

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD

**Vysokoteplotní chování metastabilních oxidových a
multikomponentních neoxidových vrstev**

Ing. Šárka Zuzjaková

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

Školitel: doc. Ing. Petr Zeman, Ph.D.
katedra fyziky

Plzeň 2015

UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA
FACULTY OF APPLIED SCIENCES

**High-temperature behaviour of metastable oxide
and multicomponent non-oxide films**

Ing. Šárka Zuzjaková

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

Supervisor: doc. Ing. Petr Zeman, Ph.D.

Department of Physics

Plzeň 2015

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

Při této příležitosti bych chtěla velmi poděkovat doc. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D. za cenné rady a vedení jak v průběhu mého doktorského studia, tak i při zpracování této práce. Děkuji také svým kolegům z katedry fyziky za vytvoření přátelského a motivujícího pracovního prostředí a za všechny znalosti a zkušenosti, které jsem díky nim mohla získat. Na závěr bych chtěla poděkovat své rodině za vytrvalou podporu po celou dobu mého studia.

V Plzni dne 1. 4. 2015

.....

Obsah

1	Úvod	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Materiál Al_2O_3	2
2.2	Fázové transformace v materiálu Al_2O_3	4
2.2.1	Fázové transformace probíhající během ohřevu hydroxidů hliníku	4
2.2.2	Fázové transformace v tenkých vrstvách Al_2O_3	5
2.3	Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3	10
2.3.1	Izotermická kinetická analýza fázových transformací	11
2.3.2	Neizotermická kinetická analýza fázových transformací	16
2.4	Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3	20
2.4.1	Vliv přidání Si, Cr, Fe, La, Ce do Al_2O_3	20
2.4.2	Vliv přidání Cu do Al_2O_3	24
2.5	Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB_2 a HfB_2	31
3	Cíle disertační práce	39
4	Zvolené metody zpracování	40
4.1	Depozice vyšetřovaných vrstev	40
4.1.1	Vrstvy Al_2O_3	40
4.1.2	Vrstvy Al–Cu–O	40
4.1.3	Vrstvy Zr–B–Si–C(–N)	41
4.2	Charakterizace vyšetřovaných vrstev	41
4.2.1	Diferenciální skenovací kalorimetrie	41
4.2.2	Kinetická analýza	45
4.2.3	Termogravimetrie	50
4.2.4	Vysokoteplotní ohřev	53
4.2.5	Vysokorychlostní ohřev a chlazení	53
4.2.6	Rentgenová difrakce	53
4.2.7	Měření prvkového složení	54
4.2.8	Analýza pružně rozptýlených nabitých částic	54
4.2.9	Detekce odražených atomů	55
4.2.10	Rentgenová fluorescence	55
4.2.11	Spektroskopická elipsometrie	55
4.2.12	Čtyřbodová metoda pro měření elektrické rezistivity	56
4.2.13	Mikroindentace	56
4.2.14	Profilometrie	57
4.2.15	Ab-initio výpočty struktury	57

5	Výsledky a diskuze	59
5.1	Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3	59
5.1.1	Kinetická analýza fázových transformací ve vrstvách Al_2O_3	66
5.1.2	Kinetická analýza transformace $\alpha \rightarrow \gamma$	66
5.1.3	Kinetická analýza transformace $\gamma \rightarrow \alpha$	72
5.1.4	Interpretace dat získaných pomocí kinetické analýzy	76
5.2	Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al-Cu-O	80
5.3	Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C(-N)	93
5.3.1	Vliv obsahu křemíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C	93
5.3.2	Vliv obsahu dusíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C-N	100
6	Závěr	111
7	Literatura	113
7.1	Citovaná literatura	113
7.2	Práce disertanta	122
	Seznam použitých symbolů a zkratk	126
	Anotace	128

1. Úvod

Schopnost materiálů odolávat vysokým teplotám je klíčová pro mnoho odvětví. Z tohoto důvodu je vývoj a výzkum nových materiálů pro vysokoteplotní aplikace velmi důležitý. Cílem je připravit materiály, které dosahují nových či zlepšených vlastností než běžně používané materiály, aby je bylo možno použít v náročnějších podmínkách nebo aby bylo možno rozšířit oblast jejich použití.

Velmi perspektivními materiály pro vysokoteplotní aplikace jsou keramiky. Ačkoliv jsou tyto materiály křehké, tak vykazují např. oproti kovům vysokou tvrdost, vysokou chemickou stabilitu a stálé vlastnosti v širokém rozsahu teplot. Oproti běžně používaným materiálům mají keramiky také poměrně nízkou hustotu, proto mají velký potenciál pro použití v nejrůznějších odvětvích průmyslu jako je letecký, automobilový a kosmický průmysl, strojírenství apod. Vývoji keramik ve formě tenkých vrstev je věnována velká pozornost, jelikož jejich aplikace umožňuje významně zlepšovat vlastnosti povrchu základního materiálu. Středem pozornosti jsou jak oxidové tak i neoxidové keramiky.

Předložená disertační práce se zabývá studiem vysokoteplotního chování metastabilních oxidových vrstev a multikomponentních neoxidových keramických vrstev. První část práce je věnována studiu vlivu nadeponované struktury vrstev Al_2O_3 na fázové transformace, které v těchto vrstvách probíhají během jejich ohřevu, a jejich následné neizotermické kinetické analýze. Druhá část práce se soustředí na vysokoteplotní stabilitu a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O s různým obsahem Cu. Poslední část se zabývá vlivem Si a N na oxidační odolnost a vysokoteplotní stabilitu multikomponentních vrstev Zr–B–Si–C(–N).

Tato disertační práce je součástí dlouhodobého výzkumu na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Vznikla za podpory následujících projektů: projekty GAČR č. GAP108/12/0393 a č. GA14-03875S, projekty studentské grantové soutěže Západočeské univerzity v Plzni SGS-2010-070 a SGS-2013-045 a projekt Evropského fondu pro regionální rozvoj „NTIS – Nové technologie pro informační společnost“, Evropské centrum excelence, CZ.1.05/1.1.00/02.0090.

2. Současný stav problematiky

2.1. Materiál Al_2O_3

Oxid hlinitý (Al_2O_3), který vzniká reakcí hliníku s kyslíkem, existuje v několika strukturních modifikacích. Termodynamicky stabilní a nejrozšířenější fáze je korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je charakterizována romboedrickou krystalovou mřížkou. Kyslíkové anionty jsou v hexagonální těsném uspořádání, kde jsou kationty hliníku rozmístěny ve 2/3 oktaedrálních intersticiálních míst [1]. Díky vlastnostem jako jsou vysoká teplotní stabilita, chemická stabilita, vysoká tvrdost, nízká elektrická vodivost a optická průhlednost, které jsou zachovány i za zvýšených teplot, nachází tento materiál uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích, například jako abrazivum, materiál pro modifikaci rezných nástrojů, materiál pro mikroelektroniku, apod. [1].

Hlavním přírodním zdrojem pro průmyslovou výrobu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v objemové formě jsou sloučeniny hliníku obsažené v hornině bauxit [1]. Mezi sloučeniny, které bauxit obsahuje patří: gibbsit $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, bayerit $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, boehmit $\gamma\text{-AlOOH}$ a diaspor $\alpha\text{-AlOOH}$. Materiál $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se z těchto hydroxidů získává jejich tepelným zpracováním při teplotách nad 1000°C . Více o tomto procesu bude uvedeno v kapitole 2.2.

Materiál $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve formě tenkých vrstev je velmi často připravován pomocí metod chemické depozice z plynné fáze („*Chemical Vapour Deposition*“ – CVD) [2]. Tyto metody jsou založeny na vytváření tenké vrstvy na povrchu substrátu ze směsi chemicky reaktivních plynů (prekurzorů), které jsou zahřáty na teplotu $\sim 1000^\circ\text{C}$. Takto vysoké teploty neumožňují použití této metody pro přípravu tenkých vrstev $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na materiály, které při vysokých teplotách degradují. Příkladem takového materiálu jsou oceli používané pro výrobu obráběcích nástrojů, jejichž vlastnosti se výrazně zhoršují již při teplotách nad 550°C [3]. Proto je velká pozornost věnována vývoji nových technologických procesů pro přípravu materiálu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve formě tenkých vrstev při teplotách, které by umožňovaly nanesení těchto vrstev na běžně používané materiály v průmyslu. Metody, které umožňují připravovat tenké vrstvy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při nízkých teplotách, jsou některé pokročilé metody fyzikální depozice („*Physical Vapour Deposition*“ – PVD [4]) jako např. metody využívající epitaxního růstu [5], vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování („*High-Power Impulse Magnetron Sputtering*“ – HiPIMS [6, 7]) nebo inverzní cylindrické magnetronové naprašování („*Inverted Cylindrical Magnetron Sputtering*“ – ICMS [8]). Oproti metodám CVD se zde nedosahuje tak vysokých teplot a také zde nedochází ke kontaminaci připravovaných materiálů nežádoucími prvky díky absenci plynných prekurzorů. V literatuře lze nalézt několik málo studií, které se věnují přípravě tenkých vrstev $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, avšak jedná se o prvotní výsledky. Zároveň studie i uvádějí také nedostatky, které jednotlivé metody přinášejí.

Metody využívající epitaxního růstu [5] jsou založeny na použití krystalického materiálu se strukturou, která je blízká struktuře vytvářeného materiálu. Pro přípravu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je vhodným kandidátem materiál $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, který má rovněž romboedrickou krystalovou mřížku a lze jej připravovat při nižších teplotách. Pro úspěšnou depozici $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je však potřeba

kromě substrátu s vhodnou strukturou také použít vhodné depoziční podmínky. Jin a spol. [9] a Andersson a spol. [5] ukázali, že depoziice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pomocí reaktivního magnetronového naprašování je možná při teplotách $400\text{ }^\circ\text{C}$, resp. $500\text{ }^\circ\text{C}$, pouze za nízkého tlaku $0,1\text{ Pa}$, resp. $0,33\text{ Pa}$. Dostatečně nízký tlak při depozici autoři odůvodňují dodáním většího množství energie do vrstvy pro úspěšné vytvoření $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Obě studie však uvádějí velmi nízkou depoziční rychlost 1 nm/min , resp. $0,7\text{ nm/min}$, která je nevhodná pro jakoukoliv přípravu tohoto materiálu v průmyslovém měřítku.

Pomocí metody HiPIMS Wallin a spol. [6] sice připravili $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na substráty WC-Co a Mo již při teplotě $650\text{ }^\circ\text{C}$, avšak Selinder a spol. [7] následně ukázali pomocí elektronové difrakce, že tyto vrstvy nebyly jednofázové, ale že v blízkosti rozhraní vrstva–substrát bylo možno identifikovat kromě $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ také termodynamicky nestabilní fázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vícefázové složení není pro vysokoteplotní aplikace žádoucí, protože při použití za vysokých teplot dochází k fázovým transformacím, které mohou vést k znehodnocení materiálu (viz následující kapitola 2.2).

Cloud a spol. [8] použili pro přípravu tenkých vrstev $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ metodu ICMS. Vrstvy připravili na ocelové substráty při teplotě $480\text{ }^\circ\text{C}$, avšak ve studii bylo ukázáno, že výslednou strukturu vrstev výrazně ovlivňuje tloušťka nadeponovaných vrstev. Maximální tloušťka vrstvy, která byla tvořena pouze z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, byla 100 nm . Při větších tloušťkách nadeponované vrstvy se její struktura mění a vrstva obsahuje i velké množství fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Autoři toto chování odůvodňují tím, že pokud trvá depoziice delší dobu, tak např. vznik termálního pnutí ovlivňuje strukturu výsledné vrstvy.

Z výše uvedených studií je zřejmé, že nízkoteplotní příprava tenkých vrstev $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ není zcela zvládnuta a stále se vyvíjí nové metody, které by umožňovaly přípravu tenkovrstvých materiálů $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pro jejich použití na substráty běžně používané v průmyslové výrobě (např. nástrojové oceli).

Druhá oblast výzkumu, které je věnována velká pozornost v souvislosti s materiálem Al_2O_3 , je příprava tenkých vrstev Al_2O_3 s metastabilní strukturou. Cílem těchto studií je připravit metastabilní vrstvy Al_2O_3 , jejichž fázové složení se nemění do co nejvyšších teplot.

Průmyslově běžně používané metody PVD, jako např. reaktivní magnetronové naprašování, u kterých při přípravě tenkých vrstev teplota nepřesahuje typicky $550\text{ }^\circ\text{C}$, mají za následek vytvoření vrstev Al_2O_3 s metastabilní strukturou. Nejčastěji se jedná buď o vrstvy s amorfní strukturou nebo o vrstvy obsahující krystalickou fázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10–12]. Amorfní struktura vrstev je většinou důsledek velmi nízké teploty při depozici ($< 350\text{ }^\circ\text{C}$) [10, 11]. Takové vrstvy mají nízkou tvrdost ($\sim 10\text{ GPa}$). Vyšší teploty při depozici ($\sim 350\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$) [10–12] mají za následek vytvoření vrstvy s krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tyto vrstvy mají vyšší tvrdost ($\sim 18\text{ GPa}$). Struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je v literatuře nejčastěji popisována jako defektní kubická spinelová struktura s vakancemi na pozicích kationtů [13]. V tomto uspořádání je 32 kyslíkových aniontů v kubické plošně centrované mřížce a $21\frac{1}{3}$ hliníkových kationtů rozmístěných na oktaedrálních a tetraedrálních intersticiálních pozicích. Ve zbylých $2\frac{2}{3}$ intersticiálních míst, která by byla obsazena v případě ideální spinelové struktury, se v případě

defektní spinelové struktury vyskytují vakance.

2.2. Fázové transformace v materiálu Al_2O_3

Jedinou termodynamicky stabilní fází v celém teplotním rozsahu až do bodu tání ($\sim 2050^\circ\text{C}$ [1]) je fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Všechny ostatní fáze Al_2O_3 jsou označovány jako metastabilní (přechodové), protože při ohřevu dochází k jejich nevratným transformacím, které končí vytvořením termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. V literatuře lze nalézt informace nejen o fázových transformacích, které probíhají při žíhání hydroxidů hliníku [13–17], ale také o fázových transformacích, které probíhají při žíhání tenkovrstvých materiálů Al_2O_3 s metastabilní strukturou připravených pomocí různých metod CVD a PVD [18–22].

2.2.1. Fázové transformace probíhající během ohřevu hydroxidů hliníku

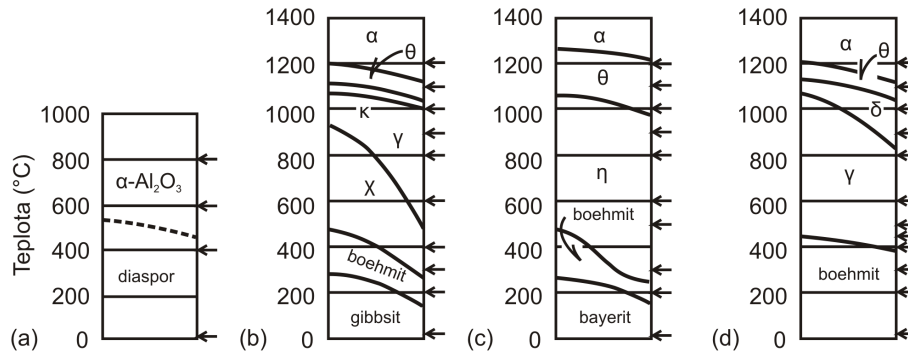
V jedné z prvních ucelených studií, která se věnuje fázovým transformacím při ohřevu hydroxidů hliníku [15], jsou pomocí rentgenové difrakce („*X-ray Diffraction*“ – XRD [23]) analyzovány sekvence fázových transformací, které v těchto hydroxidech probíhají. Během ohřevu jednotlivých hydroxidů hliníku (gibbsitu, bayeritu, boehmitu a diasporu) byla potvrzena existence až 7 různých fází Al_2O_3 , které z těchto hydroxidů mohou vznikat. Těmito fázemi jsou: α , γ , δ , η , θ , κ a χ . Na obr. 2.1 jsou ukázány jednotlivé fázové sekvence. Tyto diagramy byly sestaveny na základě rentgenogramů materiálů, které byly ohřívány po dobu 1 hodiny ve vzduchu na teplotách označených v obrázcích šipkou. Z obr. 2.1 je vidět, že se sekvence transformací v jednotlivých hydroxidech hliníku liší.

Diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$), hydroxid hliníku jehož struktura je nejpodobnější termodynamicky stabilní fázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oba mají romboedrickou mřížku), se do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformuje již při teplotách kolem $\sim 500^\circ\text{C}$ (viz obr. 2.1(a)).

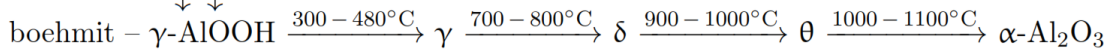
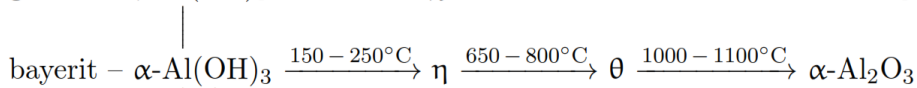
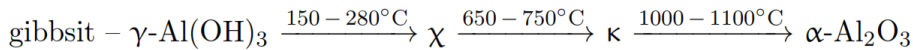
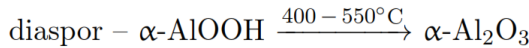
Ostatní hydroxidy hliníku, které mají odlišnou strukturu (kubickou nebo monoklinickou), podstupují různé sekvence transformací metastabilních fází a až teprve kolem teploty 1200°C se vytváří termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Gibbsit i bayerit podstupují nejprve transformaci na boehmit (viz obr. 2.1(b) a (c)). Poté se transformační procesy zcela odlišují. Boehmit vytvořený z gibbsitu přechází do χ , následně do γ , κ , θ a do termodynamicky stabilní fáze α . Boehmit vytvořený z bayeritu se z boehmitu transformuje do η a následně do θ a termodynamicky stabilní fáze α . Pokud má výchozí materiál strukturu boehmitu, transformuje se tato struktura nejprve do γ a následně do δ , θ a výsledkem je opět termodynamicky stabilní fáze α (viz obr. 2.1(d)).

Další studie, které se věnovaly fázovým transformacím v hydroxidech hliníku [1, 13, 14] potvrdily transformační sekvence, které představili Stupmf a spol. v práci [15]. Přínosem těchto prací bylo zjištění, že vytvoření boehmitu z gibbsitu a bayeritu není pravidlem, avšak k vytvoření této fáze dojde pouze tehdy, pokud mají krystalicity výchozího materiálu vhodnou velikost. Jednotlivé fázové transformace a rozsahy teplot, při kterých probíhají, přehledně shrnuli ve své studii Wefers a Misra [13] (uvedené teploty jsou pouze přibližné):

2.2 Fázové transformace v materiálu Al₂O₃



Obr. 2.1: Fázové transformace během ohřevu (a) diasporu, (b) gibbsitu, (c) bayeritu a (d) boehmitu. Diagramy byly sestaveny na základě rentgenogramů materiálů po ohřevu po dobu 1 hodiny ve vzduchu na teplotách označených šipkou. Upraveno dle [15].



Jedním z důležitých závěrů všech těchto prací je to, že sekvence transformací různých metastabilních fází Al₂O₃ i rozsah teplot, za kterých dané fáze existují, závisí na struktuře výchozího materiálu (velikost krystalitů, přítomnost nečistot, apod.). Pokud je struktura výchozího materiálu podobná α-Al₂O₃ (diaspor), vzniká termodynamicky stabilní fáze α-Al₂O₃ již při teplotách ~ 500 °C. V případě odlišné struktury (gibbsit, bayerit a boehmit) vzniká termodynamicky stabilní fáze α-Al₂O₃ po sekvenci transformací metastabilních fází až při teplotách kolem 1200 °C.

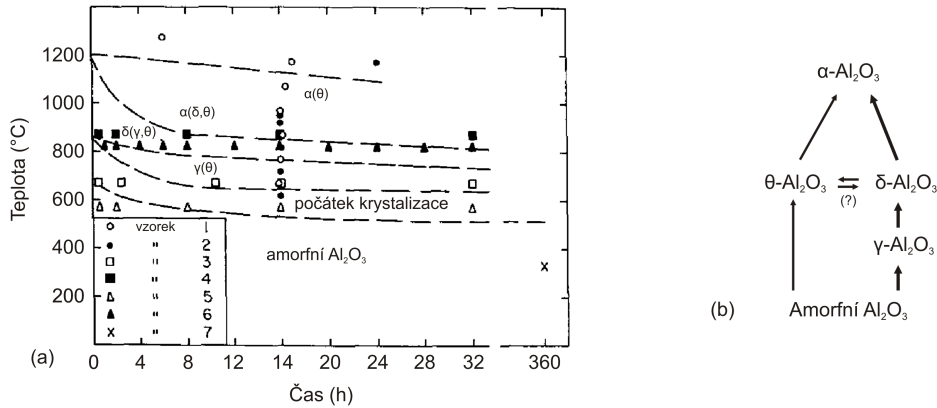
2.2.2. Fázové transformace v tenkých vrstvách Al₂O₃

Ve studiích [18–22] byly sledovány fázové transformace při ohřevu tenkých vrstev s amorfni nebo metastabilní krystalickou strukturou γ-Al₂O₃.

Dragoo a spol. [18] systematicky studovali fázové transformace při ohřevu amorfni tenkých vrstev Al₂O₃ připravených pomocí CVD. Pomocí XRD byly zkoumány změny ve fázovém složení amorfni tenkých vrstev Al₂O₃ po jejich izotermickém ohřevu na různých teplotách ve vzduchu. Na obr. 2.2(a) je ukázáno fázové složení jednotlivých vrstev vyhřátých na různé teploty a časy. Spolu s fázovým složením jsou na obrázku také vyznačeny čárkovanými čarami oblasti, ve kterých se dané fáze vyskytují. Probíhající fázové transformace jsou

2.2 Fázové transformace v materiálu Al_2O_3

schematicky znázorněny na obr. 2.2(b).

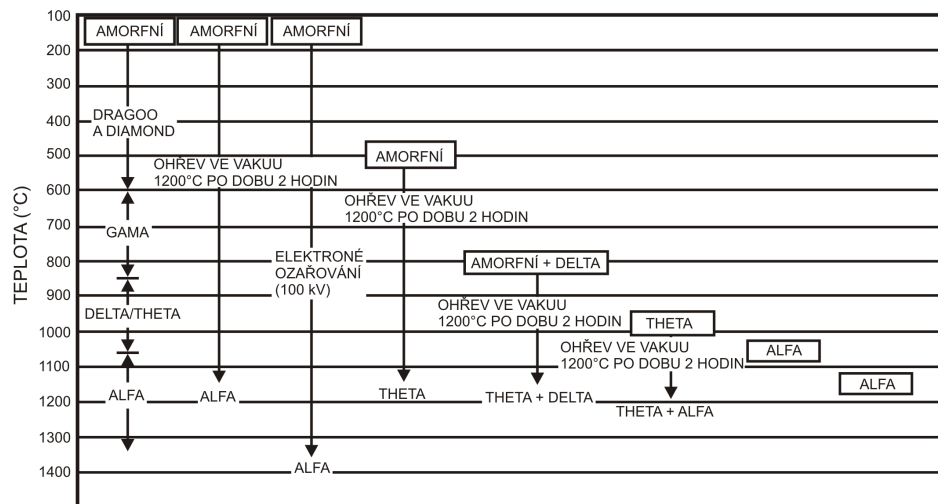


Obr. 2.2: (a) Fázové složení amorfních vrstev Al_2O_3 vyhřátých na různých teplotách po různé dlouhou dobu. Čárkované křivky indikují hranice oblastí, ve který se dané fáze vyskytují. (b) Schematické znázornění sekvencí fázových transformací, které probíhají ve vrstvách Al_2O_3 s amorfní strukturou během jejich ohřevu ve vzduchu. Upraveno dle [18].

Z těchto dvou obrázků je vidět, že se nejprve z amorfní struktury při teplotě $\sim 700^\circ\text{C}$ vytváří $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, která se následně transformuje do $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na základě rentgenogramů bylo zjištěno, že se paralelně k procesu vytváření $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vytváří zároveň také z amorfní struktury fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Probíhající proces transformace z δ - do $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ nebylo možno nijak potvrdit. Další zvýšení teploty na $\sim 1200^\circ\text{C}$ má za následek transformaci těchto metastabilních fází do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zvyšování doby výdrže na dané teplotě má za následek snížení teploty, při které lze dané fáze Al_2O_3 detekovat.

Thornton a spol. [19] studovali strukturu a fázové transformace v tenkých vrstvách Al_2O_3 připravených RF naprašováním (ne magnetronovým) při různých teplotách substrátu. Na obr. 2.3 je schematicky znázorněná závislost fázového složení studovaných vrstev na teplotě substrátu. Pomocí XRD zde bylo ukázáno, že vrstvy připravené při nízké teplotě substrátu ($\leq 500^\circ\text{C}$) mají amorfní strukturu. Zvýšení teploty substrátu při depozici na teplotu $\sim 800^\circ\text{C}$ vede k vytvoření vrstvy s částečně amorfní a částečně krystalickou strukturou $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ohřev substrátu při depozici na teplotu 1000°C má za následek vrstvy s krystalickou strukturou $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vrstvy připravené při teplotách vyšších než 1100°C měly krystalickou strukturu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Při ohřevu amorfní vrstvy připravené bez ohřevu substrátu lze pozorovat přítomnost $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ po ohřevu na 1200°C , zatímco u amorfní vrstvy připravené při teplotě substrátu 500°C ohřáté na stejnou teplotu lze pozorovat vytvoření metastabilní fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Po ohřevu vrstev připravených při teplotě substrátu 800°C , resp. 1000°C , na teplotu 1200°C lze ve vrstvách detekovat fáze θ a δ , resp. θ a α . Přítomnost fází θ a δ při teplotách kolem 1000°C pozorovali také Dragoo a spol. [18]. Důležité je poznamenat, že autoři však v této studii nepozorovali v žádné vrstvě (nadeponované ani ohřáté) přítomnost fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Z obr.

2.2 Fázové transformace v materiálu Al_2O_3



Obr. 2.3: Fázové složení vrstev Al_2O_3 připravených při různých teplotách substrátu a fázové složení vrstev ohřátých na různé teploty ve vakuu. Pro srovnání je uvedeno také fázové složení vrstev, které publikovali Dragoo a spol. ve studii [18]. Upraveno dle [19].

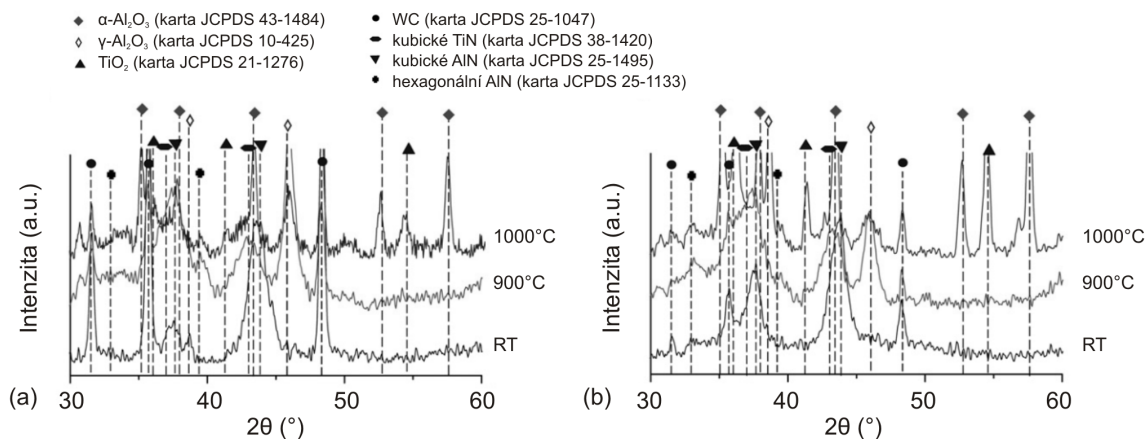
2.3 je tedy vidět, že sekvence transformací i teploty, při kterých jednotlivé fáze existují, závisí na parametrech při depozici.

Podobně jako Thornton a spol. také Bunshah a spol. [20] studovali vliv teploty substrátu na strukturu vrstev. Vrstvy Al_2O_3 byly připraveny pomocí aktivovaného reaktivního vypařování („Activated Reactive Evaporation“ – ARE [24]). Změny ve fázovém složení vrstev zkoumali pomocí XRD. Vrstvy připravené při teplotách 700 °C a 800 °C vykazovaly částečně krystalickou strukturu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obklopenou amorfní fází. Vrstvy připravené při teplotách 1100 °C a 1200 °C vykazovaly krystalickou strukturu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Žádné jiné krystalické metastabilní fáze Al_2O_3 kromě $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nebyly v této studii pozorovány.

Tři studie se věnují fázovým transformacím v tenkých vrstvách Al_2O_3 připravených magnetronovým naprašováním [10, 21, 22]. Bobzin a spol. [10] studovali pomocí XRD a skenovací elektronové mikroskopie („Scanning Electron Microscopy“ – SEM [12]) vysokoteplotní stabilitu magnetronově naprašovaných vrstev $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /(Ti,Al)N na substrátech WC–Co. Mezi vrstva (Ti,Al)N byla použita pro zlepšení adheze mezi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a substrátem WC–Co. Fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ukázala být stabilní i po ohřevu ve vakuu na teplotě 1200 °C po dobu 1 hodiny. Při ohřevu vrstev ve vzduchu se fázové složení vrstev měnilo již po ohřevu na teplotě ~ 1000 °C po dobu 1 hodiny. Z rentgenogramů na obr. 2.4 je vidět, že ve vrstvách lze detekovat přítomnost fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Autoři snížení vysokoteplotní stability přisuzují difuzi kyslíku skrz krystalickou vrstvu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a vytváření $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nejen transformací z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ale také oxidací Al na rozhraní (Ti,Al)N a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dále bylo ve studii ukázáno, že proces vzniku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ závisí na charakteru mezivrstvy (Ti,Al)N. V případě, že je rozhraní mezi mezivrstvou (Ti,Al)N a vrstvou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ostré, je proces oxidace mezivrstvy a tím také vytváření $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ méně

2.2 Fázové transformace v materiálu Al_2O_3

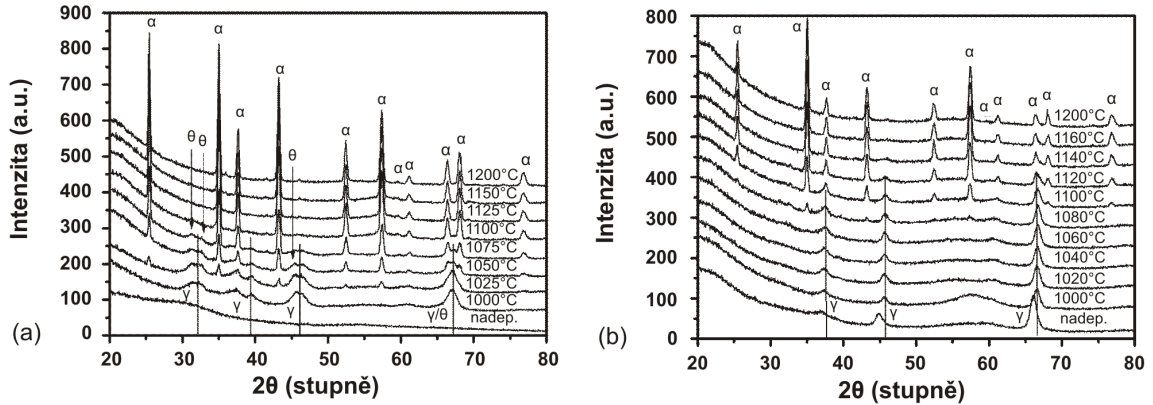
výhodné oproti tomu, kdy se jedná o pozvolný přechod mezi jednotlivými vrstvami. Menší výhodnost vytváření $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se projevuje rozdílnou intenzitou XRD píků detekovaných od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v rentgenogramech vrstev ohřátých na 1000°C (viz obr. 2.4(a) a (b)). Z rentgenogramů je také vidět, že se ve vrstvách vytváří také další fáze (AlN, TiN, apod.).



Obr. 2.4: Rentgenogramy magnetronově naprašovaných vrstev $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti,Al})\text{N}$ (a) s ostrým rozhraním $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $(\text{Ti,Al})\text{N}$ a (b) s pozvolným přechodem mezi jednotlivými vrstvami v nadeponovaném stavu a po ohřevu na teploty 900°C a 1000°C . Upraveno dle [10].

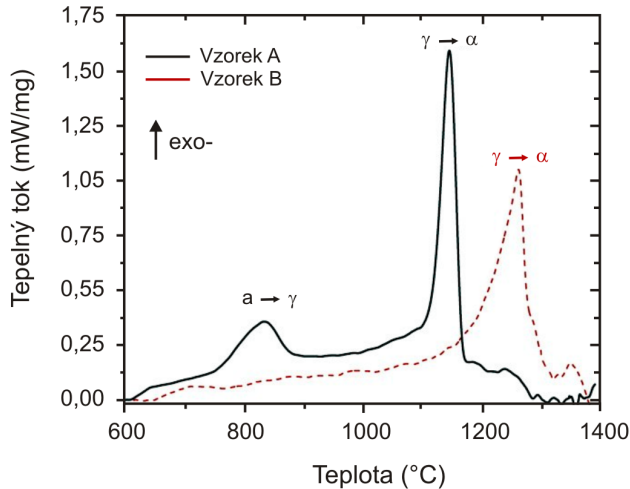
Eklund a spol. [21] studovali pomocí XRD fázové transformace v magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 s různým poměrem krystalické a amorfni fáze. Rentgenogramy vrstev s (a) amorfni a (b) krystalickou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ strukturou ohřáté na různou teplotu ve vzduchu jsou ukázány na obr. 2.5. Vrstvy s amorfni strukturou se při teplotách $\sim 600\text{--}900^\circ\text{C}$ transformují do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (není na XRD ukázáno). Další zvýšení teploty má za následek vedle růstu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ také vytváření fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. První reflexe od fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se objevují při teplotě 1025°C (viz obr. 2.5(a)). S rostoucí teplotou roste intenzita XRD píků od fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a klesá intenzita od $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Celá struktura je transformována do čisté $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při teplotě 1150°C . V případě vrstvy s vysokým obsahem krystalické fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bylo pozorováno zcela odlišné chování (viz obr. 2.5(b)). Struktura vrstvy se až do teploty 1060°C nemění a vrstva si zachovává krystalickou strukturu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Během ohřevu této vrstvy nebyla detekována přítomnost žádné jiné přechodové fáze ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$). První reflexe od fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se objevují při teplotě 1060°C . Při teplotě 1140°C je jedinou fází, kterou lze ve vrstvách detekovat, fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Důležitým závěrem této práce je, že přítomnost metastabilní fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ během transformace z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je závislá na obsahu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ v počáteční struktuře.

2.2 Fázové transformace v materiálu Al_2O_3



Obr. 2.5: Rentgenogramy vrstev Al_2O_3 s (a) amorfni Al_2O_3 a (b) krystalickou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ strukturou po ohřevu na různé teploty ve vzduchu. Upraveno dle [21].

Edlmayr a spol. [22] sledovali pomocí kombinace diferenciální skenovací kalorimetrie („*Differential Scanning Calorimetry*“ – DSC [25, 26]) a XRD fázové transformace v magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 s nízkým a vysokým obsahem krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. DSC křivky vrstev Al_2O_3 v práškové formě zaznamenané při ohřevu v argonu na teplotu 1400°C jsou ukázány na obr. 2.6.



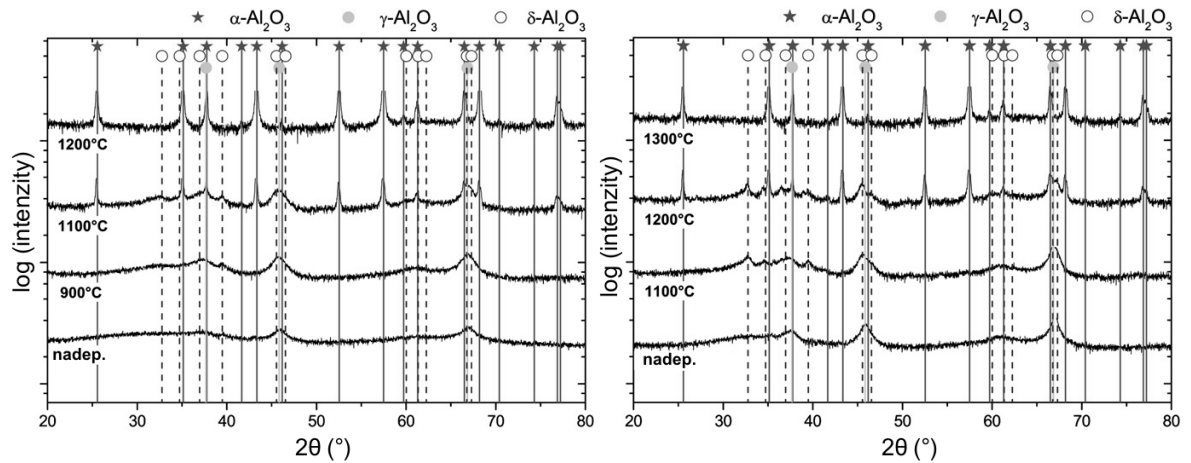
Obr. 2.6: DSC křivky vrstev Al_2O_3 s nízkým obsahem krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vzorek A – černá plná čára) a vysokým obsahem krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vzorek B – červená čárkovaná čára) v práškové formě zaznamenané při jejich ohřevu v argonu na teplotu 1400°C rychlostí $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Upraveno dle [22].

