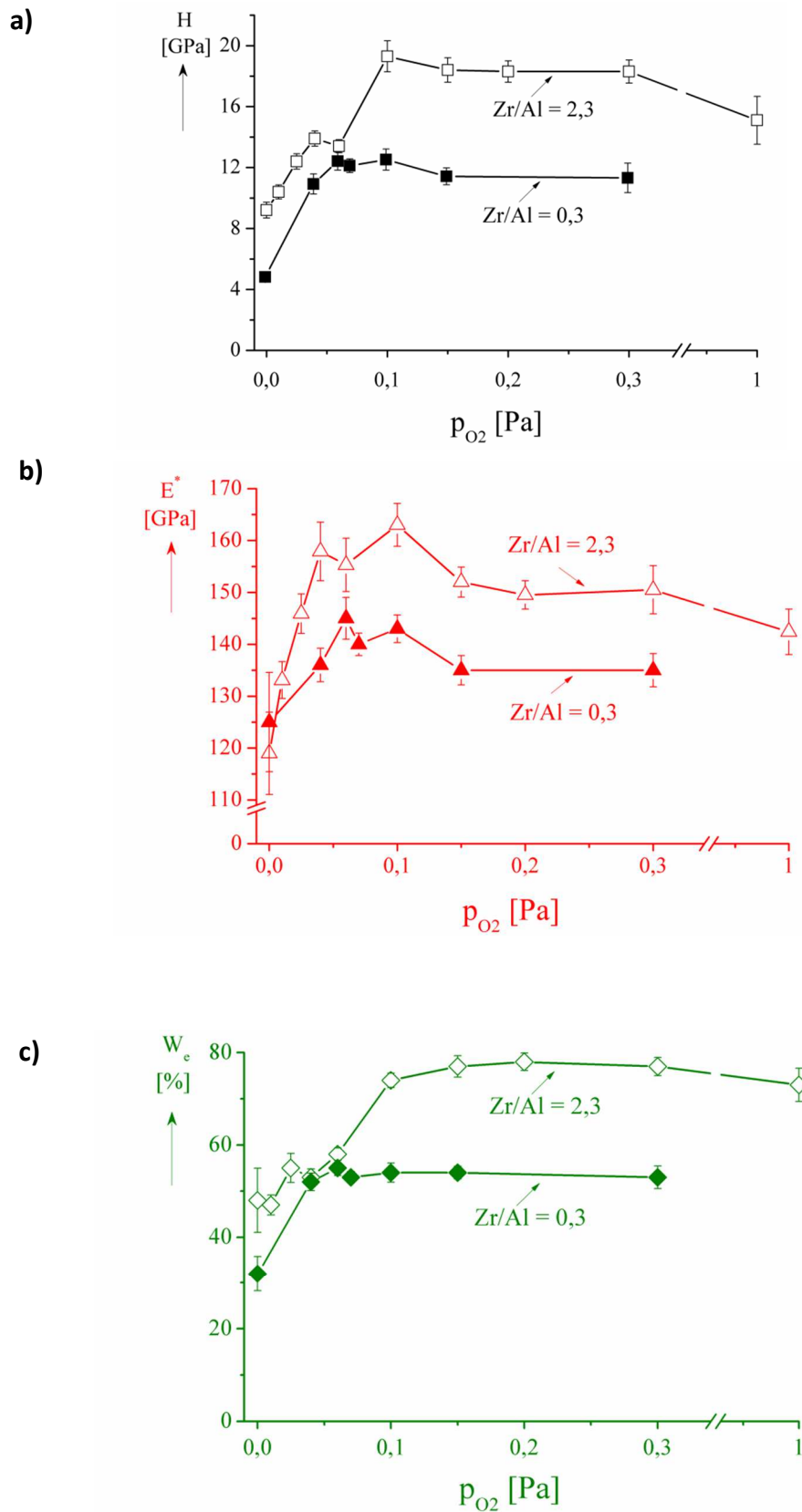
Dalšími experimenty byl vyloučen vliv teploty substrátu, neboť vrstvy připravené pro $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa vykazovaly vždy t-ZrO₂, a to pro rozmezí teplot od pokojové teploty (RT, z anglického Room Temperature) do 700 °C. Pro ověření správnosti nastavené teploty byla její hodnota přeměřena pomocí termočlánku, který byl umístěn na opačné straně substrátu než byla deponována vrstva, a to vždy na začátku a na konci depozice.

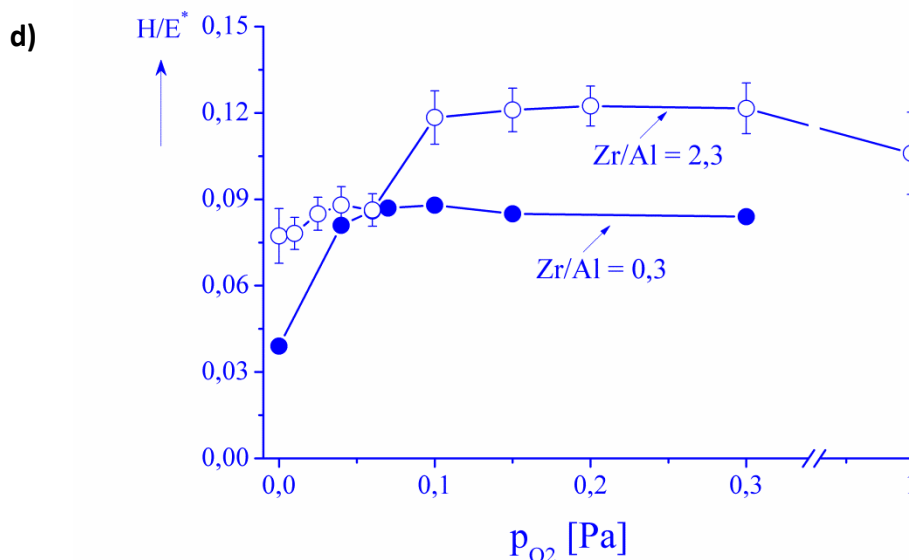
5.3.6 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti, tj. tvrdost H , efektivní Youngův modul pružnosti E^* , elastická vratnost W_e a poměr H/E^* vrstev Zr–Al–O, byly vyšetřeny a vzájemně porovnány pro obě série vrstev s poměrem obsahů prvků $Zr/Al \approx 2,3$ a $Zr/Al \approx 0,3$, a to v závislosti na p_{O_2} , viz obr. 5.13. Měřicí zařízení je představeno v kapitole 4.3.2, použité substráty jsou popsány v kap. 4.2. Hodnota zatížení indentoru byla zvolena 10 mN. Důvodem bylo splnění obecné podmínky pro korektnost měření, tj. poměr hloubky vpichu indentoru d a tloušťky vrstvy h by neměl být větší než 0,1 kvůli možnému ovlivnění naměřených hodnot substrátem. V případě, že tento poměr nebyl splněn, byl daný vzorek proměřen ve větším rozsahu hodnot zatížení s cílem ověřit a nalézt takové zatížení, při kterých by vzorek vykazoval např. konstantní hodnotu tvrdosti. Ze vzájemné závislosti mezi zatížením indentoru a hloubkou vpichu bylo možné následně ověřit, zda překročení $d/h > 0,1$ nevedlo k ovlivnění měření substrátem.

Z obr. 5.13 a) je jasně patrný rozdíl v hodnotách tvrdosti pro vrstvy s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $Zr/Al \approx 0,3$. Pro vrstvy s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ dosahuje tvrdost hodnoty 17–19 GPa pro $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa, u vrstev $Zr/Al \approx 0,3$ je nejvyšší tvrdost rovna 12 GPa. Důvodem je výskyt pSt-ZrO₂ fáze v případě $Zr/Al \approx 2,3$, viz kap. 5.3.5. U vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$, které vykazovaly amorfní strukturu, se hodnoty tvrdosti blížily k tvrdosti amorfní Al₂O₃

[95, 104, 108]. Makroprnutí u obou sérií vrstev bylo tlakové pro vrstvy připravené v přechodovém a oxidovém režimu naprašování s maximálními hodnotami $\sigma \leq |-0,8|$ GPa, vrstvy připravené v kovovém režimu vykazovaly tahové prnutí, a to $\sigma \leq 0,5$ GPa.





Obr. 5.13: Závislost a) tvrdosti H , b) efektivního Youngova modulu pružnosti E^* , c) elastické vratnosti W_e a d) poměru H/E^* připravených vrstev Zr–Al–O s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $Zr/Al \approx 0,3$ na parciální tlaku kyslíku p_{O_2} .

Hodnoty efektivního Youngova modulu pružnosti vrstev E^* , viz obr. 5.13 b), jsou vždy definovány dominantní strukturou. V případě vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ došlo k poklesu hodnot E^* ve srovnání s tabulkovými hodnotami t-ZrO₂ z důvodu přítomnosti fáze (Al,O). U vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$ se naopak zvýšila hodnota E^* z důvodu přítomnosti fáze (Zr,O), ve srovnání s amorfni Al₂O₃ strukturou.

Vyšší hodnoty elastické vratnosti W_e byly naměřeny na vzorcích s $Zr/Al \approx 2,3$, maximální hodnota dosahovala až 78 %, nicméně tento parametr je velmi ovlivněn hloubkou vpichu (popřípadě zatížením indentoru), kde obecně se zvyšující se hloubkou klesá hodnota W_e [114].

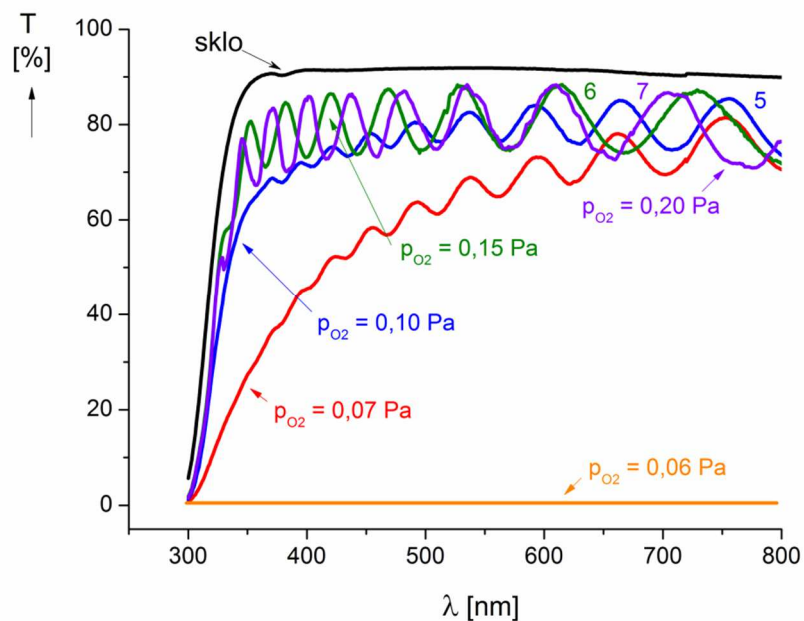
Poměr tvrdosti a efektivního Youngova modulu H/E^* , viz obr. 5.13 d), je obecně v literatuře považován za parametr, který např. může předurčovat tribologické vlastnosti [115]. Dále se tento parametr ukázal jako klíčový při určování odolnosti proti vzniku trhlin, viz kap. 5.3.8, kde bude tento parametr dále diskutován. Při vzájemném srovnání poměru H/E^* a elastické vratnosti W_e je patrné, že tyto dva parametry jsou v tomto případě přímo úměrné, tedy [114]

$$H/E^* = k \cdot W_e, \quad (5.3)$$

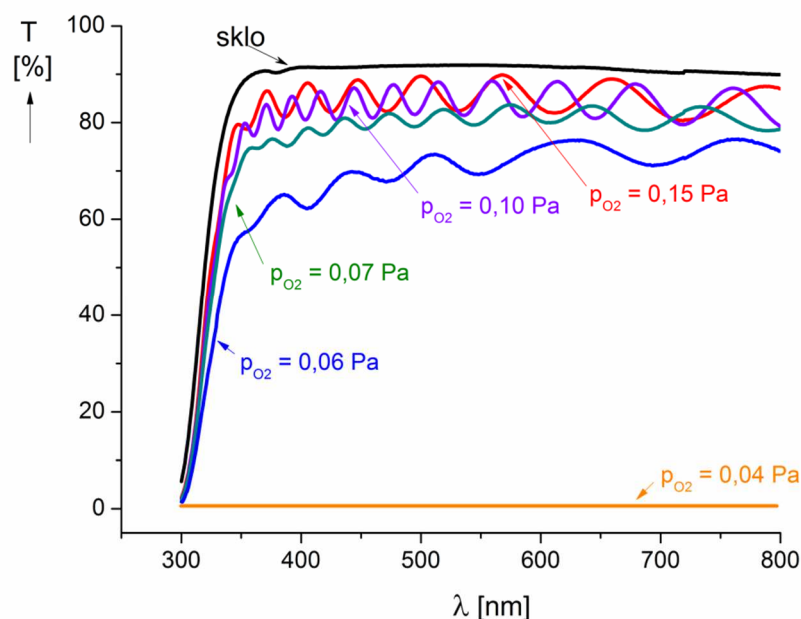
kde k je parametr, který závisí na zatížení indentoru, homogenitě a struktuře vrstvy. Výsledné závislosti tedy kopírují trendy naměřené elastické vratnosti pro daný parciální tlak kyslíku a danou sérii vrstvy.

5.3.7 Transmittance

Transmittance vrstev byla měřena na zařízení popsaném v kap. 4.3.7, a to na substrátech popsaných v kap. 4.2. Transmittance vrstev byla určována z důvodu jejich možného uplatnění jako ochrany flexibilních zobrazovacích zařízení, kde ochranná vrstva má být mimo jiné i dostatečně transparentní. Samotná transmittance vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$, resp. $Zr/Al \approx 0,3$, je vyobrazena na obr. 5.14, resp. obr. 5.15.



Obr. 5.14: Transmittance vrstev T s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$, kde λ je vlnová délka.



Obr. 5.15: Transmittance vrstev T s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$, kde λ je vlnová délka.

Při porovnání transmittance z obr. 5.14 a 5.15 je zřejmé, že vrstvy připravené při nižších parciálních tlacích kyslíku vykazovaly vyšší transmittanci u vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$ než u vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$. Vysvětlení může být následující. Kyslík má obecně vyšší afinitu k Al než Zr, která je popsána např. v Ellinghamově diagramu [116]. Tedy přednostně se bude vázat nejdříve na Al než na Zr. Pokud vezmeme v úvahu formování stechiometrických oxidů zmíněných kovů v deponovaných vrstvách, tj. Al_2O_3 a ZrO_2 , pak pro vrstvy obsahující převážně Al je potřeba méně kyslíku k formování stechiometrických oxidů než u vrstev s dominantním obsahem Zr. Tuto skutečnost potvrzují i výsledky z kap. 5.3.3, nicméně samotné měření rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF), použité pro získání výsledků v kap. 5.3.3, je zatížené značnou chybou měření.

5.3.8 Odolnost vrstev proti vzniku trhlin při ohybu

Odolnost vrstev proti vzniku trhlin byla experimentálně stanovena pomocí ohybového testu, který je popsán v kap. 4.3.10. Proces vyhodnocení byl následující. Po ohybovém testu, při kterém byla vrstva deformována předpokládaným definovaným prodloužením ϵ , viz rovnost (4.3.6), se celé ohybové zařízení i s vrstvou umístilo pod optickou snímací část zařízení Fischerscope H100, kde byly vyhodnoceny trhliny na povrchu vrstvy. Pro kontrolu byly

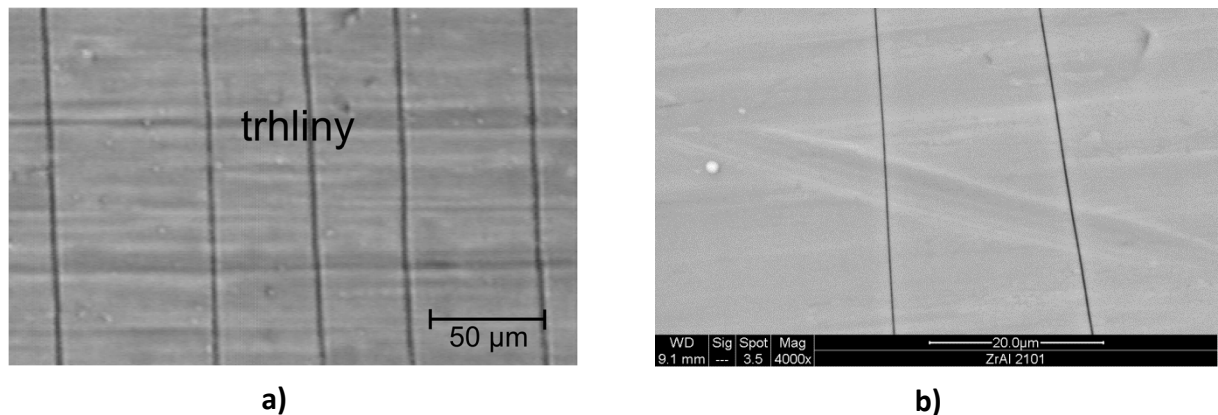
povrchy vrstev následně přezkoumány pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu. Výsledky odolnosti vrstev proti vzniku trhlin při ohybu s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$, resp. $Zr/Al \approx 0,3$, a definované deformační prodloužení ε podle rovnosti (4.3.6) jsou uvedeny spolu s mechanickými vlastnosti v tab. 5.3, resp. tab. 5.4 Příklady povrchů s trhlinami, resp. bez trhlin, ilustruje obr. 5.16, resp. 5.17.

Tab. 5.3: Souhrn mechanických vlastností vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ podrobených ohybovému testu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,6 \%$.

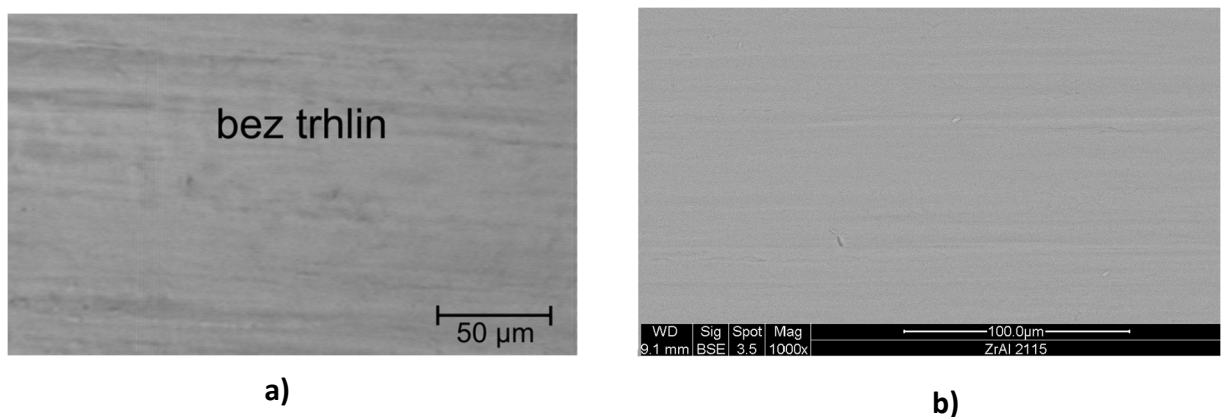
p_{O_2} [Pa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	výskyt trhlin
0,00	9,2	119	48	0,077	ano
0,01	10,4	133	47	0,078	ano
0,03	12,4	146	55	0,085	ano
0,04	13,9	158	53	0,088	ano
0,07	13,4	155	58	0,086	ano
0,10	19,3	163	74	0,118	ne
0,15	18,4	152	77	0,121	ne
0,20	18,3	150	78	0,122	ne
0,30	18,3	151	77	0,122	ne
1,00	15,1	142	73	0,106	ne

Tab. 5.4: Souhrn mechanických vlastností vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$ podrobených ohybovému testu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,6 \%$.

p_{O_2} [Pa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	výskyt trhlin
0,00	4,9	125	32	0,039	ano
0,04	11,0	136	52	0,081	ano
0,06	12,5	145	55	0,086	ano
0,07	12,2	140	53	0,087	ano
0,10	12,6	143	54	0,088	ano
0,15	11,5	135	54	0,085	ano
0,30	11,4	135	53	0,084	ano



Obr. 5.16: Povrch vzorku po ohybovém testu s trhlinami při deformačním prodloužení $\varepsilon \approx 0,6\%$ pořízený z **a)** optické snímací části Fischerscope H100, **b)** skenovacího elektronového mikroskopu (konkrétně se jedná o vzorek připravený při $p_{O_2} = 0,15$ Pa, viz



Obr. 5.17: Povrch vzorku po ohybovém testu bez známek vzniku trhlin při deformačním prodloužení $\varepsilon \approx 0,6\%$ pořízený z **a)** optické snímací části Fischerscope H100, **b)** skenovacího elektronového mikroskopu (konkrétně se jedná o vzorek připravený při $p_{O_2} = 0,15$ Pa, viz tab. 5.3).