Během ohřevu vrstvy s nízkým obsahem krystalické fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lze pozorovat 2 exotermické píky. První exotermický pík je detekován při teplotě 800°C a druhý exotermický pík při teplotě 1100°C . Autoři na základě ne příliš průkazných rentgenogramů této vrstvy ohřáté na teploty uvedené na obr. 2.7(a) předpokládali, že první pík reprezentuje transformaci z amorfni fáze do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a druhý pík reprezentuje transformaci $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Při ohřevu vrstvy s vysokým obsahem krystalické fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ byl detekován pouze jeden exotermický pík při teplotě 1260°C . Na základě rentgenogramů této vrstvy ohřáté na teploty uvedené na

2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

obr. 2.7(b) autoři usoudili, že tento exotermický pík reprezentuje transformaci z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. U obou vrstev byla během transformace z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pozorována přítomnost metastabilní fáze $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Autoři však nevyloučili přítomnost i fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, protože jednoznačná identifikace těchto dvou metastabilních fází pomocí XRD je z důvodu totožných pozic jednotlivých XRD reflexí velmi problematická. Avšak oproti studii [21] se autoři přiklání k tomu, že je během transformace z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pozorována přítomnost spíše metastabilní fáze $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Z uvedených studií je zřejmé, že stejně jako v případě ohřevu hydroxidů hliníku (viz kapitola 2.2.1) i při ohřevu tenkých vrstev Al_2O_3 předchází vytvoření termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ různé sekvence fázových transformací. Tyto fázové transformace jsou velmi podobné fázovým transformacím, které podstupuje boehmit před vytvořením termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: amorfni struktura se transformuje do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, která se transformuje do $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a tyto fáze se následně transformují do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Během ohřevu tenkých vrstev Al_2O_3 nebyly v žádné studii pozorovány jiné metastabilní fáze než $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-}$ a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Rozsah teplot, při kterých dané metastabilní fáze existují, závisí jednak na depozičním procesu a také na atmosféře, ve které jsou vrstvy ohřívány.



Obr. 2.7: Rentgenogramy vrstev Al_2O_3 s (a) nízkým obsahem krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a (b) vysokým obsahem krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ po ohřevu na různé teploty v argonu. Upraveno dle [22].

2.3. Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

V kapitole 2.2 bylo ukázáno, že nízké teploty při přípravě Al_2O_3 mají za následek vznik metastabilních struktur, které se při následném ohřevu transformují. Sekvence jednotlivých fázových transformací závisí jednak na metodě, jakou byl materiál Al_2O_3 připraven, a také na struktuře výchozího materiálu.

V následujících dvou podkapitolách jsou popsány studie, které se věnují izotermické a neizotermické kinetické analýze fázových transformací v materiálech Al_2O_3 .

2.3.1. Izotermická kinetická analýza fázových transformací

Velmi často používanou metodou pro izotermickou kinetickou analýzu fázových transformací je určení stupně konverze (transformace) α vyhřátého materiálu Al_2O_3 pomocí analýzy XRD (pozn. veličina stupeň konverze α bude podrobně diskutována v kapitole 4.2.2). Podstatou této metody je smísení vyhřátého materiálu v práškové formě se standardizovaným práškem CaF_2 , jehož intenzity XRD reflexí jsou předem známy. Vůči těmto intenzitám se následně porovnávají intenzity XRD reflexí od vyhřátého materiálu Al_2O_3 . Zkoumán je poměr již transformované části vzorku ku původní struktuře a po proložení experimentálních dat závislosti stupně konverze na čase při dané teplotě lze určit tvar rovnice, která daný proces popisuje. Z této rovnice je možno určit rychlost transformace pro každou teplotu. Dále lze ze směrnice lineárního proložení logaritmů těchto rychlostních konstant v závislosti na převrácené hodnotě teploty určit aktivační energii procesu.

Přehled jednotlivých studií věnujících se izotermické kinetické analýze fázových transformací v materiálu Al_2O_3 je uveden v tab. 2.1. Všechny uvedené studie se věnují materiálu Al_2O_3 v objemové formě, nejedná se tedy o studie tenkých vrstev Al_2O_3 , avšak pro ucelený přehled je vhodné zde tyto studie uvést. Většina hodnot aktivační energie pro transformaci z γ - do α - Al_2O_3 se pohybuje v rozmezí 400–600 kJ/mol. Z tabulky je vidět, že se hodnoty aktivační energie vzájemně liší. Stejně jako v případě samotných sekvencí fázových transformací je i kinetika transformace z γ - do α - Al_2O_3 silně závislá na struktuře a charakteru výchozího materiálu.

Tab. 2.1: Přehled studií věnujících se izotermické kinetické analýze fázové transformace z γ - do α - Al_2O_3 .

Studie	Výchozí materiál	Metoda	Detekované přechodové fáze	Aktivační energie (kJ/mol)
Macedo [27]	xerogel γ - Al_2O_3	XRD	–	201 ± 4
Steiner [28]	prášek γ - Al_2O_3	XRD	θ	486 ± 21
Wilson [29]	γ - AlOOH	XRD	θ, δ	395 ± 20
Bagwell [30]	boehmitový gel	XRD	–	567
Shelleman [22]	boehmitový gel	XRD	θ	431
McArdle [31]	boehmitový xerogel	XRD	θ	578

Nejnižší nalezenou hodnotou aktivační energii publikovali Macedo a spol. [27]. Autoři této studie ohřívají Al_2O_3 ve formě xerogelu, jehož struktura odpovídala γ - Al_2O_3 , na teploty 750–900 °C s různou časovou prodlevou na dané teplotě. Na obr. 2.8 je ukázána závislost stupně konverze na době výdrže při vybraných teplotách.

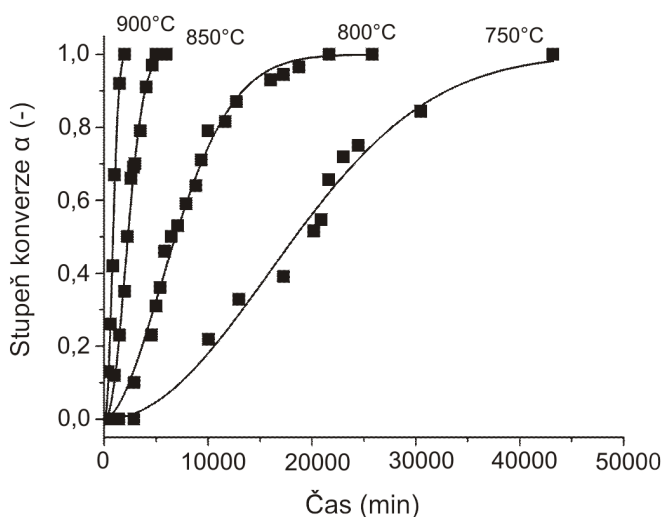
Z tvaru křivek závislosti stupně konverze α na době výdrže při vybraných teplotách autoři

2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al₂O₃

usoudili, že transformace může být popsána Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avramiho rovnicí:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2.1)$$

kde α je stupeň konverze, t je čas, n je Avramiho exponent charakterizující proces transformace a k je rychlostní konstanta. Na základě tohoto předpokladu byla stanovena hodnota aktivační energie pro transformaci z γ - do α -Al₂O₃ na 201 kJ/mol. Velmi nízkou hodnotu aktivační energie přisuzují autoři velkému povrchu připraveného xerogelu γ -Al₂O₃ (425 m²/g). Avramiho exponent pro tuto transformaci má hodnotu $2,1 \pm 0,2$. Tato hodnota není závislá na teplotě, při které byl materiál izotermicky ohříván, z čehož autoři usuzují, že mechanismus procesu transformace je při všech teplotách velmi podobný. Transformaci autoři popisují jako proces, na jehož začátku je dominantní homogenní nukleace zárodků α -Al₂O₃ v γ -Al₂O₃ a následuje heterogenní nukleaci fáze α -Al₂O₃ na hranicích krystalitů. Během ohřevu nebyla detekována přítomnost žádné přechodové fáze (δ , θ).



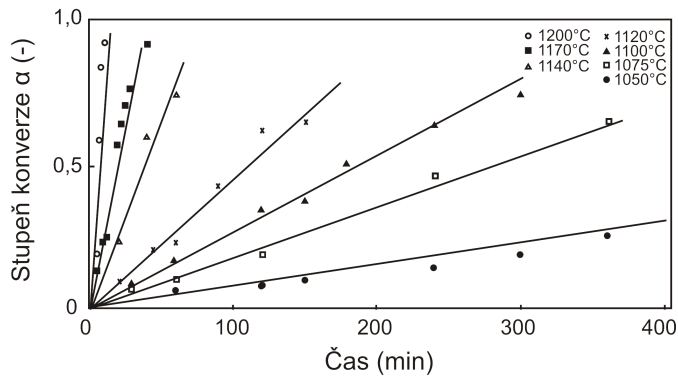
Obr. 2.8: Body závislosti stupně konverze na čase spolu s příslušnými proloženými křivkami reprezentující transformaci z γ - do α -Al₂O₃. Body byly získány po izotermických měřeních xerogelu γ -Al₂O₃ na teplotách 750 °C–900 °C. Upraveno dle [27].

Steiner a spol. [28] studovali komerčně dostupný prášek γ -Al₂O₃ v rozmezí teplot 1050 °C–1200 °C. Na obr. 2.9 je závislost stupně konverze na době výdrže při vybraných teplotách. Na rozdíl od výše zmíněné studie [27], jsou všechny závislosti stupně konverze na čase lineární. Z tohoto trendu autoři usoudili, že transformační proces z γ - do α -Al₂O₃ je nultého řádu a jeho rychlost může být popsána následující rovnicí:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k, \quad (2.2)$$

Aktivační energie vypočítaná na základě těchto křivek má hodnotu 486 ± 21 kJ/mol. Na rentgenogramu vrstvy vyhráté na teplotě 900 °C po dobu 12-ti hodin bylo možno pozorovat zvýšení intenzity a posun pozic XRD píků od fáze γ -Al₂O₃, což dle autorů indikuje, že se během transformace z γ - do α -Al₂O₃ vytváří také metastabilní fáze θ -Al₂O₃.

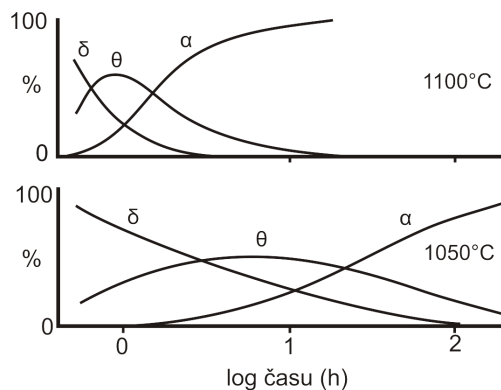
2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3



Obr. 2.9: Body závislosti stupně konverze na čase spolu s příslušnými proloženými křivkami reprezentující transformaci z γ - do α - Al_2O_3 . Body byly získány po izotermických měřeních komerčně dostupného prášku γ - Al_2O_3 na teplotách 1050 °C–1200 °C. Upraveno dle [28].

Wilson a spol. [29] podrobně studovali fázové transformace při izotermickém ohřevu boehmitu (γ - AlOOH) ve vzduchu. Z důvodu nedostatečné kvality obrázku zde není uveden TTT diagram („*Time–Temperature–Transformation diagram*“ [32]), který byl sestaven z dat získaných při ~80-ti dlouhodobých izotermických ohřevech na různých teplotách. Během ohřevu boehmitu byla před vytvořením termodynamicky stabilní fáze α - Al_2O_3 postupně detekována přítomnost tří metastabilních fází γ -, δ - a θ - Al_2O_3 . Poměry jednotlivých fází silně závisí nejen na teplotě, ale také na čase. Na obr. 2.10 jsou uvedeny podíly jednotlivých fází, které byly v materiálu Al_2O_3 detekovány při teplotách (a) 1050 °C a (b) 1100 °C. Z obrázku je vidět, že před tím, než se vytvoří fáze α - Al_2O_3 , se ve fázi δ začíná vyvážet také přechodová fáze θ . Paralelně k fázi θ - Al_2O_3 vzniká fáze α - Al_2O_3 . Z TTT diagramu bylo možno určit aktivační energie pro jednotlivé transformace mezi metastabilními fázemi v rozmezí 185–620 kJ/mol. Vypočítaná aktivační energie pro transformaci z metastabilních fází do α - Al_2O_3 má hodnotu 575 kJ/mol.

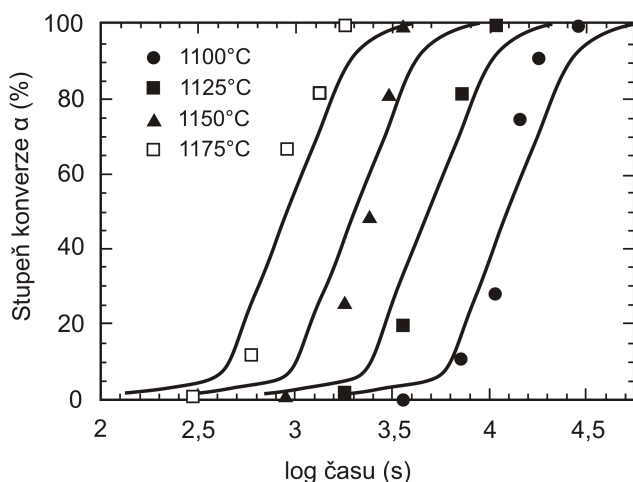
Jiné studie se zaměřují na vliv přidání α - Al_2O_3 [22, 30] nebo α - Fe_2O_3 [31] do hydroxidů hliníku na fázové transformace vedoucí k vytvoření termodynamicky stabilní fáze α - Al_2O_3 z γ - Al_2O_3 . Cílem těchto prací bylo porovnat teplotu a aktivační energii potřebnou pro transformační proces, při kterém vzniká termodynamicky stabilní fáze α - Al_2O_3 .



Obr. 2.10: Poměrné zastoupení jednotlivých fází (δ -, θ -, α -) Al_2O_3 v závislosti na čase po ohřevu boehmitu (γ - AlOOH) na teplotách 1050 °C a 1100 °C. Upraveno dle [29].

2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

Bagwell a spol. [30] studovali vliv přidání termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do komerčně dostupného boehmitového gelu a do alkoxidového boehmitu. Pomocí XRD a DTA („*Differential Thermal Analysis*“ – DTA [33]) zde bylo ukázáno, že v případě komerčně dostupného boehmitu se $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformuje do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při teplotě 1198°C a v případě alkoxidového boehmitu je teplota transformace o 17°C nižší (1181°C). Příslušné křivky závislosti podílu fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v komerčně dostupném boehmitovém gelu na době výdrže při izotermickém ohřevu na vybraných teplotách ve vzduchu je na obr. 2.11. Křivky závislosti stupně přeměny na čase pro alkoxidový boehmit nebyly ve studii uvedeny. Z tvaru křivek autoři usoudili, že transformace může být popsána rovnicí (2.1).



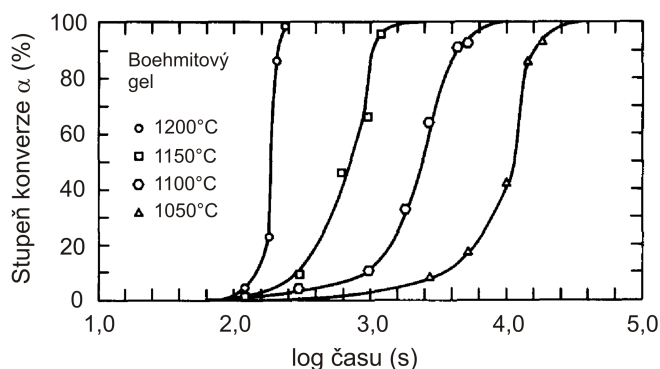
Obr. 2.11: Body závislosti stupně konverze na logaritmu času spolu s příslušnými proloženými křivkami reprezentující transformaci z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Body byly získány po izotermických měřeních komerčně dostupného boehmitového gelu na teplotách 1100°C – 1175°C ve vzduchu. Upraveno dle [30].

Avramiho exponent určený z proložení křivek na obr. 2.11 má hodnotu $3,3 \pm 0,1$, resp. $3,0 \pm 0,3$ v případě alkoxidového gelu. Vypočítaná aktivační energie pro transformaci z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v komerčně dostupném boehmitu byla 567 kJ/mol , zatímco v případě alkoxidového boehmitu byla nalezena aktivační energie o 20 kJ/mol nižší (547 kJ/mol). Přidání 3 hm. \% termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do boehmitu, resp. alkoxidového gelu, mělo za následek snížení aktivační energie transformačního procesu na 350 kJ/mol v případě komerčně dostupného boehmitového gelu, resp. na 411 kJ/mol v případě alkoxidového boehmitu. Přidání $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mělo vliv také na Avramiho exponent, který se snížil na hodnotu $1,4 \pm 0,1$, resp. $1,3 \pm 0,2$. Snížení aktivační energie transformačního procesu po přidání $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ autoři přisuzují nejen snížení bariéry pro nukleaci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ale také zvýšení počtu nukleačních míst, ve který $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vzniká. Změny v Avramiho exponentu jsou dle autorů obtížně interpretovatelné, protože rovnice (2.1) nezohledňuje efekty různé pórovitosti materiálů, změny v objemu během transformace, apod.

Shelleman a spol. [22] také studovali vliv přidání termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do komerčně dostupného boehmitového gelu. Pomocí XRD byly určeny izotermické křivky závislosti podílu fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v boehmitovém gelu na době výdrže při vybraných teplotách

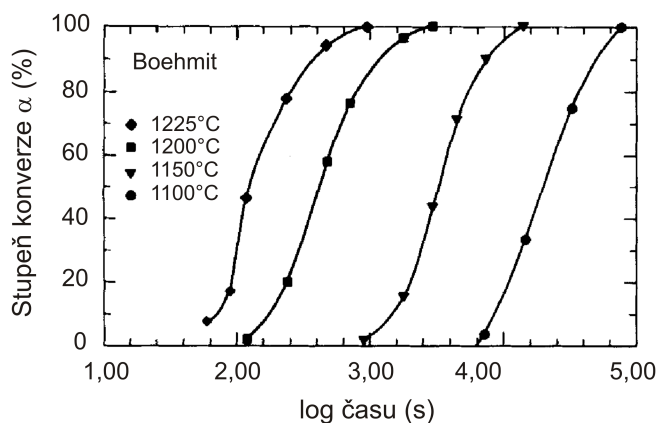
2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

(viz obr. 2.12). Stejně jako Bagwell a spol. [30] autoři použili pro matematické proložení křivek rovnici (2.1). Z rovnice (2.1) byly určeny rychlostní konstanty pro jednotlivé teploty a ze směrnice lineárního proložení logaritmů těchto rychlostních konstant v závislosti na převrácené hodnotě teploty byla vypočítána aktivační energie o hodnotě 431 kJ/mol. Avramiho exponent ve studii uveden nebyl. Přidání 1,5 hm. % termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ má za následek snížení aktivační energie procesu na 360 kJ/mol. Autoři nepřímo ve studii zmiňují existenci přechodové fáze θ , která vzniká z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a transformuje se do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Obr. 2.12: Body závislosti stupně konverze na logaritmu času spolu s příslušnými proložnými křivkami reprezentující transformaci z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Body byly získány po izotermických měřeních komerčně dostupného boehmitového gelu na teplotách 1050 °C–1200 °C. Upraveno dle [22].

McArdle a spol. [31] studovali vliv přidání fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ místo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do boehmitového xerogelu. Pomocí XRD byly určeny izotermické křivky závislosti podílu fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v xerogelu na době výdrže při vybraných teplotách (viz obr. 2.13). Stejně jako v předchozích případech byla pro proložení křivek použita rovnice (2.1). Aktivační energie transformace z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ byla 578 kJ/mol. Avramiho exponent určován nebyl. Přidání 4 hm. % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mělo za následek snížení aktivační energie na 476 kJ/mol.



Obr. 2.13: Body závislosti stupně konverze na logaritmu času spolu s příslušnými proložnými křivkami reprezentující transformaci z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Body byly získány po izotermických měřeních boehmitového xerogelu na teplotách 1100 °C–1225 °C. Upraveno dle [31].

2.3.2. Neizotermická kinetická analýza fázových transformací

Neizotermická kinetická analýza fázových transformací v materiálech Al₂O₃ je nejčastěji studována pomocí diferenciální termické analýzy (DTA). Tato metoda je založena na měření rozdílu teplot mezi zkoumaným materiálem a referenčním vzorkem. Z DTA křivky lze určit kromě teploty, při které daná transformace probíhá, také křivku závislosti stupně konverze α na teplotě. Přehled jednotlivých studií věnujících se neizotermické kinetické analýze fázových transformace z γ - do α -Al₂O₃ v materiálu Al₂O₃ je uveden v tab. 2.2.

Tab. 2.2: Přehled studií věnujících se neizotermické analýze fázové transformace z γ - do α -Al₂O₃ v materiálu Al₂O₃.

Studie	Výchozí materiál	Metoda	Detekované přechodové fáze	Aktivační energie (kJ/mol)
Bača [34]	boehmitový gel	DTA	θ, δ	463 ± 10^a
Schaper [35]	prášek γ -Al ₂ O ₃	DTA	θ	600 ^b
Nordhal [36]	boehmitový prášek	DTA	θ	522
Nordhal [36]	prášek γ -Al ₂ O ₃	DTA	θ	546

^aHodnota aktivační energie vypočítaná pomocí metody Friedman.

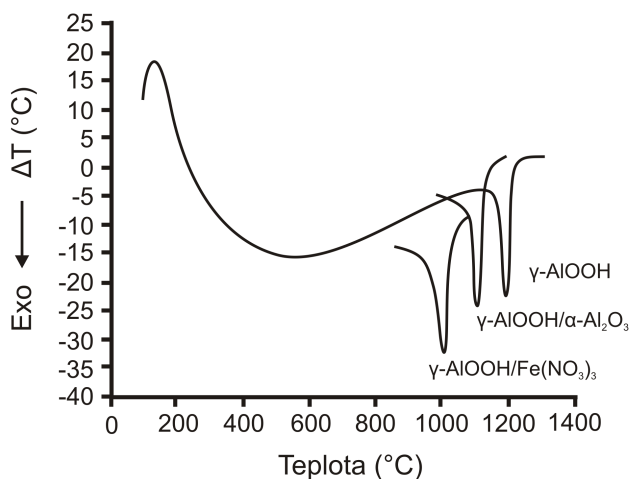
^bHodnota aktivační energie vypočítaná pomocí metody Kissinger.

Porovnáním hodnot aktivační energie vypočítané na základě izotermických a neizotermických dat je vidět, že se hodnoty aktivační energie pohybují ve velmi podobném rozmezí 400–600 kJ/mol (pomineme-li výsledky studie Maceda a spol. [27]). Na rozdíl od izotermické kinetické analýzy byla ve všech těchto studiích pozorována přítomnost metastabilní fáze θ nebo δ , která doprovázela transformaci z γ - do α -Al₂O₃.

Bača a spol. [34] studovali fázové transformace ve třech různých materiálech: v čistém boehmitu, ve směsi boehmitu a Fe(NO₃)₃ a ve směsi boehmitu a α -Al₂O₃. Obsah Fe(NO₃)₃, resp. α -Al₂O₃, ve výsledném materiálu byl 5 hm. %. Na obr. 2.14 jsou ukázány DTA křivky získané během ohřevu ve vzduchu rychlostí 10 °C/min. Z obrázku je vidět, že přítomnost α -Al₂O₃ a Fe(NO₃)₃ snižuje teplotu, při které dochází k transformaci z γ - do α -Al₂O₃ (v případě Fe(NO₃)₃ až o 200 °C). Z DTA křivek získaných při různých rychlostech ohřevu v rozmezí 1–20 °C/min byla pomocí metody Kissinger a pomocí dvou izokonverzních metod (Friedman a Ozawa–Flynn–Wall) vypočítána hodnota aktivační energie pro transformaci z γ - do α -Al₂O₃ v boehmitu v rozmezí 433–571 kJ/mol. Přidání α -Al₂O₃ do boehmitu má za následek snížení aktivační energie na hodnoty 359–449 kJ/mol. Při přítomnosti Fe(NO₃)₃ v boehmitu během transformace z γ - do α -Al₂O₃ je aktivační energie procesu 451–481 kJ/mol. Nejnižší hodnotu aktivační energie má transformační proces ve směsi boehmitu a α -Al₂O₃. Aktivační energie transformačního procesu v boehmitu a směsi boehmitu a Fe(NO₃)₃ jsou podobné. I přesto, že v případě směsi boehmitu a Fe(NO₃)₃ transformace

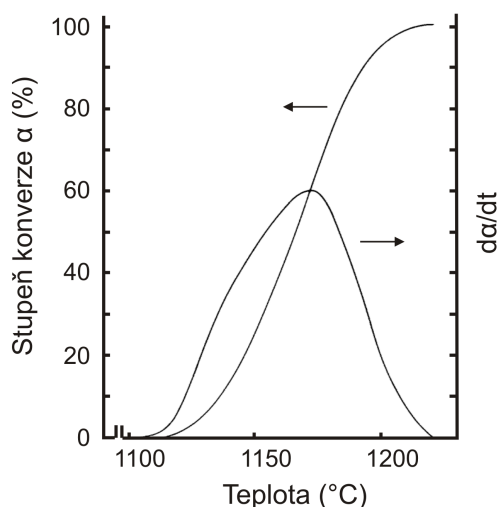
2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

probíhá při teplotě o $200\text{ }^\circ\text{C}$ nižší. Tento jev autoři vysvětlují tím, že v případě přítomnosti $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se jedná o proces nukleace $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a následného růstu krystalitů, zatímco v případě přítomnosti $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ hrají významnou roli ionty železa, které sice neumožňují epitaxní růst, ale umožňují vznik $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při nižších teplotách. Tento jev studovali Bača a spol. ve své dřívější studii [24].



Obr. 2.14: DTA křivky získané během ohřevu boehmitu, směsi boehmitu a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a směsi boehmitu a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vzduchu rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Upraveno dle [34].

Schaper a spol. [35] studovali fázové transformace v komerčně dostupném práškovém materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ během jeho ohřevu ve vzduchu. Pomocí XRD bylo zjištěno, že během transformace z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lze detekovat přítomnost fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kinetická analýza procesu byla studována pomocí diferenciální termální analýzy. Na obr. 2.15 je ukázána křivka závislosti stupně konverze α na teplotě a příslušná křivka $d\alpha/dt$ pro transformaci z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

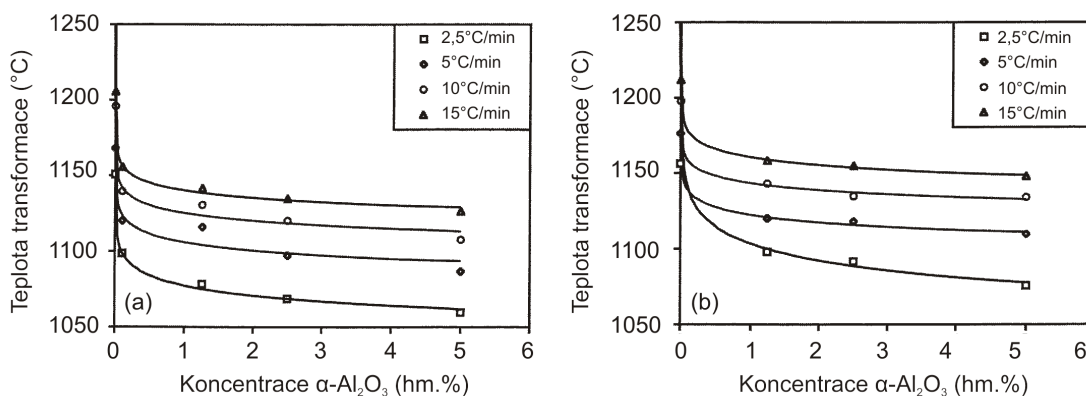


Obr. 2.15: Křivka závislosti stupně konverze na teplotě a příslušná křivka $d\alpha/dt$ pro transformaci z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Data byla získána z křivky DTA během dynamického ohřevu komerčně dostupného materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vzduchu. Upraveno dle [35].

2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

Data byla získána z křivky DTA během dynamického ohřevu komerčně dostupného materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vzduchu. Z několika křivek DTA získaných při různých rychlostech ohřevu v rozmezí $4\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ byla pomocí různých metod (Borchardt–Daniels, Freeman–Carroll, Coats–Redfern a Kissinger) vypočítána hodnota aktivační energie pro transformaci z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Hodnoty aktivační energie získané pomocí jednotlivých metod se vzájemně neshodují a pohybují se v rozmezí $600\text{--}850\text{ kJ/mol}$. Autoři konstatují, že tyto rozdíly jsou dány podstatou jednotlivých metod a za nejspolehlivější metodu autoři pokládají metodu Kissinger. Aktivační energie vypočítaná pomocí této metody má hodnotu 600 kJ/mol . Kromě aktivační energie byl ve studii určován také řád reakce n . Předpokladem pro určení řádu reakce bylo, že transformaci lze popsat následujícím kinetickým modelem $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. Pomocí metody Kissinger byla určena hodnota n rovna 1, což indikuje, že se jedná o proces nukleace a následného růstu krystalitů.

Nordhal a spol. [36] studovali vliv přidávání fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($0\text{--}5\text{ hm.}\%$) na fázové transformace probíhající při ohřevu boehmitu a komerčně dostupného materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (atmosféra nebyla specifikována). Na obr. 2.16 je ukázána závislost teploty transformace z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na koncentraci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v (a) boehmitu a (b) komerčně dostupném materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Z obrázku je vidět, že s rostoucím obsahem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v boehmitu, resp. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se teplota transformace snižuje. V případě $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s $5\text{ hm.}\%$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se teplota transformace při pomalém ohřevu rychlostí $2,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ snížila až o $90\text{ }^\circ\text{C}$. Z DTA experimentálních dat byly získány křivky závislosti stupně konverze α na teplotě, ze kterých byla následně pomocí metody Kissinger [11] vypočtena aktivační energie 522 kJ/mol pro boehmit a 546 kJ/mol pro $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Přidávání $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ má za následek snižování aktivační energie až na 406 kJ/mol pro boehmit a 374 kJ/mol pro $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s $5\text{ hm.}\%$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Stejně jako v předchozích studiích autoři uvádějí, že se během transformace z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vytváří metastabilní fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

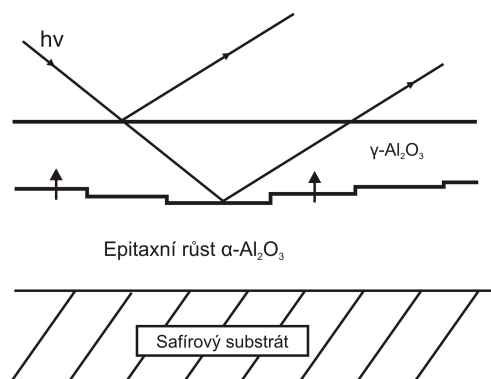


Obr. 2.16: Závislost teploty transformace z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na koncentraci $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v (a) boehmitu a (b) komerčně dostupném materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Upraveno dle [36].

Studiu neizotermické kinetické analýzy fázových transformací v materiálech Al_2O_3 připravených nikoli ve formě prášku, ale ve formě tenkých vrstev se věnuje podstatně méně studií.

2.3 Studium kinetiky fázových transformací v materiálech Al_2O_3

McCallum a spol. [37] použili nestandardní metodu – časově rozlišenou odrazivost („*Time-Resolved Reflectivity*“ – TRR) pro studium aktivační energie fázových transformací v tenkých vrstvách Al_2O_3 připravených pomocí iontového implantování. Tato metoda umožňuje sledovat rychlost jednotlivých transformací probíhajících v tenkých vrstvách přímo během jejich ohřevu. Schematické znázornění metody TRR je ukázáno na obr. 2.17.



Obr. 2.17: Schematické znázornění podstaty metody časově rozlišené odrazivosti (TRR). Část dopadajícího koherentního světelného paprsku je odražena od povrchu a interaguje se svazkem, který prošel skrz povrchovou vrstvu a byl odražen od nově vznikající vrstvy. S rostoucí tloušťkou nově vznikající vrstvy se zkracuje dráha svazku, který se od ní odráží. Intenzita výsledného signálu potom osciluje a je z ní možno určit rychlost růstu vrstvy. Upraveno dle [38].

Část dopadajícího koherentního světelného paprsku je odražena od povrchu materiálu a interaguje se svazkem, který prošel skrz povrchovou vrstvu a byl odražen od nově vznikající vrstvy. S rostoucí tloušťkou nově vznikající vrstvy se zkracuje dráha svazku, který se od ní odráží. Intenzita výsledného signálu potom osciluje a je z ní možno určit rychlost růstu vrstvy. Aktivační energii procesu lze potom získat z lineární závislosti rychlosti růstu vrstvy na teplotě. Vrstvy Al_2O_3 připravovali iontovým implantováním Al a O na safírový substrát. Výsledné $2\ \mu\text{m}$ tlusté vrstvy Al_2O_3 měly zcela amorfnní strukturu. Zkoumána byla kinetika fázové transformace jak z amorfnní Al_2O_3 do krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tak z krystalické $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Při ohřevu těchto vrstev v argonu se amorfnní struktura nejprve při teplotách v rozmezí $670\ ^\circ\text{C} - 780\ ^\circ\text{C}$ přetransformovala do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aktivační energie této fázové transformace byla $347\ \text{kJ/mol}$. Při vyšších teplotách v rozmezí $900\ ^\circ\text{C} - 1070\ ^\circ\text{C}$ se $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ struktura transformovala do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aktivační energie této fázové transformace byla $502 \pm 30\ \text{kJ/mol}$. Stejnou metodu pro analýzu fázových transformací v Al_2O_3 tenkých vrstvách později použili také Simpson a spol. [38], kteří vytvářeli amorfnní vrstvy Al_2O_3 odpařováním terče Al_2O_3 pomocí elektronového paprsku na safírové substráty s různou orientací. Studován byl vliv orientace substrátu na aktivační energii transformačních procesů. Vypočítaná aktivační energie pro transformaci z amorfnní Al_2O_3 do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ má hodnotu $434\ \text{kJ/mol}$ a aktivační energie pro transformaci z $\gamma\text{-}$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ má hodnotu $502\ \text{kJ/mol}$. Důležitým závěrem této studie bylo, že různá orientace substrátu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nemá vliv na aktivační energie transformačních procesů.

Z výše uvedeného přehledu studií izotermické i neizotermické kinetické analýzy materiálu Al_2O_3 je zřejmé, že stejně jako v případě sekvencí jednotlivých fázových transformací je také kinetika transformačních procesů silně ovlivněna strukturou výchozího materiálu. Porovnávat

jednotlivé studie mezi sebou lze pouze s přihlédnutím k tomu, že jednotliví autoři používají různé metody přípravy materiálů Al_2O_3 a také samozřejmě používají různé metody vyhodnocování.

Ve většině studií je uváděna pouze hodnota aktivační energie pohybující se v rozmezí 400–600 kJ/mol, popř. je uvedena rovnice, která by daný transformační proces měla popisovat (většinou ve tvaru $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$). Žádná ze studií se systematicky nevěnuje komplexní kinetické analýze fázových transformací v materiálu Al_2O_3 , tak aby z výsledků této kinetické analýzy bylo možno matematicky popsat daný proces.

2.4. Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

V předchozí kapitole bylo ukázáno, že použití materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je omezeno na teploty maximálně do 1000 °C. Při vyšších teplotách dochází k fázové transformaci této metastabilní fáze Al_2O_3 do termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ve studiích [39–44] byl experimentálně studován vliv přidání dalšího prvku do materiálu Al_2O_3 s metastabilní strukturou na jeho vysokoteplotní stabilitu.

Ze studií vyplývá, že jednotlivé prvky lze dle jejich vlivu na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3 rozdělit do dvou skupin:

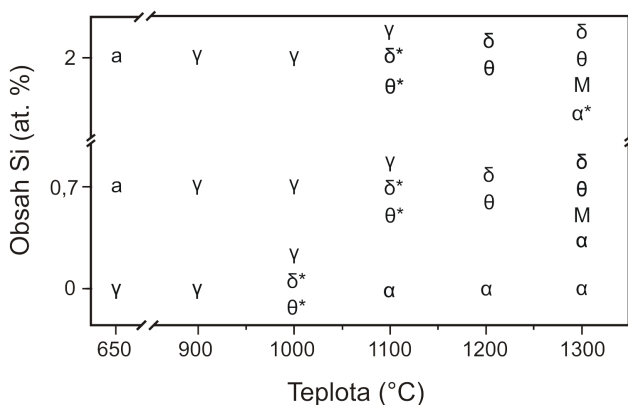
1. prvky zvyšující vysokoteplotní stabilitu - Si [39,40], Cr [41], La [42,43], Ce [42–44],
2. prvky snižující vysokoteplotní stabilitu - Cu [43], Fe [41,43].