Z tab. 5.3 a tab. 5.4 je zřejmé, že vrstvy s i) krystalickou t-ZrO₂ strukturou (viz kap. 5.3.5), ii) elastickou vratností $W_e \geq 70\%$, iii) poměrem $H/E^* > 0,1$, vykazovaly odolnost proti vzniku trhlin při ohybu s celkovým deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,6\%$. Naproti tomu vrstvy s i) amorfni nebo krystalickou strukturou (viz kap. 5.3.5), ii) elastickou vratností $W_e \leq 58\%$ a iii) poměrem $H/E^* \leq 0,1$ při ohybu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,6\%$ vykazovaly trhliny. Zde uvedené maximální deformační prodloužení znamená, že tyto vrstvy

nemohly obecně dosáhnout zmíněného deformačního prodloužení $\varepsilon \approx 0,6\%$, neboť tvorba trhlin znamená relaxaci (snížení) deformace. Z kap. 2.2.4 a kap. 5.3.6 plyne, že získané závislosti nemusí být platné ani v rámci těchto dvou sérií vzorků. Především se tedy jedná o tloušťkovou závislost a hlavně i o hodnoty elastické vratnosti W_e , která se obecně mění s tloušťkou [114] (zatížením indentoru), a tedy obecně W_e nelze využít. Naproti tomu pro stanovení hodnot tvrdosti H a efektivního Youngova modulu pružnosti E^* byla vyvinuta celá řada technik a pravidel, které obecně vedou k vyšší přesnosti a reprodukovatelnosti měření jejich hodnoty, proto primárně bude uváděn poměr H/E^* jako hlavní zkoumaný parametr, který by mohl vést k předpovědi odolnosti materiálu proti vzniku trhlin. Vliv struktury bude souhrnně diskutován až u vrstev Zr–Si–O, u kterých bylo připraveno více kombinací zmíněných parametrů pod body i) až iii).

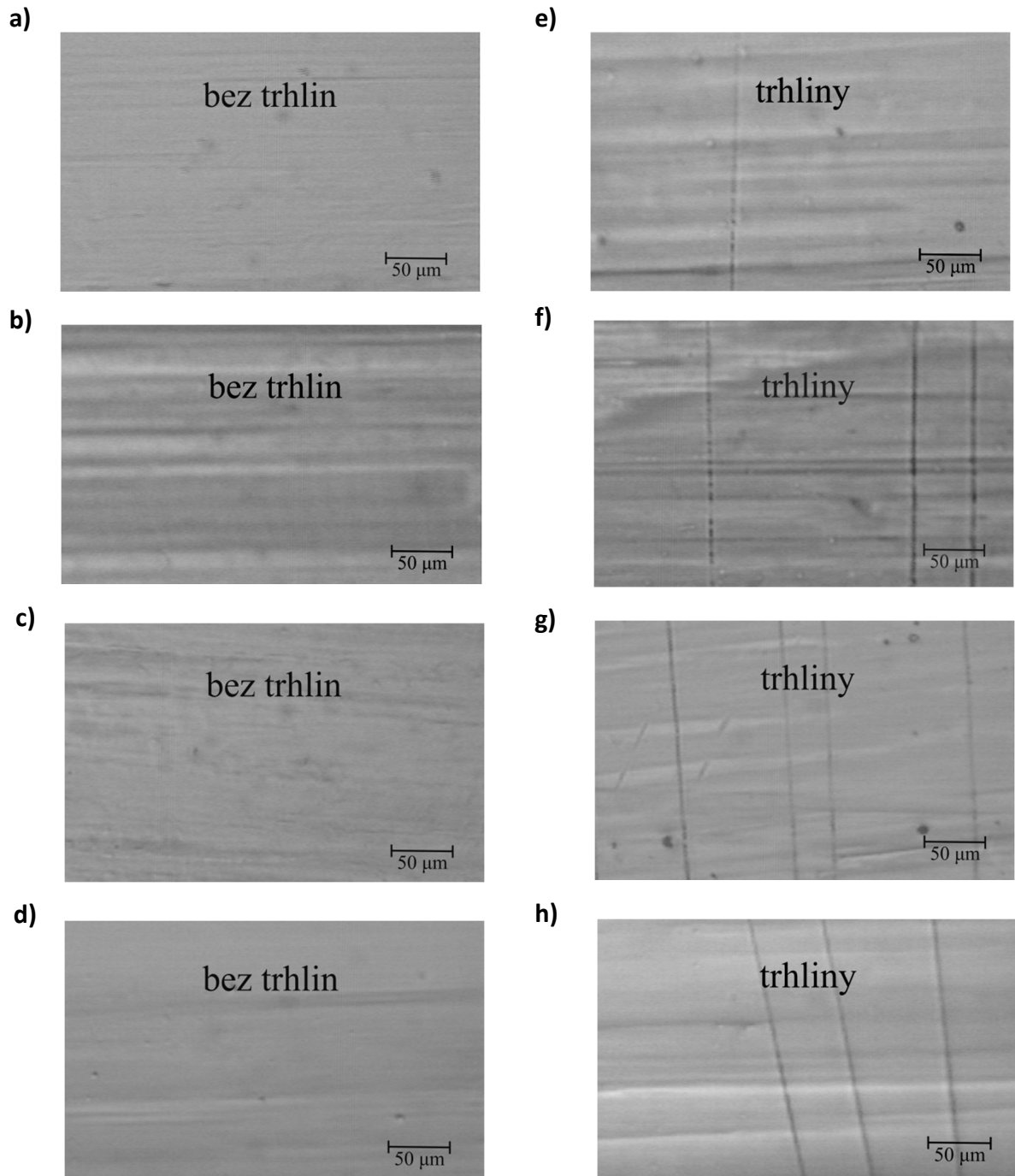
5.3.8.1 Tloušťková závislost odolnosti vrstev proti vzniku trhlin při ohybu

Tloušťková závislost odolnosti vrstev proti vzniku trhlin při ohybu byla zkoumána na vrstvách připravených při $p_{O_2} = 0,10$ Pa. Výsledky jsou sepsány a vyobrazeny v tab. 5.5 a obr. 5.18.

Tab. 5.5: Závislost výskytu trhlin ve vrstvách na jejich tloušťce h , elastické vratnosti W_e , tvrdosti H , efektivního Youngova modulu pružnosti E^* a poměru H/E^* při ohybovém testu.

označení vrstvy	Zr/Al	h [μm]	W_e [%]	H [GPa]	E^* [GPa]	H/E^*	výskyt trhlin
a)	2,3	1,0	*	*	*	*	ne
b)	2,3	2,1	72	18,2	154	0,118	ne
c)	2,3	3,1	75	17,4	151	0,115	ne
d)	2,3	5,0	75	17,9	152	0,118	ne
e)	0,3	1,0	*	*	*	*	ano
f)	0,3	2,2	52	12,3	147	0,084	ano
g)	0,3	3,8	53	12,4	152	0,082	ano
h)	0,3	5,1	53	13,6	142	0,095	ano

* Z důvodu příliš malých hodnot tloušťky nemohly být stanoveny mechanické vlastnosti.



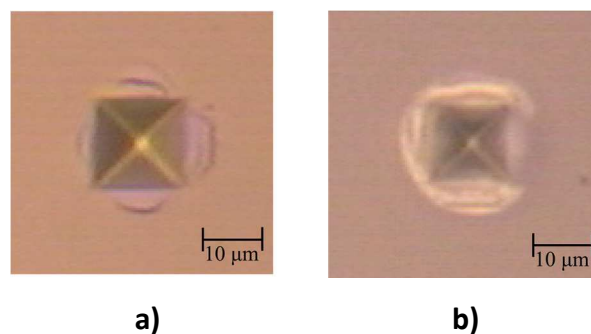
Obr. 5.18: Povrch zkoumaných vrstev v závislosti na jejich tloušťce připravených při $p_{O_2} = 0,1$ Pa, mechanické vlastnosti spolu s tloušťkou jsou uvedeny v tab. 5.5 pod jednotlivými značeními obrázků a) až h).

Výsledky z obr. 5.18 a tab. 5.5 potvrdily tloušťkovou nezávislost vrstev Zr–Al–O s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ na jejich tloušťce, a to v rozmezí 1 až 5 µm. Tyto vrstvy nevykazovaly žádné trhliny při ohybovém testu. Naproti tomu vrstvy s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$ vykazovaly trhliny pro

všechny zkoumané tloušťky, nicméně s klesající hodnotou tloušťky zřetelně ubývalo množství trhlin. Hodnoty poměru H/E^* , ale i elastické vratnosti W_e , opět korelovaly s výskytem trhlin, neboli s odolností proti jejich vzniku.

Dalším krokem ve vyhodnocování odolnosti proti vzniku trhlin bylo zvýšení deformačního prodloužení vrstvy ε . Limitní hodnota deformačního prodloužení ohybového zařízení vzhledem k tloušťce použitého substrátu ($h_s = 0,15$ mm) byla 1,5 %. Při postupném navyšování ε až do hodnoty 1,5 % byly zaznamenány trhliny i pro některé vrstvy s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $H/E^* > 0,1$, celkem ze 30 zkoumaných vrstev se ve dvou případech objevily trhliny při ohybovém testu. Nicméně ty po následném přezkoumání na elektronovém mikroskopu nebyly prokázány. S tímto „zacelováním“ vrstev souvisí i jedno z možných vysvětlení odolnosti vrstev proti vzniku trhlin. V kap. 5.3.5.1 jsou navržnuta vysvětlení přítomnosti t-ZrO₂, které obecně není při pokojové teplotě stabilní. Při platnosti vysvětlení z kap. 5.3.5.1 by při vzniku trhliny došlo v jejím okolí ke snížení, či dokonce vymizení vlivu amorfní matrice (Al₂O₃) na zrna tvořená pSt-ZrO₂ fází. To by mělo za následek možnost transformace z tetragonální na monoklinickou ZrO₂ fázi, která je doprovázena významnou změnou objemu, což by mohlo vést k zacelení trhliny.

Následující obr. 5.19 ukazuje povrch dvou vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 0,3$ s $H/E^* < 0,1$ a $Zr/Al \approx 2,3$ s $H/E^* > 0,1$ po indentaci na zařízení Fischerscope H100.



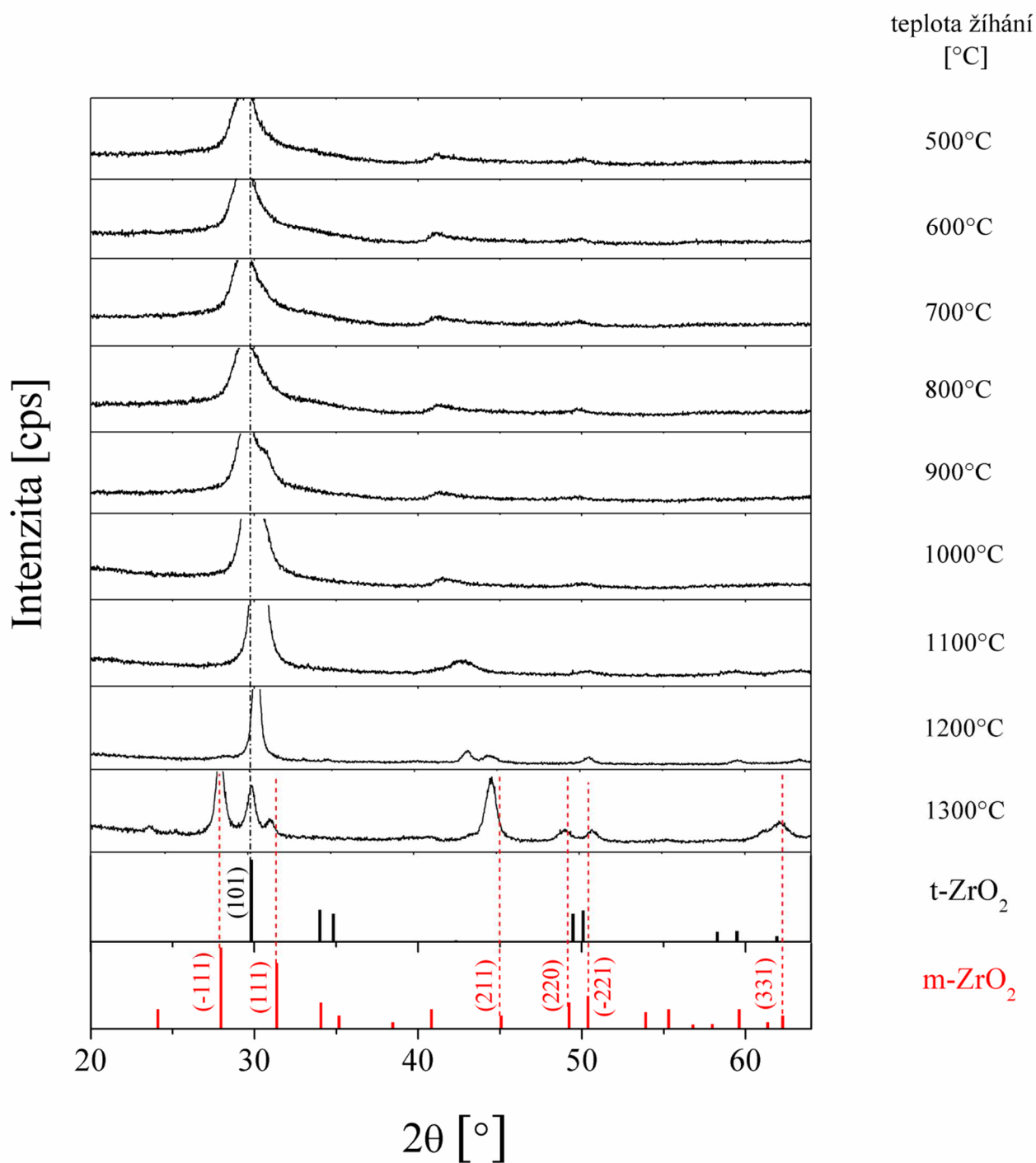
Obr. 5.19: Povrch vzorků s tloušťkou $h \approx 5$ µm a s a) poměrem $Zr/Al \approx 0,3$ a $H/E^* < 0,1$, b) poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $H/E^* > 0,1$, po indentaci na zařízení Fischerscope H100 se zatížením 1000 mN, kde H je tvrdost vzorku a E^* efektivní Youngův modul pružnosti.

Jak je patrné z obr. 5.19 a), vrstva s $H/E^* < 0,1$ dle očekávání vykazovala trhliny po deformaci indentorem. Naproti tomu vrstva s $H/E^* > 0,1$ vykazovala pouze změnu reflexe povrchu. Ta může být vyvolána právě změnou fáze [117], která by mohla vést k zacelení trhlín a i ke změně reflexe povrchu.

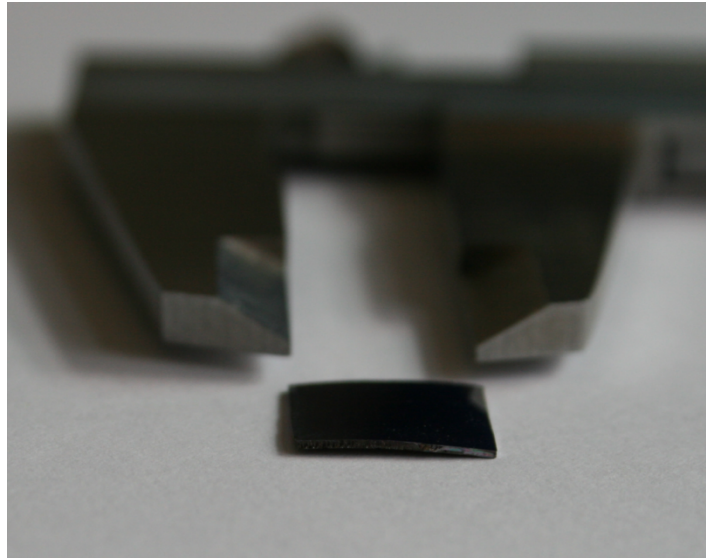
Dalším klíčovým faktorem ovlivňujícím odolnost proti vzniku trhlín je pnutí v materiálu, viz kap. 2.2.6. I v případě tenkých vrstev bylo již prokázáno, že tlakové pnutí zvyšuje odolnost vrstev proti vzniku trhlín, tedy lomovou houževnatost [23], i když v případě tenkých vrstev je hodnota tlakového pnutí limitována např. adhezí vrstvy, kdy vysoké hodnoty kompresního pnutí ve vrstvě vedou k delaminaci vrstvy, resp. tvorbě trhlín na rozhraní substrát–vrstva. U zkoumaných vrstev bylo pnutí u obou vrstev $\max. \sigma \leq |-0,8|$ GPa a nebyla pozorována žádná závislost mezi velikostí pnutí a vznikem trhlín. Což může souviset s dalšími velmi důležitými podmínkami, které ovlivňují vznik trhlín. Jednak je to místo, kde trhlina vzniká, dále pak jakým způsobem je přenášeno pnutí a deformace ve vrstvě, popřípadě jaké je jeho rozložení. U zkoumaných vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $H/E^* > 0,1$ byla naměřena vysoká elastická vratnost, viz kap. 5.3.6, nicméně z kap. 5.3.5 je patrné amorfnní rozhraní, na kterém se primárně bude akumulovat pnutí mezi vrstvou a substrátem [100]. Nejpravděpodobnější tedy je, že vznik trhlín a delaminaci bude způsobovat amorfnní rozhraní vrstva–substrát. Ta však u vrstev s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $H/E^* > 0,1$ nebyla pozorována.

5.3.9 Teplotní stabilita

Teplotní stabilita vrstev Zr–Al–O byla vyšetřována pomocí zařízení popsaného v kap. 4.3.8. Použitými vzorky byly pouze vrstvy s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ a $H/E^* > 0,1$ připravené při $p_{O_2} = 0,1$ Pa a teplotě substrátu 500 °C na křemíkový substrát. Výsledky jsou zobrazeny v obr. 5.20. Z obr. 5.20 je zřejmé, že při teplotě 1200 °C začala vrstva vykazovat první známky fáze m-ZrO₂. Při 1300 °C se již téměř celá pSt-ZrO₂ transformovala na monoklinickou fázi ZrO₂, což mělo za následek vyvolání značného pnutí, které je jednak patrné z odklonu hodnot difrakčních záznamů žíhaného vzorku, ale i na obr. 5.21, kde je zobrazen reálný průhyb vzorku po žíhání.