2.4.1. Vliv přidání Si, Cr, Fe, La, Ce do Al_2O_3

Nahif a spol. [39] studovali vliv přidání Si do struktury tenkovrstvého materiálu Al_2O_3 . Vrstvy připravovali pomocí katodového obloukového odprašování dvou katod – čisté Al a kompozitní Al/Si. Díky různému složení kompozitní katody bylo možno připravit vrstvy Al_2O_3 s obsahem Si 0,7 a 2 at. %. Připravené vrstvy byly následně ohřívány ve vzduchu na různé teploty s výdrží 1 hodina. Na obr. 2.18 je znázorněno fázové složení vrstev s obsahem Si 0,7 a 2 at. % po jejich ohřevu na různé teploty stanovené pomocí XRD. Pro srovnání je zde uvedeno také fázové složení vrstvy Al_2O_3 vyhřáté za stejných podmínek. Z obrázku je vidět, že v případě čisté vrstvy Al_2O_3 se během depozice vytváří struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kterou lze detekovat i po ohřevu na teplotu 900 °C. Při teplotě 1000 °C lze kromě $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ detekovat také stopové množství fází θ - a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Přítomnost termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ byla detekována po ohřevu na 1100 °C. Přidání již 0,7 at. % Si má za následek vytvoření amorfní struktury. V této struktuře se mezi teplotami 650 °C–900 °C vytváří fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Při teplotě 1100 °C je $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stále dominantní fází, avšak lze již detekovat také stopové množství fází θ - a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Při teplotě 1200 °C se ve vrstvách již nevyskytuje fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a jediné dvě detekované fáze jsou θ - a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Stejně fázové složení bylo až do teploty 1200 °C detekováno také ve vrstvách s vyšším obsahem Si (2 at. %). Rozdíl mezi těmito materiály lze pozorovat až při teplotě 1300 °C, kdy v případě vyššího obsahu Si (2 at. %) lze detekovat

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

přítomnost jen stopového množství $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a struktura se skládá převážně z θ -, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). V případě nižšího obsahu Si (0,7 at. %) lze detekovat vyšší množství fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vedle fází θ -, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a mullitu). Hlavní závěry této studie jsou: (1) přítomnost Si během depozice vede k vytvoření amorfni struktury, (2) ve vrstvách s obsahem Si lze pozorovat transformaci z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do θ -, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ o 100°C výše a (3) oproti vrstvě bez obsahu Si (čistě Al_2O_3) se termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vytváří až při teplotě 1300°C (tedy při teplotě o 200°C výše oproti čistému materiálu Al_2O_3). Tuto zvýšenou teplotní stabilitu materiálu s obsahem Si autoři přisuzují vytváření fáze SiO_2 , která se vytváří na hranicích krystalitů $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Přítomnost této fáze vytváří bariéru pro vytváření termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

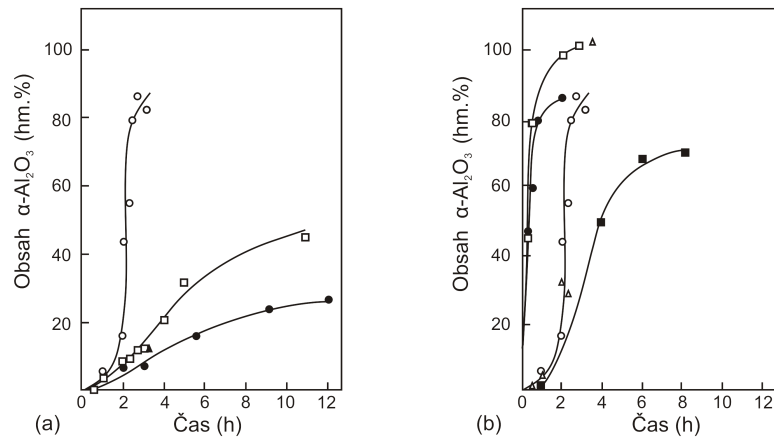


Obr. 2.18: Fázové složení vrstev Al_2O_3 s obsahem Si 0,7 at. % a 2 at. % po ohřevu ve vzduchu na různé teploty s výdrží 1 hodina. Pro srovnání je zde uvedeno také fázové složení vrstvy Al_2O_3 vyhřáté za stejných podmínek. * označuje stopové množství dané fáze. Upraveno dle [39].

Bye a spol. [41] studovali vliv přidávání Cr a Fe do struktury $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ byla připravena žháním amorfniho hydroxidu hliníku při teplotě 600°C ve vzduchu. Množství Cr, resp. Fe, bylo $\sim 0,25$ hm. % až ~ 5 hm. %. Na obr. 2.19(a) je ukázán obsah $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v materiálu s různým obsahem Cr stanovený pomocí XRD v závislosti na době ohřevu při teplotě 1100°C ve vzduchu. Pro srovnání je zde ukázána také křivka odpovídající čistému materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bez příměsi. Z obrázku je vidět, že se zvyšujícím se obsahem Cr dochází k vytváření $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mnohem nižší rychlostí. V materiálu s obsahem Cr 4 hm. % je po 12-ti hodinách ohřevu na teplotě 1100°C přetransformováno do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pouze přibližně 25 hm. % materiálu, zatímco v případě čistého materiálu Al_2O_3 je po 3 hodinách transformováno již přes 80 hm. %. V případě přidávání Fe vykazuje materiál Al_2O_3 během ohřevu ve vzduchu zcela rozdílné chování. Na obr. 2.19(b) je ukázána závislost obsahu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v materiálu s různým obsahem Fe na době žhánění při teplotách 995°C a 1100°C . Pro srovnání je zde ukázána také křivka pro čistý materiál Al_2O_3 . Z obrázku je vidět, že přidání již velmi malého množství Fe (0,2 hm. %) má za následek zvýšení rychlosti transformace z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Za dobu, kdy se v čistém materiálu Al_2O_3 vytvoří 85 hm. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je v případě materiálu s 0,2 hm. % Fe transformováno již 100 hm. % obsahu. Následné zvyšování obsahu Fe vede k dalšímu výraznému zvyšování rychlosti transformace. Z křivky materiálu s obsahem Fe

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

2 hm. % Fe je vidět, že se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vytváří již při teplotách nižších než 1100°C . Porovnáním křivek s vysokým obsahem Fe (2 hm. % a 5 hm. %) získaných při ohřevu na teplotě 995°C je vidět, že zvyšováním obsahu Fe lze podstatně zvýšit rychlost vytváření termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Autoři toto chování vysvětlují tím, že přítomnost Fe má za následek vytvoření tuhého roztoku, ve kterém se vedle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vytváří také fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Fáze $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ má podobnou strukturu jako $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a slouží tak jako nukleační zárodek pro vytváření $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



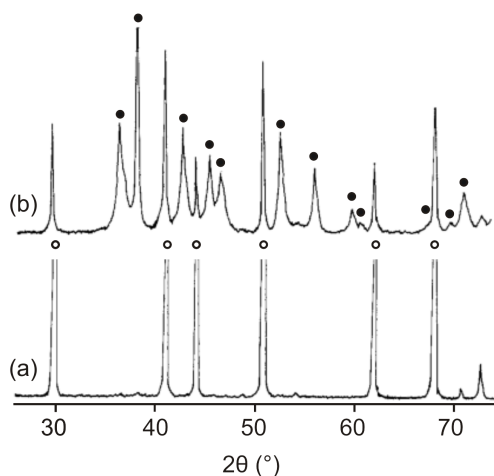
Obr. 2.19: (a) Závislost vytvořeného obsahu fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na času během ohřevu ve vzduchu materiálu Al_2O_3 (a) s obsahem 2 hm. % Cr (\square), 3 hm. % Cr (\blacktriangle) a 4 hm. % Cr (\bullet) při teplotě 1100°C a (b) při teplotách 1100°C s obsahem 0,2 hm. % Fe (\triangle) a 2 hm. % Fe (\square) a 995°C s obsahem 2 hm. % Fe (\blacksquare) a 5 hm. % Fe (\bullet). Pro srovnání jsou zde uvedeny také křivky ohřevu čistého materiálu Al_2O_3 (\circ) při teplotě 1100°C ve vzduchu. Upraveno dle [41].

Ozawa a spol. [44] studovali vliv přidávání Ce do materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Materiál s různým obsahem Ce byl získán ohřevem směsi práškového materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a vodného roztoku nitrátu ceria na teplotě 600°C s výdrží 3 hodiny. Obsah Ce v materiálu byl 0,5 – 10 mol. %. Materiály byly ohřívány ve vzduchu při teplotách 1000°C – 1200°C s výdrží 5 hodin. Na obr. 2.20 jsou ukázány rentgenogramy (a) čistého materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a (b) materiálu s obsahem Ce 0,5 mol. % po ohřevu ve vzduchu při teplotě 1200°C s výdrží 5 hodin. Z obrázku je vidět, že přidání 0,5 mol. % Ce má za následek výrazné zlepšení vysokoteplotní stability materiálu Al_2O_3 . Na rentgenogramu čistého materiálu Al_2O_3 jsou vidět pouze reflexe od termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, zatímco na rentgenogramu materiálu s obsahem Ce 0,5 mol. % lze pozorovat kromě reflexí od $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ také reflexe od fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Po ohřevu materiálu s obsahem 2 mol. % Ce byla po ohřevu na teplotě 1200°C s výdrží 5 hodin v materiálu detekována kromě různých fází Al_2O_3 také fáze CeO_2 .

Ve své další studii Ozawa a spol. [45] porovnávali vliv přidávání Ce a La do materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. V této studii bylo ukázáno, že za stejných podmínek jako ve studii [44], vykazují materiály s La ještě vyšší vysokoteplotní stabilitu než materiály s Ce. Na obr. 2.21 je ukázána závislost teploty transformace z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na obsahu Ce, resp. La. Teplota transformace byla určována z DTA křivek získaných při ohřevu materiálu ve vzduchu rychlostí

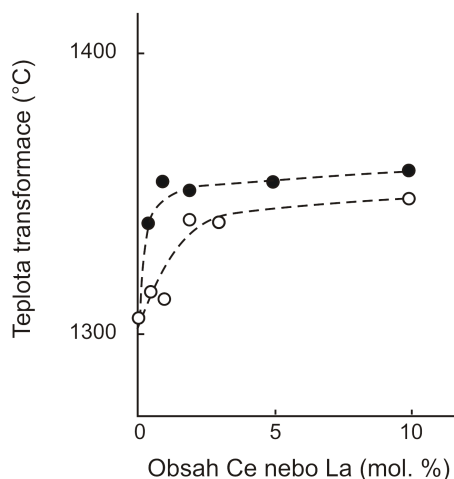
2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

$10^\circ\text{C}/\text{min}$. Z obrázku je vidět, že trend změny transformační teploty se zvyšujícím se obsahem Ce a La je velmi podobný. Přidání malého množství Ce nebo La má za následek výrazné zvýšení teploty transformace. Při obsahu Ce nebo La ≥ 2 mol. % se již teplota transformace téměř nemění.



Obr. 2.20: Rentgenogram (a) čistého materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a (b) materiálu s obsahem Ce 0,5 mol. % po ohřevu ve vzduchu při teplotě 1200°C s výdrží 5 hodin. (●) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, (○) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Upraveno dle [44].

Porovnáním teplot, při kterých dochází k transformaci, je však vidět, že materiál Al_2O_3 s obsahem La vykazuje mnohem vyšší vysokoteplotní stabilitu. Autoři toto zlepšení vysvětlují tím, že ionty La umístěné v místech defektů původní struktury efektivněji zabraňují difúzi iontů Al a O při přeuspořádání do hexagonální struktury než v případě Ce.

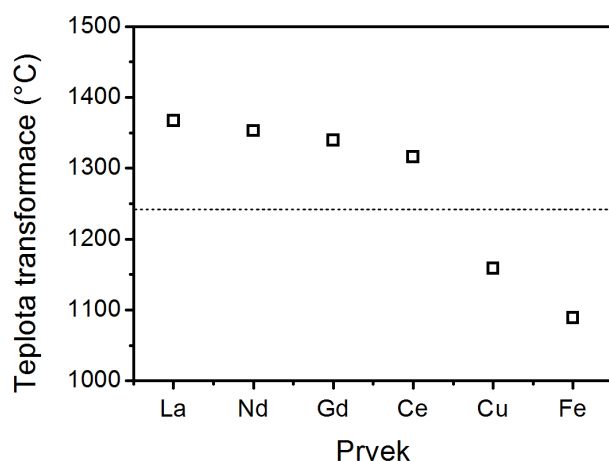


Obr. 2.21: Závislost teploty transformace do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v závislosti na obsahu (○) Ce a (●) La. Upraveno dle [45].

Kumar a spol. [43] studovali vliv přidávání různých prvků do komerčně dostupného boehmitového gelu. Přidávány byly prvky La, Ce, Nd, Gd, Cu a Fe o obsahu 3 at. %. Teplota transformace byla určována z DSC křivek získaných při ohřevu materiálu ve vzduchu rychlostí $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Na obr. 2.22 je ukázána závislost teploty transformace z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

třetím prvku (La, Ce, Nd, Gd, Cu a Fe). Z obrázku je vidět, že přidávání prvků La, Ce, Nd a Gd má za následek zvýšení teploty transformace z 1241°C (teplota transformace pro čistý materiál Al_2O_3) až na teplotu 1367°C (v případě materiálu Al_2O_3 s La). Autoři odůvodňují toto chování tím, že nukleačními místy pro vznik $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jsou vakance ve spinelové struktuře $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Přidaný prvek obsazuje tyto vakance a může vyplňovat také intersticiální místa a to má za následek zvýšení teploty transformace. V případě přidávání prvků Cu a Fe byl pozorován zcela opačný trend. Přítomnost těchto prvků urychlovala vytváření fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. V případě Cu byla fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pozorována již při teplotě 1159°C a v případě Fe byla teplota transformace ještě o 70°C nižší (1089°C). Vliv Cu autoři moc dobře neodůvodňují – uvádějí, že Cu tvoří kapalnou fázi, která sice neovlivňuje nukleaci, ale má vliv na rychlost transformace. Přítomnost Fe má za následek vytváření $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, který se vytváří již při teplotách $\sim 600^\circ\text{C}$, který má podobnou strukturu jako $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a slouží jako nukleační zárodek pro vznik $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



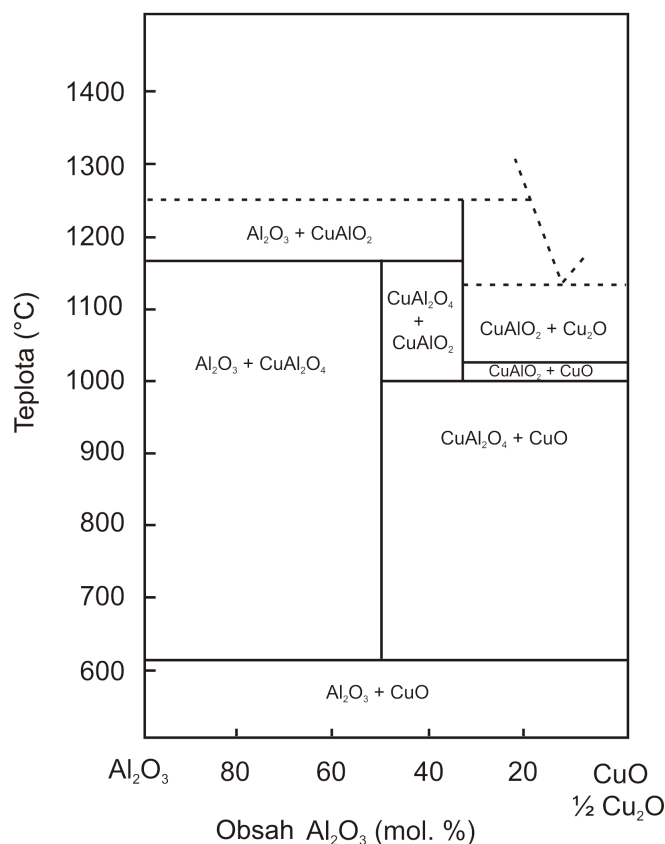
Obr. 2.22: Závislost teploty transformace z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na třetím prvku v materiálu Al_2O_3 s La, Ce, Nd, Gd, Cu a Fe. Čárkovaná čára představuje teplotu transformace v čistém materiálu Al_2O_3 . Teploty transformace byly určeny z DSC křivek získaných během ohřevu materiálu ve vzduchu rychlostí $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Upraveno dle [43].

2.4.2. Vliv přidání Cu do Al_2O_3

Vzhledem k tomu, že obsahem disertační práce je vyšetřování vysokoteplotní stability a fázových transformací v tenkých vrstvách Al–Cu–O, je vlivu přidání Cu do Al_2O_3 věnována tato samostatná podkapitola.

Práce zabývající se přípravou a charakterizací materiálů Al_2O_3 obsahujících Cu většinou vychází z rovnovážného fázového diagramu, který je vyobrazen na obr. 2.23 [46]. Z tohoto diagramu je vidět, že pokud smísíme oxidy Al_2O_3 a CuO , jsou tyto materiály při teplotách nižších než 612°C vzájemně nerozpustné. Při teplotách nad 612°C se tyto dva oxidy stávají vzájemně rozpustnými a mohou se vytvářet dvě ternární vysokoteplotní fáze – CuAl_2O_4 a CuAlO_2 . V rovnovážném diagramu je Al_2O_3 vždy reprezentováno termodynamicky stabilní fází $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

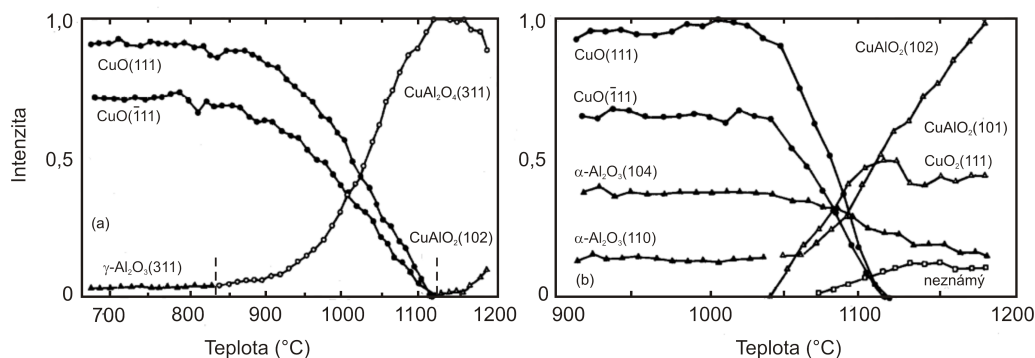


Obr. 2.23: Rovnovážný fázový diagram systému $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ při $p_{\text{O}_2}=0,21 \text{ atm}$. Převzato z [46].

Tsuchida a spol. [47] se zabývali fázovými transformacemi v jednofázových materiálech (CuO , Al_2O_3 , CuAl_2O_4) a také ve dvofázovém systému $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, přičemž byly zkoumány jak metastabilní fáze Al_2O_3 (θ , γ) tak termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Jednotlivé materiály byly připraveny chemickými metodami z prekurzorů. Fázové transformace probíhající v těchto materiálech během jejich ohřevu ve vzduchu byly zkoumány pomocí TG-DTA (termogravimetrická analýza v kombinaci s diferenciální termickou analýzou) spolu s in-situ XRD analýzou (analýzou umožňující získat rentgenogram fázového složení materiálu přímo během ohřevu). Jednofázové systémy byly v práci studovány za účelem lepšího porozumění fázovým transformacím ve složitějším systému $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Bylo zde ukázáno, že struktura Al_2O_3 v systému $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ výrazně ovlivňuje fázové transformace, které probíhají během ohřevu tohoto systému. Čistý materiál $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se transformuje do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při teplotě $1235 \text{ }^\circ\text{C}$. Na obr. 2.24(a) je ukázáno fázové složení materiálu $\text{CuO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ získané z in-situ rentgenogramů během ohřevu až do teploty $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Z obrázku je vidět, že při teplotě $\sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ začíná klesat intenzita reflexí od fáze CuO a začíná se objevovat fáze CuAl_2O_4 . Autoři zde konstatují, že vzhledem k překryvu pozic reflexí fází $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a CuAl_2O_4 je problematické přesně určit přesnou teplotu vzniku fáze CuAl_2O_4 . Dále je vidět, že při teplotě $\sim 1130 \text{ }^\circ\text{C}$ začíná klesat intenzita reflexí od fáze CuAl_2O_4 a začíná se objevovat fáze CuAlO_2 . Rozdílné fázové transformace byly zaznamenány v případě systému $\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (viz obr. 2.24(b)). Během ohřevu

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

tohoto systému lze pozorovat, že nebyla zaznamenána přítomnost fáze CuAl_2O_4 . V materiálu $\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lze během ohřevu detekovat vytváření fází CuAlO_2 a Cu_2O . Během ohřevu nad teplotu 1050°C vzniká také další krystalická fáze, kterou autoři nebyli schopni identifikovat. Autoři označují tuto fázi jako neznámou a konstatují, že přítomnost této fáze byla detekována také po ohřevu na teploty nad 1300°C materiálu $\text{CuO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tato fáze není ukázána na obr. 2.24(a), protože se fáze vyskytuje při vyšší teplotě než je maximální měřená teplota). Z výsledků této rozsáhlé studie vyplývá, že v závislosti na fázi Al_2O_3 v systému $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ lze během ohřevu pozorovat rozdílné fázové transformace. Zároveň se autorům pomocí použitých technik (TG-DTA a XRD) nepodařilo identifikovat neznámou fázi, kterou detekovali při teplotách nad 1000°C .

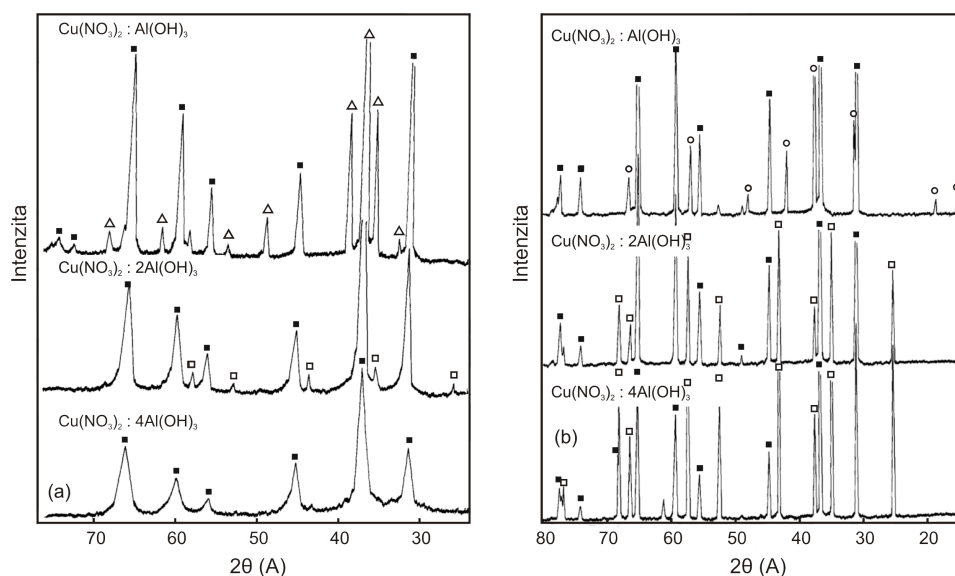


Obr. 2.24: Fázové složení materiálu (a) $\text{CuO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a (b) $\text{CuO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při různých teplotách. Upraveno dle [47].

El-Shobaky a spol. [48] sledovali fázové transformace v systémech $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ s různým poměrem jednotlivých složek. Systémy byly připraveny smísením $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ spolu s $\text{Al}(\text{OH})_3$ a následným tepelným zpracováním a drčením výsledné směsi. Fázové transformace v materiálech během ohřevu rychlostí $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ve vzduchu byly studovány pomocí rentgenové difrakce. V práci bylo ukázáno, že čistý hydroxid hlinitý ($\text{Al}(\text{OH})_3$) má až do teploty 700°C amorfní strukturu. Při teplotě 900°C lze detekovat přítomnost krystalické fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, která se při teplotě 1000°C transformuje do $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (při této teplotě byla detekována také přítomnost malého množství fáze $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$). Zvýšení teploty na 1100°C má za následek jednak zlepšení krystalinity dříve identifikovaných fází (θ - a κ -) a také vznik fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. V případě ohřevu systémů obsahujících Cu nedochází až do teploty 500°C k žádné změně výchozí struktury a CuO je jedinou detekovanou krystalickou fází (hydroxid hlinitý si zachovává amorfní strukturu). Při teplotě 700°C lze již detekovat kromě fáze CuO také fázi CuAl_2O_4 , což indikuje, že CuO a amorfní Al_2O_3 spolu reagují a vytváří fázi CuAl_2O_4 . Na obr. 2.25(a) jsou ukázány rentgenogramy po ohřevu směsí s různým poměrem jednotlivých složek (1:4, 1:2 a 1:1) ve vzduchu na teplotu 900°C . Z obrázku je vidět, že v případě nízkého obsahu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve směsi, lze detekovat pouze fázi CuAl_2O_4 , zatímco v případě poměru směsi 1:2 lze již při této teplotě detekovat fázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. V případě vyššího obsahu

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ lze kromě fáze CuAl_2O_4 detekovat také fází CuO . Na obr. 2.25(b) jsou zobrazeny rentgenogramy totožných směsí po ohřevu na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ve vzduchu. Z obrázku je vidět, že v případě nízkého obsahu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve směsi se v materiálu vedle fáze CuAl_2O_4 vytváří také fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a stejné fázové složení má také materiál s poměrem směsi 1 : 2. Poměr směsi 1 : 1 má za následek vytvoření kromě fáze CuAl_2O_4 také vytvoření fáze CuAlO_2 , což autoři odůvodňují rozkladem fáze CuAl_2O_4 a pravděpodobně také reakcí Cu_2O s Al_2O_3 . Jedním z důležitých závěrů této práce je, že při vhodném množství $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ lze přítomnost fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ detekovat již při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$.

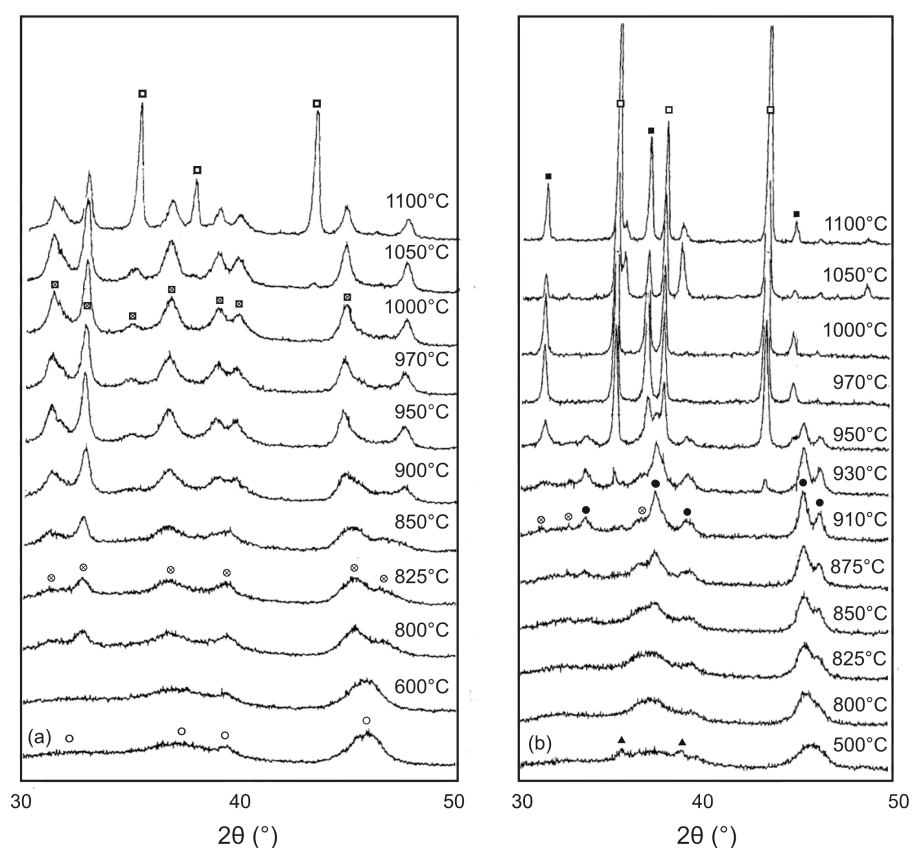


Obr. 2.25: Rentgenogramy po ohřevu směsí dusičnanu měďnatého ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) a hydroxidu hlinitého ($\text{Al}(\text{OH})_3$) s různým poměrem jednotlivých složek ve vzduchu na teplotu (a) $900\text{ }^\circ\text{C}$ a (b) $1100\text{ }^\circ\text{C}$. (\square) značí $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (\triangle) CuO a (\blacksquare) CuAl_2O_4 . Upraveno dle [48].

Ozawa a spol. [49] studovali fázové transformace v materiálu Al_2O_3 a v materiálu Al_2O_3 s obsahem Cu 10 mol. %. Materiál Al_2O_3 s obsahem Cu 10 mol. % byl připraven smísením prášku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s vodným roztokem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a následným tepelným zpracováním a drčením výsledné směsi. Fázové transformace během ohřevu ve vzduchu byly studovány pomocí rentgenové difrakce. Na obr. 2.26 jsou ukázány rentgenogramy studovaných materiálů po ohřevu na různé teploty s výdrží 3 hodiny. Z rentgenogramů materiálu Al_2O_3 (viz obr. 2.26(a)) je vidět, že výchozí materiál má strukturu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. S rostoucí teplotou se struktura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nejprve transformuje do $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a následně do $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Při teplotě $1050\text{ }^\circ\text{C}$ lze pozorovat již také přítomnost fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, jejíž množství v materiálu se po ohřevu na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ zvyšuje. V případě materiálu Al_2O_3 s 10 mol. % Cu lze pozorovat zcela rozdílné chování. Po ohřevu na teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$, což je teplota, při které byl materiál připravován, lze detekovat kromě fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ také přítomnost krystalické fáze CuO (viz obr. 2.26(b)). Při teplotě

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

800 °C se rentgenogram jeví velmi podobně jako rentgenogram čistého materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – jedinou detekovanou fází je fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nepřítomnost fáze CuO v materiálu s 10 mol. % Cu autoři vysvětlují tím, že tato fáze zreagovala s povrchem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aniž by tato reakce měla za následek vytvoření nové krystalické fáze. Při teplotách 830 °C–950 °C se na rentgenogramu tohoto materiálu objevuje nová krystalická fáze, která dle autorů nebyla doposud nikde zaznamenána. Autoři tuto fázi nazvali Cu -modifikované Al_2O_3 . Tato fáze je na rentgenogramu na obr. 2.26(b) reprezentována plnými kolečky. Po ohřevu na teplotu 875 °C se vedle této fáze v materiálu objevuje také fáze $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. První reflexe od termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lze pozorovat při teplotě 950 °C, kdy se v materiálu vyskytuje tato fáze společně s fází CuAl_2O_4 a Cu -modifikovaným Al_2O_3 . Po ohřevu na teploty 1050 °C a 1100 °C byly v materiálu detekovány fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuAl_2O_4 a CuO . Jedním z důležitých závěrů této práce je to, že oproti čistému materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se během ohřevu materiálu Al_2O_3 s 10 mol. % Cu nevytváří fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fáze Cu -modifikované Al_2O_3 se začíná transformovat do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při teplotě 950 °C.

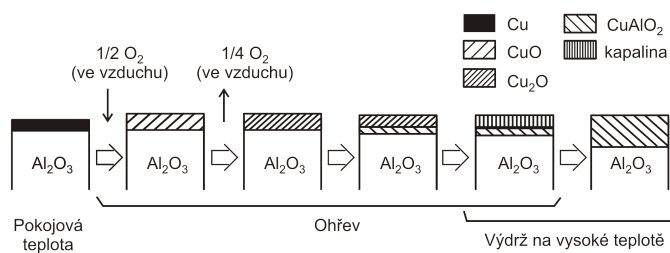


Obr. 2.26: Rentgenogramy po ohřevu materiálu (a) Al_2O_3 a (b) Al_2O_3 s obsahem Cu 10 mol. % na různé teploty ve vzduchu s výdrží 3 hodiny. (o) značí $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (x) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, (box) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, (square) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (triangle) CuO a (filled square) CuAl_2O_4 , (filled circle) Cu -modifikované Al_2O_3 . Upraveno dle [49].

2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

Z uvedených studií je vidět, že přidávání Cu, resp. CuO, do materiálu Al_2O_3 má za následek snížení teploty, při které lze pozorovat přítomnost termodynamicky stabilní fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, až na 900°C . Všechny tyto studie byly však prováděny na materiálech ve formě prášku. Studium materiálů Al_2O_3 s obsahem Cu ve formě tenkých vrstev se věnuje podstatně méně publikací.

Fujimura a spol. [50] studovali fázové transformace probíhající během ohřevu dvouvrstvého systému Cu/ Al_2O_3 , kdy na vyleštěný substrát $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ byla nanášena $0,5\ \mu\text{m}$ tenká vrstva Cu. Pomocí in-situ rentgenové difrakce bylo zjištěno, že ohřev tohoto systému rychlostí $60^\circ\text{C}/\text{min}$ ve vzduchu na teploty $1025^\circ\text{C} - 1194^\circ\text{C}$ má za následek nejprve oxidaci Cu na povrchu za vytvoření oxidu CuO a následně redukcí tohoto oxidu na Cu_2O . Tato fáze dále reaguje s Al_2O_3 za vytvoření fáze CuAlO_2 . Schematicky je tento proces ukázán na obr. 2.27. Autoři pro srovnání provedli totožné procedury ohřevu také v dusíkové atmosféře bez přítomnosti kyslíku. Během tohoto ohřevu nepozorovali vytvoření fází CuO, Cu_2O ani CuAlO_2 , což indikuje, že tyto fáze vznikají reakcí Cu s kyslíkem z okolní atmosféry, zatímco fáze CuAlO_2 je výsledkem reakce Cu_2O a Al_2O_3 .



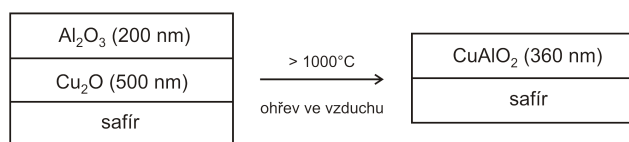
Obr. 2.27: Schematické znázornění fázových transformací probíhajících během ohřevu systému Cu/ Al_2O_3 ve vzduchu teploty 1194°C . Upraveno dle [50].

Shy a spol. [51] použili magnetronové naprašování pro vytvoření dvouvrstvého systému $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$. Následným vysokorychlostním ohřevem rychlostí $50^\circ\text{C}/\text{s}$ ve vzduchu na teplotu 1100°C s výdrží 40 minut byla vytvořena vrstva CuAlO_2 . Fázové složení výsledné struktury bylo potvrzeno pomocí rentgenové difrakce. Schematické znázornění vytvoření fáze CuAlO_2 je ukázáno na obr. 2.28. V práci bylo ukázáno, že vysoká rychlost ohřevu je nezbytná pro zamezení oxidace fáze Cu_2O při teplotách kolem 900°C . Autoři konstatovali, že při teplotách nad 1000°C je fáze Cu_2O v kapalném stavu a může tedy docházet k částečnému úniku této fáze do okolní atmosféry, proto je výsledná tloušťka vrstvy CuAlO_2 nižší, než očekávali. Ve své další práci Shy a spol. [52] studovali vliv okolní atmosféry a rychlosti ohřevu na vytvoření fáze CuAlO_2 v dvouvrstvěném systému $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$, který byl studován v publikaci [51]. Bylo zde ukázáno, že ohřev v čistém kyslíku má za následek oxidaci fáze Cu_2O a vytvoření fáze CuAl_2O_4 namísto fáze CuAlO_2 . Stejný jev byl pozorován také během ohřevu systému ve vzduchu rychlostí $< 7^\circ\text{C}/\text{min}$.

Yu a spol. [53] studovali fázové transformace v tenkých vrstvách připravených pomocí magnetronového naprašování z kompozitního $\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$ terče ve směsi $\text{O}_2 + \text{Ar}$ v poměru 3 : 1.

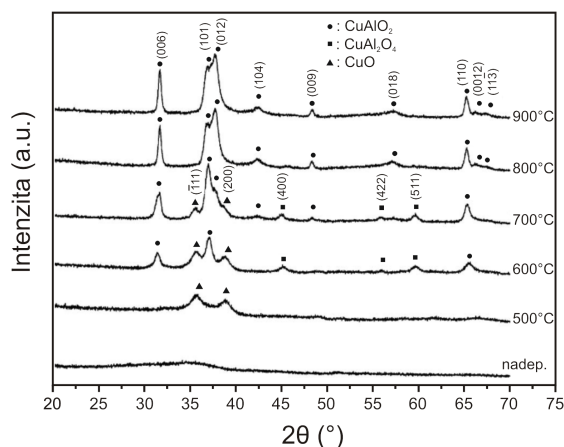
2.4 Vliv dalšího prvku na vysokoteplotní stabilitu materiálu Al_2O_3

Podmínky přípravy vrstev byly zvoleny tak, aby výsledné zastoupení jednotlivých prvků ve vrstvách odpovídalo stechiometrickému CuAlO_2 (tedy poměr Cu/Al/O odpovídal 25 : 25 : 50).



Obr. 2.28: Schematické znázornění vytvoření fáze CuAlO_2 z dvouvrstvého systému $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ během vysokorychlostního ohřevu rychlostí $50\text{ }^\circ\text{C/s}$ ve vzduchu na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží 40 minut. Upraveno dle [51].

Fázové transformace během ohřevu v argonu byly zkoumány pomocí rentgenové difrakce. Bylo zde ukázáno, že připravené vrstvy Cu–Al–O měly amorfni strukturu. Vrstvy byly žíhány na různé teploty v rozmezí $500\text{ }^\circ\text{C}$ – $900\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží na dané teplotě 4 hodiny. Z obr. 2.29, na kterém jsou uvedeny rentgenogramy vyhřátých vrstev, je vidět, že při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ krystalizuje v amorfni struktuře fáze CuO. Při teplotách $600\text{ }^\circ\text{C}$ – $700\text{ }^\circ\text{C}$ lze ve vrstvách detekovat vedle fáze CuO také fáze CuAlO_2 a CuAl_2O_4 . S rostoucí teplotou se dominantní fází ve vrstvě stává fáze CuAlO_2 . Při teplotách nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ je tato fáze jedinou, která byla detekována. Autoři, však konstatovali, že analýza prvkového složení vrstvy po ohřevu na teplotu $800\text{ }^\circ\text{C}$ ukázala, že se nejedná o stechiometrické CuAlO_2 (poměr Cu/Al/O odpovídal 24,8 : 24,2 : 51).



Obr. 2.29: Rentgenogramy vrstev Cu–Al–O po ohřevu na různé teploty v argonu po dobu 4 hodin. (▲) značí CuO, (■) CuAl_2O_4 , (●) CuAlO_2 . Upraveno dle [53].

Jak je patrné z výše uvedených studií [50, 51, 53], tak cílem publikací, které se věnují tenkovrstvým materiálům Al_2O_3 s obsahem Cu, je především vytvoření vysokoteplotní fáze CuAlO_2 . Obsah Cu v Al_2O_3 v těchto studiích je dostatečný pro vytvoření této vysokoteplotní fáze (Cu : Al \sim 1 : 1). Žádná z publikovaných studií se nevěnuje systematickému vyšetřování vlivu přidání malého množství Cu (≤ 10 at. %) do Al_2O_3 na teplotní stabilitu a fázové transformace probíhající ve výsledných tenkovrstvých materiálech během jejich ohřevu.

2.5. Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂

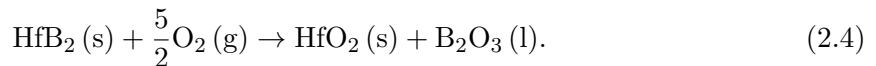
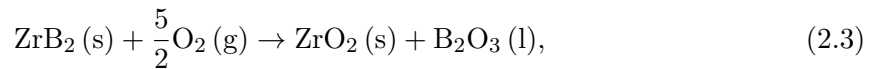
Diboridy zirkonia a hafnia (ZrB₂, resp. HfB₂) jsou keramické materiály, které vykazují řadu zajímavých vlastností jako například [54]:

- vysokou chemickou stabilitu,
- dobrou tepelnou vodivost – 60 W/mK (ZrB₂); 104 W/mK (HfB₂),
- dobrou elektrickou vodivost – $10 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ (ZrB₂); $9,1 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ (HfB₂),
- dobré mechanické vlastnosti – vysokou tvrdost: 23 GPa (ZrB₂); 28 GPa (HfB₂),
- vysokou teplotu tání: 3245 °C (ZrB₂); 3380 °C (HfB₂),
- dobrou oxidační odolnost.

Díky vysoké teplotě tání se tyto materiály řadí mezi tzv. vysokoteplotní keramiky („*Ultra-High Temperature Ceramics*“ – UHTC). Velká pozornost je věnována těmto materiálům především pro jejich použití v leteckém průmyslu, kde by sloužily jako ochranné povlaky komponent, které jsou vystavované vysokým teplotám [55].

V přírodě se tyto materiály běžně nevyskytují. Nejčastějším způsobem, jakým jsou tyto materiály připravovány je sintrování z práškových prekurzorů za velmi vysokých teplot a tlaků ($\sim 2000 \text{ °C}$, resp. $\sim 10 \text{ MPa}$), nebo chemickou syntézou z prekurzorů v různém skupenství [54]. Charakterizaci materiálů ZrB₂ a HfB₂ z hlediska struktury, mechanických vlastností i oxidační odolnosti se věnuje několik ucelených studií [54, 56–58].

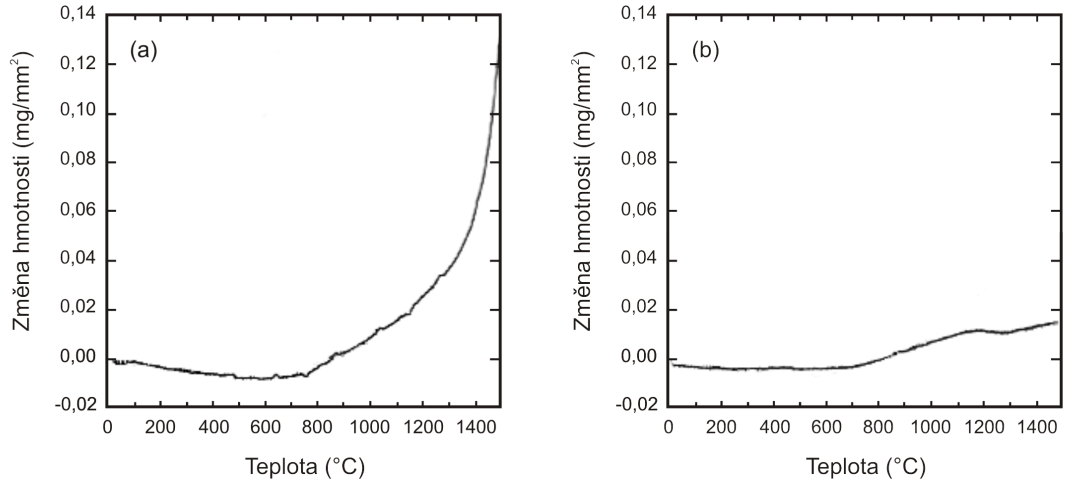
Fahrenholtz a spol. [54] publikovali přehledový článek o materiálech ZrB₂ a HfB₂. Tento přehledový článek shrnuje dosavadní znalosti ohledně těchto materiálů. Jak bylo řečeno, vykazují tyto materiály řadu zajímavých vlastností a také dobrou oxidační odolnost při vysokých teplotách. Tato vlastnost je dána nejen vysokou teplotou tání těchto materiálů, ale také tím, že během ohřevu v atmosféře s přítomností kyslíku oxidují tyto materiály dle následujících rovnic:



Proces oxidace je u obou materiálů z termodynamického hlediska možný při všech teplotách, avšak při teplotách nižších než $\sim 700 \text{ °C}$ je rychlost tohoto procesu velmi nízká.

Na obr. 2.30(a) je ukázána typická termogravimetrická (TG) křivka zaznamenaná během ohřevu materiálu ZrB₂ ve vzduchu rychlostí 10 °C/min na teplotu 1500 °C . Z obrázku je vidět, že při teplotách nižších než 700 °C jsou změny hmotnosti materiálu zanedbatelné. V rozmezí teplot $\sim 700 \text{ °C} - 1100 \text{ °C}$ lze pozorovat pozvolný nárůst hmotnosti, který se s dalším zvyšováním teploty prudce zvyšuje.

2.5 Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂



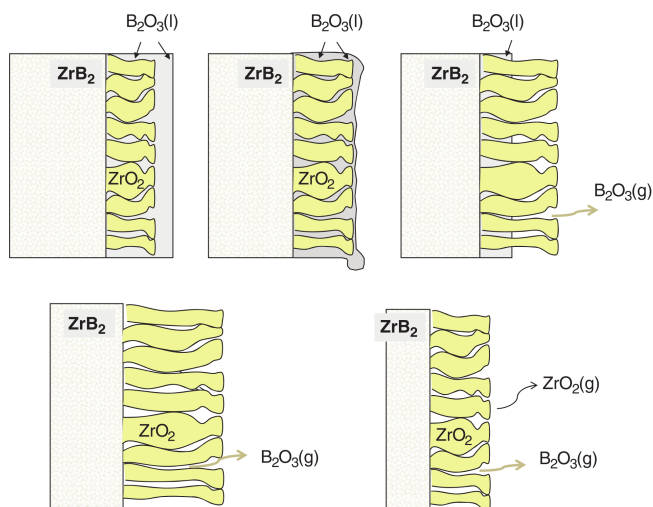
Obr. 2.30: Typická termogravimetrická křivka zaznamenaná během ohřevu materiálu (a) ZrB₂ a (b) ZrB₂-SiC ve vzduchu rychlostí 10 °C/min na teplotu 1500 °C. Upraveno dle [54].

Studie zabývající se oxidační odolností materiálů ZrB₂ [54, 56–58] vysvětlují chování tohoto materiálu tak, že se během ohřevu nejprve na povrchu materiálu vytváří souvislá vrstva tvořená oxidy ZrO₂ a B₂O₃, která je důsledkem oxidace ZrB₂ (viz rovnice (2.3)). Oxid ZrO₂ je v pevném skupenství tvořící fází m-ZrO₂ (teplota tání ZrO₂ = ~ 2715 °C), zatímco oxid B₂O₃ je v kapalném skupenství (teplota tání B₂O₃ = ~ 450 °C). Tato souvislá povrchová vrstva vytváří efektivní bariéru proti pronikání kyslíku k samotnému materiálu ZrB₂ a chrání ho tak před výraznou degradací. Při teplotách nad 1100 °C se začíná kromě procesu oxidace projevovat také proces těkání B₂O₃:



Těkání oxidu B₂O₃ z povrchu materiálu má za následek kromě poklesu jeho hmotnosti také vytváření pórovité oxidové struktury tvořené krystalickým oxidem ZrO₂. V důsledku vzniklých pórů neplní povrchová oxidová struktura ochrannou funkci a dochází k rychlé oxidaci ZrB₂. To je spojeno s výrazným nárůstem hmotnosti (i přesto, že se B₂O₃ uvolňuje z oxidovaného materiálu). Schematicky je toto chování ukázáno na obr. 2.31. Toto schematické znázornění průběhu oxidace materiálu ZrB₂ publikovali Parthasarathy a spol. [59, 60], kteří se věnovali mechanismu procesu oxidace materiálů ZrB₂ a HfB₂ z teoretického hlediska. Z navrženého mechanismu také vyplývá, že lze očekávat vyšší oxidační odolnost materiálu HfB₂ oproti ZrB₂. Důvodem je (1) rozdíl v teplotě fázové transformace vznikajícího oxidu, při které dochází ke změně objemu a vzniku trhlin (m-ZrO₂ → t-ZrO₂ při ~ 1100 °C vs. m-HfO₂ → t-HfO₂ při ~ 1700 °C), a (2) nižší koeficient difuze kyslíku ve fázi HfO₂ oproti ZrO₂.

2.5 Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂



Obr. 2.31: Schematické znázornění mechanismu procesu oxidace materiálu ZrB₂. Upraveno dle [60].

V jiných studiích bylo ukázáno, že přidání fáze SiC do ZrB₂ má pozitivní vliv na oxidační odolnost výsledného kompozitního materiálu ZrB₂-SiC [54, 61–67]. Tento efekt je důsledkem toho, že během ohřevu oxiduje také fáze SiC dle následující rovnice a vytváří se amorfní oxid SiO₂, který tvoří efektivní bariéru proti pronikání kyslíku do materiálu ZrB₂-SiC.



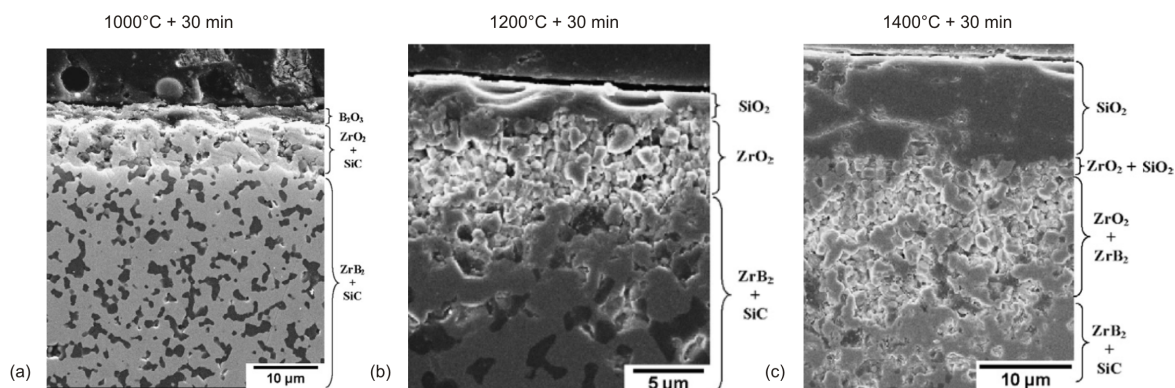
Jako optimální byl nalezen obsah SiC v rozmezí 20–30 obj. % [65, 67]. V případě, že je obsah SiC příliš vysoký dochází k opětovnému zhoršení oxidační odolnosti kompozitu v důsledku uvolňování uhlíku ve formě CO (příp. CO₂).

Na obr. 2.30(b) je ukázána typická TG křivka zaznamenaná během ohřevu materiálu ZrB₂-20 obj. % SiC ve vzduchu rychlostí 10 °C/min na teplotu 1500 °C. Porovnáním této křivky s křivkou čistého materiálu ZrB₂ (viz obr. 2.30(a)) je vidět, že celkový nárůst hmotnosti detekovaný během ohřevu je v případě materiálu ZrB₂-SiC několikanásobně nižší.

Rezaie a spol. [65] studovali pomocí termogravimetrie (TG), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní spektroskopie (EDS) změny ve struktuře materiálu ZrB₂-30 obj. % SiC během jeho ohřevu ve vzduchu rychlostí 5 °C/min na různé teploty s výdrží 30 min. TG křivka zaznamenaná během ohřevu na teplotu 1500 °C měla téměř totožný průběh, jako TG křivka na obr. 2.30(b) – celkový nárůst hmotnosti detekovaný při teplotě 1300 °C byl ~0,018 mg/cm² a křivka vykazovala nemonotónní průběh. Až do teploty 800 °C je proces oxidace fází ZrB₂ a SiC zanedbatelný a na křivce lze pozorovat pouze zanedbatelnou změnu hmotnosti. V rozmezí teplot 800 °C–1200 °C začíná hmotnost materiálu narůstat, což je důsledkem oxidace fáze ZrB₂ (viz rovnice (2.3)). Na obr. 2.32(a) je ukázán pohled v řezu na materiál ZrB₂-30 obj. % SiC po jeho ohřevu na 1000 °C s výdrží 30 min. Z obrázku je vidět, že na povrchu lze detekovat ~2 μm tlustou vrstvu oxidu B₂O₃. Pod touto vrstvou je ~6 μm tlustá vrstva tvořená oxidem ZrO₂ a fází SiC. Pod těmito vrstvami se nachází nezoxidovaný materiál ZrB₂-SiC. Z tohoto složení povrchu zoxidovaného materiálu

2.5 Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂

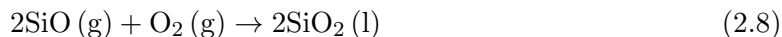
je vidět, že až do teploty 1000 °C oxiduje pouze fáze ZrB₂, zatímco fáze SiC zůstává nedotčena a je obklopena oxidem ZrO₂.



Obr. 2.32: Pohled v řezu na materiál ZrB₂-30 obj. % SiC po ohřevu na (a) 1000 °C, (b) 1200 °C a (c) 1400 °C ve vzduchu rychlostí 5 °C/min s výdrží 30 min na dané teplotě. Snímky byly získány pomocí SEM. Upraveno dle [65].

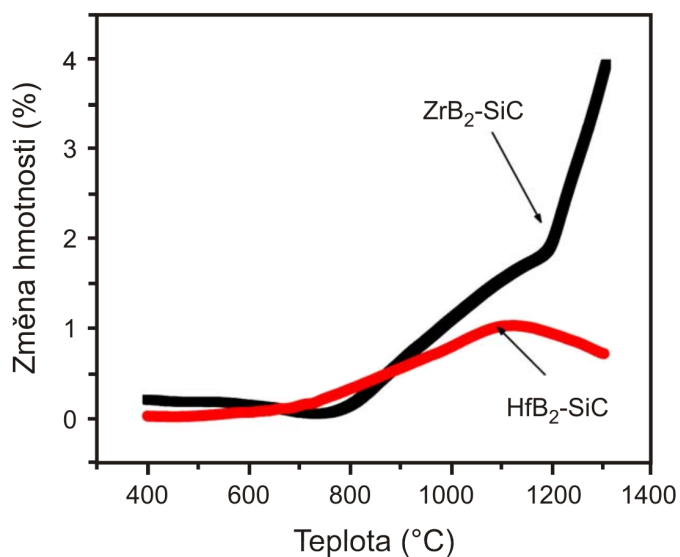
Stejně jako v případě čistého materiálu ZrB₂ se zde při teplotách nad 1200 °C začíná výrazně projevovat proces těkání B₂O₃, avšak díky přítomnosti SiC již dochází i k oxidaci této fáze dle rovnice (2.6). Během procesu oxidace SiC se vedle plynného oxidu CO vytváří také oxid SiO₂ s amorfni strukturou. Na obr. 2.32(b) je pohled v řezu na materiál po ohřevu na teplotu 1200 °C s výdrží 30 min. Z obrázku je vidět, že v povrchové struktuře již nelze detekovat souvislou vrstvu oxidu B₂O₃, avšak zcela na povrchu je < 1 μm tlustá souvislá vrstva oxidu SiO₂. Autoři tuto vrstvu nazývají „SiO₂-rich“, tedy vrstvu bohatou na SiO₂, protože předpokládají, že tato vrstva obsahuje také oxid B₂O₃, který díky vznikající kompaktní vrstvě SiO₂ na povrchu nemohl vytékat do okolí. Tyto dvě fáze dohromady tvoří borosilikátové sklo, které velmi efektivně chrání materiál před oxidací. Po ohřevu na teploty 1400 °C a 1500 °C bylo fázové složení vrstev na povrchu zoxidovaného materiálu velmi podobné. Na obr. 2.32(c) je ukázán pohled na jeho řez po ohřevu na teplotu 1400 °C s výdrží 30 min. Z obrázku je vidět, že se na povrchu materiálu vytváří tlustá vrstva oxidu SiO₂, pod níž lze detekovat podobně tlustou vrstvu tvořenou ze ZrO₂ a ZrB₂. Tato vrstva vykazuje výrazně pórovitou strukturu, což je způsobeno oxidací fáze SiC, jejíž produkty (SiO₂, CO) se v této vrstvě vůbec nenachází. Mezi těmito dvěma vrstvami je tenká oblast, kde jsou oxidy SiO₂ a ZrO₂. Termodynamická analýza těchto procesů dále ukázala, že je pravděpodobné, že vedle výše zmiňovaných procesů může také vznikat plynná fáze SiO dle rovnice (2.7), která má tendence tékat do okolí vrstvy, avšak následně reaguje s kyslíkem a vytváří se tak SiO₂ v kapalném skupenství (viz rovnice (2.8)). Tento teoretický předpoklad podporuje vznik pórovité struktury bez přítomnosti jakýchkoliv fází obsahujících Si nebo C.





Tato studie velmi dobře ukázala existenci vícevrstvé struktury vznikající na povrchu materiálu ZrB₂-30 obj. % SiC během jeho ohřevu na vysoké teploty. Bylo zde ukázáno, že se tato struktura tvořená oxidy SiO₂, ZrO₂ a stopově také B₂O₃ výrazně podílí na ochraně výchozího materiálu před další oxidací.

V jiné studii provedli Mallik a spol. [61] srovnání materiálů ZrB₂-SiC a HfB₂-SiC s obsahem SiC 20 obj. %. Kompozitní materiály byly připraveny sintrováním jednofázových materiálů. Oxidační odolnost připravených materiálů byla studována pomocí TG v kombinaci s XRD, SEM a EDS. Na obr. 2.33 jsou ukázány TG křivky zaznamenané během ohřevu těchto materiálů ve vzduchu rychlostí 10 °C/min do teploty 1300 °C. Z obrázku je vidět, že v materiálu ZrB₂-SiC se hmotnost začíná zvyšovat při teplotě ~ 740 °C a následně téměř lineárně narůstá až do teploty 1200 °C. Při teplotách nad 1200 °C lze pozorovat výrazný nárůst hmotnosti. Odlišnou situaci lze pozorovat v materiálu HfB₂-SiC, kde lze mírný nárůst hmotnosti pozorovat při teplotách ~ 500 °C. Dále se nárůst hmotnosti lineárně zvyšuje až do teploty 1100 °C. Další zvyšování teploty až do 1300 °C má za následek pokles hmotnosti materiálu.



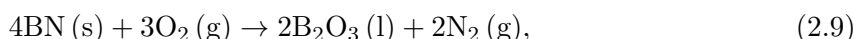
Obr. 2.33: Termogravimetrická křivka zaznamenaná během ohřevu materiálu ZrB₂-SiC a materiálu HfB₂-SiC s obsahem SiC 20 obj. % ve vzduchu rychlostí 10 °C/min do teploty 1300 °C. Upraveno dle [61].

Porovnáním TG křivek obou materiálů je vidět, že hmotnostní nárůst detekovaný při teplotě 1300 °C je v případě materiálu HfB₂-SiC několikanásobně nižší. Pro identifikaci jednotlivých procesů byla provedena podrobná studie oxidové vrstvy vznikající na povrchu jednotlivých materiálů po jejich izotermickém ohřevu na teplotách 1200 °C a 1300 °C s výdrží 1 h, 24 h a 100 h. Pomocí této studie bylo ukázáno, že nárůst hmotnosti materiálů ZrB₂, resp. HfB₂, při teplotě 740 °C, resp. 500 °C, je spojen s oxidací základního materiálu dle rovnice (2.3), resp. (2.4). Dále byly jednotlivé procesy, které zde autoři popsali, totožné s procesy, které byly ukázány v dříve zmíněné studii [65], tedy při vyšších teplotách začíná oxidovat i fáze SiC a vytváří se tak na povrchu materiálu oxidová struktura obsahující ZrO₂ (resp.

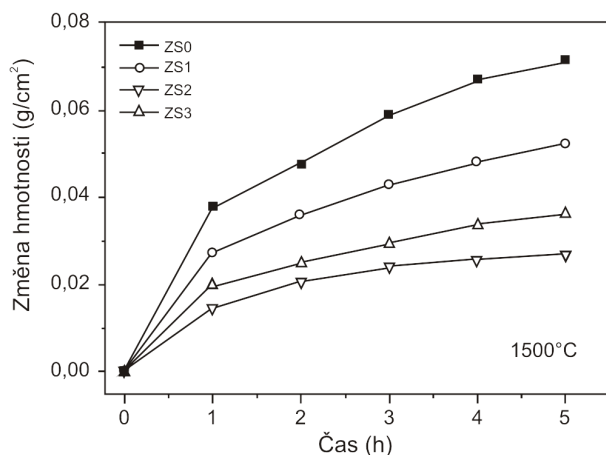
2.5 Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂

HfO₂), SiO₂ a B₂O₃, která chrání výchozí materiál. V této studii je experimentálně potvrzen teoretický předpoklad [59, 60], že je oxidační odolnost materiálů na bázi HfB₂ vyšší.

Wu a spol. [68] věnovali pozornost vlivu přidání fáze BN do materiálu ZrB₂-SiC za účelem zvýšení obrobitelnosti těchto materiálů. V této studii byly zkoumány systémy ZrB₂-SiC (4:1) a ZrB₂-SiC-BN s různým poměrem jednotlivých komponent (4:1:2,14; 4:2,5:2,78 a 4:2,5:3,5). Jednotlivé materiály byly připraveny sinterováním práškových jednofázových materiálů v daném poměru. Oxidační odolnost byla studována pomocí TG v kombinaci s XRD, SEM a EDS. Materiály byly ohřívány ve vzduchu na teplotu 1500 °C s výdrží 2 h. Dále byla také prováděna izotermická měření na vybraných teplotách s různou dobou výdrže a následně byla stanovována změna hmotnosti materiálu po tomto ohřevu. Bylo zde ukázáno, že přidání fáze BN má pozitivní vliv na oxidační odolnost. Dle autorů je důvodem zlepšení oxidační odolnosti to, že přítomnost fáze BN zvyšuje celkové množství B v materiálu a umožňuje tak během ohřevu vytvářet více oxidu B₂O₃ (nejen během oxidace HfB₂ (viz rovnice (2.4)), ale také během oxidace BN (viz rovnice (2.9)).



Stejně jako v případě přidávání SiC lze i u přidávání fáze BN nalézt optimální množství této fáze, kdy má výsledný materiál nejlepší oxidační odolnost. Na obr. 2.34 je ukázána závislost změny hmotnosti materiálů ZrB₂-SiC-BN s různým poměrem jednotlivých komponent na čase po žíhání těchto materiálů na teplotě 1500 °C.

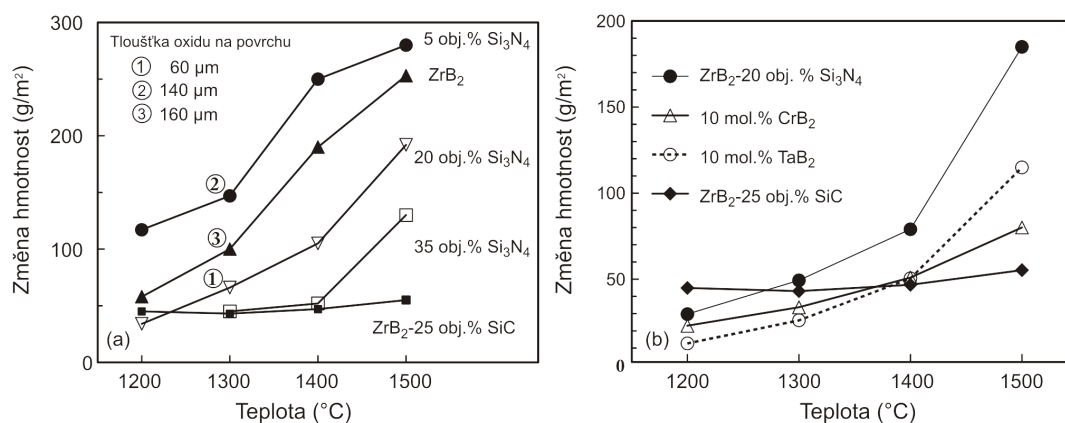


Obr. 2.34: Změna hmotnosti v závislosti na době ohřevu materiálů ZrB₂-SiC-BN s různým poměrem jednotlivých komponent: ZS0 – ZrB₂-SiC (4:1), ZS1 – ZrB₂-SiC-BN (4:1:2,14), ZS2 – ZrB₂-SiC-BN (4:2,5:2,78) a ZS3 – ZrB₂-SiC-BN (4:2,5:3,5). Upraveno dle [68].

Z obrázku je vidět, že nejlepší oxidační odolnost vykazuje materiál s poměrem jednotlivých komponent ZrB₂-SiC-BN 4:2,5:2,78, tedy s obsahem BN 30 obj. %. Toto chování autoři odůvodňují vysokým obsahem fáze SiC, která je zdrojem Si pro vznik ochranného oxidu SiO₂ a také je zde obsaženo dostatečné množství fáze BN pro zvýšení obsahu B₂O₃ ve výsledné oxidové struktuře. Avšak ve studii bylo také ukázáno, že přítomnost fáze BN má negativní vliv na tvrdost výsledného kompozitu, která klesla z 16 GPa (ZrB₂-SiC) na 5–6 GPa (ZrB₂-SiC-BN).

2.5 Oxidační odolnost materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂

Talmy a spol. [69] studovali vliv obsahu fáze Si₃N₄ v materiálu ZrB₂ na oxidační odolnost výsledného kompozitu. Oxidační odolnost byla charakterizována pomocí změny hmotnosti po ohřevu na vybrané teploty ve vzduchu s výdrží 2 h. Materiál ZrB₂ s obsahem Si₃N₄ 5–35 obj. % byl připraven sintrováním jednotlivých fází v práškové formě. Během tohoto procesu však došlo k rozpadu fáze Si₃N₄ důsledkem čehož byly ve výsledném kompozitu pomocí XRD místo fáze Si₃N₄ detekovány fáze BN, ZrSi₂ a ZrN. Na obr. 2.35(a) jsou vyneseny změny hmotnosti materiálu ZrB₂–Si₃N₄ s různým obsahem Si₃N₄ v závislosti na teplotě. Součástí obrázku jsou také tloušťky oxidu vzniklého na povrchu materiálu ZrB₂–Si₃N₄ po jeho ohřevu na teplotě 1300 °C. Pro srovnání jsou zde uvedeny také změny hmotnosti materiálu ZrB₂–SiC ohřívávaného na stejné teploty.



Obr. 2.35: Změny hmotnosti kompozitu (a) ZrB₂–Si₃N₄ s různým obsahem Si₃N₄ a (b) ZrB₂–20 obj. % Si₃N₄–10 mol. % CrB₂, resp. TaB₂, po ohřevu na různé teploty s výdrží 2 h. Upraveno dle [69].

Z obrázku je vidět, že v případě materiálů ZrB₂–20 obj. % Si₃N₄ a ZrB₂–35 obj. % Si₃N₄ se snižuje celkový nárůst hmotnosti detekovaný po ohřevu na dané teplotě. Materiál ZrB₂–5 obj. % Si₃N₄ vykazuje vyšší nárůst hmotnosti než materiál ZrB₂. Autoři tento jev vysvětlují tím, že v případě ZrB₂ je výrazný proces těkání oxidu B₂O₃, což má za následek snižování výsledné hmotnosti materiálu ZrB₂, zatímco v případě materiálu ZrB₂–5 obj. % Si₃N₄ se na povrchu vytváří ochranná vrstva, která zamezuje procesu těkání, a je proto detekován vyšší nárůst hmotnosti. Tento předpoklad je podpořen také porovnáním uvedených hodnot tloušťky oxidů vytvořených po ohřevu na teplotě 1300 °C. V případě materiálu ZrB₂ s 5 obj. % Si₃N₄ je tloušťka vytvořeného oxidu nižší (140 μm) než v případě čistého materiálu ZrB₂ (160 μm). Tloušťka oxidové vrstvy na povrchu materiálu ZrB₂–20 obj. % Si₃N₄ byla pouze 60 μm. Pro nejvyšší studovaný obsah fáze Si₃N₄ (35 obj. %) nebyla bohužel uvedena tloušťka oxidové vrstvy. Autoři ani více nediskutovali vliv takto vysokého obsahu Si₃N₄ na proces oxidace. Dále byl v této studii ukázán také vliv přidání 10 mol. % CrB₂, resp. TaB₂, na oxidační odolnost výsledného kompozitu ZrB₂–20 obj. % Si₃N₄–10 mol. % CrB₂, resp. TaB₂.

Přidáním třetí fáze do kompozitu vznikají během ohřevu také oxidy Cr, resp. Ta, které jsou nemísitelné s SiO₂ a B₂O₃, a vytváří se tak ještě efektivnější ochranná struktura na povrchu připraveného kompozitního materiálu. Na obr. 2.35(b) jsou ukázány změny hmotnosti těchto materiálů po ohřevu ve vzduchu na zvolené teploty s výdrží 2 h. Z obrázku je vidět, že přidání třetí fáze má za následek další zlepšení oxidační odolnosti výsledných kompozitů, které se projevilo snížením hmotnostního nárůstu během ohřevu. Při porovnání je také vidět výrazný rozdíl ve změně hmotnosti připravených kompozitů oproti materiálu ZrB₂-25 obj. % SiC. Při teplotách nižších než 1400 °C vykazují kompozity obsahující CrB₂ nebo TaB₂ nižší nárůst hmotnosti, zatímco při teplotě 1500 °C je nejnižší hmotnostní nárůst pozorován u materiálu ZrB₂-25 obj. % SiC. Toto chování autoři odůvodňují tím, že při teplotách nižších než 1400 °C se projevuje především oxidace fáze ZrSi₂ oproti fázi SiC, která oxiduje až při teplotách vyšších (při teplotě 1500 °C je tento efekt výrazný). Z této studie je vidět, že materiál ZrB₂-Si₃N₄ s obsahem Si₃N₄ ≤ 35 obj. % vykazuje horší oxidační odolnost než materiál ZrB₂-SiC. Přidáním třetí fáze lze dosáhnout zlepšené oxidační odolnosti při teplotách ≤ 1400 °C, avšak při teplotě 1500 °C vykazuje nejlepší oxidační odolnost materiál ZrB₂-25 obj. % SiC.

Výše zmíněné publikace se věnují studii materiálů na bázi ZrB₂ a HfB₂ připravených sintrováním z práškových prekurzorů. Z hlediska aplikací je perspektivní věnovat pozornost těmto materiálům také ve formě tenkých vrstev. Avšak materiálům na bázi ZrB₂ a HfB₂ ve formě tenkých vrstev se věnuje podstatně méně publikací. Všechny tyto publikace jsou zaměřeny především na přípravu a charakterizaci připravených tenkovrstvých materiálů z hlediska struktury a elektrických vlastností [70–76]. Např. Samuelsson a spol. [70] studovali tenké vrstvy ZrB₂ o tloušťce 800 nm připravené vysokovýkonovým magnetronovým naprašováním z kompozitního terče ZrB₂. Bylo zde ukázáno, že stechiometrie takto připravených vrstev se blíží ZrB₂ a vrstvy mají krystalickou strukturu, která odpovídá ZrB₂. Tyto vrstvy vykazovaly elektrickou rezistivitu v rozmezí $1,8 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$. Oproti hodnotě odpovídající pro sintrovaný materiál ZrB₂ ($10 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$) je tato hodnota přibližně 20krát vyšší. Podobné hodnoty elektrické rezistivity ($1,6 - 4,4 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$) byly publikovány také v dalších studiích [71–76], které se rovněž zabývaly přípravou tenkých vrstev ZrB₂ pomocí metod PVD. Lze z toho tedy usuzovat, že vyšší hodnoty elektrické rezistivity jsou typické pro tenkovrstvé materiály ZrB₂.

Žádná z dosud publikovaných studií se nevěnuje oxidační odolnosti tenkovrstvých materiálů na bázi ZrB₂. Díky unikátní kombinaci vlastností, které tyto materiály vykazují (vysoká elektrická vodivost, vysoká tvrdost a vysoká oxidační odolnost), má výzkum tenkovrstvých materiálů na bázi ZrB₂ vysoký potenciál.

3. Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce je zaměřena na studium vysokoteplotního chování metastabilních oxidových vrstev a multikomponentních neoxidových keramických vrstev.

Jednotlivé cíle disertační práce byly stanoveny takto:

1. Vyšetřit fázové transformace probíhající v magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 s různě nadeponovanou strukturou a stanovit kinetické parametry těchto transformačních procesů.
2. Vyšetřit vliv obsahu Cu na vysokoteplotní stabilitu a fázové transformace v magnetronově naprašovaných vrstvách Al-Cu-O s obsahem Cu do 10 at. %.
3. Provést systematickou studii vlivu Si a N na oxidační odolnost a vysokoteplotní stabilitu magnetronově naprašovaných vrstev Zr-B-Si-C(-N).

4. Zvolené metody zpracování

Metastabilní vrstvy Al_2O_3 a Al-Cu-O a multikomponentní vrstvy Zr-B-Si-C(-N) vyšetřované v této disertační práci na vysokoteplotní chování, byly připraveny na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni v rámci rozsáhlejšího výzkumu. Vysokoteplotní analýzy (diferenciální skenovací kalorimetrie, termogravimetrie, řízený vysokoteplotní ohřev a chlazení, kinetická analýza transformačních procesů) byly prováděny pouze autorkou této práce. Další použité metody (rentgenová difrakce, měření prvkového složení, spektroskopická elipsometrie, čtyřbodová metoda, mikroindentace, profilometrie a ab-initio výpočty struktury), které poskytly doplňující vědecká data a umožnily objasnit procesy probíhající při vysokoteplotních analýzách, byly prováděny jednotlivými odborníky na katedře fyziky (pokud není uvedeno dále v práci jinak), ale autorka práce se vždy podílela na jejich vyhodnocení a interpretaci.

4.1. Depozice vyšetřovaných vrstev

4.1.1. Vrstvy Al_2O_3

Vrstvy Al_2O_3 byly připravovány pomocí reaktivního DC pulzního magnetronového naprašování ve směsi $\text{Ar} + \text{O}_2$ s použitím duálního magnetronového systému se dvěma terči Al o čistotě 99,5% a průměru 50 mm. Magnetrony byly řízeny pomocí DC výkonového zdroje Huettinger Electronic RMP-10. Všechny vrstvy o tloušťce 2–4 μm byly deponovány v oxidovém naprašovacím módu na chemicky čištěné substráty Al držené na plovoucím potenciálu. Konstantní depoziční parametry při depozici vrstev byly: vzdálenost substrát–terč 110 mm, opakovací frekvence zdroje 50 kHz, parciální tlak kyslíku 0,2 Pa a celkový tlak plynu 1,5 Pa. Struktura nadeponovaných vrstev byla řízena vhodnou kombinací výkonu dodávaného do výboje (0,6 kW nebo 1,2 kW) a teploty substrátu (bez ohřevu nebo 500 °C). Více detailů o depozičním systému, který byl použit pro depozici vrstev Al_2O_3 , lze nalézt v [77].

4.1.2. Vrstvy Al-Cu-O

Vrstvy Al-Cu-O byly připravovány pomocí stejného systému jako vrstvy Al_2O_3 . Místo dvou terčů Al zde byl však použit čistý terč Al spolu s kompozitním terčem Al/Cu, oba o průměru 50 mm. Všechny vrstvy o tloušťce 2 μm byly deponovány v oxidovém naprašovacím módu na chemicky čištěné substráty Al a Si(100) držené na plovoucím potenciálu. Konstantní depoziční parametry při depozici vrstev byly: vzdálenost substrát–terč 110 mm, výkon dodávaný do výboje 1,2 kW, teplota substrátu 500 °C, opakovací frekvence zdroje 25 kHz, parciální tlak kyslíku 0,2 Pa a celkový tlak plynu 0,5 Pa. Obsah Cu ve vrstvách Al-Cu-O byl řízen délkou záporného napěťového pulzu na kompozitním terči Al/Cu v rozmezí 12–28 μs . Více detailů o depozičním systému, který byl použit pro depozici vrstev Al-Cu-O , lze nalézt v [77].

4.1.3. Vrstvy Zr–B–Si–C(–N)

Vrstvy Zr–B–Si–C(–N) byly připravovány pomocí pulzního reaktivního magnetronového napařování v Ar (resp. směsi Ar + N₂) s použitím planárního nevyváženého magnetronu se složeným terčem. Složený terč je tvořen obdélníkovou deskou z vysoce čistého slinutého karbidu bóru (B₄C) o rozměrech 127 × 254 × 6 mm, která je překryta destičkami Zr a Si typu P. Uspořádání destiček bylo navrženo tak, aby v erozní zóně terče byl konstantní obsah Zr 15 % a obsah Si se měnil v rozsahu 0–50 %. Magnetron byl řízen pomocí DC pulzního výkonového zdroje RÜBIG MP 120. Vrstvy o tloušťce 4–5 μm byly deponovány na chemicky čištěné substráty Si(100) držené na plovoucím potenciálu. Konstantní depoziční parametry při depozici vrstev byly: vzdálenost terč–substrát 100 mm, teplota substrátu 450 °C, opakovací frekvence zdroje 10 kHz, průměrný výkon na terči 500 W, střída 85 %, celkový tlak plynu 0,5 Pa. Více detailů o depozičním systému, který byl použit pro depozici vrstev Zr–B–Si–C(–N), lze nalézt v [78].