Obr. 5.20: Rentgenogramy žíhaného vzorku s poměrem $Zr/Al \approx 2,3$ s poměrem $H/E^* > 0,1$, kde t-ZrO₂, resp. m-ZrO₂, je tetragonální, resp. monoklinická fáze ZrO₂. První hodnota teploty 500 °C je teplota, při které byl vzorek deponován.



Obr. 5.21: Fotografie vzorku po žihání na teplotu 1300 °C, pro srovnání je u vzorku umístěno posuvné měřítko nastavená na hodnotu 10 mm.

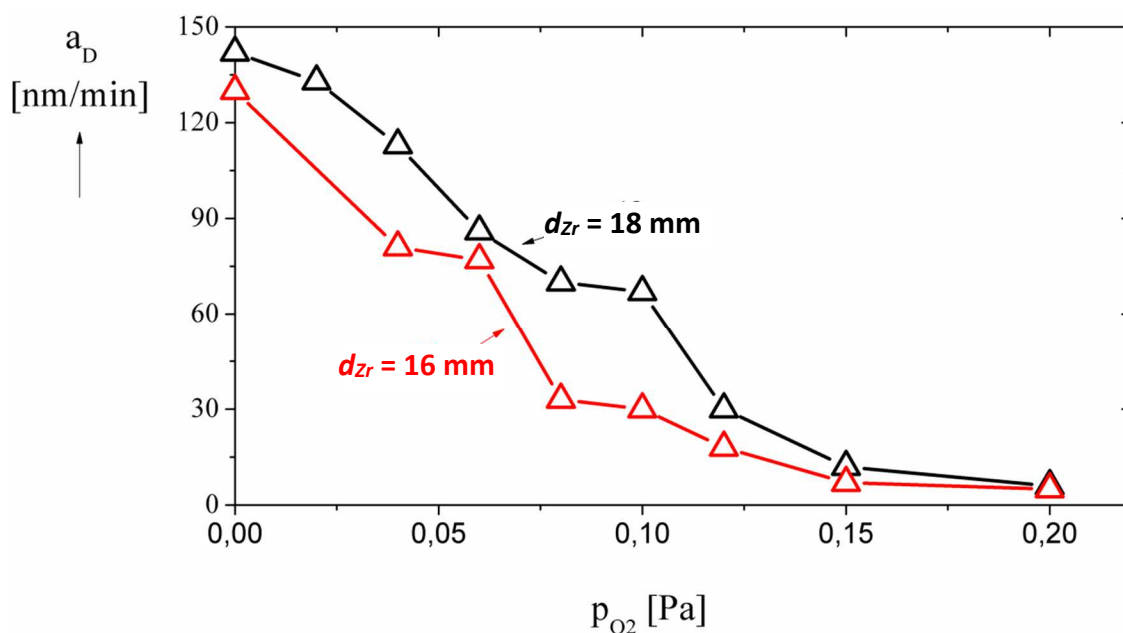
5.4 Vrstvy Zr–Si–O

Vrstvy Zr–Si–O byly, stejně jako vrstvy Zr–Al–O, připraveny pomocí duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem. Duální magnetron byl vybaven dvěma shodnými terči, viz obr. 4.1.7, skládajícími se z křemíkového válečku o čistotě 99,95 % a zirkoniového kroužku o čistotě 99,4 %, jímž byl celý terč fixován k magnetronu. Napájení bylo zajištěno pomocí pulzního zdroje DORA MSS-10 s AC frekvencí 57 kHz a s opakovací frekvencí pulzů 2 kHz. Zdroj byl regulován na výbojový proud I_d . Hodnota I_d byla zvolena 1 A. Pracovními plyny byly argon a kyslík s čistotou 99,995 %, kdy tzv. celková hodnota měřeného tlaku v komoře, jehož hodnota byla nastavena na 1 Pa, je rovna součtu parciálního tlaku argonu a parciálního tlaku kyslíku.

Mechanické vlastnosti, depoziční rychlost, transmitance, struktura a prvkové složení byly podrobně zkoumány v závislosti na parciálním tlaku kyslíku. Následně byla ověřena platnost korelace mezi hodnotami poměru H/E^* a odolností vrstev proti vzniku trhlin, která byla zjištěna v případě vrstev Zr–Al–O. Poté byl zkoumán vliv struktury na odolnost vrstev proti vzniku trhlin a v neposlední řadě se zkoumala možnost využití těchto vrstev k potlačení vzniku trhlin v křehkých vrstvách během jejich ohybu. Na závěr byla opět vyšetřena teplotní stabilita těchto vzorků z důvodu možné aplikace těchto vzorků jako tepelných bariér, zde se především ověřovala stabilita t-ZrO₂ fáze v závislosti na teplotě žhání.

5.4.1 Depoziční rychlost

Depoziční rychlost vrstev Zr–Si–O byla určována nepřímo z měření doby depozice a tloušťky vrstvy. Po depozici vrstvy byla změřena její tloušťka na profilometru Dektak 8 (viz kap. 4.3.1). Tloušťka byla měřena na všech typech substrátů, ovšem stejně jako u vrstev Zr–Al–O se do započítání depoziční rychlosti použila pouze tloušťka vrstev připravených na Si substrátech z důvodu jejich použití ve všech experimentech, a tedy možného srovnání. Zjištěné depoziční rychlosti pro dvě zvolené terčové konfigurace jsou vyobrazeny na obr. 5.22.



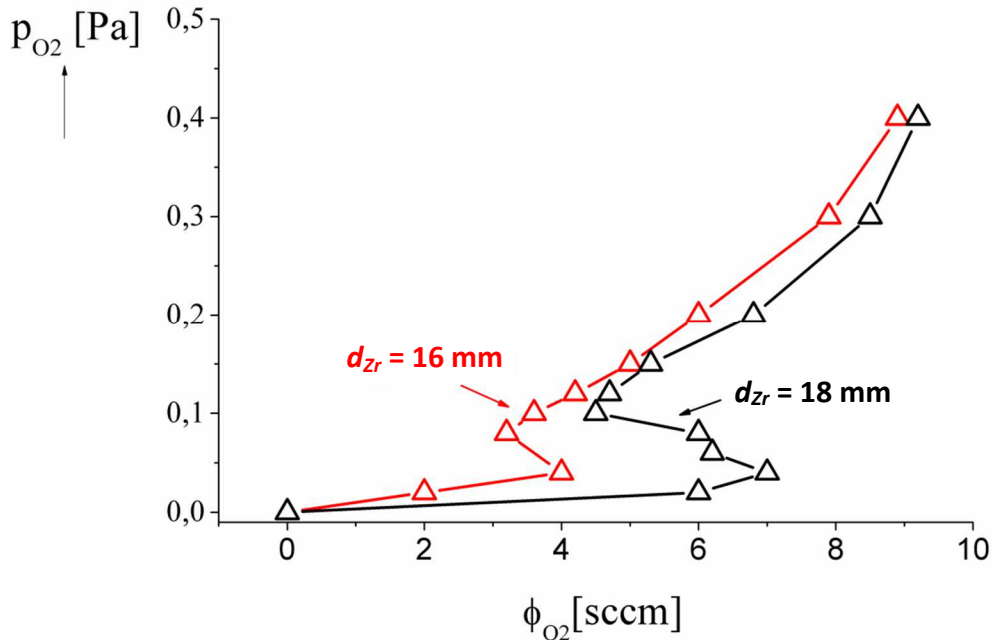
Obr. 5.22: Závislost depoziční rychlosti a_D na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} pro dvě zvolené terčové konfigurace s vnitřním průměrem Zr terče $d_{Zr} = 16$ mm a $d_{Zr} = 18$ mm.

Z obr. 5.22 jsou zřejmé vyšší hodnoty depoziční rychlosti pro konfiguraci terčů s vnitřním průměrem Zr terče $d_{Zr} \approx 18$ mm. Při této konfiguraci vrstvy vykazovaly vyšší atomární obsah Si než Zr pro všechny parciální tlaky kyslíku, viz kap. 5.4.3. Zvětšením vnitřního poloměru Zr terče se tedy zvětšila plocha Si terče, což mělo za následek vyšší rozprašování Si. Srovnáním rozprašovacího výtěžku Si a Zr, kdy platí, že $Y_{Si} > Y_{Zr}$ [102], lze pak vysvětlit vyšší depoziční rychlost. Při vyšších hodnotách parciálního tlaku kyslíku se však depoziční rychlosti rapidně snižují z důvodů otrávení terče reaktivním plynem (kyslíkem). Z důvodu výrazného poklesu depoziční rychlosti u obou zkoumaných sérií se dále nepokračovalo v jejich přípravě pro hodnoty $p_{O_2} > 0,2$ Pa.

5.4.2 Zvýšení depoziční rychlosti

Zvýšení depoziční rychlosti vrstev Zr–Si–O bylo dosaženo stabilizací depozice v přechodovém režimu. Z tohoto důvodů bylo nezbytné nejprve vyšetřit křivky zpětnovazební regulace tlaku na průtoku reaktivního plynu, či jejich část, pro dané depoziční

podmínky a složení terčů. Výkon zdroje byl regulován na hodnotu výbojového proudu $I_d = 1$ A. Výsledné hodnoty p_{O_2} v závislosti na ϕ_{O_2} jsou graficky zpracovány na obr. 5.23.



Obr. 5.23: Závislost parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} na průtoku kyslíku do aparatury ϕ_{O_2} pro vnitřní průměr Zr terče $d_{Zr} = 16$ a 18 mm při výbojovém proudu a $I_d = 1$ A

Samotná stabilizace přechodového režimu byla provedena stejně jako v případě vrstev Zr–Al–O, viz kap. 5.3.2. Nicméně u vrstev Zr–Si–O připravených při $d_{Zr} = 16$ a 18 mm není téměř patrná žádná skoková změna p_{O_2} , což potvrzuje i obr. 5.22, kde je vyobrazena depoziční rychlost v závislosti na parciálním tlaku kyslíku. Jedno z možných vysvětlení rozdílu průběhu závislosti p_{O_2} na ϕ_{O_2} pro vrstvy Zr–Si–O a Zr–Al–O souvisí s několika zásadními skutečnostmi: i) afinita kyslíku k Si a Zr je nižší než k Al, ii) teplota tání Si se pohybuje kolem hodnoty 1414 °C, je tedy velmi blízko teplotě tání SiO_2 a jiných oxidů Si, které dosahují přibližných hodnot 1600 °C, iii) při daných depozičních podmínkách, popsanych v úvodu kap. 5.4, bylo pozorováno rozprašování společně se sublimací či odpařováním terčů [1]. Pokud tedy byl povrch terče vystaven takové teplotě, že docházelo nejen k rozprašování, ale i sublimaci či dokonce odpařování terče, pak při dostatečném průtoku kyslíku dojde k okamžitému otrávení terče, na jehož povrchu vzniknou oxidy křemíku. Jak bylo zmíněno, SiO_2 má teplotu tání velmi blízko hodnotě teploty tání Si, ovšem má mnohonásobně nižší

hodnotu teplotní vodivosti, cca. 5 - 10 W/(m.K) (Si přibližně 150 W/(m.K)), což může mít za následek rychlé zvýšení teploty povrchu až na hodnotu teploty tání SiO₂. Tím by se samozřejmě mohlo dojít k odprašování a odpařování SiO₂ z povrchu terče a nedošlo by k tak významnému poklesu depoziční rychlosti ve srovnání s vrstvami Zr–Al–O, viz kap. 5.3.2, kde zmíněné natavování terče může vést ke vzniku Al₂O₃ fáze, jejíž teplota tání je minimálně 3krát vyšší než v případě čistého Al, a tedy by nemohlo dojít ke zmíněnému kombinovanému procesu rozprašování a sublimace či odpařování. Pro ověření tvrzení byly terče vystaveny nižšímu a vyššímu výbojovému proudu, konkrétně $I_d = 0,8$ a $1,3$ A, tedy i celkovému výkonu přivedenému na terč. Při vyšším výbojovém proudu byly procesy, tj. procesy naprašování při $d_{Zr} = 16$ a 18 mm, o poznání více nestabilní, p_{O_2} bylo téměř nemožné udržet na konstantní hodnotě, což mělo za následek nereprodukovatelnost připravených vzorků, nicméně v některých případech bylo možné dosáhnout depoziční rychlosti až 500 nm/min (pro terčovou konfiguraci $d_{Zr} = 18$ mm) spolu s transparentností vzorků, ovšem struktura a mechanické vlastnosti byly podobné jako v případě vrstev Zr–Si–O s vysokým obsahem Si [118]. Pro nižší výbojový proud se závislost p_{O_2} na ϕ_{O_2} pro obě terčové konfigurace spíše přiblížila ke stabilní modifikované hysterezi, viz kap. 5.3.2, obr. 5.4 c).

Jednotlivé maximální depoziční rychlosti transparentních vrstev byly při $d_{Zr} = 16$ mm, resp. $d_{Zr} = 18$ mm, rovny $a_D = 80$ nm/min, resp. $a_D = 90$ nm/min.

5.4.3 Prvkové složení

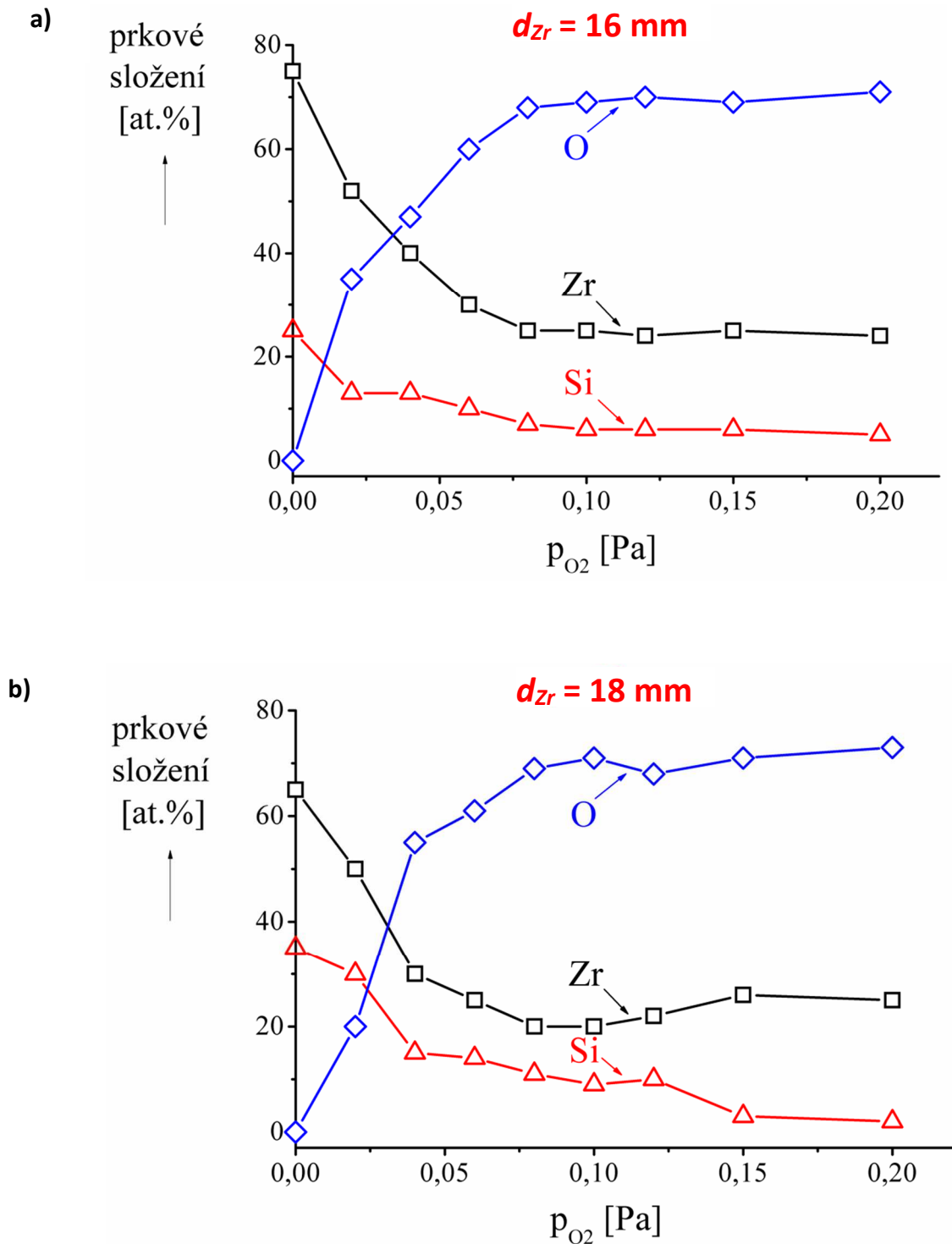
Prvkové složení Zr–Si–O vrstev bylo analyzováno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie, viz kap. 4.3.6.1. Pro vyhodnocení prvkového složení byly použity Si substráty, viz kap. 4.2. Ovšem rentgenová fluorescenční spektroskopie nedokáže rozlišit obsah Si ve vrstvě a v substrátu bez další kalibrace jinou analýzou, i přesto bylo nezbytné použít Si substráty z důvodu např. porovnání vlastností a chování vrstev připravených za stejných depozičních podmínek, na stejném substrátu, s podobnou strukturou, ale jiným prvkovým složením (viz kap. 5.4.5). Zvolenou metodou ke kalibraci obsahů Si ve vzorcích byla Rutherfordova metoda zpětně odražených iontů, viz kap. 4.3.6.2. Rozsah kalibrace pro daný

obsah Si byl od 6 do 20 %. Výsledné závislosti prvkového složení Zr–Si–O vrstev na parciálním tlaku kyslíku jsou vyobrazeny v obr. 5.24, číselné hodnoty jsou pak dále uvedeny v tab. 5.6.

Tab. 5.6: Hodnoty atomárního obsahu Zr, Si, O ve vrstvách Zr–Si–O připravených při dvou různých vnitřních poloměrech Zr terče d_{Zr} .

$d_{Zr} = 16 \text{ mm}$				$d_{Zr} = 18 \text{ mm}$			
p_{O_2} [Pa]	Zr [at.%]	Si [at.%]	O [at.%]	p_{O_2} [Pa]	Zr [at.%]	Si [at.%]	O [at.%]
0,00	75	25	0	0,00	65	35	0
0,02	52	13	35	0,02	50	30	20
0,04	40	13	47	0,04	30	15	55
0,06	30	10	60	0,06	25	14	61
0,08	25	7	68	0,08	20	11	69
0,10	25	6	69	0,10	20	9	71
0,12	24	6	70	0,12	22	10	68
0,15	25	6	69	0,15	26	3	71
0,20	24	5	71	0,20	25	2	73

Stejně jako v případě vrstev Zr–Al–O je prudký pokles hodnot atomárního obsahu Zr a Si při p_{O_2} růstu způsoben normováním atomárních obsahů na hodnotu 100 procent. U vrstev připravených při $d_{Zr} = 16 \text{ mm}$ je patrné, že od $p_{O_2} \geq 0,08 \text{ Pa}$ nedocházelo ke změnám v prvkovém složení, které by se nedaly vysvětlit chybou metody použité ke stanovení prvkového složení, viz kap. 4.3.6.1, a tedy s dalším zvyšováním p_{O_2} prvkové složení zůstalo konstantní, což korespondovalo s neměnností struktury a i mechanických vlastností, a proto tyto vrstvy budou dále označovány poměrem $Zr/Si \approx 4$. Vrstvy připravené při $d_{Zr} = 18 \text{ mm}$ sice také nevykazovaly změny v prvkovém složení od $p_{O_2} \geq 0,08 \text{ Pa}$, jako v případě vrstev s $Zr/Si \approx 4$, ovšem tento trend se výrazně změnil pro $p_{O_2} \geq 0,15 \text{ Pa}$. Důvodem prudkého poklesu obsahu křemíku ve vrstvách může být kombinace faktorů jako teplota terčů, afinita kyslíku k Si a Zr [116] a v neposlední řadě i snížení celkového efektivního výkonu dodaného do plazmatu [27]. I přesto tyto vrstvy budou dále označovány poměrem $Zr/Si \approx 2$, což odpovídá rozmezí hodnot p_{O_2} s konstantním prvkovým složením, tj. složením, kde fluktuační hodnoty prvkového složení kolem konstantní hodnoty spadají do chyby použité metody pro stanovení prvkového složení, viz kap. 4.3.6.1.



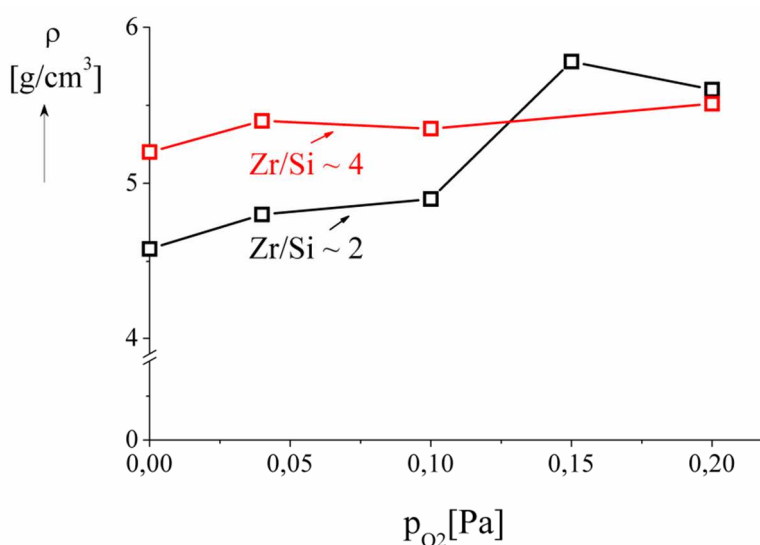
Obr. 5.24: Závislost prvkového složení v atomárních procentech [at.%] na parciálnímu tlaku kyslíku p_{O_2} pro vrstvy připravené při vnitřním průměru zirkoniového terče a) $d_{Zr} = 16 \text{ mm}$, b) $d_{Zr} = 18 \text{ mm}$.

5.4.4 Hustota

Hustota vrstev Zr–Si–O byla stanovena stejným způsobem jako v případě vrstev Zr–Al–O, viz kap. 5.3.4, pomocí dvou metod. První byla již zmíněná rentgenová fluorescenční spektroskopie, viz kap. 4.3.6.1. Druhou zvolenou metodou bylo přímé měření hmotnosti vzorku o rozměrech $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0,381\text{ mm}^3$. Zde došlo ke zvětšení rozměrů vzorků s cílem snížit celkový vliv obroušování hran vrstvy způsobené dopadajícími částicemi, viz opět kap. 5.3.4. Výsledné závislosti hustoty vrstev Zr–Si–O jsou uvedené v obr. 5.25 a číselně vyjádřené v tab. 5.7, kde je mimo jiné i srovnání hustoty pro obě metody.

Tab. 5.7: Hodnoty hustoty vrstev Zr–Si–O pro dvě zvolené série s poměrem $\text{Zr/Si} \approx 2$ a $\text{Zr/Si} \approx 4$, kde ρ_F je hustota stanovená z rentgenové fluorescenční spektroskopie a ρ_V je hustota stanovená z hmotnosti a rozměrů vrstvy.

p_{O_2} [pa]	$\text{Zr/Si} \approx 2$		$\text{Zr/Si} \approx 4$	
	ρ_F [g/cm ³]	ρ_V [g/cm ³]	ρ_F [g/cm ³]	ρ_V [g/cm ³]
0,00	4,58	4,41	5,20	5,17
0,04	4,80	4,62	5,40	5,29
0,10	4,90	4,81	5,35	5,40
0,15	5,78	5,67	-	-
0,20	5,60	5,70	5,51	5,45



Obr. 5.25: Závislost hustoty ρ na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} pro dvě zvolené série vrstev Zr–Al–O s poměrem obsahů prvků $\text{Zr/Si} \approx 4$ a $\text{Zr/Si} \approx 2$, kde ρ je hustota stanovená pomocí rentgenové fluorescence.

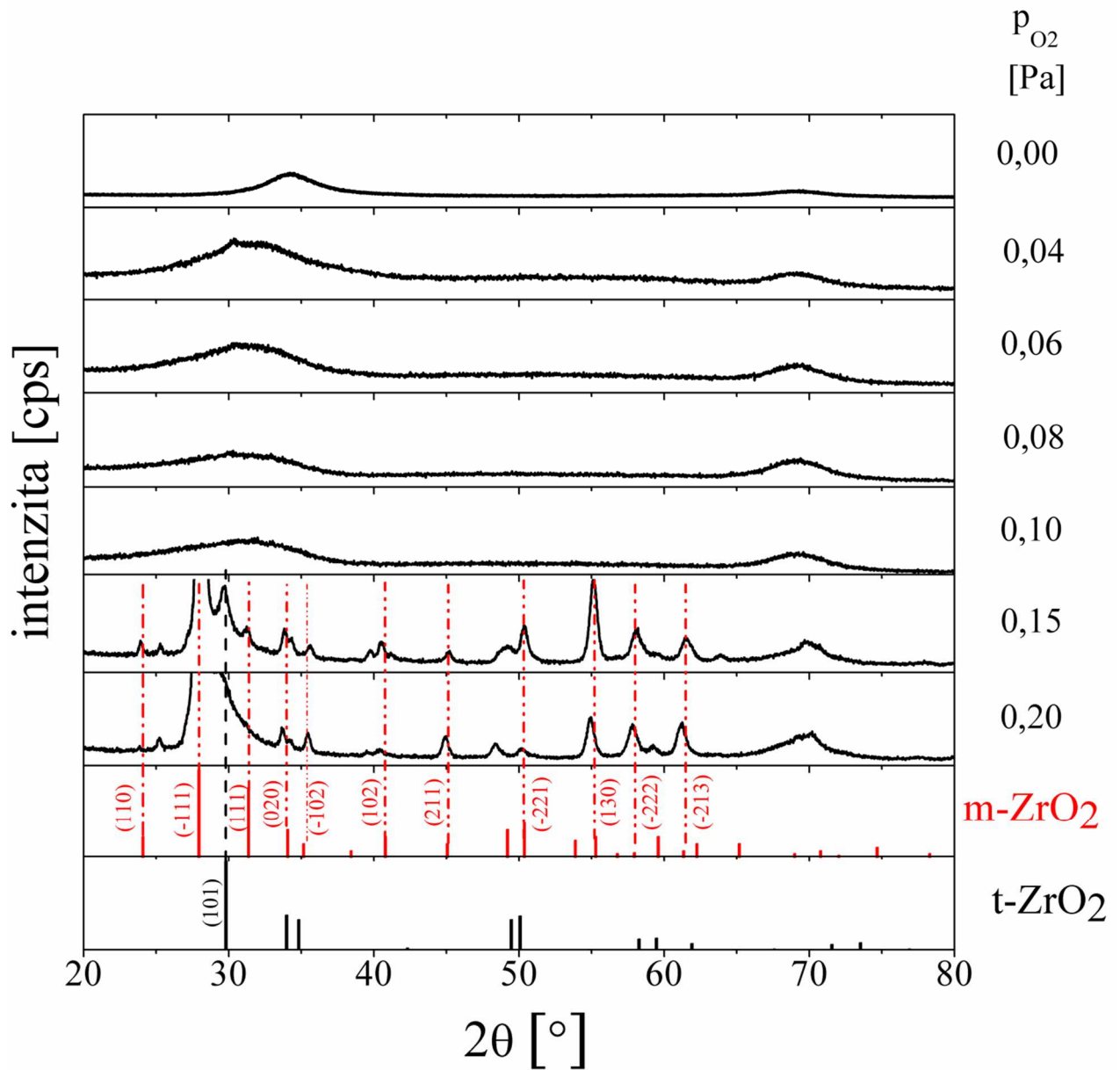
Z obr. 5.25 a tab. 5.7 je zřejmé, že vrstvy s vyšším obsahem křemíku $Zr/Si \approx 2$ vykazují nižší hustotu, což je pravděpodobně způsobené obecně nižší hustotou Si oproti Zr, resp. nižší hustotou SiO_2 než ZrO_2 , $\rho_{Si} \approx 2,3 \text{ g/cm}^3 < \rho_{Zr} \approx 6,35 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{SiO_2} \approx 2,6 \text{ g/cm}^3 < \rho_{ZrO_2} \approx 6,1 \text{ g/cm}^3$. Nicméně pro $p_{O_2} \geq 0,15$ je zřetelný nárůst hustoty pro $Zr/Si \approx 2$, který je právě doprovázen poklesem obsahu Si v těchto vrstvách, viz kap. 5.4.3.

Z tab. 5.7 také plyne, že zvětšení povrchu vzorků z důvodu potlačení vlivu obrušování hran vedlo ke snížení absolutní hodnoty rozdílu hustot obou metod měření. Nicméně tento výsledek obecně nemusí platit, neboť se obecně jedná o jiný typ materiálu a stejně tak i jiné depoziční podmínky. Na druhou stranu byl tento experiment pouze součástí zpřesnění hodnot přímého měření hmotnosti a objemu, a to pouze pro kontrolu výstupního parametru rentgenové fluorescenční spektroskopie se závěrem, že tyto dvě metody se poměrně dobře shodují.

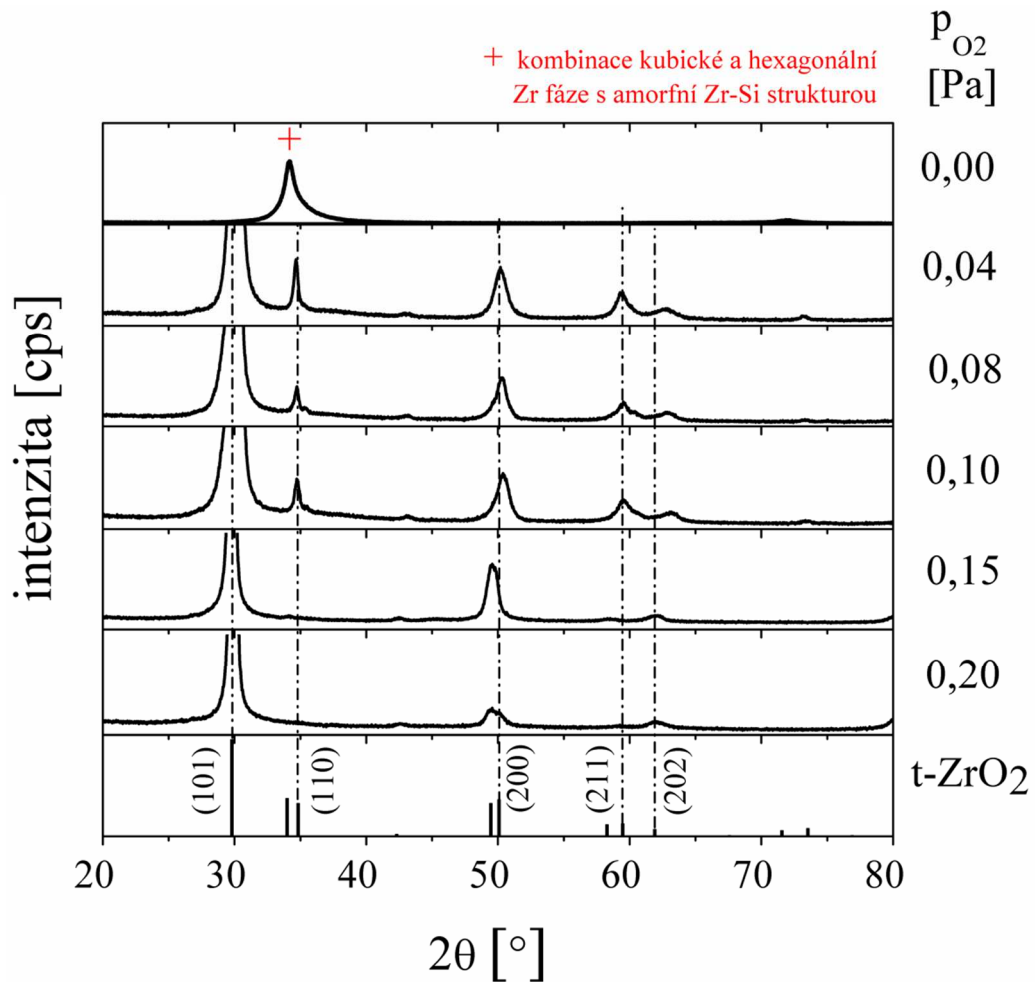
5.4.5 Struktura

Struktura vrstev v Zr–Si–O byla stanovena pomocí metody rentgenové difrakce s využitím zařízení, které je popsáno v kap. 4.3.6. Výsledné difrakční záznamy pro vrstvy s $Zr/Si \approx 2$, resp. s $Zr/Si \approx 4$, jsou vyobrazeny na obr. 5.26, resp. na obr. 5.27.

Z obr. 5.26 je zřejmé, že vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 2$ vykazují při $p_{O_2} = 0 \text{ Pa}$ amorfni strukturu. Následným zvýšením p_{O_2} dochází ke vzniku oxidů zirkonia a křemíku, které také vykazují amorfni strukturu. Důvodem může být vysoký obsah Si či fáze (Si,O), která vede obecně k potlačení vzniku krystalické struktury [119]. Při dalším navýšení hodnoty p_{O_2} se opět zachovává amorfni struktura až do hodnoty $p_{O_2} \geq 0,15 \text{ Pa}$. Zde vrstvy evidentně vykazují monoklinickou fázi ZrO_2 (m- ZrO_2), která vznikla následným prudkým snížením obsahu Si ve vrstvách, viz obr. 5.24 b) a tab. 5.6, což potvrzuje vliv Si či fáze(Si,O) na amorfnot struktury.



Obr. 5.26: Rentgenové difrakční záznamy Zr–Si–O vrstev s poměrem Zr/Si \approx 2 seřazené od shora podle hodnoty parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} , při které byly deponovány. Vrstvy byly připravené na Si substrát, vyhřívány na teplotu 500 °C, při pracovním tlaku v komoře $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1\text{ Pa}$, výbojovém proudu $I_d = 1\text{ A}$.

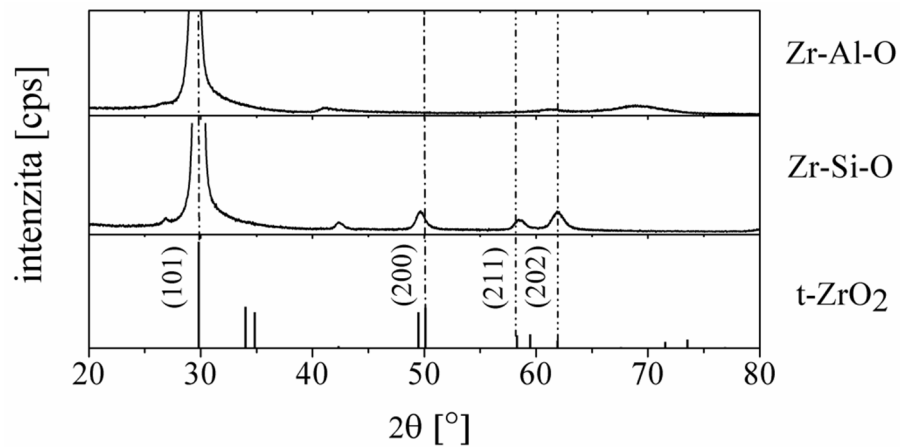


Obr. 5.27: Rentgenové difrakční záznamy Zr–Si–O vrstev s poměrem Zr/Si \approx 4 seřazené od shora podle hodnoty parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} , při které byly deponovány. Vrstvy byly připravené na Si substrát, vyhřívány na teplotu 500 °C, při pracovním tlaku v komoře $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1\text{Pa}$, výbojovém proudu $I_d = 1\text{A}$.

Z obr. 5.27 je zřejmé, že vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 4$ také vykazují krystalickou strukturu pro $p_{O_2} = 0$ Pa, kterou nejspíše tvoří kombinace hexagonální a kubické fáze Zr s amorfni strukturou (Zr,Si). Následné zvýšení p_{O_2} vedlo k formování tetragonální ZrO_2 fáze (t- ZrO_2), která při následném zvyšování p_{O_2} zůstala téměř neměnná.

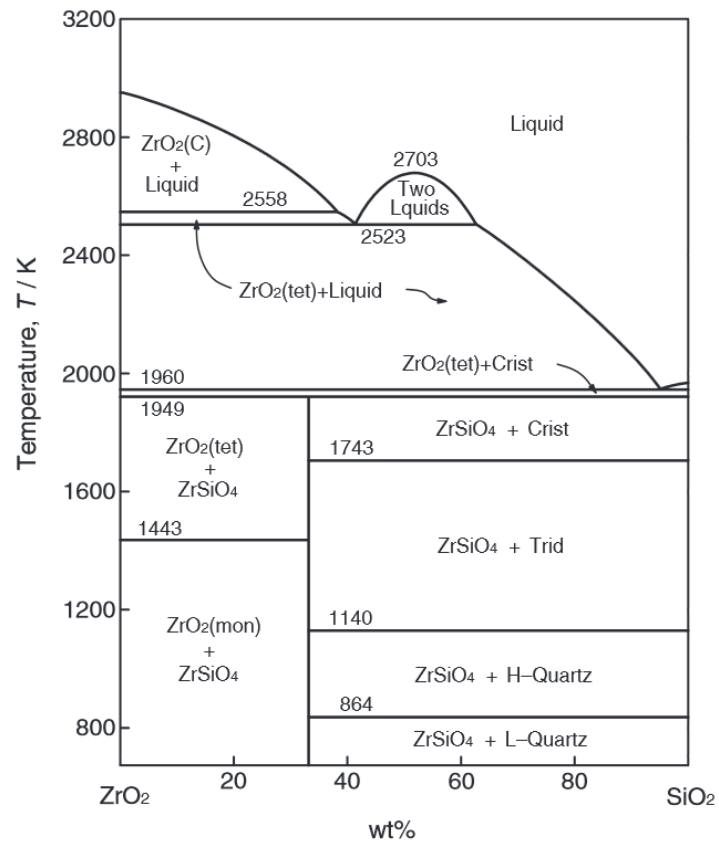
Vysvětlení stabilizace či částečné stabilizace t- ZrO_2 je obecně diskutováno v kap. 5.3.5.1. Nicméně při srovnání rentgenových difrakčních záznamů z obr. 5.26 a 5.27 je zřejmé, že obsah Si a fáze (Si,O) velmi ovlivňuje výslednou strukturu připravovaných vrstev. U vrstev s poměrem $Zr/Si \approx 2$ je obsah Si a (Si,O) fáze dostačující, aby potlačila vznik krystalické struktury pro $p_{O_2} \geq 0,04$ Pa. Pokud je obsah Si či fáze (Si,O) pro $p_{O_2} \geq 0,04$ Pa snížen na hodnotu poměru $Zr/Si \approx 4$, dojde ke vzniku t- ZrO_2 fáze. V případě nižších p_{O_2} je kyslík přednostně vázán na atomy Zr, neboť kyslík má obecně vyšší afinitu k Zr než k Si [116]. Si pak zastupuje funkci matrice, která díky vysokému Youngovu modulu pružnosti ($E_{Si} \approx 130$ až 180 GPa) působí proti vzniku objemově náročnější fáze m- ZrO_2 . Následná oxidace Si, který z důvodu navýšení p_{O_2} tvoří zmíněnou matici, vede ke snížení Youngova modulu matrice, i přesto udržela ve vrstvách fázi t- ZrO_2 . Při dalším snížení obsahu fáze (Si,O) na hodnotu poměru $Zr/Si \approx 9$ se fáze t- ZrO_2 transformovala na m- ZrO_2 fázi, kdy tento proces byl provázen zvýšením pnutí ve vrstvě až na hodnotu $\sigma = -2,5$ GPa, viz kap. 5.4.6.