4.2. Charakterizace vyšetřovaných vrstev

4.2.1. Diferenciální skenovací kalorimetrie

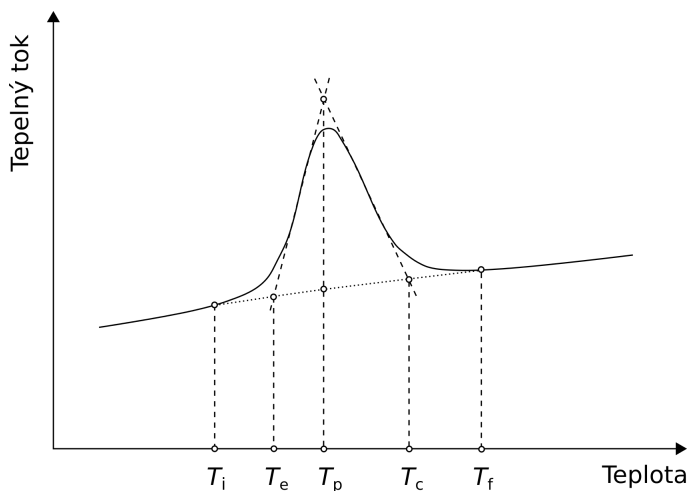
Diferenciální skenovací kalorimetrie („*Differential Scanning Calorimetry*“ [25, 26]) je metoda založená na měření rozdílu teplot mezi referenčním a vyšetřovaným materiálem během řízeného ohřevu. Výsledkem této metody je téměř spojitá křivka závislosti tepelného toku buď na teplotě (dynamický způsob) nebo na čase, po který je materiál udržován na určité teplotě (statický, resp. izotermický způsob). Jednotlivé procesy jsou potom na DSC křivce reprezentovány exotermickými či endotermickými píky (příklad exotermického píku je ukázán na obr. 4.1). Pro správnou interpretaci DSC křivky je důležité určit tzv. „*baseline*“ – tedy pozadí, což je průběh závislosti tepelného toku na teplotě/čase, pokud by daný proces neprobíhal. Teploty charakterizující daný proces jsou: počáteční teplota procesu T_i , extrapolovaný počátek procesu T_e , maximální teplota píku T_p , extrapolovaný konec procesu T_c a teplota konce procesu T_f . Plocha těchto píků je přímo úměrná teplu uvolněnému nebo spotřebovanému během procesu a výška píku je přímo úměrná rychlosti procesu.

Pro kvantitativní analýzu, tedy určení teploty, při které daný proces probíhá, a určení plochy píku, je nezbytná kalibrace přístroje. Ke kalibraci je nejčastěji používán proces tání. Využívány jsou standardy kovů, u nichž je přesně známa teplota tání a teplo, které je při tomto procesu spotřebováno. Vhodné je zvolit minimálně 3 různé standardy, které umožní kalibraci přístroje v rozsahu teplot, kdy probíhají vyšetřované procesy. V tab. 4.1 jsou uvedeny hodnoty standardů, které jsou využívány ke kalibraci DSC zařízení.

Použité zařízení Labsys DSC 1600 je tepelně vodivostní diferenciální skenovací kalorimetr od výrobce Setaram („*Heat Flux DSC*“). Metoda stanovení tepelného toku z/do materiálu je založena na měření rozdílu teplot analyzovaného a referenčního materiálu. Měřený signál rozdílu teplot je následně převáděn na tepelný tok. Celý experimentální systém obsahuje kromě diferenciálního skenovacího kalorimetru také další dílčí zařízení: čerpací systém,

4.2 Charakterizace vyšetřovaných vrstev

systém pro napouštění plynu a počítač.



Obr. 4.1: Schematické znázornění DSC píku s vyznačenými charakteristickými teplotami a proloženou základní křivkou (tzv. „baseline“ – tečkovaná čára). T_i symbolizuje počáteční teplotu procesu, T_e extrapolovaný počátek procesu, T_p maximální teplotu píku, T_c extrapolovaný konec procesu a T_f teplotu konce procesu.

Tab. 4.1: Teplota tání a hodnota změny entalpie procesu tání kovů, které jsou využívány při kalibraci DSC zařízení jako standardy.

Kov	Teplota tání (°C)	Změna entalpie (J/g)
Indium	156,598	28,5
Cín	231,928	60,22
Olovo	327,45	24,72
Hliník	660,32	395,5
Stříbro	961,78	104,8
Zlato	1064,18	64,5
Nikl	1455	300

Schematické znázornění diferenciálního skenovacího kalorimetru Labsys DSC 1600 je na obr. 5.2. Zařízení se principiálně skládá ze dvou částí:

- (A) vysokoteplotní pece – pec je řízena zdrojem pomocí zpětné vazby od referenčního termočlánku, který je součástí DSC senzoru. Vnitřní stěna pece je tvořena korundovou trubicí, po jejímž vnějším obvodu je odporový wolframový drát tvořící topné těleso. Ochrannou atmosféru vnější části korundové trubice s odporovým drátem tvoří argon. Aby nedocházelo přehřívání pece, je její vnější plášť chlazen vodou.

(B) DSC senzoru – citlivý diskový Pt-10Rh/Pt senzor umožňuje provádět analýzy procesů probíhajících v rozsahu teplot $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro izotermické analýzy je možno použít teplotu maximálně $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro dosažení vysokého rozlišení senzoru až $0,4\text{ }\mu\text{W}$ je nutno zajistit co nejlepší tepelný kontakt mezi měřeným materiálem a kalíškem a zároveň je potřeba mít dostatečné množství zkoumaného materiálu. V případě tenkých vrstev je toto splněno pouze v případě použití vrstev ve formě prášku umístěných v kalíšku. DSC senzor umožňuje používat hliníkové, grafitové, korunové nebo platinové kalíšky o objemu až $100\text{ }\mu\text{l}$.

Díky vysoké citlivosti a velmi dobrému kontaktu kalíšku se senzorem umožňuje zařízení Labsys DSC 1600 zkoumat tepelné procesy i v práškových materiálech s velmi nízkou hmotností. Maximální rychlost ohřevu je $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Průběh DSC křivky je ovlivňován podmínkami zvolenými pro vysokoteplotní experimenty:

- atmosféra v peci – tlak, vlhkost, typ,
- rychlost proudění atmosféry,
- rychlost ohřevu/chlazení – příliš vysoká rychlost ohřevu má za následek zúžení teplotního intervalu, ve kterém daný proces probíhá, a posun počátku procesu směrem k vyšším teplotám. Výhodou je, že se zvyšuje citlivost přístroje, ale zároveň se také snižuje možnost rozlišení jednotlivých procesů, které probíhají za podobných teplot,
- zvolený teplotní rozsah.

DSC křivku však ovlivňují také vlastnosti vyšetřovaného materiálu:

- charakter materiálu – je nutno zvážit, jaké procesy v jakém teplotním rozsahu lze při ohřevu daného materiálu očekávat – exo-/endotermické; vratné/nevratné, aby bylo možno určit vhodnou navážku a rychlost ohřevu,
- hmotnost materiálu – vzhledem k charakteru měřeného materiálu je nutno použít vhodnou navážku, aby kvůli příliš velké navážce nebyla snížena citlivost přístroje.

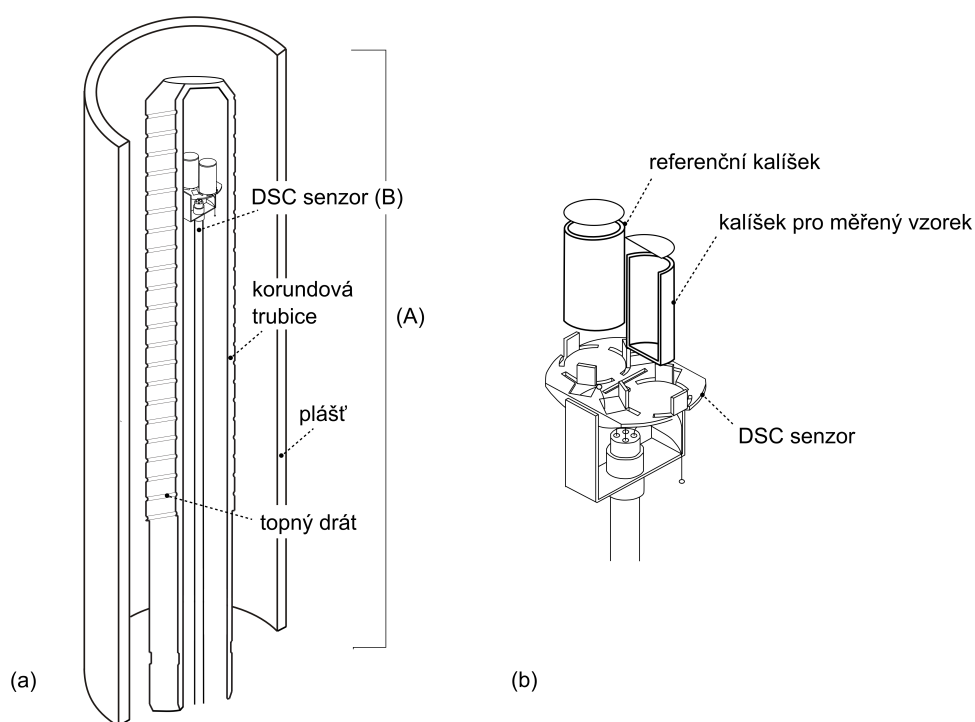
Pro DSC analýzu fázových transformací ve vrstvách Al_2O_3 a Al-Cu-O byly připraveny $\sim 2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ tlusté vrstvy na substráty Al. Pro získání samotných vrstev, které by bylo možno použít pro DSC analýzu, byly nadeponované vrstvy podrobeny následujícímu procesu:

1. odleptání substrátu v 19 % kyselině chlorovodíkové (HCl),
2. slití vzniklého roztoku,
3. důsledné propláchnutí vzniklých fragmentů destilovanou vodou,
4. odfiltrování fragmentů,

4.2 Charakterizace vyšetřovaných vrstev

- usušení fragmentů,
- mechanické rozemletí fragmentů v achátové třecí misce.

Vzhledem k tomu, že rychlost leptání substrátu Al je mnohonásobně vyšší než leptání nadeponovaného vzorku, lze předpokládat, že procedura přípravy nenarušuje nadeponované vrstvy. Po provedení této procedury bylo pro všechny nadeponované vrstvy získáno dostatečné množství materiálu, aby bylo možno použít navážku ~ 4 mg pro každý cyklus ohřevu. Práškový vzorek byl umístěn do korundového kalíšku s víčkem o celkovém objemu $100 \mu\text{l}$, který byl spolu s prázdným referenčním kalíškem použit při DSC analýzách.



Obr. 4.2: (a) Schematické znázornění diferenciálního skenovacího kalorimetru Labsys DSC 1600. Zařízení se principiálně skládá ze dvou částí: (A) vysokoteplotní pece a (B) DSC senzoru. (b) Detail DSC senzoru s referenčním kalíškem a kalíškem pro měřený vzorek.

V případě kinetické analýzy vrstev Al_2O_3 byly vrstvy ohřívány 4 různými rychlostmi 10, 20, 30 a $40^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu maximálně 1300°C v syntetickém vzduchu o atmosférickém tlaku a rychlosti proudění 1 l/h. Po dosažení maximální teploty následoval okamžitě proces chlazení vzorku rychlostí $40^\circ\text{C}/\text{min}$. Po každém cyklu ohřevu následoval ještě jeden cyklus ohřevu pro získání DSC křivky, která sloužila k určení pozadí tzv. „baseline“. Pístroj byl kalibrován natavením standardů Al, Ag a Ni o čistotě $99,998 \pm 0,001$.

V případě studia fázových transformací ve vrstvách Al–Cu–O byly vrstvy ohřívány rychlostí 10 °C/min na teplotu maximálně 1300 °C v syntetickém vzduchu nebo argonu o atmosférickém tlaku a rychlosti proudění 1 l/h. Po dosažení maximální teploty následoval okamžitě proces chlazení rychlostí 30 °C/min.

4.2.2. Kinetická analýza

Kinetická analýza umožňuje určit pomocí sofistikovaných metod matematický popis studovaného procesu, díky kterému je možné studovat daný proces i mimo experimentálně ověřené podmínky. Dále je také pomocí kinetické analýzy možno určit fyzikální principy studovaného procesu. Podstatou kinetické analýzy je sledování rychlosti daného procesu v závislosti na čase či teplotě [79]. Daný proces lze definovat jako časový sled stavů soustavy od výchozího stavu v čase t_0 do konečného stavu v čase t_∞ . Pro popis procesu je tedy nutno nalézt veličinu x , kterou lze během procesu sledovat a která reprezentuje okamžitý stav soustavy. Pokud existuje taková veličina je možno definovat bezrozměrnou veličinu stupeň konverze α , která nabývá hodnot od 0 do 1 a jednoznačně charakterizuje průběh procesu:

$$\alpha = \frac{x(t) - x(t_0)}{x(t_\infty) - x(t_0)}, \quad (4.1)$$

kde $x(t)$ je hodnota měřené veličiny v čase t , $x(t_0)$ je hodnota měřené veličiny na počátku procesu a $x(t_\infty)$ je hodnota měřené veličiny na konci procesu.

Základním předpokladem pro kinetickou analýzu je, že rychlost změny stavu soustavy je výhradně funkcí jejího stavu, který je charakterizován stupněm konverze α a teplotou T :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T). \quad (4.2)$$

Druhým předpokladem je, že lze separovat dílčí funkce jednotlivých proměnných tzv. rychlostní konstantu $k(T)$, která závisí pouze na teplotě a tzv. konverzní funkci $f(\alpha)$, která je funkcí pouze stupně konverze:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha). \quad (4.3)$$

Teplotní závislost rychlostní konstanty $k(T)$ je dána Arrheniovým vztahem:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4.4)$$

kde A je předexponenciální faktor (s^{-1}), E_a je aktivační energie procesu ($Jmol^{-1}$), R je molární plynová konstanta ($JK^{-1}mol^{-1}$) a T je absolutní teplota (K).

Dosažením tohoto vyjádření rychlostní konstanty do rovnice (4.3) se získá diferenciální kinetická rovnice, která je výchozím vztahem pro kinetickou analýzu experimentálních dat získaných při izotermických podmínkách, tedy při experimentech s konstantní teplotou:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha). \quad (4.5)$$

4.2 Charakterizace vyšetřovaných vrstev

Konverzní funkce $f(\alpha)$ je veličina reprezentující tzv. kinetický model – mechanismus probíhajícího procesu. V tab. 4.2 jsou uvedena algebraická vyjádření nejběžnějších kinetických modelů $f(\alpha)$.

Tab. 4.2: Algebraické vyjádření nejběžnějších kinetických modelů $f(\alpha)$ reprezentujících procesy v pevných látkách a jejich integrální forma $g(\alpha)$.

Model	Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reakční model	$F(n)$	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$, $n=1$ $\frac{(1-(1-\alpha)^{(-n+1)})}{(-n+1)}$ pro $n > 1$
JMA	$A(n)$	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-(1/n))}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/n}$
1D difúze	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
Proute-Tompkins	PT	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$
Šesták-Berggren	$SB(m,n)$	$\alpha^m(1-\alpha)^n$	$B_\alpha(1-m, 1-n)$ [80]

V případě kinetické analýzy experimentálních dat získaných při neizotermických podmínkách je nutno uvažovat, že teplota není konstantní a platí tedy potom:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{\beta}, \quad (4.6)$$

kde β je rychlost ohřevu (Ks^{-1}).

Dosazením této rovnice do rovnice (4.5) se získá diferenciální kinetická rovnice pro neizotermické podmínky:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha). \quad (4.7)$$

Určení aktivační energie procesu E_a

Aktivační energie procesu je určována pomocí izokonverzních metod z minimálně 3 sérií experimentálních dat, která jsou získána pomocí izotermických nebo neizotermických metod. Metody se nazývají izokonverzní, protože samotný výpočet kinetických parametrů je prováděn pro jeden konkrétní (fixní) stupeň konverze a výsledkem je závislost aktivační energie na stupni konverze.

Izokonverzní metody lze rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- diferenciální,
- integrální.

Zlogaritmováním a přeuspořádáním rovnice (4.7) se získá základní rovnici pro diferenciální izokonverzní metody:

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} = \ln [Af(\alpha)] - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha,i}}, \quad (4.8)$$

kde i reprezentuje i -tou rychlost ohřevu a α reprezentuje fixní stupeň konverze. Příkladem diferenciální izokonverzní metody je metoda Friedman [81], kde pro daný stupeň přeměny α lze hodnotu aktivační energie $E_{a,\alpha}$ vypočítat ze směrnice přímky $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})$ vs. $1/T_{\alpha,i}$.

Integrální metody vychází z integrální formy kinetické rovnice, která se získá separováním proměnných v rovnici (4.7):

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) dT. \quad (4.9)$$

Integrál na levé straně rovnice (4.9) je označován jako integrální forma konverzní funkce $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}. \quad (4.10)$$

Integrál na pravé straně rovnice (4.9) se nazývá teplotní integrál. Zavedením veličiny $x = \frac{E_a}{RT}$ jej lze převést na exponenciální integrál tak, že integrální forma kinetické rovnice má potom tvar:

$$g(\alpha) \equiv \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx. \quad (4.11)$$

Tento integrál nemá analytické řešení a pro řešení rovnice (4.9) byla zavedena aproximace tohoto integrálu $p(x)$ [80]:

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx. \quad (4.12)$$

Existuje mnoho přístupů, jak tento integrál aproximovat. Příkladem aproximací tohoto integrálu jsou aproximace Coats–Redfern [82] a aproximace Doyle [83]. Aproximace Coats–Redfern je založena na aproximaci:

$$p(x) \equiv \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (4.13)$$

Metoda, která využívá této aproximace, se nazývá metoda Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) a kinetická rovnice má po zlogaritmování a dosazení za teplotní integrál aproximaci Coats–Redfern tvar:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_\alpha^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_{a,\alpha} g(\alpha)} \right) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}. \quad (4.14)$$

Pro daný stupeň přeměny α lze hodnotu aktivační energie E_a vypočítat ze směrnice přímky $\ln \left(\frac{\beta}{T_\alpha^2} \right)$ vs. $1/T_\alpha$.

Aproximace Doyle je založena na aproximaci:

$$\log p(x) \equiv -2,315 - 0,4567x. \quad (4.15)$$

Z této aproximace vychází metoda Flynn–Wall–Ozawa (FWO) a kinetická rovnice při použití této aproximace má potom tvar:

$$\log(\beta) = \log \left[\frac{AE_{a,\alpha}}{g(\alpha)R} \right] - 2,315 - \frac{0,4567E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}, \quad (4.16)$$

kde pro daný stupeň přeměny lze hodnotu aktivační energie E_a vypočítat ze směrnice přímky $\log(\beta)$ vs. $1/T_\alpha$.

Určení hodnoty předexponenciálního faktoru A

Pokud je hodnota aktivační energie E_a nezávislá na stupni přeměny α , tj. $E_a \neq E_a(\alpha)$, lze transformační proces považovat z hlediska kinetiky za nekomplikovaný a je možno určit tzv. kinetický triplet – aktivační energii E_a , předexponenciální faktor A a konverzní funkci $f(\alpha)$. Kinetický triplet jsou unikátní parametry, které splňují rovnici (4.7) a lze je použít pro matematický popis vyšetřovaného procesu.

Pokud je splněn předpoklad, že aktivační energie není závislá na stupni přeměny, lze použít metodu invariantních kinetických parametrů (IKP) pro nalezení hodnoty jak aktivační energie E_a tak předexponenciálního faktoru A . Tato metoda je založena na faktu, že jednu experimentální křivku teplotní závislosti $\alpha = \alpha(T)$ lze popsat pomocí různých kinetických modelů [84]. Dosazováním různých kinetických modelů $f_i(\alpha)$ do integrální či diferenciální formy kinetické rovnice lze nalézt odpovídající hodnoty kinetických parametrů. Algebraické vyjádření nejběžnějších kinetických modelů $f(\alpha)$ reprezentujících procesy v pevných látkách jsou uvedeny v tab. 4.2. Např. použití metody KAS vede k rovnici:

$$\ln \left(\frac{g_i(\alpha)}{T_\alpha^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a\beta} \right) - \frac{E_a}{RT_\alpha}, \quad (4.17)$$

kde $g_i(\alpha)$ je odpovídající integrální forma konverzní funkce $f_i(\alpha)$ (viz rovnice (4.10)). Hodnotu aktivační energie lze vypočítat ze směrnice přímky $\ln \left(\frac{g_i(\alpha)}{T_\alpha^2} \right)$ vs. $1/T_\alpha$. Z průsečíku lze dále vypočítat hodnotu $\ln A$, resp. A .

Použití metody FR vede k rovnici:

$$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) - \ln(f_i(\alpha)) = \ln(A) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}, \quad (4.18)$$

Hodnotu aktivační energie lze vypočítat ze směrnice přímky výrazu na levé straně rovnice (4.18) vs. $1/T_\alpha$. Průsečík této přímky potom určuje hodnotu $\ln A$, resp. A . Jednotlivé hodnoty kinetických parametrů (E , A) jsou ve vzájemném vztahu díky kompenzačnímu efektu, kdy platí:

$$\ln A_i = aE_i + b, \quad (4.19)$$

kde a a b jsou konstanty (parametry kompenzačního efektu). Invariantní hodnoty aktivačních parametrů (E_{inv} , A_{inv}) mohou být potom vypočteny pomocí hodnot a a b získaných pro jednotlivé rychlosti ohřevu β jako směrnice a průsečík lineární závislosti:

$$b = \ln A_{\text{inv}} - aE_{\text{inv}}. \quad (4.20)$$

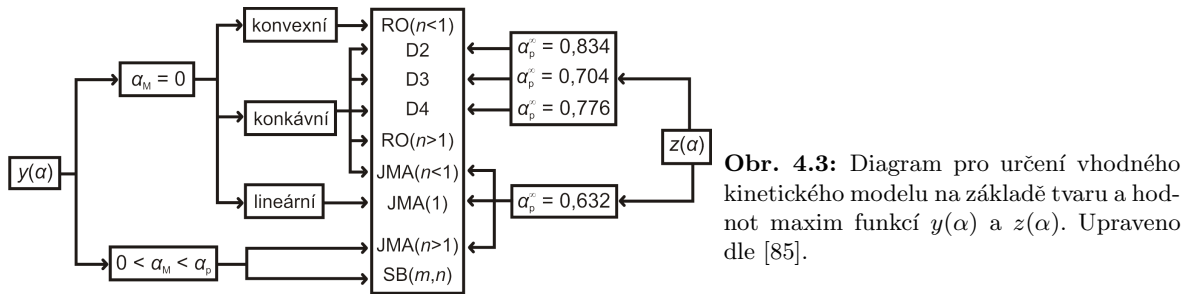
Určení kinetického modelu $f(\alpha)$

Pokud je známa hodnota aktivační energie procesu, je možno určit vhodný kinetický model, kterým je možno popsat sledovaný proces. Za tímto účelem byly definovány dvě speciální funkce $y(\alpha)$ a $z(\alpha)$ [85, 86]. Tyto dvě funkce lze vypočítat z experimentálních dat pomocí vztahů:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right), \quad (4.21)$$

$$z(\alpha) \approx \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) T^2 \approx \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) T^2. \quad (4.22)$$

Z tvaru těchto funkcí stejně jako z hodnot jejich maxim α_M a α_P lze pomocí diagramu zobrazeného na obr. 4.3 určit vhodný kinetický model pro popis zkoumaného procesu [85].



Pokud leží maximum funkce $y(\alpha)$, α_M , v intervalu $(0, \alpha_P)$, lze pro popis procesu použít empirický model Šesták-Berggren (SB) [86]. Konverzní funkce $f(\alpha)$ tohoto modelu má tvar:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n, \quad (4.23)$$

kde m a n jsou kinetické exponenty. Poměr těchto exponentů P ($P = m/n$) lze získat pomocí maxima funkce $y(\alpha)$ dle následujícího vztahu:

$$P = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_M}{1 - \alpha_M}. \quad (4.24)$$

Vyjádřením kinetického exponentu m z rovnice (4.24) a dosazením vztahu do rovnice (4.7) lze potom dopočítat kinetický exponent n jako směrnici lineární závislosti levé strany rovnice (4.25) vs. $\ln [\alpha^P (1 - \alpha)]$.

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right] = \ln A + n \ln [\alpha^P (1 - \alpha)] \quad (4.25)$$

Ve speciálním případě, kdy maximum funkce $z(\alpha)$ odpovídá hodnotě 0,632, lze pro popis procesu použít model Johnson-Mehl-Avrami (JMA) s exponentem $n > 1$. Kinetický exponent n potom lze vypočítat jako:

$$n = \frac{1}{1 + \ln (1 - \alpha_M)}. \quad (4.26)$$

Se znalostí kinetického tripletu lze modelovat vysokoteplotní chování transformačních procesů i mimo experimentální podmínky. Pro výpočet teoretických křivek průběhu závislosti rychlosti procesu na teplotě pomocí rovnice (4.7), kdy známe kinetické parametry E_a , A , $f(\alpha)$, je potřeba určit rychlost transformace $\frac{d\alpha}{dT}$, stupeň konverze α a teplotu T , při které je dosaženo daného stupně konverze. Kombinací rovnic (4.11) a (4.12) se získá rovnice:

$$g(\alpha) \equiv \frac{AE_a}{\beta R} p(x), \quad (4.27)$$

která se řeší numericky a to tak, že se hledají parametry α a T tak, aby hodnota konstanty Ψ byla minimální.

$$\Psi = \left| g(\alpha) \frac{\beta R}{AE_a} - p(x) \right|. \quad (4.28)$$

Při porovnávání experimentálních a vypočtených dat je potřeba brát v úvahu přesnost, se kterou jsou jednotlivé kinetické parametry určeny.

4.2.3. Termogravimetrie

Termogravimetrie („*Thermogravimetry*“ [33]) je metoda, která umožňuje téměř spojitě sledování změny hmotnosti materiálu během jeho ohřevu. Výsledkem je křivka závislosti změny hmotnosti buď na teplotě (dynamický způsob) nebo na čase, po který je vzorek udržován na určité teplotě (statický, resp. izotermický způsob).

Termogravimetrie umožňuje sledovat:

- procesy způsobující nárůst hmotnosti vzorku – např. oxidace, adsorbce a absorpce,
- procesy způsobující pokles hmotnosti vzorku – např. desorpce, dehydratace, sublimace, vypařování, apod.

Pomocí termogravimetrie naopak nelze sledovat procesy, při kterých se hmotnost vzorku nemění – např. krystalizace, tání, fázové přechody, apod.

Symetrické uspořádání použitého vysokoteplotního termogravimetru Setaram TAG 2400 umožňuje ohřev referenčního a měřeného vzorku ve dvou identických pecích. Toto uspořádání umožňuje eliminovat efekt vztlaku na měřený vzorek od proudícího plynu při zvyšující se teplotě. Celý experimentální systém obsahuje kromě samotného termogravimetru také další dílčí zařízení: převodní moduly, napájecí zdroje pro ohřev, čerpací systém, systém pro napouštění plynů, řídicí jednotku a počítač. Schematické znázornění termogravimetru Setaram TAG 2400 je znázorněno na obr. 4.4.

Zařízení se principiálně skládá ze tří částí:

- (A) dvou vysokoteplotních pecí – pece jsou řízeny dvěma nezávislými zdroji pomocí zpětné vazby od termočlánků typu B (Pt-30Rh/Pt-6Rh) umístěných v blízkosti vzorku tak, aby podmínky uvnitř každé pece byly identické. Vnitřní stěna pece je tvořena korundovou trubicí, do které se spouští závěsy a která spolu s proudícím argonem chrání topné grafitové těleso před oxidační atmosférou. Aby nedocházelo k přehřívání pece, je její vnější plášť chlazen vodou,

4.2 Charakterizace vyšetřovaných vrstev

- (B) dvou skládaných závěsů – každý závěs je zavěšen na ramínku elektronických vah a skládá se z kovového, křemenného a safírového závěsu. Na posledním safírovém závěsu je zavěšen otevřený safírový kalíšek, do kterého se umísťuje referenční, resp. měřený vzorek,
- (C) elektronické mikrováhy – elektronické mikrováhy dosahují vysokého rozlišení až $\pm 0,3 \mu\text{g}$ díky velmi citlivému torznímu pásku, na kterém jsou zavěšeny.

Princip termogravimetrické analýzy je ve zpracovávání digitálního signálu, který je vyvolán hmotnostními změnami ve vzorku. Nevyvážení vah se projeví změnou intenzity paprsku vyzářeného ze zdroje, který přes destičku s průhledem dopadá na 2 fotorezistory. Signál z těchto fotorezistorů se šíří do zesilovače, jehož výstup je zpětnou vazbou spojen se čtyřmi elektromagnetickými cívkami, které mají jako jádro permanentní magnety spojené s raménkem vah. Na těchto cívkách se díky zesilovači indukuje magnetické pole, které vrátí magnety a tím celé váhy zpět do rovnovážné polohy. Změna hmotnosti je pak úměrná elektrickému proudu v cívkách. Tato data jsou přes řídicí jednotku posílána do počítače, ve kterém jsou dále zpracována.

Charakter termogravimetrické křivky je ovlivňován řadou faktorů, které je nutno předem zvážit. V první řadě jsou to zvolené podmínky pro vysokoteplotní experimenty:

- atmosféra v peci (tlak, vlhkost, typ),
- rychlost proudění atmosféry,
- rychlost ohřevu/chlazení,
- zvolený teplotní rozsah.

Dále je také nutno brát v úvahu vlastnosti měřeného materiálu:

- velikost vzorku – v případě tenkých vrstev je mimo zkoumaný materiál nutno uvažovat i přítomnost substrátu, který má mnohonásobně vyšší hmotnost než samotná měřená vrstva a při ohřevu může docházet k hmotnostním změnám také v něm,
- charakter vzorku – je nutno zvážit, jaké procesy v jakém teplotním rozsahu lze při ohřevu daného materiálu očekávat.

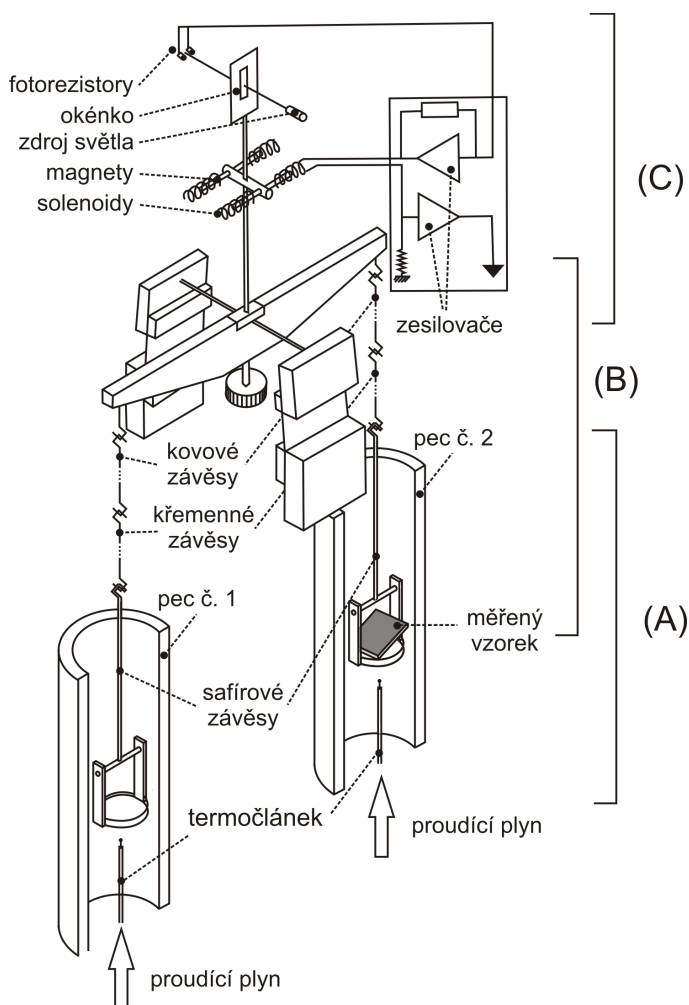
V závislosti na podmínkách měření lze termogravimetr Setaram TAG 2400 používat v různých teplotních rozsazích:

- v inertní atmosféře: 20°C až 2400°C (nutno provést demontáž ochranné korundové trubice v obou pecích),
- v oxidační atmosféře: 20°C až 1750°C ,

4.2 Charakterizace vyšetřovaných vrstev

- v izotermickém režimu: 20 °C až 1500 °C.

Maximální rychlost ohřevu v zařízení Setaram TAG 2400 je 99 °C/min. Avšak se zvyšující se rychlostí ohřevu se zužuje teplotní interval, ve kterém lze hmotnostní změnu při daném procesu zaznamenat a počátek procesu se posouvá směrem k vyšším teplotám. Naopak nízká rychlost ohřevu může vést k opominutí malých hmotnostních změn, které mohou být důležité pro charakterizaci daného materiálu.



Obr. 4.4: Schematické znázornění vysokoteplotního symetrického termogravimetru Setaram TAG 2400. Zařízení se principiálně skládá ze tří částí : (A) dvou pecí, (B) dvou skládaných závěsů a (C) elektronické mikrováhy.

V této disertační práci byla termogravimetrie použita pro vyšetřování oxidační odolnosti vrstev Zr–B–Si–C(–N), které byly připraveny na substrát Si o velikosti 1 cm² a ohřívány na teplotu maximálně 1300 °C v syntetickém vzduchu o atmosférickém tlaku a rychlosti proudění 1 l/hod. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min a ihned po dosažení požadované teploty následoval proces chlazení na pokojovou teplotu rychlostí 30 °C/min. Po každém cyklu ohřevu následoval ještě jeden cyklus ohřevu samotného substrátu Si o stejné aktivní ploše pro získání pozadí. Tento signál byl následně odečten od signálu vrstev na substrátu a byl tak získán signál

odpovídající hmotnostním změnám v samotných vrstvách.

Je třeba zdůraznit, že pro typickou velikost vzorku 1 cm^2 je hmotnost měřené tenké vrstvy o typické tloušťce $2 \mu\text{m}$ a hustotě 5 g/cm^3 kolem 1 mg . Proto měření a interpretace hmotnostních změn v řádu jednotek až desítek μm vyžaduje speciální a nestandardní přístupy, které byly na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni v minulosti vyvinuty.

4.2.4. Vysokoteplotní ohřev

Vybrané vrstvy Al–Cu–O a Zr–B–Si–C(–N) byly ohřívány na předem zadefinované teploty za účelem provedení dalších ex-situ analýz. V případě vrstev Al–Cu–O se jednalo o určení fázového složení, zatímco u vrstev Zr–B–Si–C(–N) se jednalo nejen o určení fázového složení, ale také o měření elektrické rezistivity, měření tvrdosti a měření optických vlastností. Tento ohřev byl prováděn ve vysokoteplotní peci Clasic VAC 1800, která umožňuje ohřev až do teploty $1800 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrstvy byly ohřívány rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v syntetickém vzduchu o atmosférickém tlaku a rychlosti proudění 1 l/hod . Po dosažení zadefinované teploty následoval okamžitě proces chlazení rychlostí $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.5. Vysokorychlostní ohřev a chlazení

Systém AS-ONE 100 od výrobce Annealsys umožňuje díky své konfiguraci kromě vysokorychlostního ohřevu rychlostí až $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ také rychlé chlazení měřeného vzorku. Vzorek je ohříván pomocí 12-ti infračervených halogenových lamp s říditelným výkonem (max. 30 kW). Rychlost ohřevu nebo chlazení může být regulována regulací výkonu těchto lamp. Pro dosažení maximální rychlosti chlazení umožňuje pístový systém zařízení ihned po ukončení ohřevu halogenovými lampami přímý kontakt s ocelovým, vodou chlazeným pláštěm pece, což zvyšuje efektivitu rychlého odvodu tepla.

V případě vrstev Al–Cu–O byl $100 \mu\text{l}$ kalíšek s 4 mg vrstvy v práškové formě umístěn na držák vzorků. Ohřev byl prováděn v syntetickém vzduchu o atmosférickém tlaku rychlostí $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ až na teplotu $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Ihned po dosažení cílové teploty pístový systém přesunul držák kalíšku do polohy, kde se přímo dotýká vodou chlazeného ocelového pláště pece, aby tak bylo dosaženo maximální rychlosti chlazení (až $60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$).

4.2.6. Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce („*X-ray Diffraction*“ – XRD) [23] je metoda, která vychází z poznatku, že atomy jsou v krystalických pevných látkách uspořádány pravidelně do periodické mříže. Dopadá-li svazek rentgenových paprsků na elektrony krystalické mříže, stávají se tyto elektrony zdrojem nového rentgenového záření. Vyzářované vlny mají stejnou frekvenci a vlnovou délku jako dopadající svazek. Takto rozptýlené vlny spolu navzájem interferují a vzhledem k pravidelnému uspořádání atomů se navzájem v určitých směrech zesilují. Výsledkem rentgenové difrakční analýzy je rentgenogram, což je křivka závislosti intenzity difraktovaného

záření na dvojnásobku úhlu θ . Pro každý krystalický materiál je charakteristický jiný rentgenogram. Z takto získaných rentgenogramů vrstev lze po porovnání se standardy jednotlivých krystalických fází z databáze JCPDS („*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*“) určit fázové složení vrstev.