Při samotném porovnání fáze t- ZrO_2 ze série vrstev Zr–Si–O a Zr–Al–O, které jsou vyobrazeny na obr. 5.28, je patrné, že v případě vrstev Zr–Si–O se vyskytují i jiné krystalické orientace, jejichž intenzita je ale velmi malá v porovnání s krystalickou orientací (101). V neposlední řadě je nutné podotknout, že pro získání pSt- ZrO_2 byl v případě vrstev Zr–Si–O nutný ohřev vrstev na teplotu 500 °C, pokud teplota byla nižší, vrstvy vykazovaly monoklinickou fázi. U vrstev Zr–Al–O tento ohřev nebyl nutný a vrstvy vykazovaly pSt- ZrO_2 , i když byly připravené při pokojové teplotě.



Obr. 5.28: Rentgenový difrakční záznam Zr–Si–O a Zr–Al–O vrstev vykazující fázi t-ZrO₂.

Při pohledu na binární diagram ZrO₂–SiO₂, viz obr. 5.29, je zřejmé, že tyto dvě fáze spolu tvoří fázi ZrSiO₄, popsanou v kap. 2.3.5, ta se ovšem v žádné sérii nevyskytla.



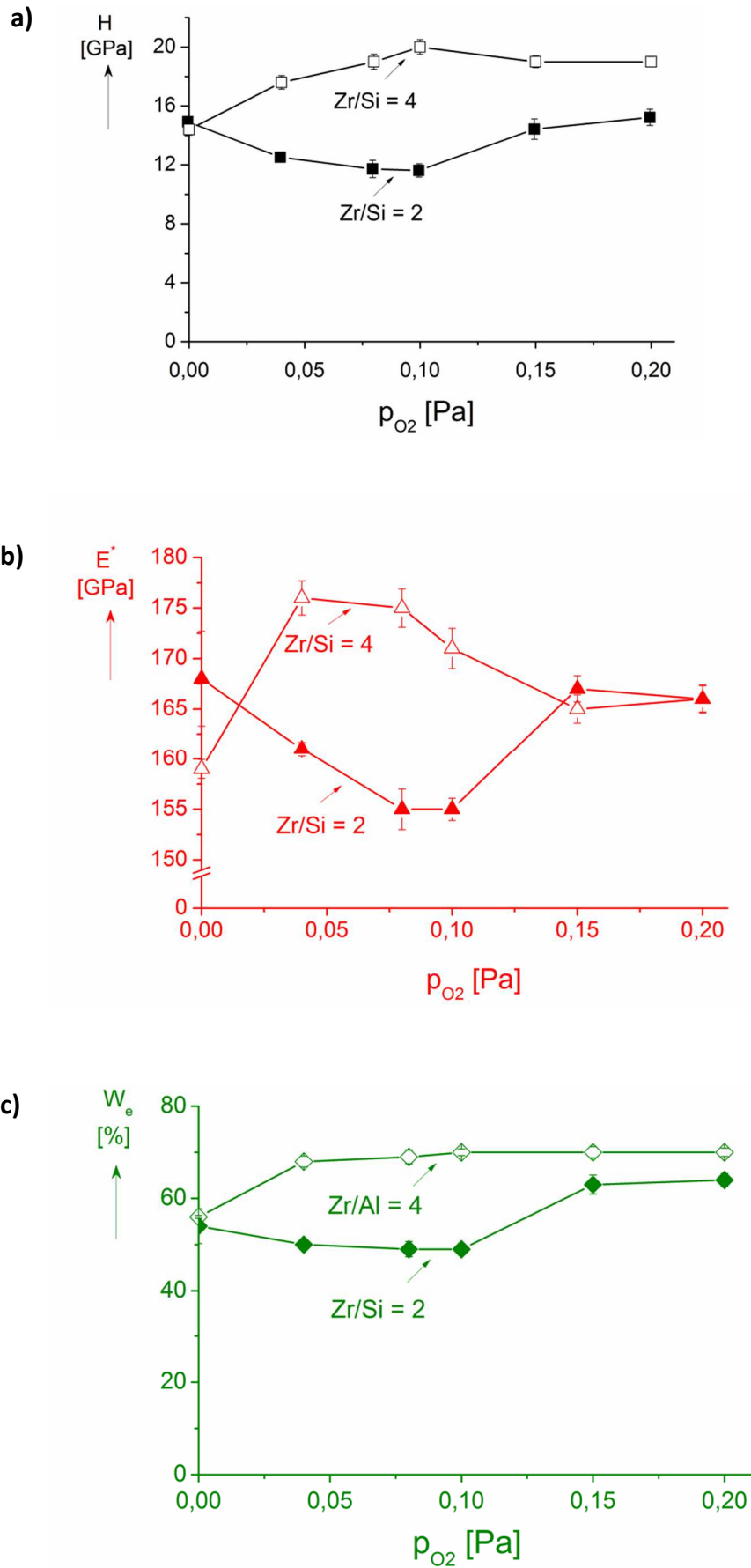
Obr. 5.29: Binární fázový diagram ZrO₂–SiO₂ [120].

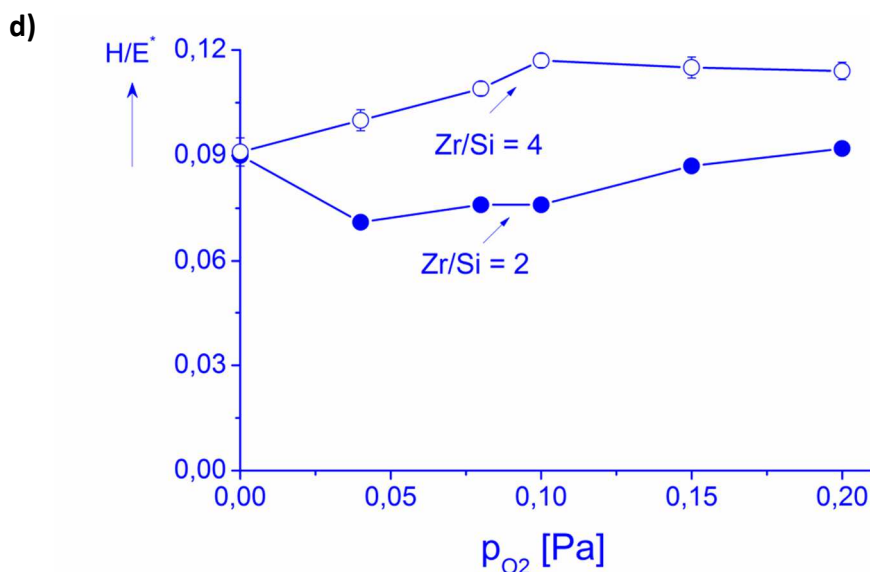
5.4.6 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti, tj. tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* , elastická vratnost W_e a poměr H/E^* , vrstev Zr–Al–O byly vyšetřeny a vzájemně porovnány pro obě série vrstev s poměrem obsahů prvků $Zr/Si \approx 4$ a $Zr/Si \approx 2$, a to v závislosti na p_{O_2} , viz obr. 5.30. Měřicí zařízení je představeno v kapitole 4.3.2, použité substráty jsou popsány v kap. 4.2. Hodnota zatížení indentoru byla zvolena 20 mN. Pro kontrolu byly všechny vzorky proměřeny ve větším rozsahu hodnot zatížení indentoru s cílem ověřit a nalézt taková zatížení, při kterých by vzorek vykazoval např. konstantní hodnotu tvrdosti. Ze vzájemné závislosti mezi zatížením indentoru a hloubkou vpichu bylo možné následně ověřit, zda překročení $d/h > 0,1$, v případě malých tloušťek vrstev, nevedlo k ovlivnění měření substrátem.

Z obr. 5.30 a) je jasně patrný rozdíl v hodnotách tvrdosti H pro vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 4$ a $Zr/Si \approx 2$. Vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 4$ dosahují pro $p_{O_2} \geq 0,4$ Pa hodnoty 17–19 GPa. Důvodem je výskyt fáze pSt-ZrO₂, viz kap. 5.3.5. U vrstev s poměrem $Zr/Si \approx 2$ je maximální tvrdost 12,5 GPa pro amorfni a 15,5 GPa pro krystalickou fázi, kdy zvýšená tvrdost u krystalické fáze pro $p_{O_2} = 0,00$ Pa je způsobena nejpravděpodobněji vysokým obsahem Si (hodnota tvrdosti Si se pohybuje v rozmezí 11 až 13 GPa), pro $p_{O_2} \geq 0,15$ Pa je tvrdost vrstev způsobena fází m-ZrO₂ a vysokým pnutím ($\sigma \approx -2,5$ GPa), které u ostatních vrstev vykazovalo absolutní hodnotu pod $|-1,1|$ GPa. V případě zmíněných amorfni vrstev u série s poměrem $Zr/Si \approx 2$ je snížení tvrdosti oproti krystalické fázi způsobeno pravděpodobně přítomností SiO₂ fáze ($H_{SiO_2} \approx 9$ –12 GPa).

Hodnoty efektivního Youngova modulu vrstev E^* , viz obr. 5.30 b), jsou vždy ovlivněny dominantní strukturou. V případě vrstev s poměrem $Zr/Si \approx 4$ došlo ke zvýšení hodnot E^* pro $p_{O_2} \geq 0,04$ Pa z důvodu tvorby fáze t-ZrO₂. Následný postupný pokles E^* s rostoucím p_{O_2} je pravděpodobně způsobený vyšší afinitou O k Zr. Tedy až pro vyšší hodnoty p_{O_2} docházelo k formování SiO₂ fáze, která vedla k celkovému snížení hodnoty efektivního Youngova modulu pružnosti vrstev. Podobný efekt formování SiO₂ na snižování hodnoty E^* je patrný i u vrstev s poměrem $Zr/Si \approx 2$, kdy při $p_{O_2} = 0$ Pa je vysoká hodnota E^* vrstvy nejspíše způsobena vysokým obsahem Si v této vrstvě ($E^*_{Si} \approx 130$ –180 GPa), následným snižováním E^* vrstvy by pak mohlo být způsobeno formování zmíněné fáze SiO₂.





Obr. 5.30: Závislost a) tvrdosti H , b) efektivního Youngova modulu pružnosti E^* , c) elastické vratnosti W_e a d) poměru H/E^* připravených vrstev Zr–Al–O s poměrem $Zr/Si \approx 4$ a $Zr/Si \approx 2$ na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} .

Skokový nárůst pro $p_{O_2} \geq 0,15$ Pa (vrstev s poměrem $Zr/Si \approx 2$) je způsoben snížením obsahu Si ve vrstvách a následným formováním fáze m-ZrO₂.

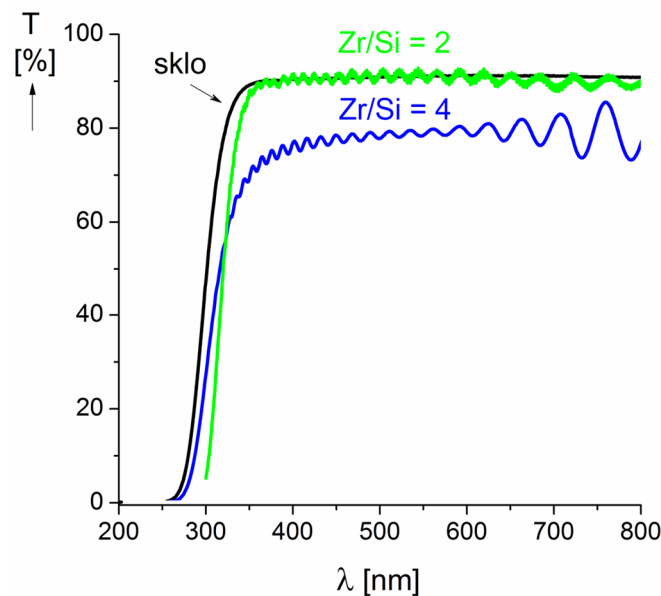
U hodnot elastické vratnosti W_e , viz obr. 5.30 d), lze konstatovat, že jsou obecně v korelaci s hodnotami H a E^* [114], tedy např. nárůst W_e pro vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 2$ a $p_{O_2} \geq 0,15$ Pa lze vysvětlit stejně jako nárůst H a E^* . Obecně při porovnání hodnot W_e je zřejmé, že vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 4$ dosahovaly vyšších hodnot W_e než vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 2$, konkrétně maximální hodnota pro $W_e^{Zr/Si \approx 4} = 70\%$, pro $W_e^{Zr/Si \approx 2} = 64\%$.

Obr. 5.30 d) znázorňuje hodnoty poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu H/E^* , viz obr. 5.30 d), které jsou závislé na W_e , viz kap. 5.3.6, rovnost (5.3), ovšem při porovnání monotónnosti grafů 5.30 c) a 5.30 d) je zřejmé, že ve zmíněné rovnosti (5.3) nebude parametr k nabývat konstantních hodnot. Důvody jsou zmíněné v závěru kap. 5.3.5. Samotný parametr byl dále zkoumán z důvodu potvrzení souvislosti mezi odolností vrstev proti vzniku trhlin a hodnotou poměru H/E^* , viz kap. 5.4.8.

Pnutí u amorfních vrstev bylo tahové s hodnotou $\sigma \leq 0.3$ GPa, pro vrstvy vykazující fázi pSt-ZrO₂ se absolutní hodnota pnutí pohybovala pod $|-1,1|$ GPa, pro m-ZrO₂ pak v rozmezí $|-1,5|$ až $|-2,5|$ GPa.

5.4.7 Transmittance

Transmittance vrstev Zr–Si–O byla měřena na zařízení popsaném v kap. 4.3.7, a to na substrátech popsaných v kap. 4.2. Výsledný průběh transmittance vrstev s poměrem Zr/Si ≈ 2 a Zr/Si ≈ 4 připravených při $p_{O_2} = 0,1$ Pa je vyobrazen na obr. 5.31.



Obr. 5.31: Transmittance T vrstev s poměrem Zr/Si ≈ 4 a Zr/Si ≈ 2 připravené při $p_{O_2} = 0,1$ Pa, kde λ je vlnová délka.

Z obr. 5.31 je zřejmé, že vrstvy s poměrem Zr/Si ≈ 2 vykazují vyšší transmittanci než vrstvy s poměrem Zr/Si ≈ 4 . Důvodem je obsah fáze (Si,O) či SiO₂, která u vrstev Zr/Si ≈ 2 zvýšila transmittanci vrstev až na hodnotu 90 %, což odpovídá transmittanci skleněného substrátu, na němž byly analyzované vrstvy nadeponovány. U vrstev s poměrem Zr/Si ≈ 4 a fází pSt-ZrO₂ je hodnota transmittance na hodnotě 70 %, což např. odpovídá transmittanci vrstev Zr–Al–O s fází pSt-ZrO₂ připravených při stejném parciálním tlaku kyslíku, tj. $p_{O_2} = 0,1$ Pa.

5.4.8 Odolnost vrstev proti vzniku trhlin

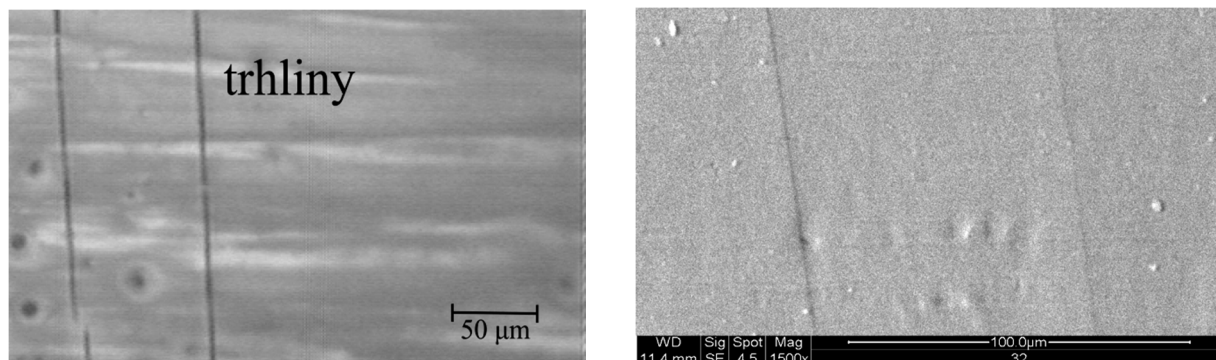
Odolnost vrstev Zr–Si–O proti vzniku trhlin byla experimentálně stanovena pomocí ohybového testu, který je popsán v kap. 4.3.10. Proces vyhodnocení je popsán v kap. 5.3.8. Výsledky odolnosti vrstev proti vzniku trhlin při ohybu jsou uvedeny spolu s mechanickými vlastnosti a definovaným deformačním prodloužením ε , spočítaným podle rovnosti (4.3.6) v tab. 5.8, resp. tab. 5.9. Příklady povrchů s trhlínami, resp. bez trhlin, ilustrují obr. 5.32, resp. 5.33.

Tab. 5.8: Souhrn mechanických vlastností vrstev s poměrem Zr/Si ≈ 4 podrobených ohybovému testu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,76\%$.

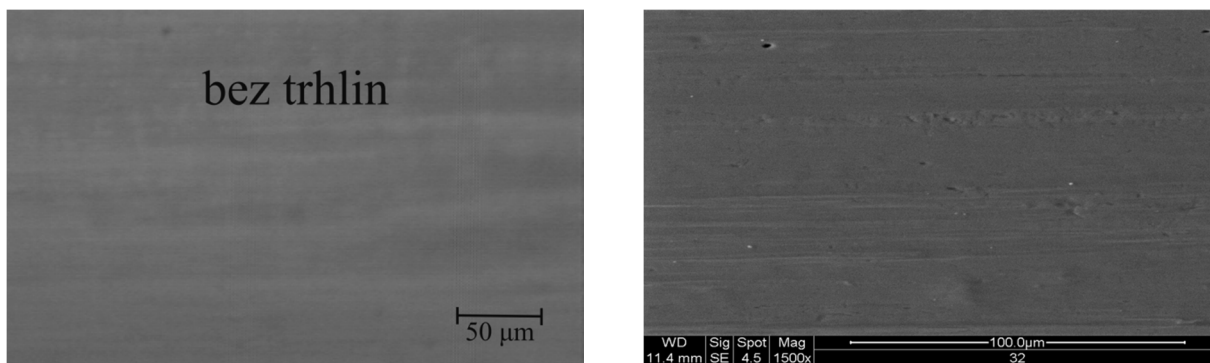
p_{O_2} [Pa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	výskyt trhlin
0,00	14,4	159	56	0,091	ano
0,04	17,6	176	68	0,100	ne
0,08	19,0	175	69	0,109	ne
0,10	20,0	171	70	0,117	ne
0,15	19,0	165	70	0,115	ne
0,20	19,0	166	70	0,114	ne

Tab. 5.9: Souhrn mechanických vlastností vrstev s poměrem Zr/Si ≈ 2 podrobených ohybovému testu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,76\%$.

p_{O_2} [Pa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	výskyt trhlin
0,00	15,0	168	54	0,089	ano
0,04	12,6	161	50	0,071	ano
0,08	11,8	155	49	0,076	ano
0,10	11,7	168	49	0,076	ano
0,15	14,5	161	63	0,087	ano
0,20	15,3	155	64	0,092	ano



Obr. 5.32: Povrch vzorku po ohybovém testu s trhlinami při deformačním prodloužení $\epsilon \approx 0,76\%$ pořízený z **a)** optické části Fischerscope H100, **b)** skenovacího elektronového mikroskopu (konkrétně se jedná o vzorek připravený při $p_{O_2} = 0,15$ Pa, viz tab. 5.9).

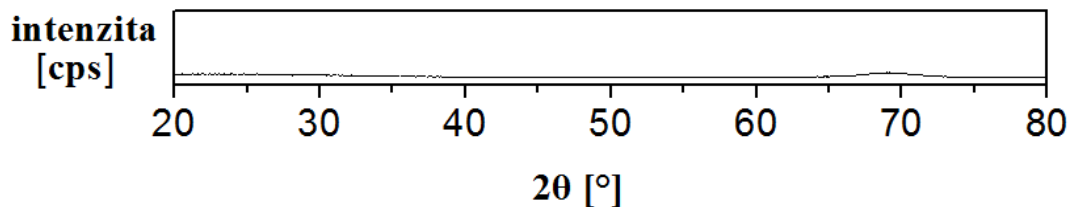


Obr. 5.33: Povrch vzorku po ohybovém testu bez známek vzniku trhlin při deformačním prodloužení $\epsilon \approx 0,76\%$ pořízený z **a)** optické části Fischerscope H100, **b)** skenovacího elektronového mikroskopu (konkrétně se jedná o vzorek připravený při $p_{O_2} = 0,15$ Pa, viz tab. 5.8).

Z tab. 5.8 a tab. 5.9 je opět zřejmé, že vrstvy s i) krystalickou strukturou t-ZrO₂ (viz kap. 5.4.5), ii) elastickou vratností $W_e \geq 70\%$ a iii) poměrem $H/E^* > 0,1$ vykazovaly odolnost proti vzniku trhlin při ohybu s celkovým deformačním prodloužením $\epsilon \approx 0,76\%$. Naproti tomu vrstvy s i) amorfni nebo krystalickou strukturou (viz kap. 5.4.5), ii) elastickou vratností $W_e \leq 58\%$ a iii) poměrem $H/E^* \leq 0,1$ vykazovaly trhliny při ohybu s maximálním deformačním prodloužením $\epsilon \approx 0,76\%$, zde uvedené maximální deformační prodloužení znamená, že tyto vrstvy nemohly obecně zmíněného deformačního prodloužení $\epsilon \approx 0,76\%$ dosáhnout, neboť tvorba trhlin znamená relaxaci (snížení) deformace.

5.4.8.1 Závislost odolnosti vrstev proti vzniku trhlin na struktuře

Výsledky z tab. 5.8, 5.9 a obr. 5.32 a 5.33 jen potvrdily korelaci mezi poměrem H/E^* a odolností vůči vzniku trhlin, viz kap. 5.3.8. Nicméně výše uvedené výsledky odolnosti vrstev proti vzniku trhlin lze vysvětlit stejně jako v případě vrstev Zr–Al–O, viz kap. 5.3.8. To by ovšem znamenalo, že jednou z nutných podmínek, kromě $H/E^* \geq 0,1$, je i přítomnost pSt-ZrO₂, která se vyskytovala u všech vrstev, které nevykazovaly po ohybovém testu trhliny. Z literatury je zřejmé, že ani pSt-ZrO₂ není nutnou podmínkou pro odolnost vrstev proti tvorbě trhlin [23, 29]. Nicméně dosud nebyly připraveny vrstvy, které by prokázaly platnost poměru $H/E^* \geq 0,1$ a odolnost proti vzniku trhlin v případě amorfni struktury. Z tohoto důvodu byly připraveny vrstvy s depozičními podmínkami lišícími se od depozičních podmínek, uvedených v úvodu kap. 5.4, pouze v I_d a vnitřním poloměru Zr terče, tj. $I_d = 1,35$ A, $d_{Zr} = 20$ mm. Vrstvy zvolené pro experiment byly připraveny při $p_{O_2} = 0,15$ Pa, neboť v tomto případě vrstvy vykazovaly poměr $H/E^* \geq 0,1$. Následující obr. 5.34 vyobrazuje difrakční záznam připravené vrstvy při $p_{O_2} = 0,15$ Pa. Mechanické vlastnosti spolu s tloušťkou a prvkovým složením, resp. povrch vrstvy po ohybovém testu, jsou sepsány v tab. 5.10, resp. vyobrazeny na obr. 5.35.



Obr. 5.34: Rentgenový difrakční záznam Zr–Si–O vrstvy s prvkovým složením a mechanickými vlastnostmi uvedenými v tab. 5.10.

Tab. 5.10: Přehled hodnot mechanických vlastností změřených při zatížení indentoru L , tloušťky h a atomárního obsahu prvků, kde H je tvrdost, E^* efektivní Youngův modul pružnosti a W_e je elastická vratnost.

L [mN]	h [μm]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	Zr [at. %]	Si [at. %]	O [at. %]
20	5,0	9,1	85	62	0,107	4	30	66



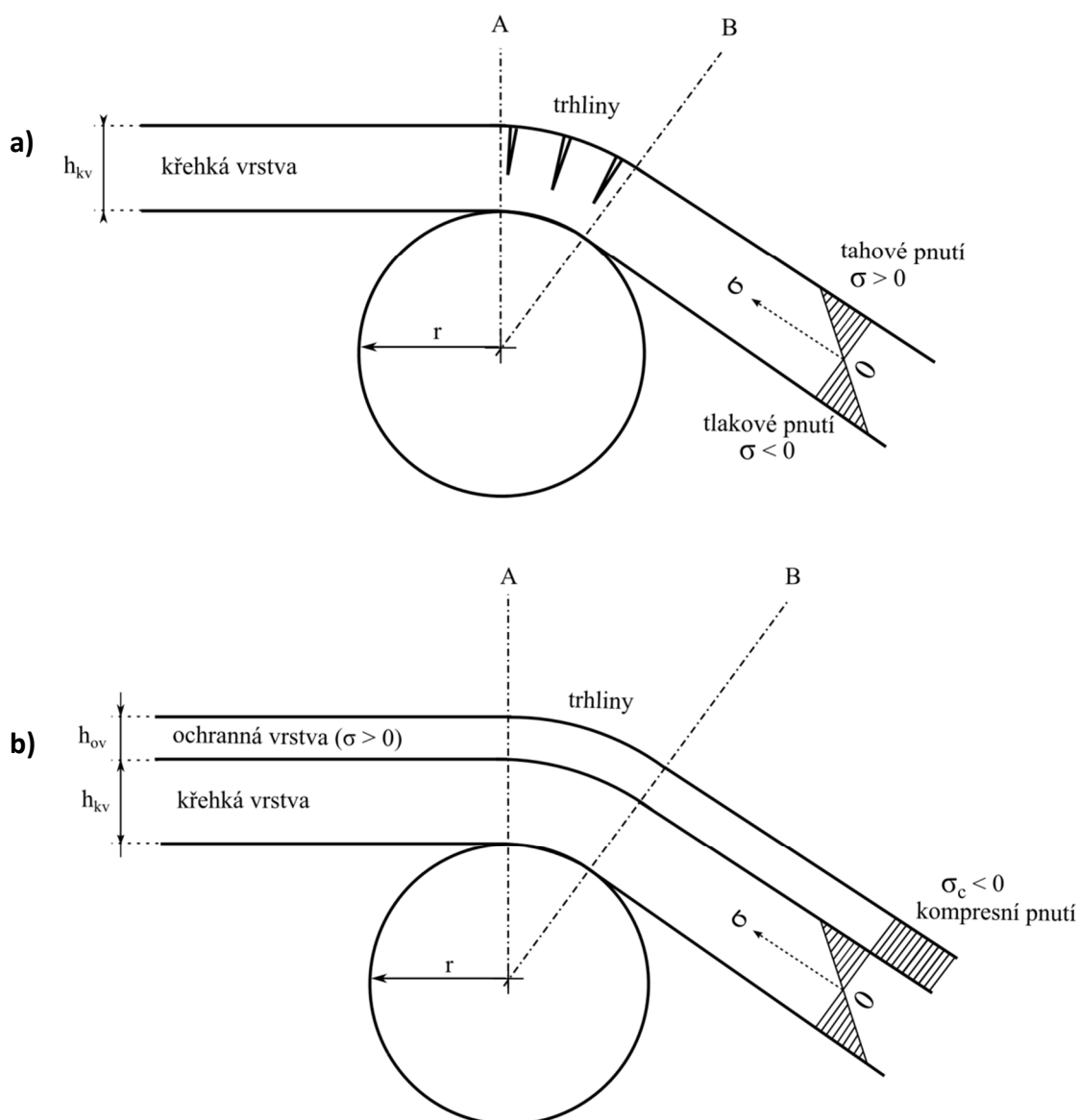
Obr. 5.35: Povrch vzorku po ohybovém testu bez známek vzniku trhlin při deformačním prodloužení $\epsilon \approx 0,76\%$ pořízený z optické části zařízení Fischerscope H100.

Obr. 5.35 a tab. 5.10 potvrzují korelaci mezi poměrem $H/E^* \geq 0.1$ a odolností vrstev proti vzniku trhlin pro amorfni vrstvy. Tento experiment byl několikrát zopakován pro různé tloušťky vrstvy v rozsahu 2 až 5 μm a žádná z vrstev nevykazovala trhliny po ohybovém testu.

Vysvětlení odolnosti amorfni vrstev bude nejspíše spojeno s několika následujícími faktory. Jednak to bude samotná elastická vratnost této vrstvy, dále pak způsob jak je relaxováno pnutí v okolí deformace, popřípadě místa působení pnutí. Oxidy křemíku, jež tvoří dominantní část amorfni vrstev Zr–Si–O, jsou známy velkým množstvím polymorfni forem a hlavně i samotnou tekutostí běžně používaného amorfniho skla, ve kterém má dominantní zastoupení SiO_2 . Pokud tedy uvažíme tloušťkovou závislost houževnatosti materiálů, viz kap. 2.2.4, pak samotný vznik a šíření trhliny ve vrstvách Zr–Si–O s dominantním zastoupením prvků Si a O lze potlačit lokálním částečným přeuspořádáním, jelikož formy, ve kterých se SiO_2 vyskytuje, jsou si navzájem velmi blízké [121].

5.4.8.2 Zabránění šíření trhlin v křehkých vrstvách

Jednou z dalších otázek, která bude dále řešena, je zabránění šíření trhlin v křehkých vrstvách. Obecně lze celý problém přeformulovat na problematiku hledání vhodných vrstev nebo způsobu, jak zabránit vzniku trhlin ve vrstvě, která má např. vysokou tvrdost, ovšem obecně nemá dostatečnou lomovou houževnatost, a tedy nemůže být aplikována tam, kde lze očekávat, že bude vystavena deformaci v ohybu. Návrh řešení je schematicky vyobrazen na obr. 5.36.



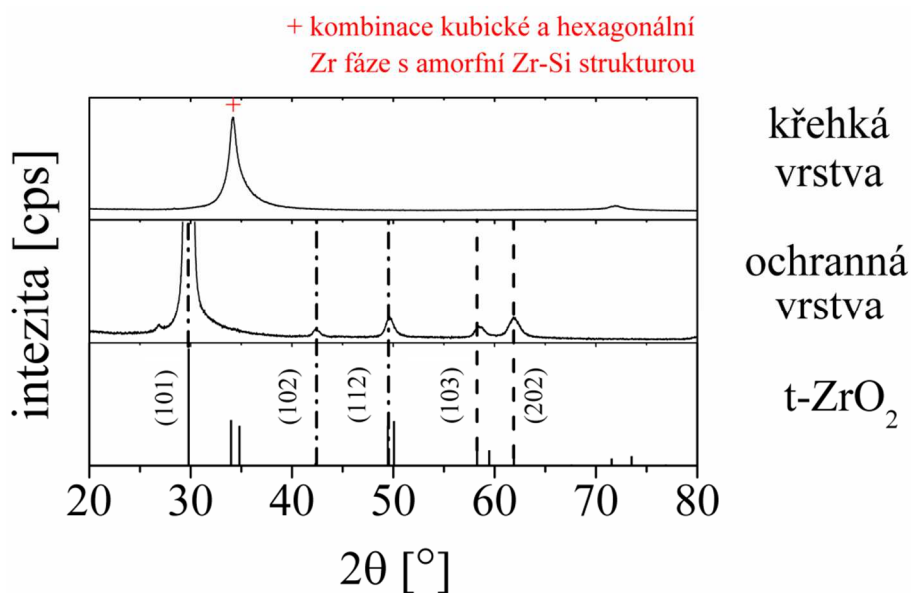
Obr. 5.36: Schematické znázornění a) křehké vrstvy při ohybovém testu vykazující trhliny, b) dvojice křehké vrstvy a ochranné vrstvy při ohybovém testu nevykazující žádné trhliny na povrchu, kde h_{ov} , resp. h_{kv} , je tloušťka ochranné vrstvy, resp. tloušťka křehké vrstvy, r je poloměr válečku definující deformaci vrstvy a σ je pnutí.

Z obr. 5.36 je zřejmé, že cílem této metody je změnit tahové pnutí na povrchu křehké vrstvy na kompresní. Pokud by hodnota kompresního pnutí byla dostatečně vysoká, mohla by nanesená ochranná vrstva zabránit vzniku trhlín v křehké vrstvě.

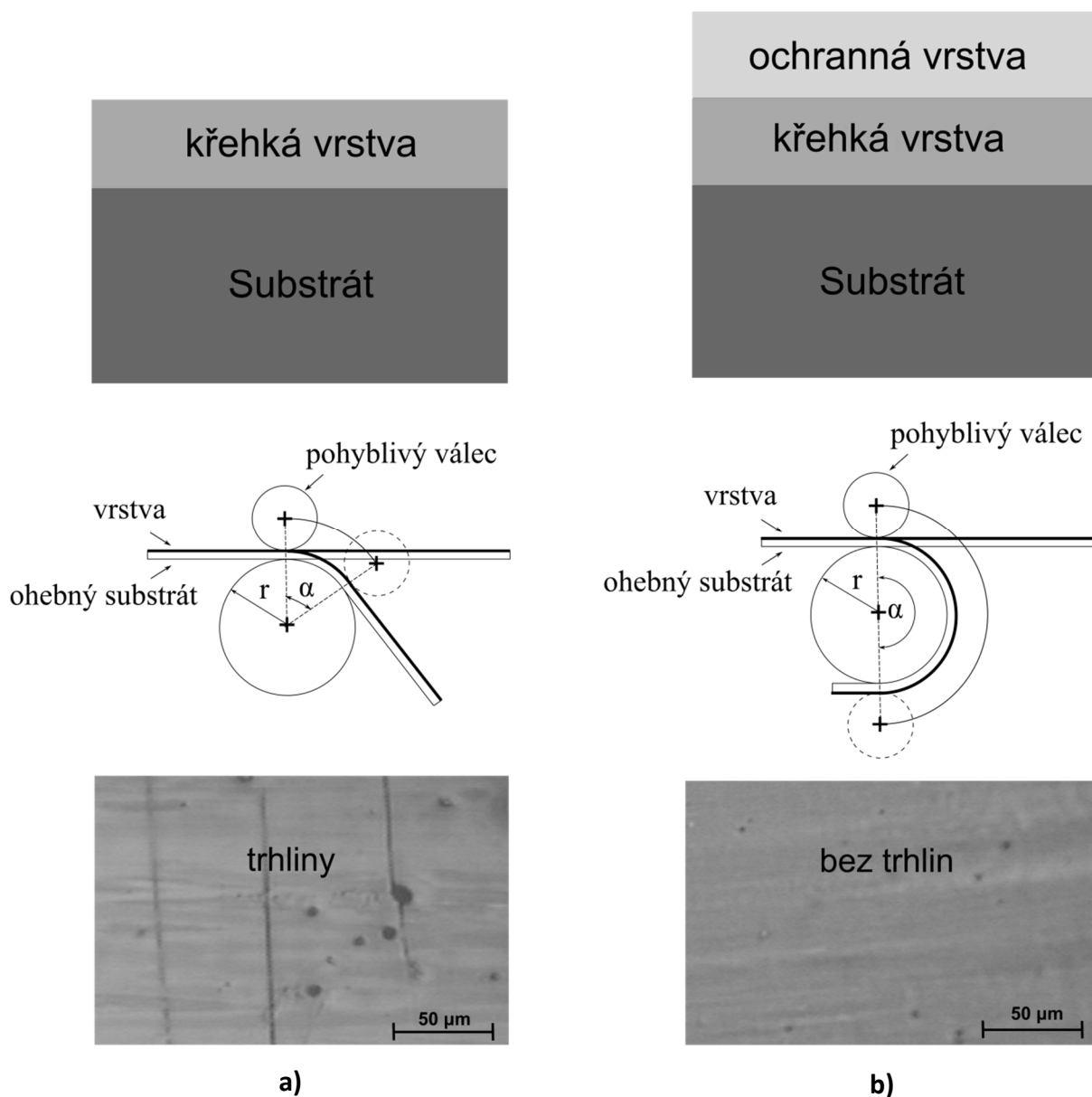
Pro demonstraci zvoleného řešení, viz obr. 5.36, byly využity dva typy vrstev ze série vrstev s poměrem Zr/Si ≈ 4 , jejichž mechanické vlastnosti a tloušťka jsou popsány v tab. 5.11, v obr. 5.37 je zobrazena jejich struktura. Výsledky experimentu jsou vyobrazeny na obr. 5.38.

Tab. 5.11: Souhrn mechanických vlastností, tloušťky h a odolnosti vrstev proti vzniku trhlin při ohybu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,76\%$ pro dva zvolené typy vrstev, kde σ je pnutí ve vrstvě, H je tvrdost vrstvy, E^* je efektivní Youngův modul pružnosti, W_e je elastická vratnost.

typ vrstvy	h [μm]	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	výskyt trhlin
křehká vrstva	3,0	0,25	12,6	161	50	0,078	ano
ochranná vrstva	3,0	-1.5	17,1	167	68	0,102	ne



Obr. 5.37 Rentgenové difrakční záznamy Zr–Si–O vrstev použité v experimentu vyobrazeném v obr. 5.38, jejichž tloušťky a mechanické vlastnosti jsou uvedené v tab. 5.11.