Měření byla prováděna pomocí difraktometru PANalytical X'Pert PRO s ultrarychlým polovodičovým detektorem X'Celerator. Pro analýzu bylo použito záření Cu-K α o vlnové délce $\lambda = 0,154187$ nm. Záření Cu-K β bylo odfiltrováno použitím niklového filtru. Data byla snímána v rozsahu $15^\circ - 95^\circ$ (pro vrstvy Al₂O₃ a Al-Cu-O), resp. $8^\circ - 60^\circ$ úhlu 2θ (pro vrstvy Zr-B-Si-C(-N)), rychlostí $0,036^\circ/\text{s}$.

Změny ve struktuře vrstev Al₂O₃ a Al-Cu-O ve formě prášku a vrstev Zr-B-Si-C(-N) na substrátu Si(100) v nadeponovaném stavu i po ohřevu na různé teploty byly měřeny v uspořádání Bragg-Brentano. Pro potlačení signálu od substrátu Si(100), byly vrstvy Zr-B-Si-C(-N) měřeny v modifikovaném uspořádání Bragg-Brentano s ω offsetem $1,5^\circ$.

Fázové složení vrstev Al₂O₃ a Al-Cu-O připravených na substráty Si(100) bylo měřeno pomocí rentgenové difrakce v geometrii s rentgenovým svazkem dopadajícím pod nízkým úhlem – GIXRD („*Grazing Incidence X-ray Diffraction*“) při dopadovém úhlu $0,75^\circ$.

Na základě rentgenogramů vybraných vrstev Al₂O₃, Al-Cu-O a Zr-B-Si-C(-N) byla pomocí Scherrerovy formule [87] určována velikost krystalitů. A dále u vybraných vrstev Al₂O₃ a Al-Cu-O byl určován také mřížkový parametr pomocí metody, kterou navrhli Nelson a Riley [88].

4.2.7. Měření prvkového složení

K měření prvkového složení vyšetřovaných vrstev byly v rámci této práce použity celkem 3 metody: analýza pružně rozptýlených nabitých částic („*Rutherford Backscattering Spectroscopy*“ – RBS [25,89]), detekce odražených atomů („*Elastic Recoil Detection*“ – ERD [25]) a rentgenová fluorescence („*X-ray Fluorescence*“ – XRF [23]).

4.2.8. Analýza pružně rozptýlených nabitých částic

Při měření pomocí RBS je vzorek bombardován vysokoenergetickými nabitými částicemi (ionty, protony). Zastoupení prvků v materiálu a jejich kvantitativní poměry jsou zjišťovány analýzou úhlu odrazu a energiových spekter pružně odražených částic. V případě, že nedochází k rozptylu částic na povrchu lze z analýzy energiových ztrát dopadajících a rozptýlených částic při průchodu látkou získat také informaci o hloubkovém koncentračním profilu daného prvku v materiálu. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí $10^{11} - 10^{15}$ atomů/cm² a hloubkové rozlišení činí průměrně 10 nm. Výhodou této metody je možnost kvantitativní analýzy bez předchozí kalibrace systému. Nevýhodou metody je nemožnost stanovit přítomnost velmi lehkých prvků. Pro analýzu přítomnosti prvků jako např. vodík je však nutné použít jinou analytickou metodu, např. metodu ERD (viz kap. 4.2.9).

4.2.9. Detekce odražených atomů

Metoda ERD je založena na stejném principu jako metoda RBS – na analýze úhlu odrazu a energiových spekter pružně odražených částic. Avšak při této metodě jsou používány těžké částice α , které dopadají na vzorek pod úhlem 75° . Při jejich pružném rozptylu dochází k vyražení lehčích atomů ze vzorku a tyto atomy jsou pak registrovány a analyzovány detektorem. Stejně jako metoda RBS umožňuje tato metoda získání hloubkového koncentračního profilu jednotlivých prvků.

Metody RBS a ERD byly použity pro stanovení prvkového složení vrstev Zr–B–Si–C(–N). Měření byla prováděna na Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy s využitím urychlovače Tandetron MC 4130. Data naměřená metodami RBS, resp. ERD, byla vyhodnocena pomocí počítačových programů GISA, resp. SIMNRA, s využitím hodnot účinných průřezů uvedených v databázi IBANDL („*Ion Beam Analysis Nuclear Data Library*“). Obsahy prvků Zr, B, Si, C, N, O a Ar ve vrstvách Zr–B–Si–C(–N) byly měřeny metodou RBS pomocí protonů o energii 1,7; 2,3 a 2,7 MeV rozptýlených pod úhlem 170° . Přesnost, se kterou byly obsahy těchto prvků určeny je 1–2 at. %. Obsah H ve vrstvách byl měřen metodou ERD pomocí svazku částic alfa o energii 3,04 MeV. Přesnost určení obsahu H ve vrstvách je 0,1–0,2 at. %.

4.2.10. Rentgenová fluorescence

Rentgenová fluorescence je metoda, při které je materiál ozařován rentgenovým zářením, které má dostatečnou energii pro vybuzení elektronů z vnitřních orbitalů atomů v základním stavu. Při přechodu elektronu zpět do základního stavu dochází k emisi charakteristického rentgenového záření. Analýzou energie tohoto záření lze stanovit prvkové složení materiálu.

Metoda XRF byla použita pro stanovení prvkového složení vrstev Al_2O_3 a Al–Cu–O připravených na substráty Si(100). Měření byla prováděna pomocí spektrometru PANalytical MagiX Pro. Zdrojem rentgenového záření byla rhodiová výbojka (4 kW). Přístroj byl kalibrován pomocí vrstev Cu a Al_2O_3 . V případě vrstev Al–Cu–O bylo ke kalibraci využito také výsledků získaných z měření pomocí metody RBS. Data byla ukládána pomocí počítačového programu SuperQ v4.0. Pro kalibraci a následné zpracování naměřených dat byl použit počítačový program FP-MULTI. Přesnost určení prvkového složení je $\pm 10\%$.

4.2.11. Spektroskopická elipsometrie

Spektroskopická elipsometrie je založena na měření změn polarizace světla při odrazu od měřeného materiálu. Díky této metodě je možno určit důležité veličiny, které charakterizují optické vlastnosti tenkých vrstev jsou index lomu n a extinkční koeficient k . Index lomu udává kolikrát je v daném prostředí rychlost elektromagnetického vlnění menší než je jeho rychlost ve vakuu. Extinkční koeficient charakterizuje transparentci materiálu – nízké hodnoty extinkčního koeficientu odpovídají vysoké transparentci. Obě veličiny jsou bezrozměrné a jsou závislé na vlnové délce.

Index lomu a extinkční koeficient vrstev Al_2O_3 , Al-Cu-O a Zr-B-Si-C(-N) v nadeponovaném stavu a u vybraných vrstev i po ohřevu byly měřeny pomocí přístroje VASE s proměnným úhlem dopadu od výrobce J. A. Woolam. Měření byla prováděna v rozsahu vlnové délky použitého elektromagnetického vlnění 300–2000 nm analyzováním odraženého paprsku pro úhly dopadu 65° , 70° a 75° . Pro vyhodnocení byl použit počítačový program WVASE. Optický model použitý k vyhodnocení dat závisel na tom, zda vrstva byla či nebyla transparentní. V případě, že vrstva nebyla transparentní, byla modelována pomocí Lorentzových oscilátorů. V případě, že byla vrstva transparentní pouze v části rozsahu 300–2000 nm, byla použita Cody-Lorentzova disperzní formule. V případě, že vrstva byla transparentní v celém rozsahu, byla pro modelování využita Cauchyho disperzní formule. Stejně metody byly použity také pro určení tloušťky a optických vlastností vrstev, které se vytvořily na povrchu vrstev Zr-B-Si-C(-N) během jejich ohřevu. V případě, že byla nezoxidovaná část vrstvy ne-transparentní, byl součástí optického modelu předpoklad, že se její vlastnosti během ohřevu nezměnily. Chyba určení hodnot indexu lomu a tloušťky povrchové zoxidované vrstvy je v případě homogenních transparentních vrstev $< 1\%$. V případě zoxidovaných vrstev na ne-transparentní nezoxidované vrstvě se chyba určení daných veličin může zvýšit, protože nemusí platit předpoklad, že se vlastnosti této vrstvy během ohřevu nemění.

4.2.12. Čtyřbodová metoda pro měření elektrické rezistivity

Čtyřbodová metoda je standardně používána metoda pro určování elektrické rezistivity materiálů [90]. Tato metoda je založena na přiložení měřicí hlavice, kterou tvoří 4 ostré hroty, kolmo na povrch měřeného materiálu s přesně definovaným přtlakem, kde mezi vnějšími hroty protéká předem definovaný proud. Následně je měřeno napětí na vnitřních hrotech měřicí hlavice. Elektrická rezistivita je potom určována na základě znalosti okolní teploty, plochy vrstvy, tloušťky vrstvy, napětí na vnitřních hrotech a proudu mezi vnějšími hroty.

Elektrická rezistivita vrstev Zr-B-Si-C(-N) v nadeponovaném stavu a u vybraných vrstev i po ohřevu byla určována pomocí hlavice s wolframovými hroty, jejichž vzdálenost byla 1,047 mm. Jelikož může být tato metoda určování elektrické rezistivity vrstev citlivá na použitý substrát vrstvy, byly vybrané vrstvy deponované také na sklo a následně byla měřena elektrická rezistivita těchto vrstev. V případě vrstev Zr-B-Si-C(-N) bylo potvrzeno, že volba substrátu neměla žádný vliv na výslednou elektrickou rezistivitu vrstev a veškerá měření byla prováděna na vrstvách deponovaných na substrát $\text{Si}(100)$. Výsledná hodnota elektrické rezistivity vrstev byla určena z průměru několika měření při různém natočení vzorku. Přesnost určení elektrické rezistivity vrstev je $\pm 5\%$.

4.2.13. Mikroindentace

Mikroindentace je metoda, která umožňuje určit základní mechanické vlastnosti materiálů jako jsou tvrdost (odolnost materiálu proti plastické deformaci vyvolané vnikáním cizího tělesa) a efektivní Youngův modul (tuhost materiálu). Určení těchto veličin je založeno na

měření deformace materiálu při vnikání cizího tělesa definovaných geometrických rozměrů (tzv. indentoru) [91]. Během měření je diamantový indentor postupně vtlačován definovanou rostoucí silou do materiálu. Při dosažení maximální použité síly lze setrvat při této maximální zátěži po definovaný čas a následně je zátěž opět snižována. Mechanické vlastnosti materiálu jsou následně určeny na základě analýzy zatěžovací, resp. odlehčovací, křivky závislosti hloubky průniku indentoru na použité zátěži.

Tvrдость vrstev Al_2O_3 , Al-Cu-O a Zr-B-Si-C(-N) v nadeponovaném stavu a u vybraných vrstev Zr-B-Si-C(-N) i po ohřevu a Youngův modul vrstev Al_2O_3 a Al-Cu-O byly měřeny pomocí mikroindentoru Fischerscope H100. Přístroj je vybaven Vickersovým indentorem s vrcholovým úhlem 136° . Zatížení měřicího hrotu bylo 20 mN s dobou zatěžování i odlehčování 20 s a s dobou trvání maximální zátěže 5 s. U všech vrstev byla dodržena podmínka, že maximální hloubka indentačního vpichu nepřekračovala 10 % celkové tloušťky vrstvy. Výsledná hodnota tvrdosti vrstev byla určena ze statistiky 25 indentačních vpichů. Přesnost určení tvrdosti vrstev je ± 2 GPa.

4.2.14. Profilometrie

Profilometrie je metoda, která umožňuje určit s vysokou přesností nerovnost povrchu materiálů. Metoda je založena na pohybu diamantového hrotu s definovanou přítláčnou silou po definované dráze na povrchu materiálu a měření změn ve vertikální poloze hrotu. Výchytky ve vertikální poloze hrotu jsou elektromagneticky převáděny na digitální signál, který je následně zpracováván v počítači.

Hodnoty tloušťky vrstev Al_2O_3 , Al-Cu-O a Zr-B-Si-C(-N) v nadeponovaném stavu a tlakové pnutí vrstev Al_2O_3 a Al-Cu-O byly měřeny pomocí profilometru Dektak 8 Stylus od výrobce Veeco. Určení tloušťky vrstev spočívalo ve změření profilu rozhraní vrstva-substrát, které bylo vytvořeno zakrytím části substrátu během depozice. Tlakového pnutí ve vrstvách bylo určeno na základě Stoneyho formule [92] z měření průhybu substrátu před a po depozici vrstvy (pro tato měření byly použity vrstvy nadeponované na substráty $\text{Si}(100)$ o rozměru 5×30 mm). Přesnost určení tloušťky vrstev je ± 1 GPa.

4.2.15. Ab-initio výpočty struktury

Ab-initio výpočty jsou založeny na klasickém popisu jader atomů a kvantovém popisu valenčních elektronů (rovnice na úrovni Schrödingerovy rovnice). Tyto výpočty umožňují (1) stanovit energii a elektronovou strukturu pro dané souřadnice atomů v periodické buňce, (2) nalézt optimalizované souřadnice atomů v periodické buňce a její optimalizovanou velikost (lokální energiové minimum) a (3) sledovat vývoj systému v čase (molekulární dynamika). Pro výpočty krystalového uspořádání a transformačních energií tuhých roztoků Al-Cu-O byla použita teorie funkcionálu hustoty implementovaná v programu PWscf [93]. Atomová jádra a vnitřní elektronové obaly byly reprezentovány pseudopotenciály Vanderbiltova typu [94]. Kohn-Shamovy rovnice pro valenční elektrony byly řešeny v bázi rovinných vln o maximální

energii 30 Ry. Výměnná a korelační energie byla aproximována Perdew-Burke-Ernzerhofovým funkciónálem [95]. Pro vzorkování Brillouinovy zóny byla použita Monkhorst-Packova síť $3 \times 3 \times 3$. Volba vhodné buňky pro simulaci byla založena na skutečnosti, že stechiometrická spinelová struktura může být reprezentována buď kubickou primitivní buňkou o 56 atomech (hodnota mřížkového parametru této buňky, a , je diskutována níže) nebo romboedrální primitivní buňkou o 14 atomech (mřížkové vektory jsou $(a/2, a/2, 0)$, $(a/2, 0, a/2)$ a $(0, a/2, a/2)$). Fáze γ - Al_2O_3 s defektní spinelovou strukturou, která obsahuje 1/9 vakancí z celkového počtu potenciálních pozic atomů Al, může být popsána primitivní buňkou o 42 atomárních pozicích (40 atomů + 2 vakance), která se skládá z tří dříve zmíněných romboedrálních buněk. Za účelem nalezení konfigurace s nejnižší energií, byly pro každé složení optimalizovány pozice jednotlivých atomů pro několik různých objemů. Následně bylo možno určit preferovaný objem V_0 a odpovídající energii základního stavu E_0 fitováním Birchovy rovnice 4.29:

$$E - E_0 = \frac{9}{8} B V_0 \left(\left[\frac{V_0}{V} \right]^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 + \frac{9}{16} B (B' - 4) V_0 \left(\left[\frac{V_0}{V} \right]^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 + \dots \quad (4.29)$$

kde B reprezentuje objemový modul tuhosti při preferovaném objemu V_0 a B' je derivace objemového modulu tuhosti podle tlaku. Transformační energie pro tuhý roztok Al–Cu–O s ohledem na fázové složení po ohřevu (rozpad na fáze CuAl_2O_4 a α - Al_2O_3) byla vypočítána z rovnice:

$$E = E_{\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_z} - x \times E_{\text{CuAl}_2\text{O}_4} - (0,5y - x) \times E_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} - (0,5z - 0,75y - 0,5x) \times E_{\text{O}_2} \quad (4.30)$$

V případě kdy systém obsahuje lichý počet elektronů (kvůli 1 vakanci Al na primitivní buňku) a v případě tripletního základního stavu kyslíkové molekuly byly uvažovány nespárované spiny. Chyba, se kterou byla určena hodnota transformační energie, je nižší než 2 meV/atom. Pro použitou metodu výpočtu je charakteristické, že vypočítané hodnoty mřížkových parametrů byly systematicky vyšší než hodnoty experimentálně určené, avšak rozdíl mezi nimi byl menší než 0,7 %, resp. 1,4 % v případě Cu a α - Al_2O_3 , resp. spinelové struktury CuAl_2O_4 .

5. Výsledky a diskuze

5.1. Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3

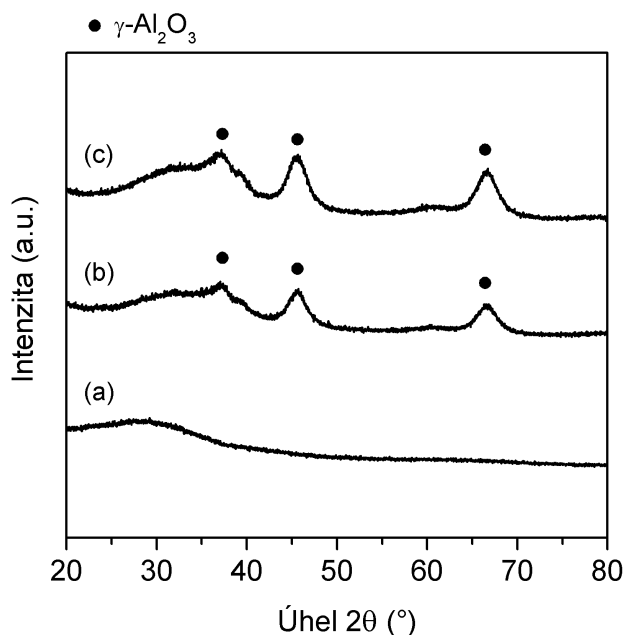
V této kapitole bude vyšetřován vliv nadeponované struktury magnetronově naprášovaných vrstev Al_2O_3 na vysokoteplotní stabilitu a transformační procesy probíhající v těchto vrstvách během jejich postdepozičního ohřevu (výsledky byly publikovány v [II, IV]). Pro tento účel byly připraveny tři vrstvy s různou nadeponovanou strukturou Al_2O_3 označené I, II a III. Struktura nadeponovaných vrstev byla řízena vhodnou kombinací dvou depozičních parametrů, jmenovitě výkonu dodávaného do výboje a teploty, na kterou byl substrát vyhříván. Zvolené hodnoty těchto dvou parametrů pro přípravu jednotlivých vrstev jsou uvedeny v tab. 5.1.

Tab. 5.1: Hodnoty výkonu dodávaného do výboje a teploty, na kterou byl substrát vyhříván, které byly použity při přípravě vrstev Al_2O_3 .

Vrstva	Výkon dodávaný do výboje (kW)	Teplota substrátu ($^{\circ}\text{C}$)
I	0,6	bez ohřevu
II	0,6	500
III	1,2	500

Všechny vrstvy byly vysoce průhledné a na jejich povrchu byly pozorovány barevné interferenční obrazce. Vysoká optická průhlednost ve viditelném spektru indikovala stechiometrické složení vrstev. Analýza prvkového složení nadeponovaných vrstev potvrdila, že všechny tři nadeponované vrstvy mají téměř stechiometrické složení – obsah Al byl roven 37 at. % a obsah O 63 at. %, což odpovídá poměru O : Al = 1,7 (v případě stechiometrického oxidu je poměr O : Al roven hodnotě 1,5).

Struktura vrstev I–III v nadeponovaném stavu byla charakterizována pomocí rentgenové difrakce v uspořádání Bragg–Brentano. Vrstvy byly rentgenovány v práškové formě kvůli následné analýze fázových transformací pomocí DSC. Hmotnost vrstev byla ve všech případech $3,00 \pm 0,01$ mg. Odpovídající rentgenogramy jsou ukázány na obr. 5.1. Rentgenogram vrstvy I připravené při nízkém výkonu 0,6 kW a bez ohřevu substrátu (viz obr. 5.1(a)) neobsahuje žádnou reflexi od krystalické fáze a jediný velmi široký pík v rozsahu $20^{\circ} - 45^{\circ}$ úhlu 2θ indikuje, že vrstva má zcela amorfní strukturu. V případě vrstev II a III deponovaných s ohřevem substrátu na 500°C a výkonem dodávaným do výboje 0,6 kW, resp. 1,2 kW, (viz obr. 5.1(b), resp. obr. 5.1(c)) lze na rentgenogramech pozorovat široké reflexe s nízkou intenzitou odpovídající kubické fázi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (karta JCPDS č. 10-0425). Jelikož analýza XRD umožňuje identifikovat pouze krystalické fáze, je velmi problematické určit, jaké množství amorfní fáze je obsaženo ve vrstvách II a III. I přesto však lze pozorovat, že intenzita reflexí od fáze γ je v případě vrstvy II mírně nižší než intenzita reflexí od této fáze ve vrstvě III, což může indikovat, že obsah amorfní fáze ve vrstvě II je vyšší.

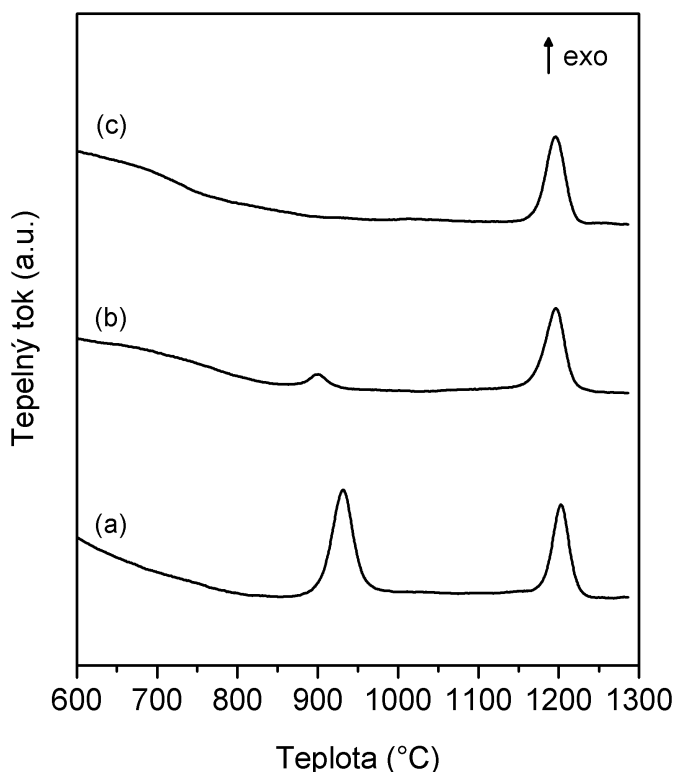


Obr. 5.1: Rentgenogramy vrstev Al_2O_3 připravených při různých depozičních parametrech: (a) výkonu 0,6 kW a bez ohřevu substrátu (vrstva I); (b) výkonu 0,6 kW a ohřevu substrátu na 500°C (vrstva II) a (c) výkonu 1,2 kW a ohřevu substrátu na 500°C (vrstva III).

Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3 byly detailně zkoumány pomocí kombinace diferenciální skenovací kalorimetrie a rentgenové difrakce, což umožňuje charakterizovat změny ve fázovém složení vrstev a dát do souvislosti DSC píky s jednotlivými transformacemi.

DSC křivky zaznamenané během ohřevu vrstev I–III v syntetickém vzduchu na teplotu 1300°C rychlostí $40^\circ\text{C}/\text{min}$ jsou ukázány na obr. 5.2. Z průběhu DSC křivek je vidět, že ve všech třech vrstvách dochází během ohřevu pouze k exotermickým procesům, které jsou na DSC křivce reprezentovány píky s existencí maxima. Na DSC křivce vrstvy I s amorfni nadeponovanou strukturou lze pozorovat dva vysoké píky, jejichž intenzity se příliš neliší. Maxim tyto píky dosahují při teplotách 930°C a 1200°C . DSC křivka vrstvy II, u níž byla detekována přítomnost fáze γ , vykazuje také existenci dvou píků, avšak oproti vrstvě I s amorfni strukturou je intenzita prvního píku mnohonásobně nižší a maximum tohoto píku je posunuto o $\sim 30^\circ\text{C}$ směrem k nižším teplotám. Pozice a intenzita druhého píku je srovnatelná s druhým píkem na křivce vrstvy I. V případě vrstvy III, u níž byla též detekována přítomnost fáze γ , lze pozorovat na DSC křivce přítomnost pouze jednoho píku při teplotě 1200°C o podobné intenzitě jako v případě vrstev I a II. Rozdíly v průběhu DSC křivek u jednotlivých vrstev jednoznačně poukazují na to, že se struktura nadeponovaných vrstev vzájemně liší.

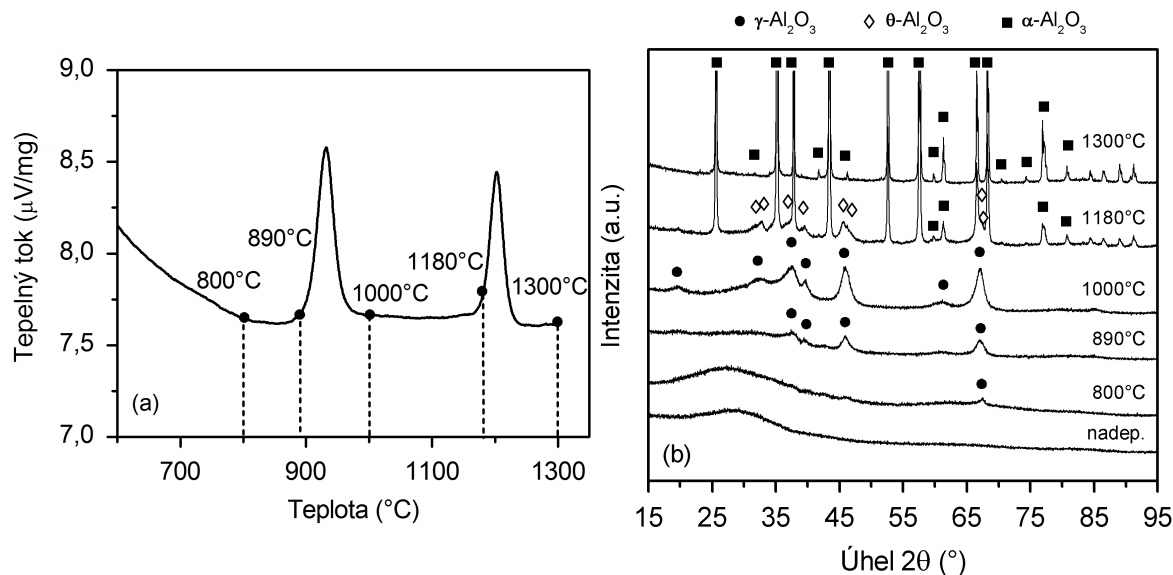
Aby bylo možno identifikovat procesy, které jednotlivé DSC píky reprezentují, byly vrstvy Al_2O_3 ohřaty rychlostí $40^\circ\text{C}/\text{min}$ na teploty zadané na obrázcích 5.3(a)–5.5(a). Pro každý exotermický pík byla zvolena alespoň jedna teplota před počátek procesu, v průběhu procesu a po dokončení procesu. Ihned po dosažení dané teploty následoval proces chlazení rychlostí $40^\circ\text{C}/\text{min}$ na pokojovou teplotu a po ochlazení byly pořízeny příslušné rentgenogramy (viz obr. 5.3(b)–5.5(b)).



Obr. 5.2: DSC křivky zaznamenané během ohřevu vrstev Al_2O_3 připravených při různých depozičních parametrech: (a) výkonu 0,6 kW a bez ohřevu substrátu (vrstva I); (b) výkonu 0,6 kW a ohřevu substrátu na 500°C (vrstva II) a (c) výkonu 1,2 kW a ohřevu substrátu na 500°C (vrstva III). Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 1300°C rychlostí $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na obr. 5.3 je DSC křivka vrstvy I s vyznačenými teplotami a příslušné rentgenogramy získané po ochlazení na pokojovou teplotu. Porovnáním rentgenogramů po ohřevu na teploty 800°C , 890°C a 1000°C , což jsou teploty v okolí prvního exotermického píku s maximem při teplotě 930°C , lze pozorovat, že dochází ke krystalizaci amorfni struktury. Všechny detekované píky lze přiřadit krystalické fázi γ . Intenzity těchto píků se s rostoucí teplotou zvyšují, což indikuje postupnou fázovou transformaci z amorfni Al_2O_3 do krystalické fáze γ ($a \rightarrow \gamma$). Ačkoliv nebyl na DSC křivce zaznamenan žádný pík až do teploty 800°C , lze na rentgenogramu vrstvy po ohřevu na 800°C pozorovat pík s velmi malou intenzitou odpovídající reflexi od roviny (440) krystalické fáze γ . To naznačuje, že existuje několik málo krystalitů v amorfni struktuře ještě před tím, než začne dominantní proces fázové transformace z amorfni do krystalické fáze γ (viz první exotermický pík). Jak je vidět z rentgenogramů vrstvy po ohřevu na teploty 1180°C a 1300°C , druhý exotermický pík detekovaný při teplotě maxima 1200°C je spojen s transformací fáze γ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (karta JCPDS č. 46-1212) ($\gamma \rightarrow \alpha$). XRD píky odpovídající fázi α mají mnohem vyšší intenzity a jsou velmi úzké, což je důsledkem toho, že tato fáze má mnohem větší krystality. Z analýzy rentgenogramu vrstvy po ohřevu na teplotu 1180°C je vidět, že již nelze detekovat přítomnost fáze γ , avšak kromě reflexí od fáze α , lze detekovat přítomnost krystalické metastabilní fáze $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (karta JCPDS č. 23-1009). I přesto, že tvar DSC píku nevykazuje žádné známky superpozice, je vidět, že transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ probíhá s vytvořením přechodové fáze θ . Tyto výsledky naznačují, že tato metastabilní

fáze existuje pouze v úzkém teplotním rozsahu, kdy se tvoří krystality fáze α .

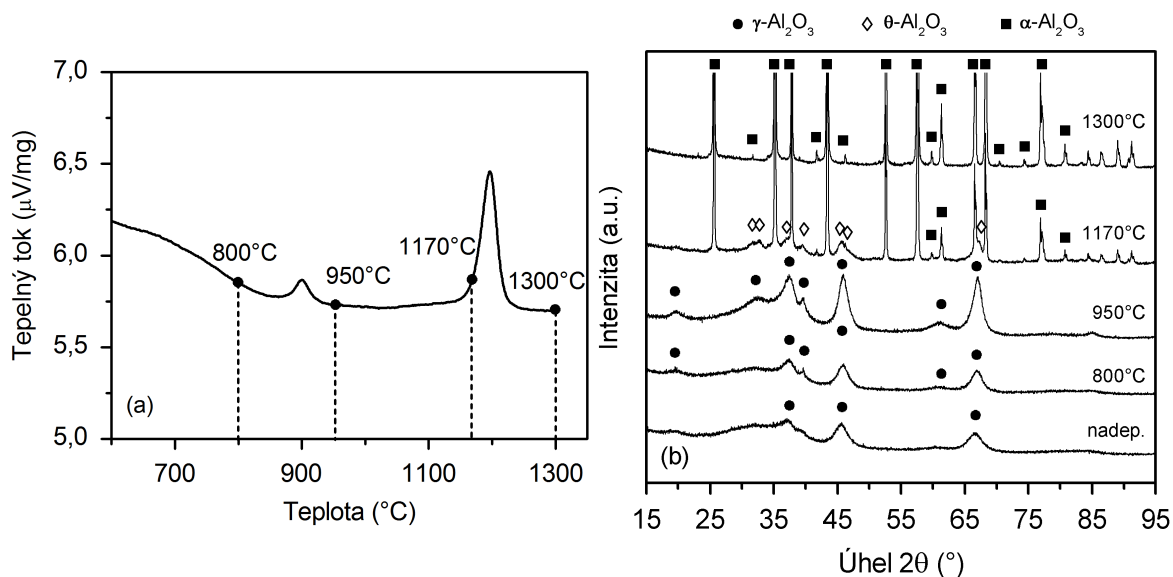


Obr. 5.3: (a) DSC křivka zaznamenaná během ohřevu vrstvy I s amorfni nadeponovanou strukturou v syntetickém vzduchu rychlostí $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ s vyznačenými teplotami a (b) ex-situ rentgenogramy této vrstvy po ohřevu na tyto teploty.

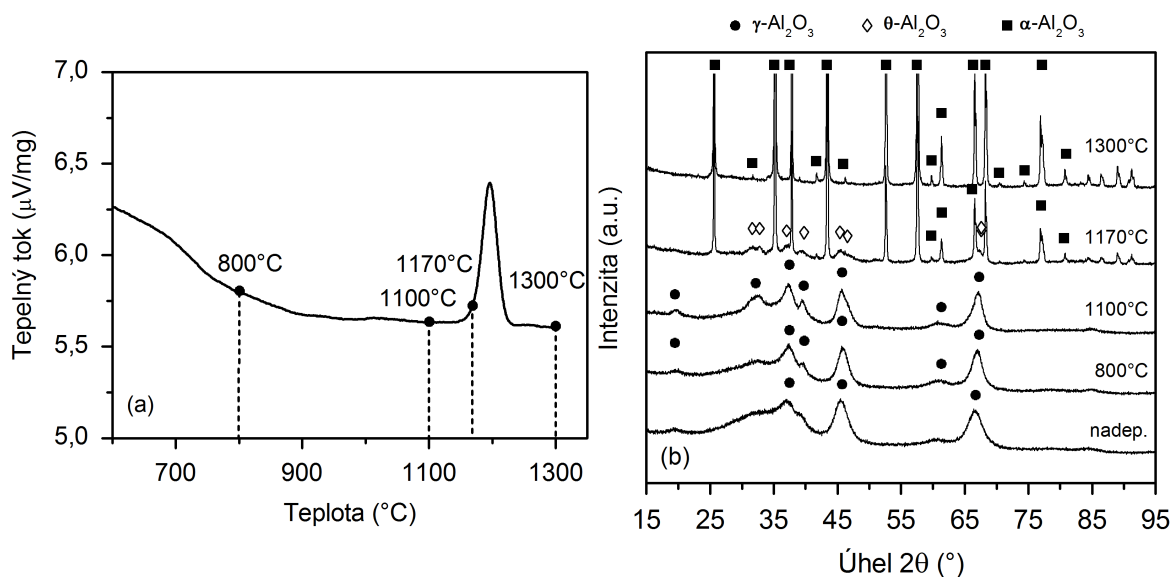
Na obr. 5.4 je DSC křivka vrstvy II s vyznačenými teplotami a příslušné rentgenogramy získané po ochlazení na pokojovou teplotu. Z rentgenogramů je vidět, že první exotermický pík detekovaný při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$, který má mnohem nižší intenzitu než v případě prvního exotermického píku detekovaného při ohřevu vrstvy s amorfni strukturou, je opět spojen s transformací amorfni fáze do krystalické fáze γ . Jelikož fáze γ již existovala ve struktuře nadeponované vrstvy, projevuje se zvyšování celkového obsahu této fáze ve vrstvě zvyšováním intenzit XRD reflexí od této fáze (viz porovnání rentgenogramů po ohřevu vrstvy na $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$). Další zvýšení teploty za teplotu, kdy byl detekován druhý exotermický pík, má za následek, stejně jako u vrstvy I, fázovou transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$. Stejně jako u vrstvy I byla na rentgenogramu vrstvy II ohřáté na začátek exotermického píku ($1170\text{ }^\circ\text{C}$) detekována přítomnost metastabilní fáze θ . Na základě chování vrstvy II během jejího ohřevu lze tedy usuzovat, že tato vrstva měla nadeponovanou krystalickou strukturu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s malým množstvím amorfni fáze.

Na obr. 5.5 je DSC křivka vrstvy III s vyznačenými teplotami a příslušné rentgenogramy získané po ochlazení na pokojovou teplotu. Porovnáním rentgenogramů vrstvy ohřáté až na teplotu $1100\text{ }^\circ\text{C}$ je vidět, že se jednotlivé rentgenogramy až do této teploty nemění, což je v souladu s neexistencí píku na DSC křivce. Z rentgenogramů vrstev po ohřevu na teploty $1170\text{ }^\circ\text{C}$ a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ je vidět, že se fáze γ transformuje do α a stejně jako v případě vrstev I a II zde byla detekována přítomnost metastabilní fáze θ , jejíž vytvoření doprovází tuto transformaci.

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al₂O₃



Obr. 5.4: (a) DSC křivka zaznamenaná během ohřevu vrstvy II s nadeponovanou krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ v syntetickém vzduchu rychlostí 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s vyznačenými teplotami a (b) ex-situ rentgenogramy této vrstvy po ohřevu na tyto teploty.



Obr. 5.5: (a) DSC křivka zaznamenaná během ohřevu vrstvy III s nadeponovanou krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ v syntetickém vzduchu rychlostí 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s vyznačenými teplotami a (b) ex-situ rentgenogramy této vrstvy po ohřevu na tyto teploty.

Podrobná analýza XRD píků od krystalické fáze γ prokázala, že zvyšující se intenzita reflexí od rovin (400) a (440) na pozici 45,9 $^{\circ}$, resp. 67,1 $^{\circ}$, je spojena s nukleací nových krystalitů

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3

fáze γ z amorfnní fáze a nikoli s růstem již existujících krytalitů této fáze (velikost krytalitů se s teplotou nemění). Odpovídající data včetně intenzit dominantních reflexí, jmenovitě $\gamma(400)$ a $\gamma(440)$, a velikosti krytalitů jsou ukázány v tabulce 5.2. Kromě velikosti krytalitů fáze γ , která se pohybovala v rozmezí 4 až 7 nm, byla spočítána také velikost krytalitů fáze α , která byla 100–150 nm. Větší velikost krytalitů fáze α je v souladu s faktem, že fáze α je energeticky stabilnější při menší povrchové ploše na rozdíl od jemnozrné fáze γ [96].

Tab. 5.2: Intenzity reflexí od rovin (400) a (440) od fáze γ , $I_{(400)}$, resp. $I_{(440)}$, a velikost krytalitů vypočítaná z těchto reflexí, d_{400} , resp. d_{440} , pomocí Scherrerovy rovnice pro nadeponované a ohřáté vrstvy Al_2O_3 .