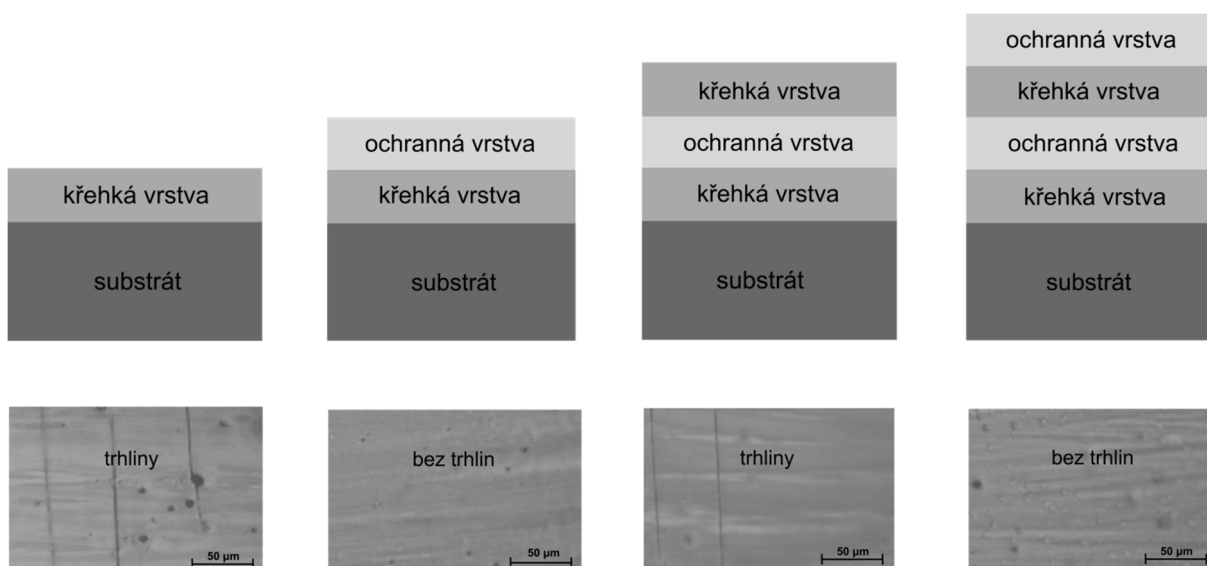


Obr. 5.38: Schematické vyobrazení ohybového experimentu na povrchu vzorku pořízené optickou částí zařízení Fischerscope H100 pro a) křehkou vrstvu, b) dvouvrstvu složenou z křehké vrstvy a ochranné vrstvy.

Obr. 5.38 ilustruje, že depozicí ochranné vrstvy lze zabránit tvorbě trhlin v křehké vrstvě, ve které se snadno formují trhliny. Ochranná vrstva je transparentní, neboť dosahuje podobných hodnot transmitance jako vrstva připravená při $p_{O_2} = 0,1$ Pa, s poměrem Zr/Si ≈ 4 (hodnoty transmitance jsou vyobrazeny v obr. 5.31), z čehož plyne, že pokud by se na povrchu křehké vrstvy tvořily trhliny, byly by optickým mikroskopem snadno rozeznány.

Návrh řešení na zabránění tvorby trhlin v křehké vrstvě, znázorněné na obr. 5.36, samozřejmě vyžaduje obecně silné předpoklady, např. homogenní strukturu vrstvy nebo rozhraní, které je schopno přenášet napětí vyvolané ohybovou deformací, což obecně nebude platit. Z důvodu strukturního nesouladu na rozhraní mezi křehkou a ochrannou vrstvou se napětí generované během ohybu, bude koncentrovat přímo na tomto rozhraní, popřípadě v jeho okolí. Z tohoto důvodu se lze omezit na podmínky: i) dostatečné pevnosti rozhraní mezi křehkou a ochrannou vrstvou, ii) hodnoty tlakového pnutí na povrchu vrstvy, která vykompenzuje hodnotu tahového pnutí generovaného při ohybu vrstvy.

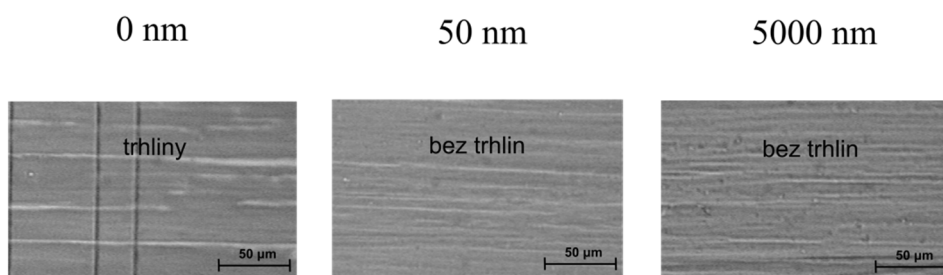
Na obr. 5.39 je pak znázorněn ohybový test multivrstev, ve kterých se střídavě nanášely křehké a ochranné vrstvy. Jak je z obr. 5.39 zřejmé, multivrstvy nevykazovaly trhliny, pokud poslední nanesenou vrstvou byla ochranná vrstva, což mělo za následek celkové kompresní pnutí multivrstvy, a tedy i zabránění vzniku trhlin.



Obr. 5.39: Schematické vyobrazení povrchu vzorků multivrstev po ohybovém testu pořízené optickou částí zařízení Fischerscope H100.

Na obr 5.40 je zobrazena tloušťková závislost ochranné vrstvy připravené na křehkou vrstvu, která má zabránit vzniku trhlin, v tab. 5.12 pak mechanické vlastnosti měřené na povrchu ochranné vrstvy spolu s celkovým pnutím v multivrstvě po depozici.

tloušťka ochranné
vrstvy:



Obr. 5.40: Schematické vyobrazení povrchu vzorků multivrstev po ohybovém testu pořízené optickou částí zařízení Fischerscope H100.

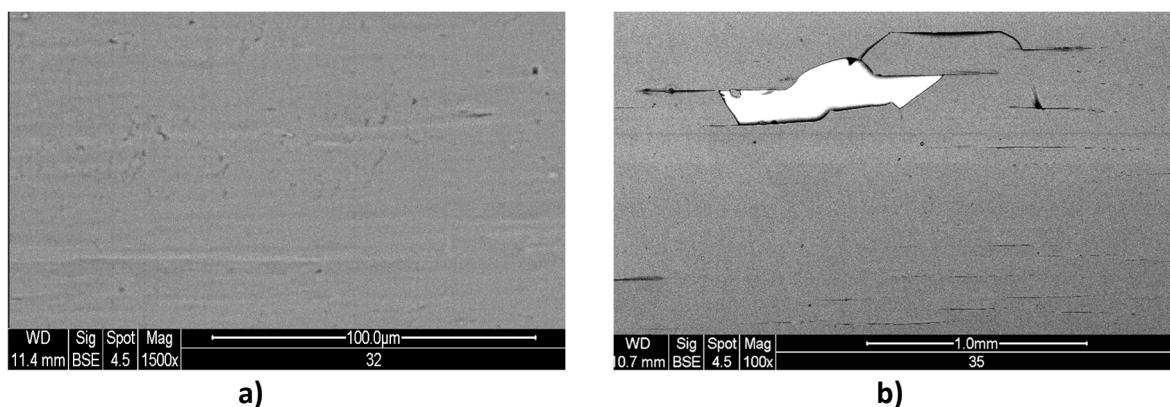
Tab. 5.12: Souhrn mechanických vlastností měřených na povrchu vzorku, celkové tloušťky vzorku h_T a odolnosti vzorku proti vzniku trhlin při ohybu s maximálním deformačním prodloužením $\varepsilon \approx 0,76\%$, kde σ je pnutí vzorku, H je tvrdost, E^* je efektivní Youngův modul pružnosti, W_e je elastická vratnost.

tloušťka ochranné vrstvy	h_T [μm]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]	výskyt trhlin
0 nm	3,00	14,4	160	55	0,090	0,15	ano
50 nm	3,05	14,5	158	62	0,092	-0,18	ne
5,0 μm	8,00	17,2	165	68	0,104	-1,3	ne

Jak je patrné z obr. 5.40 a tab. 5.12, nejnižší hodnota tloušťky ochranné vrstvy, která zabránila ve vzniku trhlin v křehké vrstvě s tloušťkou 3,0 μm , byla 50 nm. Nižší hodnotu nebylo možné ověřit z důvodu limitace přesnosti, s jakou lze připravit vrstvu o dané tloušťce pomocí duálního magnetronového naprašování v přechodovém režimu. Navíc u tak tenké vrstvy (tloušťka pouhých 50 nm) nebylo možné změřit její mechanické vlastnosti pomocí zařízení Fischerscope H100, proto se hodnoty mechanických vlastností téměř shodují s mechanickými vlastnosti křehké vrstvy, tj. v tab. 5.12. Nicméně i ochranná vrstva s tloušťkou 50 nm byla schopná změnit celkové pnutí křehké vrstvy (viz tab. 5.12, řádek s nulovou tloušťkou ochranné vrstvy) na tlakové. Naproti tomu maximální hodnota tloušťky

ochranné vrstvy, která byla testována, je 5,0 μm . Zde se opět testovala možnost vrůstající pravděpodobnosti výskytu trhlin při zvyšující se tloušťce vrstvy.

Následné porovnání a vyhodnocení výsledků odolnosti vrstev proti vzniku trhlin, a to až už pro vrstvy Zr–Si–O, či Zr–Al–O, a výsledků popsaných výše vyplývá, že jedna z nutných podmínek odolnosti vrstev proti vzniku a šíření trhlin (kromě parametru $H/E^* \geq 0,1$) je tlakové pnutí, které bylo přítomno u všech vrstev, které vykazovaly zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin, což je v souladu s výsledky publikovanými v [23, 29], kde se zvyšující se hodnotou tlakového pnutí vrstvy prokazují vyšší lomovou houževnatost při indentační metodě. To ovšem neplatí obecně z důvodu pevnosti rozhraní, kde se díky nesouladu struktury, např. substrátu a vrstvy, koncentruje pnutí. Pokud pnutí na rozhraní dosáhne kritických hodnot, může dojít k delaminaci při ohybovém testu, jak ilustruje obr. 5.41, tedy dojde k tvorbě trhlin nikoliv od povrchu, nýbrž od zmíněného rozhraní.

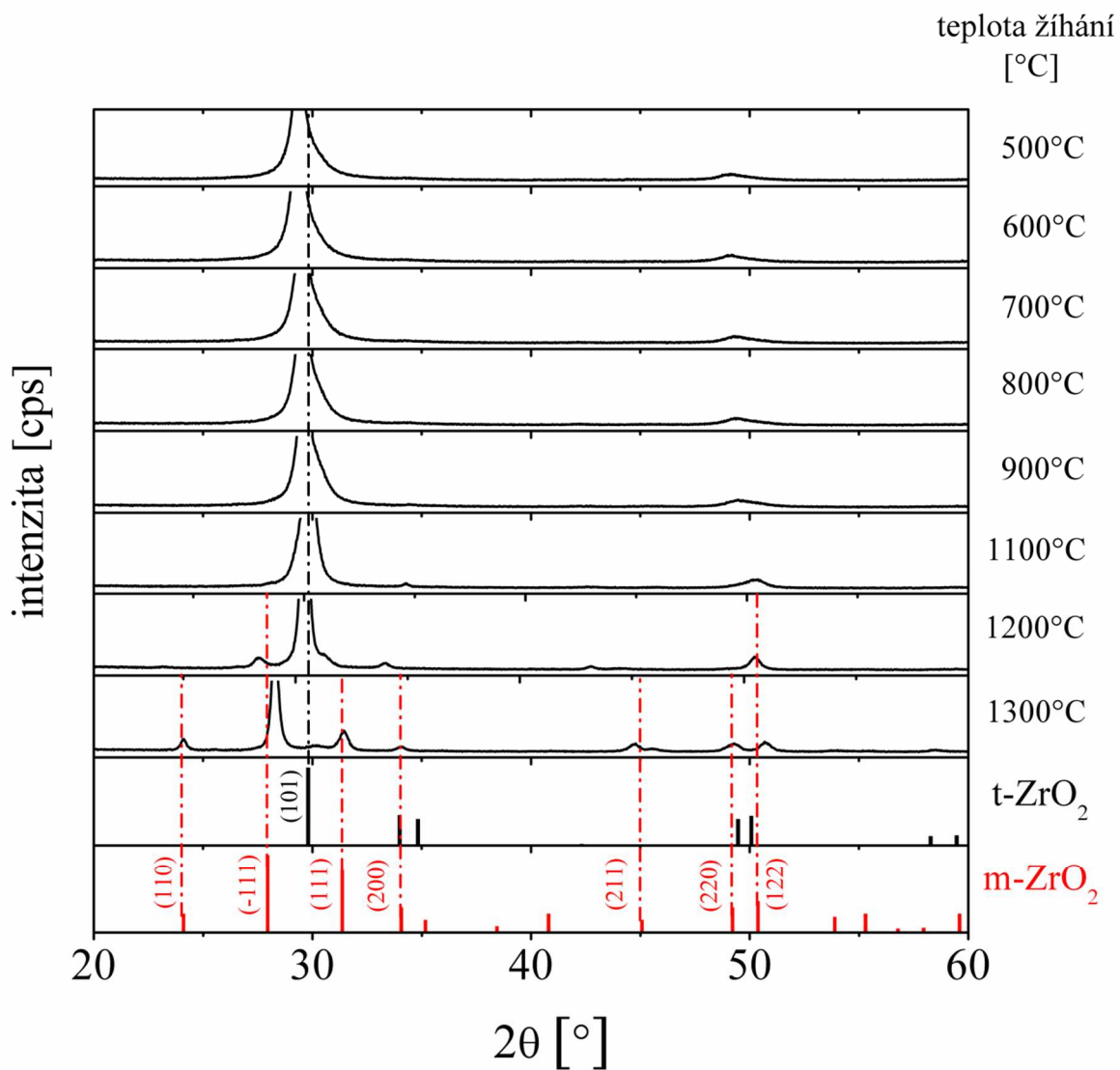


Obr. 5.41: Schematické vyobrazení povrchu vrstev Zr–Si–O po ohybovém testu pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu liší se hodnotou pnutí: a) -0,3 GPa, b) 1,5 GPa.

5.3.9 Teplotní stabilita

Teplotní stabilita vrstev Zr–Si–O byla vyšetřována pomocí zařízení popsaného v kap. 4.3.8. Použitými vzorky byly pouze vrstvy s poměrem $Zr/Si \approx 4$ a $H/E^* > 0,1$ připravené při $p_{O_2} = 0,15 \text{ Pa}$, teplotě substrátu 500 $^{\circ}\text{C}$ na křemíkový substrát. Výsledky jsou zobrazeny na obr. 5.42. Z obr. 5.42 je zřejmé, že při teplotě žíhání 1200 $^{\circ}\text{C}$ vrstva vykazovala první známky fáze m-ZrO₂. Při teplotě žíhání 1300 $^{\circ}\text{C}$ se již téměř celá pSt-ZrO₂ transformovala na

monoklinickou ZrO_2 fází, což mělo za následek, stejně jako v případě vrstev Zr–Al–O, vyvolání značného pnutí ve vrstvě. Nicméně při porovnání rentgenogramů po žíhání vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O je zřejmé, že ve vrstvách Zr–Si–O není tolik patrná krystalická fáze m- ZrO_2 při 1200 °C.



Obr. 5.42: Rentgenogramy žíhaného vzorku s poměrem $\text{Zr/Si} \approx 4$ a s poměrem $H/E^* > 0,1$, kde t- ZrO_2 , resp. m- ZrO_2 , je tetragonální, resp. monoklinická fáze ZrO_2 . První hodnota teploty 500 °C je teplota, při které byl vzorek deponován.

6. Závěr

Předmětem této dizertační práce byl vývoj nanokompozitních oxidových tenkých vrstev Zr–Al–O a Zr–Si–O, které budou současně tvrdé, houževnaté a odolné proti vzniku trhlin při jejich ohybu, a vyšetření jejich vlastností. Vrstvy byly připraveny pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování s využitím duálního magnetronu. Hlavní dosažené výsledky lze shrnout následovně:

1. Tvrdé nanokrystalické vrstvy Zr–Al–O s odolností proti vzniku trhlin

Nanokompozitní vrstvy Zr–Al–O byly zkoumány ve dvou hlavních sériích vzorků s různým poměrem atomového obsahu Zr a Al ve vrstvách, tj. $Zr/Al \approx 2,3$ a $Zr/Al \approx 0,3$, a to v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} .

A) Bylo zjištěno, že nižší obsah Al ve vrstvách, tj. $Zr/Al \approx 2,3$, pro $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa vede ke stabilizaci vysokoteplotní tetragonální fáze ZrO_2 , následkem čehož vrstvy vykazovaly vysokou tvrdost $H \approx 18$ GPa, efektivní Youngův modul pružnosti $E^* \approx 150$ GPa, jež vedly k hodnotě poměru $H/E^* > 0,1$, a vysokou elastickou vratnost $W_e > 70$ %. Vrstvy vykazující fázi t- ZrO_2 byly dále zkoumány pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením, která prokázala jejich nanokrystalickou strukturu. Zkoumání optických vlastností vedlo ke stanovení transmitance $T > 70$ %, kdy tyto vrstvy byly připravovány rychlostí a_D dosahující 100 nm/min v přechodovém režimu naprašování. Tyto transparentní vrstvy byly navíc podrobeny ohybovému testu, který prokázal, že vrstvy s hodnotou $H/E^* > 0,1$ vykazovaly odolnost proti vzniku trhlin, a to pro tloušťky vrstev h v rozsahu 1 až 5 μm . Žihání vrstev obsahujících t- ZrO_2 fázi prokázalo teplotní stabilitu jejich struktury do teploty 1200 °C, při zvýšení teploty žihání na hodnotu 1300 °C se tetragonální fáze transformovala na monoklinickou.

B) Naproti tomu vrstvy s vyšším obsahem Al, tj. $Zr/Al \approx 0,3$, pro $p_{O_2} \geq 0,07$ Pa vykazovaly amorfní strukturu a ve srovnání s vrstvami s poměrem $Zr/Al \approx 2,5$ dosahovaly nižší hodnoty tvrdosti $H < 12$ GPa, efektivního Youngova modulu pružnosti $E^* < 145$ GPa, tedy i poměru $H/E^* < 0,1$ a elastické vratnosti $W_e < 60$ %. Hodnoty transmitance ovšem byly téměř totožné

$T > 70\%$ a depoziční rychlost těchto vrstev byla obdobná, $a_D \approx 100$ nm/min. Tyto vrstvy ovšem nevykazovaly odolnost proti vzniku trhlin a jejich hodnota poměru $H/E^* < 0,1$ korespondovala se vznikem trhlin při ohybovém testu.

V neposlední řadě byla porovnána hustota obou sérií vrstev s různým poměrem Zr/Al. Hodnoty hustoty obou sérií byly stanoveny pomocí fluorescenční rentgenové spektroskopie, určováním hmotnosti a měřením rozměrů vrstvy. Odchylka mezi oběma metodami se pohybovala do 10 %.

Výsledky studie nanokompozitních vrstev Zr–Al–O byly publikovány v článcích [I, II].

2. Tvrdé ochranné vrstvy Zr–Si–O s odolností proti vzniku trhlin a zabraňující vzniku trhlin v křehkých vrstvách

Vrstvy Zr–Si–O byly zkoumány ve dvou hlavních sériích s různým poměrem atomového obsahu Zr a Si ve vrstvách, tj. $Zr/Si \approx 4$ a $Zr/Al \approx 2$ a v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} .