Vrstva	Teplota ($^{\circ}\text{C}$)	I_{400} (cps)	I_{440} (cps)	d_{400} (nm)	d_{440} (nm)
I	nadep.	–	–	–	–
	890	282	326	7	7
	1000	710	851	6	6
II	nadep.	390	361	4	4
	800	412	415	5	5
	950	988	1094	5	5
III	nadep.	663	702	4	4
	800	703	768	5	5
	1100	692	736	6	5

Porovnáním získaných výsledků s výsledky uvedenými v publikacích, které se věnují fázovým transformacím v magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 , viz kapitola 2.1, se ukazuje, že tato systematická studie některé výsledky potvrzuje a některé rozporuje. Jak bylo ukázáno pomocí kombinace DSC a XRD, je možno magnetronovým naprašováním nadeponovat vrstvy Al_2O_3 s různou strukturou, které se liší různým poměrem amorfnní a krytalické fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: (1) zcela amorfnní vrstvu Al_2O_3 (vrstva I), (2) vrstvu s částečně krytalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vrstva II) a (3) vrstvu s čistě krytalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vrstva III). Většina výsledků je plně v souladu s výsledky Eklunda a spol [21], až na jeden důležitý rozdíl. Eklund a spol. nepozorovali během transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvě se strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ přítomnost žádné přechodové metastabilní fáze. V případě této systematické studie byla však nezávisle na nadeponované struktuře v průběhu transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ vždy zaznamenána přítomnost metastabilní fáze θ . I přes rozdílné podmínky ohřevu použité v jednotlivých studiích (v této systematické studii byly vrstvy ohřívány rychlostí $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bez výdrže, zatímco Eklund a spol. ohřívávali vrstvy rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s výdrží 1 h [21]), není důvod se domnívat, že by tento fakt měl kvalitativní dopad na probíhající fázové transformace, protože v případě magnetronově naprašovaných vrstev Al_2O_3 bylo podobné chování pozorováno také v případě ohřevu rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ s výdrží 5 h [I].

Metastabilní fáze Al_2O_3 lze v závislosti na uspořádání kyslíkových aniontů rozdělit na dvě skupiny: struktury s kubickou plošně centrovanou mřížkou a hexagonální struktury s těsným uspořádáním. Kubická fáze γ a monoklinická fáze θ patří do stejné skupiny s plošně centrovanou mřížkou. Tyto dvě fáze se však liší uspořádáním hliníkových kationtů. Struktura fáze γ je obvykle popsána jako defektní spinelová s 32 kyslíkovými anionty na kubické plošně centrované mřížce s $21\frac{1}{3}$ hliníkovými kationty rozmístěnými na oktaedrálních a tetraedrálních intersticiálních místech. Zbývající $2\frac{2}{3}$ intersticiální místa, která chybí do ideální spinelové struktury (prostorová grupa $Fd\bar{3}m$), tvoří vakance.

Gutiérrez a spol. [97] použili výpočty ab-initio, aby vyšetřili všechny možné konfigurace vakancí ve fázi γ . Zjistili, že struktura s minimální energií má všechny vakance umístěné v oktaedrálních místech, která splňují podmínku, že je vzdálenost jednotlivých vakancí co největší. Avšak rozdíl oproti energetické náročnosti struktury s vakancemi umístěnými v tetraedrálních pozicích není příliš výrazný. Výsledkem toho je, že kationtová podmříž je částečně neuspořádaná (oproti ideální spinelové struktuře). Monoklinická fáze θ (prostorová grupa $C2/m$) obsahuje 20 iontů v jednotkové buňce s 8 kationty rovnoměrně rozmístěnými v oktaedrálních a tetraedrálních pozicích. Tato fáze má zcela uspořádanou strukturu, která vzniká z fáze γ během ohřevu při vytváření fáze α . Levin a Brandon [14] analyzovali možné transformační cesty z hlediska symetrie jednotlivých prostorových grup, resp. podgrup. Bylo zde ukázáno, že transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ může probíhat spojitě na základě pouhého chemického přeuspořádání hliníkových kationtů na intersticiálních místech kyslíkové podmříže, která zůstává během této transformaci prakticky nezměněná. Proto lze předpokládat, že je tato transformace nerekonstruktivní (na rozdíl od konečné transformace do romboedrální fáze α). Na základě těchto faktů, lze usuzovat, že transformace $\gamma \rightarrow \theta$ může mít termodynamický charakter druhého řádu. Na rozdíl od transformace prvního řádu, se v tomto případě neočekává uvolnění ani spotřebování energie. Ačkoliv jsme tedy v této systematické studii detekovali pomocí XRD přítomnost fáze θ ve všech vyšetřovaných vrstvách Al_2O_3 , nebyl v souvislosti s vytvářením této fáze detekován žádný pík na DSC křivce. Naopak během vytváření fáze α byl na DSC křivce zaznamenán výrazný pík. Strukturu fáze α (prostorová grupa $R\bar{3}c$) lze považovat za hexagonální těsně uspořádanou podmříž kyslíkových aniontů s $\frac{2}{3}$ intersticiemi v oktaedrálních místech zaplněných hliníkovými kationty. Jelikož jsou symetrie prostorových grup fází α a θ zcela rozdílné, je transformace $\theta \rightarrow \alpha$ náhlá a dochází během ní k přeuspořádání kyslíkové podmříže, tj. k přerušení chemických vazeb. Proto je tento proces doprovázen uvolněním energie.

Další metastabilní fáze Al_2O_3 , která může být pozorována během transformace z $\gamma \rightarrow \alpha$, je orthorombická fáze δ . Struktura této fáze je založena na kubickém plošně centrovaném uspořádání kyslíkových aniontů, stejně jako fáze γ , avšak tato fáze má vyšší stupeň uspořádání intersticiálních kationtů. V magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 detekovali Edlmayr a spol. [22] přítomnost této fáze pomocí XRD během ohřevu těchto vrstev v argonové atmosféře. Přítomnost této fáze zde byla identifikována během transformace $\gamma \rightarrow \alpha$. Autoři zde však uvádějí, že nelze vyloučit, že se jedná o fáze θ z důvodu překrývajících se XRD reflexí.

V této systematické studii nebyla přítomnost fáze δ detekována v žádné z vyšetřovaných vrstev.

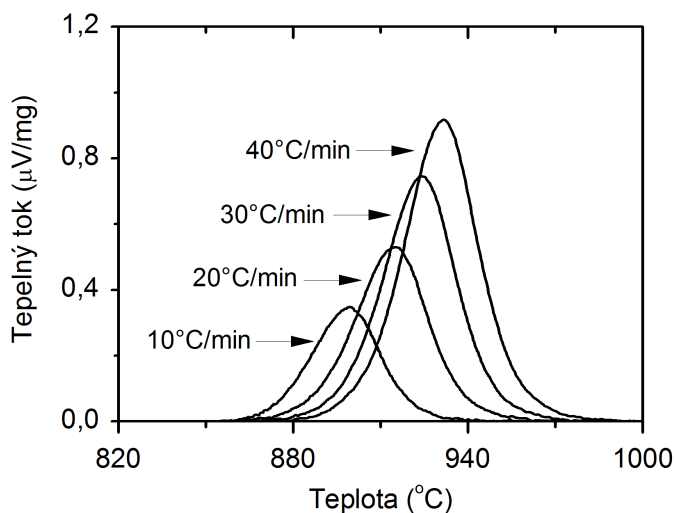
Detailní analýza DSC křivek magnetronově naprašovaných vrstev Al₂O₃ nebyla dosud nikde publikována. Edlmayr a spol. [22] uvedli pouze DSC křivky zaznamenané během ohřevu dvou vrstev Al₂O₃ v argonu (vrstvy s vysokým a vrstvy s nízkým obsahem krystalické fáze γ). Ve studii nebyla uvedena žádná termodynamická ani kinetická data. Následující kapitola předkládané disertační práce se věnuje kinetické analýze fázových transformací ve vrstvách Al₂O₃.

5.1.1. Kinetická analýza fázových transformací ve vrstvách Al₂O₃

Pro kinetickou analýzu fázových transformací byly zvoleny pouze 2 vrstvy, a to vrstva I s čistě amorfni nadeponovanou strukturou, ve které byly pozorovány transformace $a \rightarrow \gamma$ a $\gamma \rightarrow \alpha$, a vrstva III s čistě krystalickou nadeponovanou strukturou γ -Al₂O₃, ve které byla pozorována transformace $\gamma \rightarrow \alpha$. Jak bylo uvedeno v kapitole 4.2.2, je cílem kinetické analýzy nalézt kinetické parametry, které umožňují matematický popis daného procesu: (1) aktivační energii E_a (kJ/mol), (2) předexponenciální faktor A (min⁻¹) a (3) kinetický model $f(\alpha)$ (-).

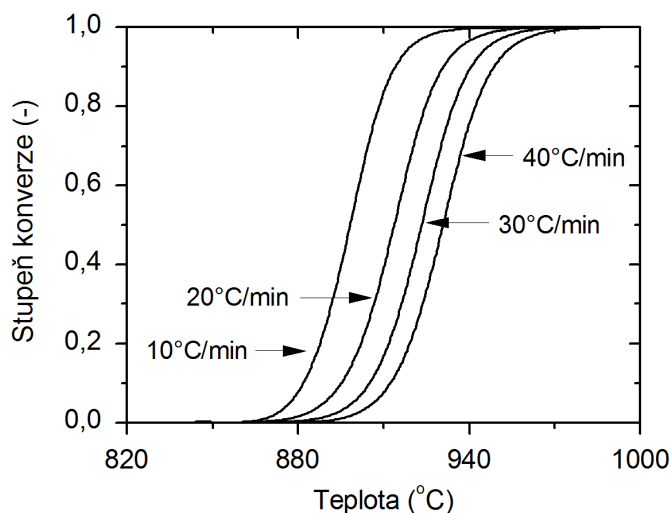
5.1.2. Kinetická analýza transformace $a \rightarrow \gamma$

Transformace $a \rightarrow \gamma$ byla zaznamenána při ohřevu vrstvy I (na rozdíl od vrstvy III). Při této transformaci se amorfni struktura transformuje do kubické defektní spinelové γ -Al₂O₃ bez přítomnosti jakékoliv další metastabilní fáze. DSC píky zaznamenané během ohřevu této vrstvy čtyřmi různými rychlostmi (10, 20, 30 a 40 °C/min) jsou uvedeny na obr. 5.6. DSC píky nejsou nijak zdeformovány a vykazují právě jedno maximum, což poukazuje na to, že transformační proces není komplikovaný. Z obrázku je dále vidět, že se zvyšující se rychlostí ohřevu se intenzita DSC píků zvyšuje a počátek transformace se posouvá k vyšším teplotám. Tento posun počátku transformace je důsledkem toho, že při vyšší rychlosti ohřevu setrvává systém na konkrétní teplotě kratší dobu. Systém nemá dostatek času pro transformaci a proto tento proces probíhá při vyšší teplotě. Vyšší teplota má za následek zvýšení rychlosti reakce a tedy vyšší intenzitu DSC píku. Změna entalpie je pro všechny rychlosti téměř stejná. Střední hodnota změny entalpie spojené s transformačním procesem je $-22,6 \pm 0,5$ kJ/mol. Závislost rychlosti transformačního procesu na rychlosti ohřevu a konstantní změna entalpie transformačního procesu indikují, že transformační proces $a \rightarrow \gamma$ je kineticky řízený proces, který může být matematicky popsán diferenciální kinetickou rovnicí pro neizotermické podmínky (viz rovnice (4.7)). Integrací DSC dat a jejich normováním v rozsahu $<0; 1>$ se získá pro každou rychlost ohřevu konverzní křivka závislosti stupně konverze α na teplotě T . Konverzní křivky pro sledovanou transformaci jsou ukázány na obr. 5.7. Všechny tyto křivky mají sigmoidální tvar, který je typický pro procesy při neizotermickém ohřevu.



Obr. 5.6: Exotermické DSC píky reprezentující transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ zaznamenané při ohřevu vrstev Al_2O_3 s nadepolanovanou amorfní strukturou. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu rychlostmi 10, 20, 30 a 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Konverzní křivky závislosti stupně konverze α na teplotě T jsou základem pro kinetickou analýzu. Pro každý stupeň konverze α lze pomocí různých metod určit aktivační energii. Aktivační energie E_a transformačního procesu v rozsahu $0,1 < \alpha < 0,9$ byla určována pomocí dvou integrálních izokonverzních metod – Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) (viz rovnice (4.14)), Flynn–Wall–Ozawa (FWO) (viz rovnice (4.16)) a jedné diferenciální izokonverzní metody – Friedman (FR) (viz rovnice (4.8)). Hodnoty aktivační energie E_a vypočítané pomocí jednotlivých metod vynesené v závislosti na stupni konverze α jsou na obr. 5.8.

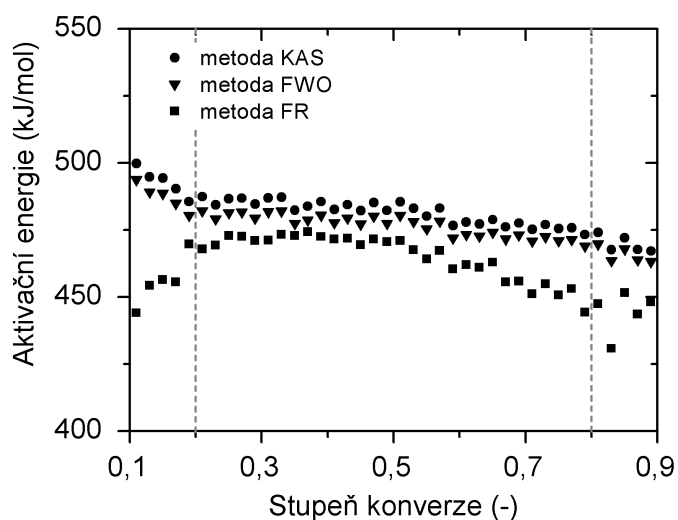


Obr. 5.7: Konverzní křivky závislosti stupně konverze α na teplotě T získané integrací a znormováním DSC píků na obr. 5.6.

Z tohoto obrázku je vidět, že aktivační energie je v intervalu konverze $0,2 < \alpha < 0,8$ téměř konstantní (odchylka od průměrné hodnoty je méně než 10%). Mimo tento rozsah se odchylky od průměrné hodnoty zvětšují. Tyto odchylky jsou způsobeny tím, že transformační procesy v pevných látkách nejsou na začátku a na konci stabilní. Další příčinou odchylek je

samotný odečet pozadí od DSC píku, protože je problematické stanovit přesný začátek a konec procesu. Z těchto důvodů byly brány v úvahu pouze hodnoty v rozsahu $0,2 < \alpha < 0,8$. Průměrné hodnoty aktivační energie v tomto rozsahu jsou uvedeny v tab. 5.3. Z tabulky je vidět, že průměrné hodnoty aktivační energie stanovené pomocí integrálních metod (KAS, FWO) jsou si vzájemně velmi podobné. Odchytky mezi hodnotami jsou způsobeny rozdílem v aproximaci teplotního integrálu v rovnici (4.9), kterou jednotlivé metody používají. Rozdíl mezi hodnotami získanými z integrálních metod (KAS, FWO) a diferenciální metody (FR) jsou způsobeny rozdílnou podstatou těchto metod. Integrální metody jsou založeny na aproximaci teplotního integrálu za předpokladu, že je aktivační energie v celém intervalu integrace konstantní, což na počátku a konci procesu nemusí být splněno a může to vnést systematické chyby při určování aktivační energie. Tato chyba se neprojevuje v diferenciální metodě, kde se neuvažují žádné matematické aproximace, avšak tato metoda je velmi citlivá na správné odečtení pozadí od DSC píku.

Nezávislost hodnoty aktivační energie E_a na stupni konverze α indikuje, že transformační proces $\alpha \rightarrow \gamma$ není komplikovaný a lze pro něj stanovit i zbylé kinetické parametry (předexponenciální faktor A a kinetický model $f(\alpha)$).



Obr. 5.8: Závislost aktivační energie E_a na stupni přeměny α pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou amorfni strukturou. Aktivační energie E_a byla vypočtena pomocí izokonverzních metod Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Flynn–Wall–Ozawa (FWO) a Friedman (FR).

V konverzním rozsahu $0,2 < \alpha < 0,8$, kdy je aktivační energie E_a nezávislá na stupni konverze α , byla pro výpočet hodnoty předexponenciálního faktoru A použita metoda invariantních kinetických parametrů (IKP). Tato metoda je založena na pozorování, že jedna konverzní křivka může být popsána několika různými kinetickými modely $f(\alpha)$. Zvolené kinetické modely, které velmi dobře umožňují popsat konverzní křivky $\alpha(T)$ na obr. 5.7, jsou uvedeny v tab. 5.4. Hodnoty aktivačních parametrů E_a a A pro každý zvolený kinetický model byly vypočítány z diferenciální formy kinetické rovnice (viz rovnice (4.8)).

Pro každou rychlost ohřevu jsou hodnoty aktivačních parametrů E a A vypočítané pro různé $f(\alpha)$ ve vzájemné korelaci díky kompenzačnímu efektu (viz rovnice (4.19)). Na obr. 5.9

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al₂O₃

je vynesena závislost logaritmu předexponenciálního faktoru $\ln A$ na aktivační energii E pro všechny rychlosti ohřevu.

Tab. 5.3: Průměrné hodnoty aktivační energie E_a pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve vrstvách Al₂O₃ s nadeponovanou amorfni strukturou vypočítané pomocí izokonverzních metod KAS, FWO a FR.

Metoda	E_a (kJ/mol)
Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)	481 ± 10
Flynn–Wall–Ozawa (FWO)	476 ± 9
Friedman (FR)	464 ± 22

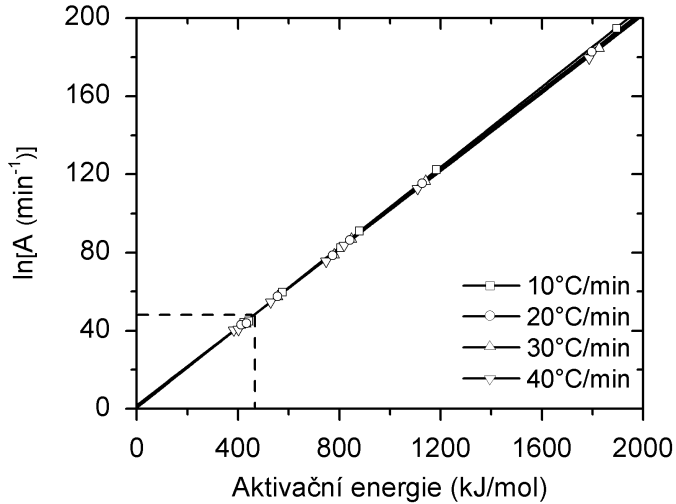
Proložené přímky se protínají ve velmi malé oblasti, což indikuje, že daný transformační proces může být opravdu považován za nekomplikovaný. Dále je z obrázku také vidět, že některé zvolené kinetické modely se blíží kinetickému modelu, který je vhodný pro popis transformačního procesu, protože se vypočítané hodnoty aktivačních parametrů blíží hodnotě invariantních kinetických parametrů. Konkrétně jsou to kinetické modely SB(0,8;1,5); SB(1;1,5) a JMA(1,5). Pomocí průsečíků a směrnic těchto přímek lze vypočítat superkorelační parametry a a b a následně pomocí těchto parametrů určit invariantní kinetické parametry E_{inv} a $\ln A_{inv}$. Hodnota aktivační energie E_{inv} vypočítaná pomocí metody IKP je 463 ± 10 kJ/mol a přirozený logaritmus předexponenciálního faktoru $\ln A_{inv}$ má hodnotu 48 ± 1 ($A_{inv} = 7 \times 10^{20} \text{ min}^{-1}$).

Tab. 5.4: Kinetické modely a zvolené parametry, které byly použity při výpočtu aktivační energie E_a a předexponenciálního faktoru A pomocí metody IKP.

Model	$f(\alpha)$	Parametry
JMA(n)	$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(1 - (1/n))}$	(n)=0,5; 1; 1,5
SB(m,n)	$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$	(m, n)= (0,8; 1,5); (0,6; 1,7); (1,0; 1,5); (0,5; 2,0)

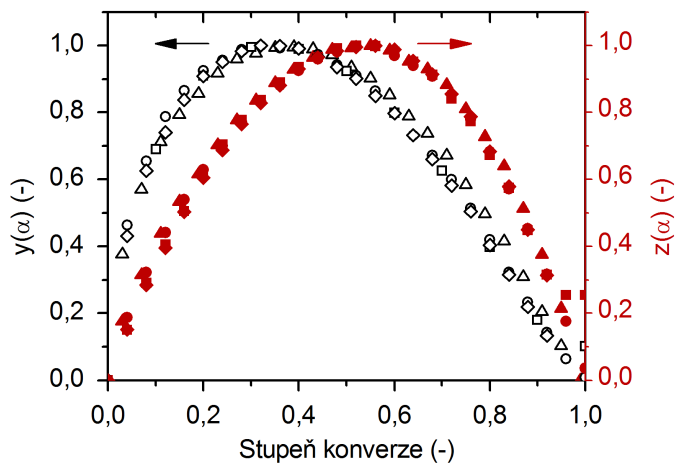
Hodnota aktivační energie je v dobré shodě s hodnotami aktivačních energií vypočítaných pomocí izokonverzních metod, především s hodnotou vypočítanou pomocí metody Friedman ($E_{a,FR} = 464 \pm 22$ kJ/mol).

Pokud je stanovena hodnota aktivační energie E_a transformačního procesu, lze najít vhodný kinetický model $f(\alpha)$, který by umožňoval matematický popis daného procesu. Kinetický model byl stanoven na základě metody, kterou vypracoval J. Málek [85]. Tato metoda je založena na interpretaci tvaru a maxim funkcí $y(\alpha)$ (viz rovnice (4.21)) a $z(\alpha)$ (viz rovnice (4.22)), které jsou získány z DSC dat. Pro konstrukci funkce $y(\alpha)$ byla použita aktivační energie vypočítána pomocí metody IKP ($E_{inv} = 463$ kJ/mol).



Obr. 5.9: Kompenzační efekt mezi aktivací energií a předexponenciálním faktorem využívaný při výpočtu kinetických parametrů v metodě invariantních kinetických parametrů pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou amorfní strukturou. Průsečík čárkovaných čar označuje místo průniku proložených přímek.

Na obr. 5.10 jsou vykreslené funkce $y(\alpha)$ a $z(\alpha)$ normalizované v intervalu $\langle 0; 1 \rangle$. Z obrázku je zřejmé, že jednotlivé funkce nejsou závislé na rychlosti ohřevu a obě dvě funkce mají dobře definované maximum. Hodnoty α_M a α_P odpovídající maximum funkcí $y(\alpha)$ a $z(\alpha)$ pro jednotlivé rychlosti ohřevu jsou uvedeny v tab. 5.5.



Obr. 5.10: Normalizované funkce $y(\alpha)$ (prázdné symboly) a $z(\alpha)$ (plné symboly) vypočtené z DSC dat získaných při různých rychlostech ohřevu pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou amorfní strukturou.

Průměrná hodnota $\alpha_M = 0,35 \pm 0,01$ poukazuje na to, že kinetická data mohou být popsána buď modelem Johnson–Mehl–Avrami ($\text{JMA}(n)$ – viz rovnice (4.26)) nebo Šesták–Berggren ($\text{SB}(m, n)$ – viz rovnice (4.23)). Jelikož je průměrná hodnota $\alpha_P = 0,52 \pm 0,01$ mnohem nižší, než hodnota, kterou předpokládá model JMA ($\alpha_P = 0,632$), je model Šesták–Berggren nejvhodnější pro matematický popis transformace $\alpha \rightarrow \gamma$. Parametry m a n vypočítané pomocí rovnic (4.24) a (4.25) pro každou rychlost ohřevu jsou uvedeny v tab. 5.5. Hodnoty vypočítané pro jednotlivé rychlosti ohřevu se od sebe příliš neliší, proto je možno jako parametry pro model Šesták–Berggren použít průměrné hodnoty. Kinetický model pro popis transformace

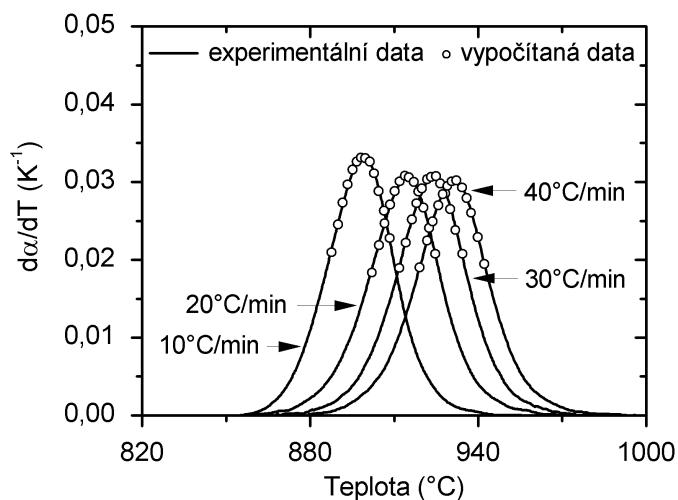
5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3

lze potom vyjádřit ve tvaru $f(\alpha) = \alpha^{0,68}(1 - \alpha)^{1,25}$.

Pro ověření, že určené kinetické parametry umožňují matematický popis experimentálních dat, byla experimentální data $d\alpha/dT$ porovnána s daty, která byla vypočítána pomocí kinetických parametrů (viz obr. 5.11). Z obrázku je patrné, že kinetické parametry byly stanoveny správně a velice dobře charakterizují vyšetřovaný transformační proces.

Tab. 5.5: Hodnoty maxim α_M a α_P funkcí $y(\alpha)$ a $z(\alpha)$ spolu s hodnotami parametrů m a n modelu Šesták-Berggren ($f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$) pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou amorfni strukturou.

Rychlost ohřevu ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	α_M	α_P	m	n
10	0,35	0,52	0,64	1,19
20	0,36	0,53	0,70	1,26
30	0,35	0,52	0,67	1,24
40	0,35	0,52	0,71	1,31
průměrná hodnota	$0,35 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,06$



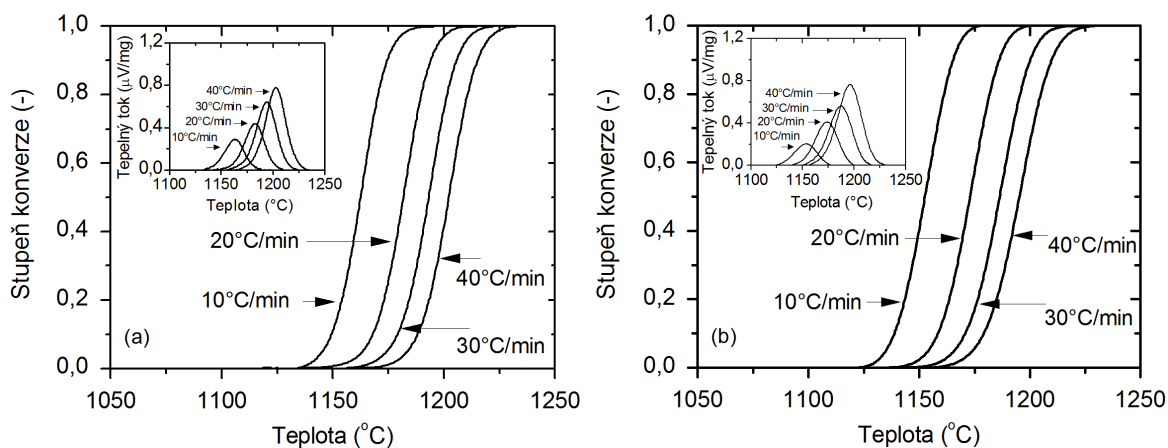
Obr. 5.11: Srovnání experimentálních (čára) a vypočítaných (body) dat $d\alpha/dT$ pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou amorfni strukturou.

5.1.3. Kinetická analýza transformace $\gamma \rightarrow \alpha$

Transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ byla zaznamenána při ohřevu obou vrstev I a III vyšetřovaných z hlediska kinetiky. Při této transformaci se kubická defektní spinelová struktura γ transformuje do romboedrické korundové struktury α . Je třeba poznamenat, že u obou vrstev byla v průběhu transformace detekována pomocí XRD přítomnost metastabilní fáze θ .

Na obr. 5.12 jsou uvedeny konverzní křivky vyšetřovaného procesu a jim odpovídající DSC píky zaznamenané při ohřevu vrstev I a III rychlostmi 10, 20, 30 a 40 °C/min. I přesto, že z hlediska rentgenové difrakce se transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ u obou vrstev jeví stejně (viz obr. 5.3(b) a 5.5(b)), je z obr. 5.12 vidět, že transformační teploty i intenzity DSC píků jsou v případě vrstvy I s nadeponovanou amorfnní strukturou vyšší než v případě vrstvy III s nadeponovanou krystalickou strukturou γ -Al₂O₃. To naznačuje, že kinetika tohoto transformačního procesu závisí na počáteční nadeponované struktuře a že se tedy struktura fáze γ liší v závislosti na tom, zda-li vzniká při depozici nebo přirozenou transformací z amorfnní fáze během ohřevu. Změna entalpie je pro všechny rychlosti u obou vrstev téměř stejná. Střední hodnota změny entalpie spojené s transformačním procesem $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvě I je $-19,3 \pm 0,5$ kJ/mol a ve vrstvě III je $-21,7 \pm 0,5$ kJ/mol.

Aktivační energie E_a procesu byla stejně jako v případě transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ určována pomocí dvou integrálních izokonverzních metod – Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Flynn–Wall–Ozawa (FWO) a jedné diferenciální izokonverzní metody – Friedman (FR). Hodnoty aktivační energie vynesené v závislosti na stupni konverze pro obě dvě vrstvy jsou na obr. 5.13.

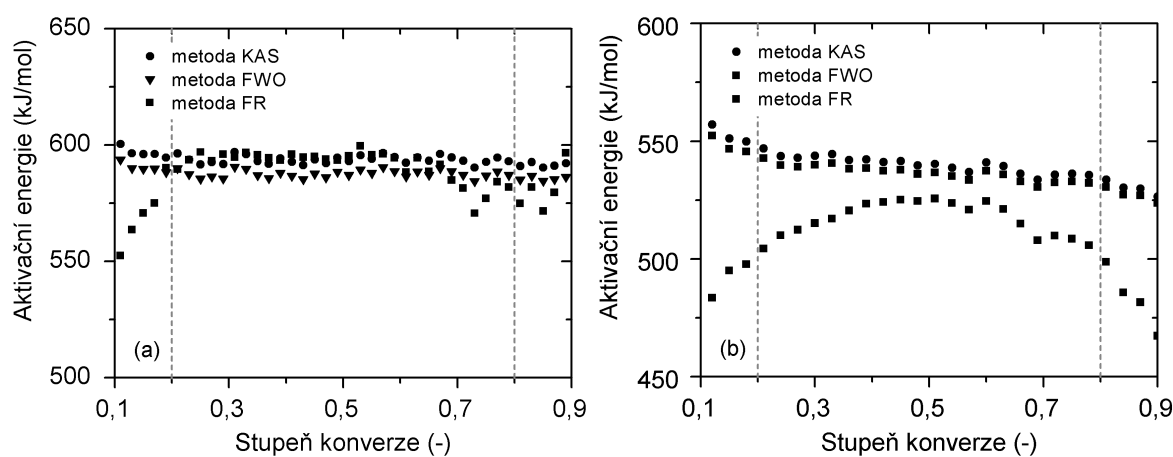


Obr. 5.12: Konverzní křivky závislosti stupně přeměny α na teplotě T a odpovídající DSC píky (vnořený graf) reprezentující transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ při ohřevu vrstev Al₂O₃ s nadeponovanou (a) amorfnní strukturou (vrstva I) a (b) krystalickou strukturou γ -Al₂O₃ (vrstva III) v syntetickém vzduchu rychlostmi 10, 20, 30 a 40 °C/min.

Z tohoto obrázku je zřejmé, že v případě vrstvy s amorfnní nadeponovanou strukturou je aktivační energie v intervalu konverze $0,2 < \alpha < 0,8$ téměř konstantní. V případě vrstvy

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3

s nadeponovanou krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je rozptyl hodnot v daném intervalu vyšší, avšak stále lze považovat hodnoty aktivační energie v intervalu konverze $0,2 < \alpha < 0,8$ za konstantní, protože rozptyl hodnot je menší než 10%. Nezávislost hodnoty aktivační energie na stupni konverze naznačuje, že i transformační proces $\gamma \rightarrow \alpha$ může být v případě obou vrstev považován z kinetického hlediska za nekomplikovaný a lze pro něj určit kinetické parametry. Průměrné hodnoty aktivační energie v rozsahu $0,2 < \alpha < 0,8$ vypočítané pomocí metod KAS, FWO a FR jsou uvedeny v tab. 5.6. Z tabulky je vidět, že se vypočítané hodnoty aktivační energie pro vrstvy s různou strukturou liší. V případě vrstvy I s nadeponovanou amorfni strukturou je hodnota aktivační energie vyšší ($E_{\text{FR}} = 591 \text{ kJ/mol}$) než v případě vrstvy III s krystalickou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ strukturou ($E_{\text{FR}} = 511 \text{ kJ/mol}$).



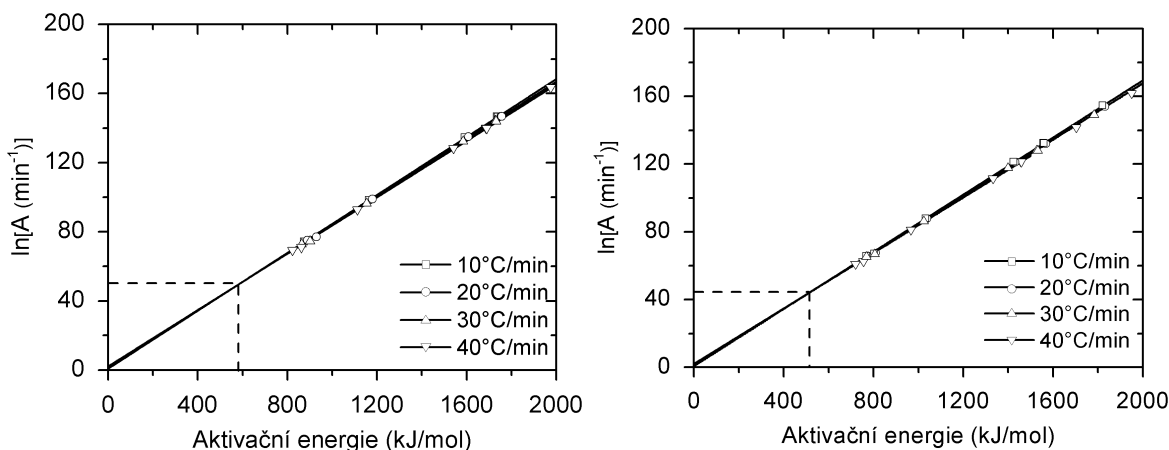
Obr. 5.13: Závislost aktivační energie E_a na stupni přeměny α pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou (a) amorfni (vrstva I) a (b) krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vrstva III). Aktivační energie E_a byla vypočtena pomocí izokonverzních metod Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Flynn–Wall–Ozawa (FWO) a Friedman (FR).

Tab. 5.6: Průměrné hodnoty aktivační energie vypočítané pomocí izokonverzních metod KAS, FWO a FR pro transformaci z γ - do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Metoda	E_a (kJ/mol)	
	Vrstva I	Vrstva III
Kissinger–Akahira–Sunose (KAS)	593 ± 2	540 ± 12
Flynn–Wall–Ozawa (FWO)	587 ± 2	536 ± 10
Friedman (FR)	591 ± 6	511 ± 25

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3

Pro výpočet předexponenciálního faktoru transformačního procesu byla použita metoda IKP. Zvoleny byly stejné kinetické modely jako v případě transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ (viz tab. 5.4). Na obr. 5.14 je vynesena závislost logaritmu předexponenciálního faktoru ($\ln A$) na aktivační energii pro všechny rychlosti ohřevu. Z obrázku je vidět, že se proložené přímky protínají ve velmi malé oblasti, což indikuje, že daný transformační proces může být opravdu považován za nekomplikovaný. Dále je z obrázku také patrné, že zvolené kinetické modely se neblíží kinetickému modelu, který by umožňoval matematický popis daného procesu. Pomocí průsečíků a směrnic těchto přímek lze vypočítat parametry a a b a pomocí těchto parametrů určit invariantní kinetické parametry E_{inv} a A_{inv} . Hodnota aktivační energie E_{inv} pro transformační proces $\gamma \rightarrow \alpha$ je $589 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ a logaritmus předexponenciálního $\ln A_{\text{inv}}$ má hodnotu 50 ± 1 ($A_{\text{inv}} = 5 \times 10^{21} \text{ min}^{-1}$). V případě vrstvy s nadeponovanou krystalickou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ strukturou má aktivační energie E_{inv} hodnotu $511 \pm 16 \text{ kJ/mol}$ a předexponenciální faktor $\ln A_{\text{inv}}$ nabývá hodnoty 44 ± 1 ($A_{\text{inv}} = 1 \times 10^{19} \text{ min}^{-1}$). Hodnoty aktivační energie jsou v dobré shodě s hodnotami aktivačních energií vypočítaných izokonverzními metodami, především s hodnotami vypočítanými pomocí metody Friedman ($E_{\text{FR}} = 591 \text{ kJ/mol}$, resp. $E_{\text{FR}} = 511 \text{ kJ/mol}$).