A) Bylo zjištěno, že nižší obsah Si ve vrstvách, tj. $Zr/Si \approx 4$, pro $p_{O_2} \geq 0,1$ Pa vede ke stabilizaci vysokoteplotní tetragonální fáze ZrO_2 , následkem čehož vrstvy vykazovaly vysokou tvrdost $H \approx 18$ GPa, efektivní Youngův modul pružnosti $E^* \approx 160$ GPa, jež vedly k hodnotě poměru $H/E^* > 0,1$, a vysokou elastickou vratnost $W_e \approx 70\%$. Hodnoty transmitance T se pohybovaly nad 70 %. Ohybový test prokázal platnost korelace mezi hodnotou $H/E^* > 0,1$ a odolností materiálu proti vzniku trhlin. Vysokoteplotní fáze t- ZrO_2 ve zkoumaných vzorcích byla opět stabilní do teploty 1200 °C, stejně jako v případě stabilizace tetragonální fáze ve vrstvách Zr–Al–O, kdy při následném žíhání na teplotu 1300 °C se i ve vrstvách Zr–Si–O transformovala tetragonální fáze ZrO_2 na monoklinickou fázi ZrO_2 .

B) Naproti tomu vrstvy s vyšším obsahem Si, tj. $Zr/Si \approx 2$, pro $p_{O_2} \leq 0,1$ Pa vykazovaly amorfní strukturu a pro $p_{O_2} \geq 0,15$ Pa vykazovaly monoklinickou ZrO_2 fázi. U mechanických vlastností došlo ke snížení maximálních hodnot ve srovnání s vrstvami Zr–Si–O s atomárním poměrem prvků $Zr/Si \approx 4$, konkrétně došlo ke snížení tvrdosti $H \approx 15$ GPa, elastické vratnosti $W_e \approx 62\%$. Efektivní Youngův modul pružnosti zůstal téměř na stejné hodnotě $E^* \approx 160$ až 170 GPa. Vrstvy Zr–Si–O s poměrem $Zr/Si \approx 2$ byly dále podrobeny ohybovému testu, který opět

potvrdil korelaci $H/E^* < 0,1$ se vznikem trhlin, a to i v případě vrstev s monoklinickou ZrO_2 fází s velmi vysokým kompresním pnutím $\sigma \approx -2,5$ GPa.

V neposlední řadě byla opět zkoumána a porovnána hustota vrstev Zr–Si–O stanovená pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie a určování hmotnosti a měřením rozměrů vrstvy z důvodu ověření správné kalibrace rentgenové fluorescenční spektroskopie. Odchylka mezi oběma metodami se pohybovala do 5 % kvůli zlepšení přesnosti druhé metody.

C) Pro ověření platnosti korelace mezi odolností proti vzniku trhlin a poměrem $H/E^* > 0,1$ i pro amorfni vrstvy Zr–Si–O byly připraveny vrstvy s poměrem atomárního obsahu Zr/Si $\approx 0,13$ vykazující amorfni strukturu (v rentgenovém spektru), tvrdost $H \approx 9,2$ GPa, efektivní Youngův modul pružnosti $E^* \approx 84$ GPa, a tedy poměr $H/E^* \approx 0,11$, elastickou vratnost $W_e \approx 62$ %, kompresní pnutí $\sigma \approx -0,04$ GPa a tloušťku $h \approx 5$ μ m. Tyto vrstvy při ohybovém testu nevykazovaly žádné trhliny.

3. Tvrdé ochranné vrstvy Zr–Si–O zabráňující vzniku trhlin v křehkých vrstvách

Bylo prokázáno, že depozicí ochranné vrstvy Zr–Si–O s poměrem $H/E^* > 0,1$ a dostatečně vysokou hodnotou kompresního pnutí lze zabránit vzniku trhlin v křehké vrstvě, tj. vrstvě, která po ohybovém testu obsahovala trhliny. Dále byla stanovena limitní hodnota tloušťky ochranné vrstvy $h_{lc} \approx 50$ nm, při které stále nedochází ke vzniku trhlin jak u ochranné vrstvy, tak i křehké vrstvy s tloušťkou $h \approx 3,0$ μ m. Funkčnost tohoto konceptu potlačení vzniku trhlin v křehké vrstvě byla prověřena i pro tloušťky ochranné vrstvy do 5 μ m.

Výsledky studie nanokompozitních vrstev Zr–Al–O byly publikovány v článku [III].

Všechny získané výsledky v této práci jsou původní, byly publikovány ve vědeckých zahraničních časopisech, prezentovány na 3 mezinárodních konferencích a přispívají k poznání v této oblasti výzkumu.

7. Literatura

- [1] J. Musil, P. Baroch, *Vacuum* 87, (2013) 96-102.
- [2] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Elsevier Ltd., London, (2006) 67-110.
- [3] J.S. Chapin, US Patent Application,(1974) 438-482, .
- [4] J. L. Vossen and J.J. Cuomo, *Thin Film Processes*, Academic Press, Inc., London, (1978) p. 12.
- [5] J.A. Thornton and A.S. Penfold, *Thin Film Processes*, Academic Press, Inc., London, (1978) p. 76.
- [6] D.B. Fraser, *Thin Film Processes*, Academic Press, Inc., London, (1978) p. 115.
- [7] R.K. Waits, *Thin Film Processes*, Academic Press, Inc., London, (1978) p. 131.
- [8] B. Chapman, *Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley and Sons, New York, (1980), p. 177.
- [9] J.A. Thornton, *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, (1980), p. 170.
- [10] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, J. G. Han, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208-218.
- [11] J.A. Thornton, *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, (1980), p. 170.
- [12] P. J. Kelly, G. West, Y.N. Kok, J.W. Bradley, I. Swindells, G.C.B. Clarke, *Surf. Coat. Technol.* 202 (207) 952-956.
- [13] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin and U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Tech.* 30 (2012) 030801.
- [14] J. Musil, V. Šatava, P. Baroch, *Thin Solid Films* (2010).
- [15] K. Yamamoto, S. Kujime, K. Takahara, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 435-439.
- [16] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, F. Milde, *Surf. Coat. Technol.* 61 (1993) 331-337.
- [17] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 163-171.
- [18] P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Vacuum* 56 (2000) 159-172.
- [19] M. Meissner, T. Tölg, P. Baroch, J. Musil, *Plasma Processes and Polymers* 8 (2011) 500-504.
- [20] J. Šícha, O. Novák, J. Vlček, P. Kudláček, *Plasma Processes and Polymers* 8 (2011) 191-199.
- [21] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, New York: Wiley (1994), p. 105.
- [22] P. Baroch, J. Musil, *IEEE Transactions on Plasma Science* 36 (2008) 1412.
- [23] J. Blažek, J. Musil, P. Stupka, R. Čerstvý, J. Houška, *Applied Surface Science* 258 (2011) 1762-1767.

- [24] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskočil, J. Phys., D., Appl. Phys. 19 (1986) L187-L190.
- [25] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet, Thin Solid Films 326 (1998) 189-193.
- [26] W. D. Sproul, D. J. Christie, D. C. Carter, Thin Solid Films 491 (2005) 1.
- [27] W. M. Posadowski, A. Wiatrowski, J. Dora, Z. J. Radyimski, Thin Solid Films 516 (2008) 4478-4482.
- [28] R. P. Howson, N. Danson, I. Safi, Thin Solid Films 351 (1999) 32-36.
- [29] J. Musil, R. Jílek, M. Meissner, T. Tölg, R. Čerstvý, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4230-4234.
- [30] C.E. Inglis, Trans. Inst. Nav. Archit., London 55 (1913) 219-230.
- [31] A. A. Griffith, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A221 (1920) 163-198.
- [32] G.R. Irwin, Trans. Am. Soc. Met.A (1948) 147-166.
- [33] G.R. Irwin, J. Appl. Mech. 24 (1957) 361-364.
- [34] Fischer-Cripps, Anthony C., Mechanical Engineering Series (2007) 31-50.
- [35] J. Musil, Surf. Coat. Technol. 207 (2012) 50-65.
- [36] M. Ševčík, P. Hutař, M. Zouhar, L. Náhlík, International Journal of Fatigue 39 (2012) 75-80.
- [37] D. A. Hills, *Solution of Crack Problems: The Distributed Dislocation Technique*, Springer (1996) 9–20.
- [38] T. L. Anderson, *Fracture Mechanics-Fundamentals and Applications*, 2nd edition (1995).
- [39] R. D. Henshell, K.G. Shaw, International Journal for Numerical Methods in Engineering 9 (1975) 495-507.
- [40] Y. Murakami, *Stress Intensity Factors Handbook*, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [41] P. Burian, *Vliv stavu napjatosti na odolnost hliníkové slitiny ČSN 42 4203 proti porušení "křehkým" lomem*, Zpravodaj VZLÚ 6 (1981) 285-294.
- [42] M.T. Kirk, K. C. Koppenhoefer, C. F. Shih, ASTM STP 1171, 79-109.
- [43] J. Kunz, *Základy lomové mechaniky*. Skriptum ČVUT v Praze (2000).
- [44] M.O. Lai, W. G. Ferguson, Engineering Fracture Mechanics 23 (1986) 649-659.
- [45] K. Wallin, Engineering Fracture Mechanics 22 (1985) 149-163.
- [46] M. Vlk, *Mezní stavy a spolehlivost*, Nakladatelství VUT v Brně, Brno (1991).
- [47] S. Zhang, X. Zhang, Thin Solid Films 520 (2012) 2375-2389.
- [48] V. Vydra, *Lomové charakteristiky betonu vystaveného působení vysokých teplot*, Habilitační práce, ČVUT v Praze (2005).
- [49] Y. Fu, X. C. Zhang, F. Z. Xuan, S. T. Tu, Z.D. Wang, Computational Materials Science 73 (2013) 113-119.
- [50] X. C. Zhang, F. Z. Xuan, Z. D. Wang, S. T. Tu. J. Appl. Phys., 104 (2008), p. 063520

- [51] Z. Y. Huang, Z. Suo, G. H. Xu, J. He, J. H. Prévost, N. Sukumar, *Eng. Fract. Mech.*, 72 (2005), p. 2584.
- [52] Xiaodong Li, Dongfeng Diao, Bharat Bhushan, *Acta Materialia* 45 (1997) 4453-4461.
- [53] Xiaodong Li, Bharat Bhushan, *Thin Solid Films* 315 (1998) 214-221.
- [54] B. R. Lawn, M. V. Swain, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 113-122.
- [55] B. R. Lawn, E. R. Fuller, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 2016-2024.
- [56] A. G. Evans, T. R. Wilshaw, *Acta Metall.* 24 (1976) 939-956.
- [57] A. G. Evans, E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 371-372.
- [58] A. G. Evans, , *STP 678*, (ed. S. W. Friedman), Philadelphie, PA, ASTM, 1979, p. 112-135.
- [59] K. Niihara, R. Morena, D. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 13-16.
- [60] K. Tanaka, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1501-1508.
- [61] K. Niihara, *J. Mater. Sci. Lett.* 2 (1983) 221-223.
- [62] M. T. Laughier, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 355-356 .
- [63] D. K. Shetty , I. G. Wright, P. N. Mincer, A. Clauer, *J. Mater. Sci.* 20, (1985) 1873-1882.
- [64] M. Jirout, *Houževnatost tvrdých vrstev připravených magnetronovým naprašováním*, Dizertační práce, Západočeská univerzita v Plzni (2007).
- [65] David RICHERSON, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc. (1992).
- [66] R.S. Mishra, A.K. Mukherjee, *Mat. Sci. Eng.* 301 (2001) 97-101.
- [67] M. Kašiarová, J. Winzer, L. Weiler, J. Dusza, *Powder Metallurgy Progress* 8 (2008) 315-319.
- [68] U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surf. and Coat. Technol.* 97 (1997) 773-778.
- [69] J. Y. Zhang, G. Liu, X. Zhang, G. J. Zhang, J. Sun, E. Ma, *Scripta Materialia* 62 (2010) 333-336.
- [70] Z. Xia, L. Riester, W. A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu, , *Acta Materialia* 52 (2004) 931-944.
- [71] J. H. Shin, S. H. Hong, *Microstructure and Properties of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Yttria Stabilized Zirconia Ceramics*, 221st ECS Meeting abstracts, The Electrochemical Society (2012) 1205-1205.
- [72] O. Zywitzki, G. Hoetzch, *Surf. Coat. Technol.* 86 (1996) 640.
- [73] S. Rosnagel, J. Hopwood, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3285.
- [74] P. Jin, S. Nakao, S. X. Wang. L. M. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 32 (2003) 1024.
- [75] A. Schute, D. T. Quinto, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 174.
- [76] J. M. Andersson, Z. Czikany, P. Jin, U. Helmerson, *J. Vac. Sci. Technol. A22* (2004) 117.
- [77] J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widrig, H. Brandle, M. Dobeli, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 876.

- [78] J. M. Andersson, E. Wallin, U. Helmersson, U. Kreissig, E. P. Munger, *Thin Solid Films* 513 (2006) 57.
- [79] P. Eklund, M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bottiger, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7447.
- [80] J. Ramm, M. Ante, H. Brandle, A. Neels, A. Dommann, M. Dobeli, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 604.
- [81] D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture, *M.R.S.* 37 (2012) 891-898.
- [82] T. M. Pollock, D. M. Lipkin, K. J. Hemker, *M.R.S.* 37 (2012) 923-931.
- [83] J. J. Swab, *Role of Oxide additives in Stabilizing Zirconia for Coating Applications*, ARL-TR-2591 (2001).
- [84] R. C. Garvie, *Jour. Phys. Chem.* 82 (1978) 218-224.
- [85] G. Balakrishnan, T. N. Sairam, P. Kuppusami, R. Thiumurugesan, E. Mohandas, V. Ganesan, D. Sastikumar, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8506-8510.
- [86] M. Andritschky, I. Cunha, P. Alpuim, *Surf. Coat. Technol.* 95 (1997) 144-148.
- [87] C. R. Aita, M. D. Wiggins, R. Whig, C. M. Scanian, *Jour. Appl. Phys.* 79 (1996) 1176-1178.
- [88] J. P. Chu, J. C. Huang, J. S. C. Jang, Y. V. Wang, P. K. Liaw, *Journal of The Minerals* 62 (2010) 19-24.
- [89] J. P. Chu et al., *Thin Solid Films* 520 (2012) 5097-5122.
- [90] M. Gregerová, *Technolitologie, skriptum, Ústav Geologických věd v Brně* (2005).
- [91] M. Zhu et. al., *Thin Solid Films* 476 (2005) 312-336.
- [92] D. Sarkar et. al, *Ceramics International* 33 (2007) 255–261.
- [93] R. Bermejo, J. Pascual, T. Lube, R. Danzer, *J. Eur. Cer. Soc.* 28 (2008) 1575-1583.
- [94] V. Šatava, *Reaktivní magnetronová depozice vybraných oxidových vrstev a jejich vlastností*, Dizertační práce, Západočeská univerzita v Plzni (2011).
- [95] P. Zeman, Š. Zuzjaková, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 240 (2014) 7-13.
- [96] A. J. Phillipps, W. J. Clegg, T. W. Clyne, *Acta metall. mater.* 41 (1993) 805-817.
- [97] A. J. Phillipps, W. J. Clegg, T. W. Clyne, *Acta metall. mater.* 41 (1993) 819-827.
- [98] J. Hebel, R. Dieringer, W. Becker, *Engineering Fracture Mechanics* 77 (2010) 3558-3572.
- [99] D. L. McDowell, F. P. E. Dunne, *International Journal of Fatigue* 32 (2010) 1521-1542.
- [100] J. Fiala, I. Kraus, *Povrchy a rozhraní*, ČVUT Praha (2009).
- [101] I. Kraus J. Fiala, *Elementární fyzika pevných látek*, CVUT Praha (2011).
- [102] R. Behrisch, W. Eckstein, *Topics Appl. Physics* (2007) 33-18.
- [103] R. Kaltofen, T. Sebald, G. Weise, *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 118-125.
- [104] F. Cardarelli, *Materials Handbook*, Springer (2008) 1378.

-
- [105] J. Musil, J. Šícha, D. Heřman, R. Čerstvý, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 666-674.
- [106] J. Fiala, *Inženýrství pevných látek*, 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita (2001).
- [107] J. Schuller et. al., Nature Materials 9 (2010) 193-204.
- [108] J. Musil, J. Blažek, P. Zeman, Š. Prošková, M. Šasek, R. Čerstvý, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 1058-1062.
- [109] C. M. Gilmore, C. Quinn, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) (1987) 2085-2087.
- [110] C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, C. R. Gossett, S. B. Qadri, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 2598.
- [111] A. P. Bechepe et. al., J. Mat. Sci. 34 (1999) 2751-2756.
- [112] P. Rao et. al., Ceramics International 30 (2004) 923-926.
- [113] P. Rao et. al., Scripta Materialia 48 (2003) 437-441.
- [114] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H Poláková, Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 304-313.
- [115] A. Leyland, A. Matthews, Wear 246 (2000) 1-11.
- [116] B. S. Mitchell, An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers, ISBN-10: 0471436232 (2004) 976.
- [117] Y. W. Chung, *Observation of Hardness and Fracture Toughness Enhancement in Fe/VC Multilayer Films with Coherent Interfaces*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, CA, USA (2013).
- [118] J. Musil, V. Šatava, P. Zeman, R. Čerstvý, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 1502-1507.
- [119] J. Musil et. al., Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3485-3493.
- [120] M. Suzuki, S. Sodeoka, T. Inoue, Journal of Thermal Spray Technology (2008) 404-409.
- [121] A. F. Holleman, E. Wilberg, Inorganic Chemistry, San Diego – Academic Press, ISBN-0-12-352651-5.
- [122] C. B. Ponton, R. D. Rawlings, Materials Science Technology 5 (1989) 865-872.

Seznam prací autora

- I) J.Musil, J.Sklenka, R.Cerstvy, Transparent Zr-Al-O oxide coatings with enhanced resistance to cracking, *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 2105-2109.
- II) J.Musil, J.Sklenka, R.Cerstvy, T.Suzuki, T.Mori, M.Takahashi, The effect of addition of Al in ZrO₂ thin film on its resistance to cracking, *Surface and Coatings Technology* 207 (2012) 355-360.
- III) J.Musil, J.Sklenka, J.Prochazka, Protective over-layer coating preventing cracking of thin films deposited on flexible substrates, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 275-380.

Seznam příspěvků na konferencích

- 1) J.Sklenka, J. Musil, Effect of target composition and partial pressure of oxygen on mechanical properties of magnetron sputtered Zr-Al-O films, 2nd Potential and applications of thin ceramic and metal coatings, 6.-8. června, 2011, Plzeň, Česko (oral presentation)
- 2) J.Sklenka, J. Musil, Transparent Zr-Al-O films with enhanced resistance to cracking, Potenciál a aplikace povrchových nanoúprav polymerních materiálů a skla 2011, 17.-19. října, 2011, Blansko, Česko (oral presentation)
- 3) J.Sklenka, J. Musil, Highly elastic hard transparent Zr-Al-O films, RSD - Reactive magnetron sputtering, 7.-10. prosince, 2011, Linköping, Švédsko. (poster presentation)
- 4) J.Sklenka, J. Musil, R. Cerstvy, Hard Zr-Al-O films with enhanced resistance to cracking in bending, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering September 10-14, 2012, Garmisch-Partenkirchen, Německo (oral presentation)
- 5) J.Sklenka, J. Musil, R. Cerstvy, R. Jílek, Hard Zr-Al-O films with enhanced resistance to cracking in bending, 40th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films April 29-May 3, 2013, San Diego, Ca, USA (oral presentation)

Evidenční list

Souhlasím s tím, aby moje dizertační práce byla půjčována k prezenčnímu studiu v Univerzitní knihovně ZČU v Plzni.

Datum:

Podpis:

Uživatel stvrzuje svým podpisem, že tuto dizertační práci použil ke studijním účelům a prohlašuje, že ji uvede mezi použitými prameny.

Jméno	Fakulta/katedra	Datum	Podpis