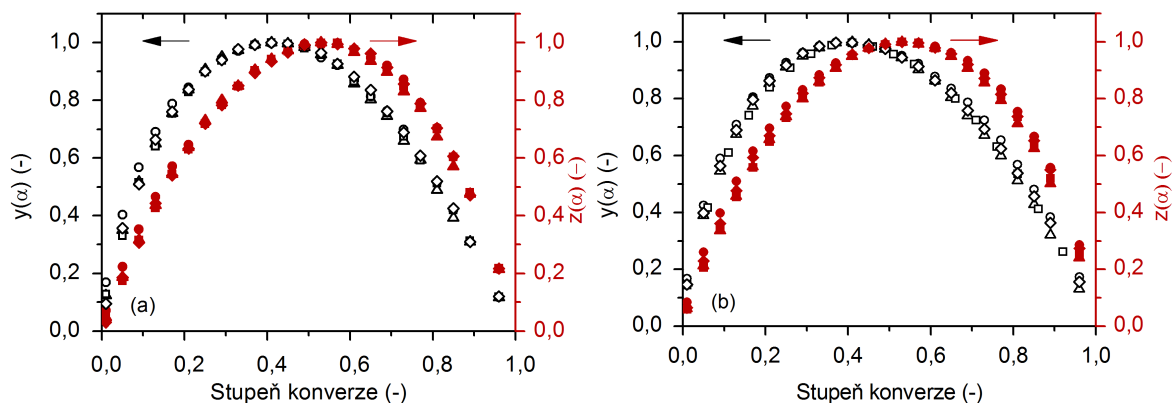
Obr. 5.14: Kompenzační efekt mezi aktivační energií a předexponenciálním faktorem využívaný při výpočtu kinetickým parametrů v metodě invariantních kinetických parametrů pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvách Al_2O_3 s nadeponovanou (a) amorfni (vrstva I) a (b) krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (vrstva III). Průsečík čárkovaných čar označuje místo průniku proložených přímek.

Pokud je stanovena aktivační energie transformačního procesu, lze najít vhodný kinetický model $f(\alpha)$, který by umožňoval matematický popis daného procesu. Kinetický model byl stanoven opět na základě metody, kterou vypracoval J. Málek [85]. Pro konstrukci funkce $y(\alpha)$ pro obě vrstvy byla použita aktivační energie vypočítána pomocí metody IKP ($E_{\text{inv,am.}} = 589 \text{ kJ/mol}$, resp. $E_{\text{inv,kryst.}} = 511 \text{ kJ/mol}$).

Na obr. 5.15 jsou vykreslené funkce $y(\alpha)$ a $z(\alpha)$ normalizované v intervalu $\langle 0; 1 \rangle$. Z obrázku je zřejmé, že jednotlivé funkce nejsou závislé na rychlosti ohřevu a obě dvě funkce mají dobře definované maximum.

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al₂O₃

Hodnoty α_M a α_P odpovídající maximum funkcí $y(\alpha)$ a $z(\alpha)$ a příslušné hodnoty parametrů m a n modelu Šesták–Berggren ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) pro jednotlivé rychlosti ohřevu jsou uvedeny v tab. 5.7.



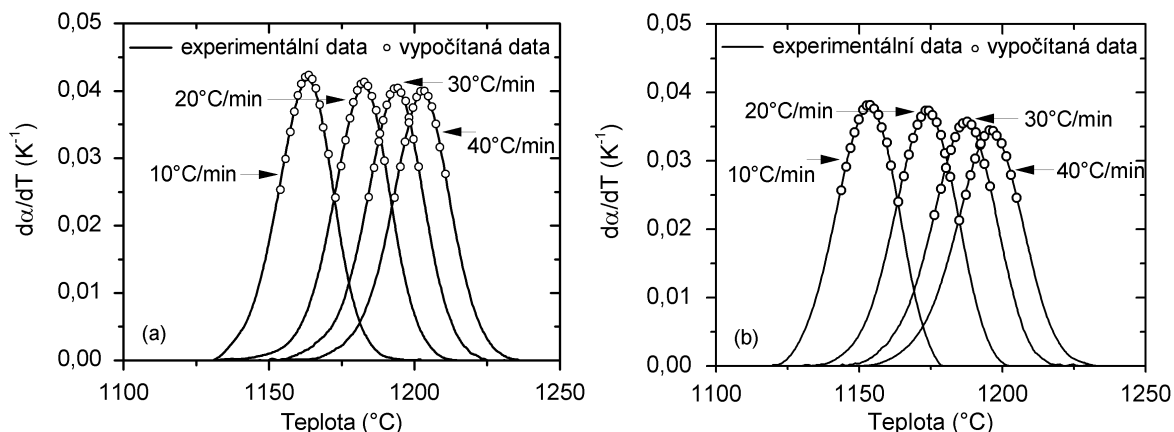
Obr. 5.15: Normalizované funkce $y(\alpha)$ (prázdné symboly) a $z(\alpha)$ (plné symboly) vypočtené z DSC dat získaných při různých rychlostech ohřevu pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvách Al₂O₃ s nadeponovanou (a) amorfni a (b) krystalickou strukturou γ -Al₂O₃.

Tab. 5.7: Hodnoty maxim α_M a α_P funkcí $z(\alpha)$ a $y(\alpha)$ a příslušné hodnoty parametrů m a n modelu Šesták–Berggren ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$).

Rychlost ohřevu (°C/min)	Vrstva I				Vrstva III			
	α_M	α_P	m	n	α_M	α_P	m	n
10	0,42	0,53	0,76	1,03	0,40	0,53	0,57	0,86
20	0,43	0,53	0,80	1,07	0,41	0,53	0,66	0,94
30	0,42	0,53	0,80	1,08	0,42	0,53	0,71	0,99
40	0,42	0,52	0,80	1,11	0,41	0,53	0,73	1,04
Průměrná hodnota	0,42	0,53	0,79	1,07	0,41	0,53	0,67	0,96
	±0,01	±0,01	±0,03	±0,04	±0,01	±0,01	±0,10	±0,10

Pro ověření, že určené kinetické parametry umožňují matematický popis experimentálních dat, byla experimentální data $d\alpha/dT$ porovnána s daty, která byla vypočítána pomocí kinetických parametrů (viz obr. 5.16). Jak je z obrázku patrné, existuje i v tomto případě velice dobrá shoda a stanovené kinetické parametry jsou správné.

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al₂O₃



Obr. 5.16: Srovnání experimentálních (čára) a vypočítaných (body) dat $d\alpha/dT$ pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvách Al₂O₃ s nadeponovanou (a) amorfni (vrstva I) a (b) krystalickou strukturou γ -Al₂O₃ (vrstva III).

5.1.4. Interpretace dat získaných pomocí kinetické analýzy

V tab. 5.8 jsou shrnuty získané hodnoty změny entalpie a hodnoty kinetických parametrů (aktivační energie, předexponenciální faktor a kinetický model) pro transformační procesy pozorované ve vrstvě I a III.

Tab. 5.8: Změny entalpie ΔH , aktivační energie E_a vypočítané pomocí metody IKP, předexponenciální faktory A a kinetické modely $f(\alpha)$ transformačních procesů v magnetronově naprašovaných vrstvách Al₂O₃.

Vrstva	Transformace	ΔH (kJ/mol)	$E_{a,IKP}$ (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	$f(\alpha)$ (-)
I	$a \rightarrow \gamma$	-22,6	463	7×10^{20}	$\alpha^{0,68}(1 - \alpha)^{1,25}$
	$\gamma \rightarrow \alpha$	-19,3	589	5×10^{21}	$\alpha^{0,79}(1 - \alpha)^{1,07}$
III	$\gamma \rightarrow \alpha$	-21,7	511	1×10^{19}	$\alpha^{0,67}(1 - \alpha)^{0,96}$

Obecně se teplotně aktivovaný přechod částice z jednoho energetického stavu (B) do energeticky výhodnějšího stavu (C) řídí Arrheniovým vztahem (viz kapitola 4.2.2). Schematicky je tento přechod ukázán na obr. 5.17(a). Rozdíl potenciálních energií mezi oběma stavy B a C je pak reprezentován změnou entalpie ΔH . Energetickou bariéru, kterou musí částice překonat (např. kvůli přerušování stávajících vazeb) představuje aktivační energie E_a . Další veličina, která není schematicky na obr. 5.17(a) znázorněna, avšak hraje také důležitou roli v Arrheniově vztahu je předexponenciální faktor A . Tento faktor bývá velmi často interpretován jako frekvence pokusů částice o přechod z jednoho stavu do druhého.

Porovnáním hodnot změny entalpie transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ u obou vrstev je vidět, že jsou tyto hodnoty velmi podobné a navíc jsou i blízké změně entalpie transformace $a \rightarrow \gamma$. Získané hodnoty jsou v souladu s výsledky, které byly publikovány v literatuře pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$

při ohřevu boehmitového gelu ($-21,2 \text{ kJ/mol}$ [98]) a v materiálu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ získaného z roztoku $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($-22,2 \text{ kJ/mol}$ [99]). Pro zajímavost lze uvést, že jsou tato data v absolutní hodnotě výrazně vyšší než např. hodnoty pro fázovou transformaci z metastabilního anatasu do termodynamicky stabilního rutilu v materiálu TiO_2 ($-3,2 \text{ kJ/mol}$ [100]).

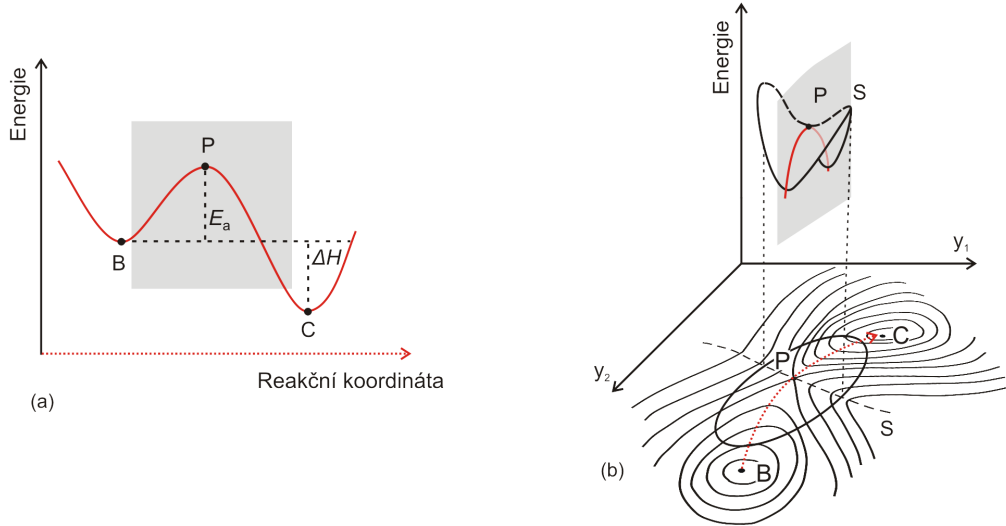
V případě vrstvy I s amorfni nadeponovanou strukturou byla stanovena pomocí metody IKP nižší hodnota aktivační energie u transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ (463 kJ/mol) než v případě transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ (589 kJ/mol). Podobný trend pozorovali také Simpson a spol. [38], kdy jejich vypočítaná aktivační energie pro transformaci $\alpha \rightarrow \gamma$ byla 444 kJ/mol a pro transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$ byla 502 kJ/mol . Tento rozdíl v aktivačních energiích obou transformací může být důsledkem rozdílných mechanismů přeuspořádání atomů plynoucího z rozdílného výchozího uspořádání hliníkových kationtů nebo různé atomové hustoty amorfni struktury a fází γ a α . Houška [101] při studiu růstu magnetronově naprašovaných vrstev Al_2O_3 pomocí molekulárně-dynamických simulací totiž ukázal, že koordinační číslo hliníkových kationtů v amorfni struktuře Al_2O_3 je blíže tetraedrální koordinaci ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) než oktaedrální ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Z výsledků kinetické analýzy procesu transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vyšetřovaných vrstvách I a III s různě nadeponovanou strukturou je vidět, že i přesto, že v obou vrstvách probíhá stejná transformace při podobné teplotě ($\sim 1200^\circ\text{C}$), která má z pohledu rentgenové difrakce totožný charakter (fáze γ se transformuje do fáze α a u obou vrstev byla v průběhu transformace detekována přítomnost metastabilní fáze θ), je tento transformační proces charakterizován různými kinetickými parametry. Aktivační energie v případě vrstvy I s amorfni nadeponovanou strukturou je vyšší než v případě vrstvy III s krystalickou nadeponovanou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Rozdíl mezi získanými hodnotami může být způsoben rozdílným stavem fáze γ těsně před transformací. Velikost krystalitů nebo přítomnost defektů ve struktuře γ mohou hrát velmi důležitou roli během transformace. Obecně lze říci, že větší velikost krystalitů je spojena s nižší povrchovou energií, tím nižší vnitřní energií, a to odpovídá vyšší aktivační energii a nižší změně entalpie. Toto bylo opravdu pozorováno – v případě transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ u vrstvy I byla získána vyšší hodnota aktivační energie, nižší hodnota entalpie (viz tab. 5.8) a mírně větší velikost krystalitů (viz tab. 5.2).

Jak bylo uvedeno, hodnota aktivační energie získaná v případě vrstvy I je mnohem vyšší než tato hodnota v případě vrstvy III, avšak transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ probíhá při podobné teplotě ($\sim 1200^\circ\text{C}$). Takové chování je možné pouze tehdy, pokud hodnota předexponenciálního faktoru je vyšší v případě vrstvy I, což bylo opravdu pozorováno (viz tab. 5.8). Pokud by byl předexponenciální faktor interpretován jako frekvence pokusů daného systému o přechod do jiného stavu, měly by být jeho hodnoty maximálně v řádu frekvence vibrací atomů, tedy 10^{15} min^{-1} . V případě všech uvedených transformací má však předexponenciální faktor hodnotu mnohonásobně vyšší ($10^{19} - 10^{21} \text{ min}^{-1}$) a nelze jej tedy ani v jednom případě interpretovat jako frekvenci pokusů systému o přechod mezi jednotlivými stavy. Podobně vysoké hodnoty předexponenciálního faktoru pozorovali i Rabe a spol. [102] pro proces vakuové pyrolýzy biomasy, pokud byl tento proces interpretován jako nekomplikovaný. Naopak, pokud

5.1 Fázové transformace ve vrstvách Al_2O_3

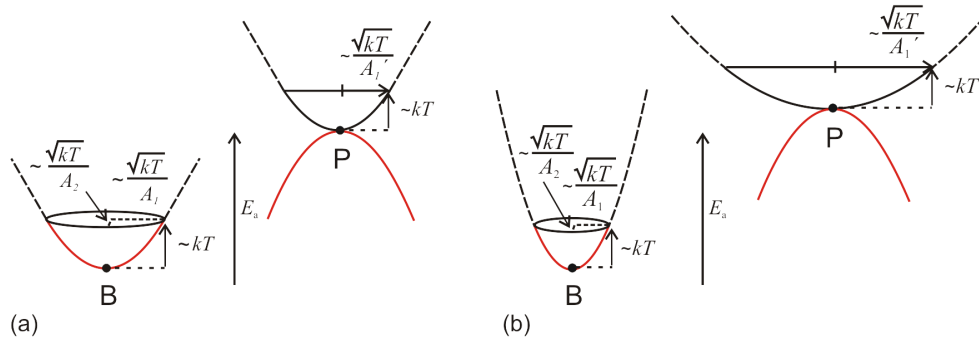
se předpokládalo, že proces pyrolýzy probíhá ve dvou krocích, hodnoty aktivační energie i předexponenciálního faktoru byly mnohonásobně nižší. Avšak v případě jejich studie byla pozorována výrazná závislost aktivační energie na stupni přeměny, což v této práci pozorováno nebylo.



Obr. 5.17: (a) Graf energetického průběhu transformace, tzv. reakční koordináta. (b) Znázornění plochy rozložení potenciální energie jednotlivých stavů systému – energie je zde vynesena jako funkce polohy jednotlivých stavů v prostoru (křivky spojují stavy o stejné energii). Vyobrazena je také sedlová plocha S.

Pro možné vysvětlení tohoto jevu je potřeba podrobně se podívat na podstatu Arrheniova vztahu. Tento vztah je sice založen na empirickém pozorování, avšak lze jej vysvětlit pomocí Eyringovy teorie aktivovaného komplexu [103]. Pokud uvažujeme fázovou transformaci z jedné pevné fáze ve stavu B do druhé pevné fáze ve stavu C, je potřeba, aby došlo k přeuspořádání všech atomů (v případě fázové transformace $\alpha \rightarrow \gamma$ reprezentuje stav B amorfni nadeponovanou strukturu a stav C krystalickou strukturu γ , zatímco v případě fázové transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ reprezentuje stav B krystalickou strukturu γ a stav C krystalickou strukturu α). Rozložení potenciální energie lze znázornit v případě 2 stupňů volnosti y_1 a y_2 jako vrstevnicovou plochu kolem jednotlivých stavů (viz obr. 5.17(b)). Dále je nutno uvažovat, že se částice nevyskytují pouze v místě lokálního minima B, ale také v jeho okolí a při transformaci neprochází pouze bodem P, ale prochází přes sedlovou plochu S. Na obr. 5.18(a) je zobrazeno rozložení potenciální energie jednotlivých částic ve stavu B a v sedlovém bodě P. Při nenulové teplotě mohou mít jednotlivé částice energii až $\sim kT$ – mohou se tedy vyskytovat kdekoli na červené křivce. Pro systém s 2 stupni volnosti mohou částice oscilovat s vibračními frekvencemi A_1 nebo A_2 a jejich výchylka je úměrná $\sim \frac{\sqrt{kT}}{A_1}$, resp. $\sim \frac{\sqrt{kT}}{A_2}$. Typicky platí, že sedlový bod P má pouze jeden nestabilní směr a tudíž nadplocha S má o jeden stupeň volnosti méně. Částice v přechodovém stavu v nadploše S mají také energii $\sim kT$, avšak oscilují pouze s vibrační frekvencí A_1' . Jejich výchylka potom odpovídá $\sim \frac{\sqrt{kT}}{A_1'}$. V případě N -částicového systému lze

tento systém popsat $3N$ dimenzionálním konfiguračním prostorem, který nelze tak snadno znázornit. Na obr. 5.17(b) by tento systém byl naznačen vícenásobnými osami $y_2 \dots y_{3N}$.



Obr. 5.18: Grafy rozložení potenciální energie jednotlivých částic v okolí lokálního minima B a v okolí sedlového bodu P. Energie, které mohou jednotlivé částice nabývat, je $\sim kT$. (a) obecná situace a (b) situace v případě fázových transformací v materiálech Al_2O_3 .

Dle Vinyardovy teorie [104] představuje předexponenciální faktor v takovém systému poměr mezi efektivně obsazenými mikrostavy, které přecházejí z nestabilního přechodového stavu P do stabilního stavu C, a efektivně obsazenými mikrostavy v počátečním stavu B. Hodnota předexponenciálního faktoru se dá poté spočítat jako podíl součinu vibračních frekvencí v N rozměrném prostoru okolo lokálního minima ve výchozím stavu B a součinu vibračních frekvencí v $N-1$ rozměrném prostoru okolo sedlového bodu P v přechodovém stavu.

$$A = \frac{\prod_{i=1}^{3N} A_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} A'_i}, \quad (5.1)$$

Vysoká hodnota předexponenciálního faktoru získaná v této práci může být tedy interpretována tak, že jsou vibrační frekvence v blízkosti minima B systematicky vyšší než vibrační frekvence v nadploše S. Předexponenciální faktor potom bude nabývat řádově vyšších hodnot, než jsou typické hodnoty pro vibrační frekvence atomů v materiálu. Na obr. 5.18(b) je toto znázorněno vyšší křivostí grafu potenciální energie kolem bodu B oproti křivostí grafu potenciální energie kolem bodu P ve stabilních směrech (na obr. 5.17(b) by tato situace potom měla za následek zhuštění kontur v okolí bodu B oproti okolí bodu P). Rozdíl mezi hodnotami předexponenciálního faktoru u vrstev I a III by potom odpovídal ještě mnohem vyšší křivostí grafu potenciální energie kolem bodu B v případě vrstvy I (vrstvy, u níž má fáze γ větší krystalicity).

5.2. Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O

V rámci výzkumu na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni [105] bylo ukázáno, že přidávání Cu do magnetronově naprašovaných vrstev Al_2O_3 zlepšuje mechanické vlastnosti a zvyšuje odolnost proti vzniku trhlin. Tato kapitola navazuje na tuto studii a věnuje se vlivu obsahu Cu (0,0–9,6 at. %) na vysokoteplotní stabilitu a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O během jejich ohřevu (výsledky byly publikovány v [VI]).

Prvkové složení, mechanické a optické vlastnosti zkoumaných vrstev jsou uvedeny v tab. 5.9. Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.1.2, obsah Cu ve vrstvách byl řízen délkou záporného napěťového pulzu na kompozitním terči Al/Cu. S rostoucí délkou záporného napěťového pulzu se obsah Cu ve vrstvách zvyšoval. Z prvkového složení jednotlivých vrstev je vidět, že se obsah Cu ve vrstvách Al–Cu–O zvyšuje na úkor obsahu Al, zatímco obsah O ve vrstvách zůstává téměř konstantní v rozsahu 62 ± 2 at. %. Pokud se vezme v úvahu přesnost metody, se kterou bylo prvkové složení určováno (± 10 %), lze binární vrstvu Al–O ($\text{Al}_{0,37}\text{O}_{0,63}$) považovat za stechiometrický oxid Al_2O_3 . O stechiometrii nadeponované vrstvy Al–O také vypovídá velmi nízká hodnota extinkčního koeficientu 0,0002 měřená při 550 nm. Takto nízká hodnota indikuje velmi vysokou optickou transparentní vrstvy.

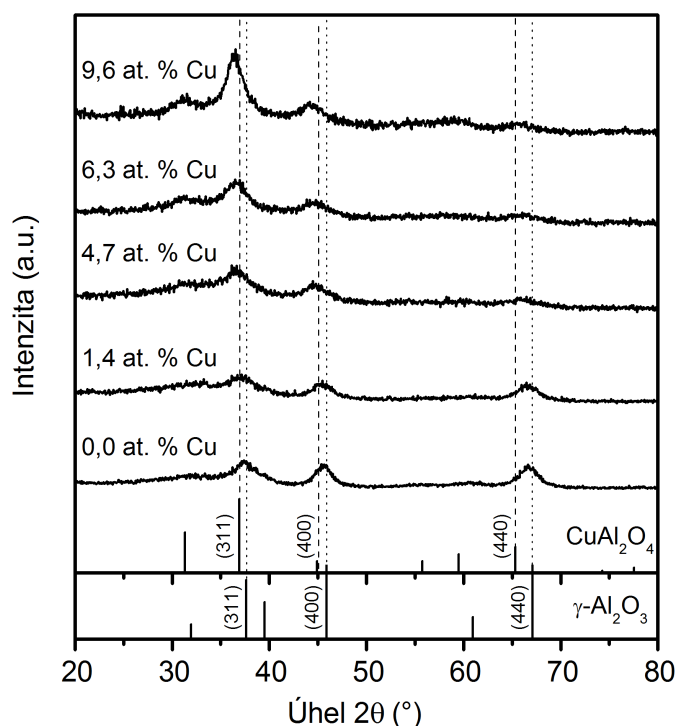
Tab. 5.9: Prvkové složení, mechanické vlastnosti (tvrdość, efektivní Youngův modul a tlakové pnutí) a optické vlastnosti měřené při vlnové délce 550 nm (index lomu a extinkční koeficient) magnetronově naprašovaných vrstev Al–Cu–O.

Cu (at. %)	Al (at. %)	O (at. %)	Tvrdość (GPa)	Efektivní Y. modul (GPa)	Tlakové pnutí (GPa)	Index lomu (-)	Extinkční koef. (-)
0,0	36,5	63,5	7,3	100	0,4	1,53	0,0002
1,4	35,0	63,6	8,7	105	0,9	1,67	0,0025
4,7	33,9	61,4	20,9	156	1,8	1,74	0,0080
6,3	32,4	61,3	20,2	158	1,9	1,80	0,0120
9,6	29,7	60,7	19,8	153	2,3	1,84	0,0550

Z tabulky je rovněž vidět, že zabudování Cu do vrstev vede ke zvýšení hodnot tvrdosti a efektivního Youngova modulu. Tyto veličiny nabývají maximálních hodnot kolem 20 GPa, resp. 155 GPa, při obsahu Cu 4,7 at. % a vyšším. Tlakové pnutí ve vrstvách Al–Cu–O se plynule zvyšuje s rostoucím obsahem Cu a dosahuje nejvyšší hodnoty 2,3 GPa při maximálním vyšetřovaném obsahu Cu 9,6 at. %. Zde je nutno poznamenat, že nejvyšší hodnoty tvrdosti byly naměřeny u vrstev, které vykazují různé hodnoty pnutí. Hodnoty indexu lomu a extinkčního koeficientu měřené při 550 nm se s rostoucím obsahem Cu ve vrstvách zvyšují z 1,53 na 1,84, resp. z 0,0002 na 0,0550. Tento trend má za následek postupné snižování optické transparentnosti vrstev Al–Cu–O s rostoucím obsahem Cu.

5.2 Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O

Na obr. 5.19 jsou ukázány rentgenogramy charakterizující strukturu vrstev Al–Cu–O s různým obsahem Cu měřené pod nízkým úhlem. Z obrázku je vidět, že zvyšování obsahu Cu ve vrstvách ovlivňuje fázové složení vrstev. Na rentgenogramu čisté vrstvy Al–O lze pozorovat široké píky s nízkou intenzitou, které indikují, že má vrstva nanokrystalickou strukturu. Všechny reflexe odpovídají metastabilní fázi γ -Al₂O₃ s defektní spinelovou strukturou (karta JCPDS č. 10-0425).

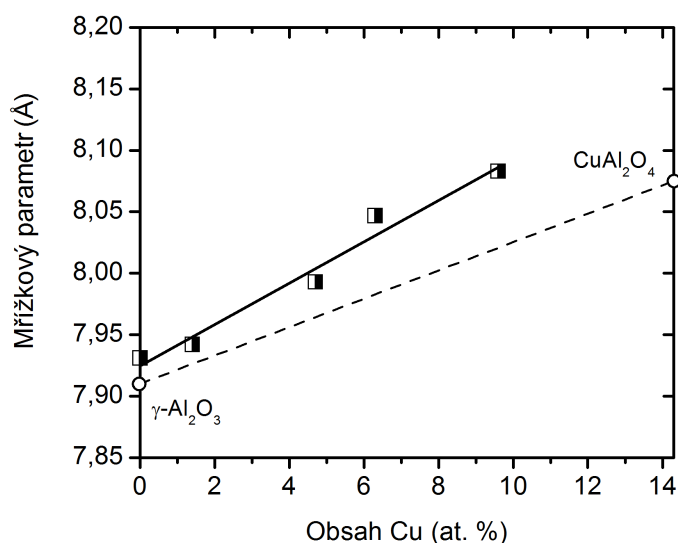


Obr. 5.19: Rentgenogramy vrstev Al–Cu–O s různým obsahem Cu (0,0–9,6 at. %) nadeponovaných na substrát Si(100) měřené pod nízkým úhlem (metoda GI-XRD). Uvedeny jsou také standardy γ -Al₂O₃ a CuAl₂O₄.

Zvyšování obsahu Cu ve vrstvách má za následek postupný posun XRD reflexí k nižším úhlům 2θ . Porovnáním standardů γ -Al₂O₃ a CuAl₂O₄ (karta JCPDS č. 33-0448) a rentgenogramů jednotlivých vrstev (viz obr. 5.19) je patrné, že se reflexe posouvají z pozic odpovídajících fázi γ -Al₂O₃ k pozicím odpovídajícím fázi CuAl₂O₄ s kubickou spinelovou strukturou. Tento posun reflexí je doprovázen také mírným zvyšováním intenzity píky od roviny (311). Všechny reflexe jsou široké s nízkou intenzitou, lze tedy předpokládat, že vrstvy Al–Cu–O jsou také nanokrystalické, stejně jako v případě binární vrstvy Al–O.

Za účelem podrobnější analýzy změn krystalické struktury vrstev Al–Cu–O se zvyšujícím se obsahem Cu, byla z rentgenogramů vypočítána příslušná hodnota mřížkového parametru pro každou vrstvu pomocí metody, kterou navrhli Nelson a Riley [88]. Na obr. 5.20 jsou hodnoty mřížkových parametrů vypočítané z XRD píky na pozici reflexe od roviny (440) v závislosti na obsahu Cu ve vrstvách. Z těchto hodnot je zřejmé, že postupné zvyšování obsahu Cu ve vrstvách má za následek změnu hodnoty mřížkového parametru, který se téměř lineárně zvyšuje, z hodnoty 7,931 Å na hodnotu 8,083 Å. Lineární závislost mřížkového para-

metru na měnícím se prvkovém složení je typická pro tuhé roztoky a toto chování popisuje Vegardův zákon [106]. Z obrázku je dále vidět, že všechny vypočítané hodnoty jsou systematicky vyšší, než teoretická spojnice mezi mřížkovým parametrem hodnoty standardu metastabilní fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7,910 Å) a fáze CuAl_2O_4 (8,075 Å) (čárkovaná čára). Dále je také vidět, že směrnice lineárního proložení vypočtených mřížkových parametrů je vyšší než směrnice lineárního proložení teoretických hodnot. Tento rozdíl může být vysvětlen existencí tlakového pnutí, jehož hodnota se s rostoucím obsahem Cu plynule zvyšuje (viz tab. 5.9).



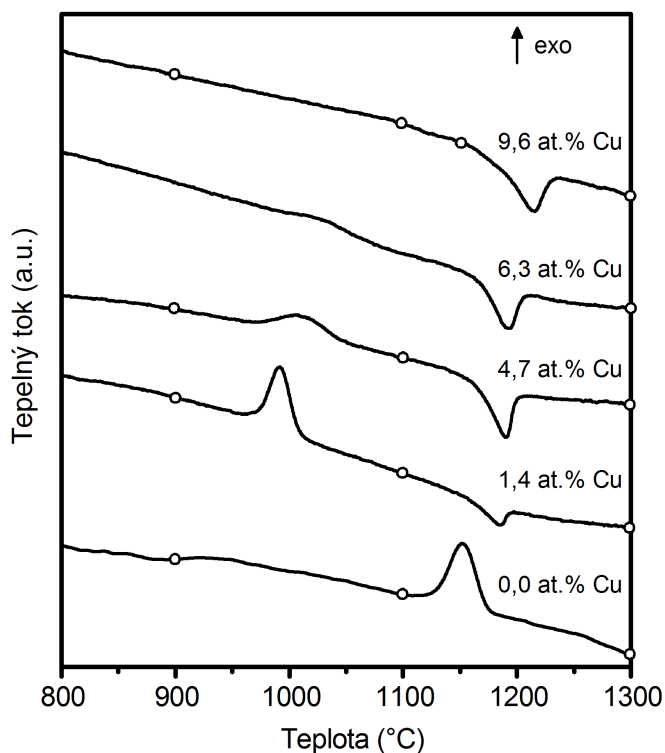
Obr. 5.20: Vypočítané hodnoty mřížkového parametru vrstev Al–Cu–O v závislosti na obsahu Cu. Plná čára reprezentuje lineární proložení vypočítaných hodnot. Prázdná kolečka reprezentují teoretické hodnoty mřížkového parametru fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resp. CuAl_2O_4 . Čárkovaná čára reprezentuje lineární proložení teoretických hodnot mřížkového parametru.

Na základě rentgenogramů a lineární závislosti mřížkového parametru na obsahu Cu lze usuzovat, že struktura nadeponovaných vrstev Al–Cu–O může být popsána jako tuhý roztok fází $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a CuAl_2O_4 . Jelikož jsou obě tyto fáze metastabilní lze předpokládat, že i výsledný tuhý roztok bude metastabilní.

Vysokoteplotní stabilita metastabilní struktury vrstev Al–Cu–O byla zkoumána pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie v kombinaci s rentgenovou difrakcí. Na obr 5.21 jsou ukázány DSC křivky zaznamenané během ohřevu vrstev Al–Cu–O v práškové formě s různým obsahem Cu ve vzduchu na teplotu 1300 °C rychlostí 10 °C/min. Z obrázku je patrné, že obsah Cu ovlivňuje vysokoteplotní chování vrstev Al–Cu–O. Na DSC křivkách lze pozorovat jak exotermické píky, které reprezentují nevratné transformace mající za následek uvolnění energie z vrstvy, tak i endotermické píky, které reprezentují vratné transformace spotřebovávající energii z okolí.

V případě vrstvy Al–O s nadeponovanou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lze na DSC křivce pozorovat pouze jeden dobře definovaný exotermický pík při teplotě maxima 1150 °C. Přidání pouze 1,4 at. % Cu má za následek zcela odlišné vysokoteplotní chování vrstvy Al–Cu–O oproti vrstvě Al–O i přesto, že nadeponovaná struktura i vlastnosti obou vrstev jsou velmi podobné (viz obr. 5.19, resp. tab. 5.9). Na DSC křivce vrstvy Al–Cu–O s 1,4 at. % Cu lze

pozorovat dva dobře definované DSC píky. První exotermický pík s vysokou intenzitou je detekován při teplotě 990 °C (tato teplota je mnohem nižší než teplota 1150 °C, při které byl pozorován exotermický DSC pík u vrstvy Al–O). Druhý DSC pík s nižší intenzitou detekovaný při teplotě maxima 1185 °C má endotermický charakter. Další zvyšování obsahu Cu ve vrstvách Al–Cu–O vede k postupnému poklesu intenzity exotermického píku a tento pík se posouvá k vyšším teplotám (avšak je stále detekován při teplotách mnohem nižších než 1150 °C). Ve vrstvě s nejvyšším vyšetřovaným obsahem Cu (9,6 at. %) již nelze na DSC křivce detekovat žádný exotermický pík. V případě endotermického píku se intenzita tohoto píku prudce zvyšuje při zvýšení obsahu Cu z 1,4 at. % na 4,7 at. % Cu. Pro vyšší obsahy Cu se již intenzita tohoto DSC píku nezvyšuje, avšak se zvyšujícím se obsahem Cu se pozice tohoto píku postupně posouvá k vyšším teplotám. Tento posun je nejznatelnější při změně obsahu Cu z 6,3 at. % na 9,6 at. % Cu. Endotermický DSC pík detekovaný při ohřevu vrstvy s 9,6 at. % Cu dosahuje maxima při teplotě 1215 °C.

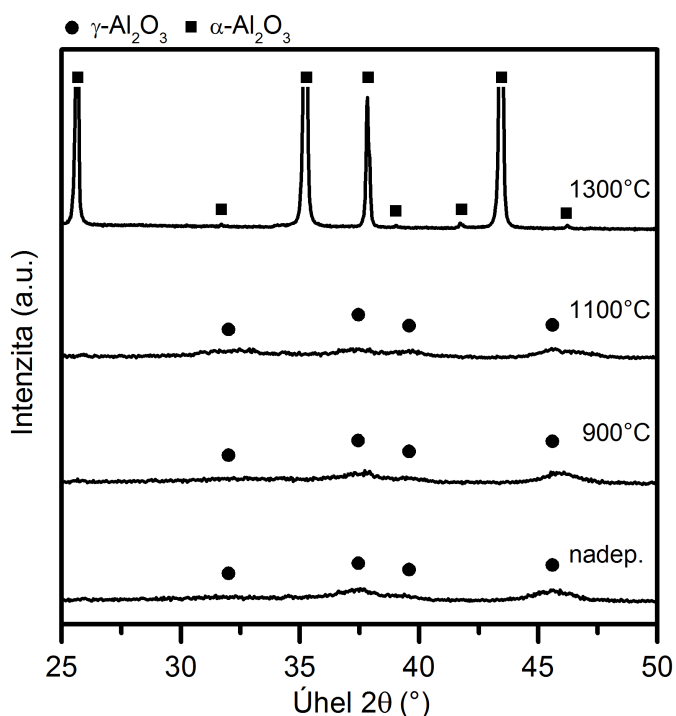


Obr. 5.21: DSC křivky zaznamenané během ohřevu vrstev Al–Cu–O v práškové formě s různým obsahem Cu (0,0–9,6 at. %) s vyznačenými teplotami. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 1300 °C rychlostí 10 °C/min.

Aby bylo možno identifikovat procesy, které jednotlivé DSC píky reprezentují, byly vrstvy Al–Cu–O nadeponované na substrátu Si(100) ohřáty rychlostí 10 °C/min na teploty zadané na obr. 5.21. Ihned po dosažení dané teploty následoval proces chlazení rychlostí 30 °C/min na pokojovou teplotu a po ochlazení byly pořízeny rentgenogramy fázového složení. Jelikož má endotermická reakce ve vrstvách Al–Cu–O během ohřevu na teplotu 1300 °C za následek výrazné strukturální změny, byly vrstvy na teplotu 1300 °C ohřívány nikoli na

Si(100), ale v práškové formě.

Změny metastabilní nadeponované struktury γ -Al₂O₃ vrstvy Al–O s rostoucí teplotou jsou ukázány na obr. 5.22. Z obrázku je vidět, že až do teploty 1100 °C se nadeponovaná struktura vrstvy nemění, což je v souladu s tím, že až do této teploty nebyly na DSC křivce pozorovány žádné píky. Další zvýšení teploty za exotermický DSC pík má za následek celkovou změnu struktury. Na rentgenogramu vrstvy ohřáté na 1300 °C lze pozorovat úzké píky s vysokou intenzitou, které odpovídají krystalické fázi α -Al₂O₃ (karta JCPDS č. 46-1212). Z charakteru jednotlivých XRD píků je vidět, že se nanokrystalická struktura γ -Al₂O₃ transformovala do hrubozrné α -Al₂O₃ (píky fáze α jsou vysoké a úzké). V kapitole 5.1 bylo ukázáno, že je tato transformace doprovázena vytvořením metastabilní fáze θ -Al₂O₃, avšak tato fáze existuje pouze během transformačního procesu – nelze ji tedy detekovat na rentgenogramech před a po transformaci.

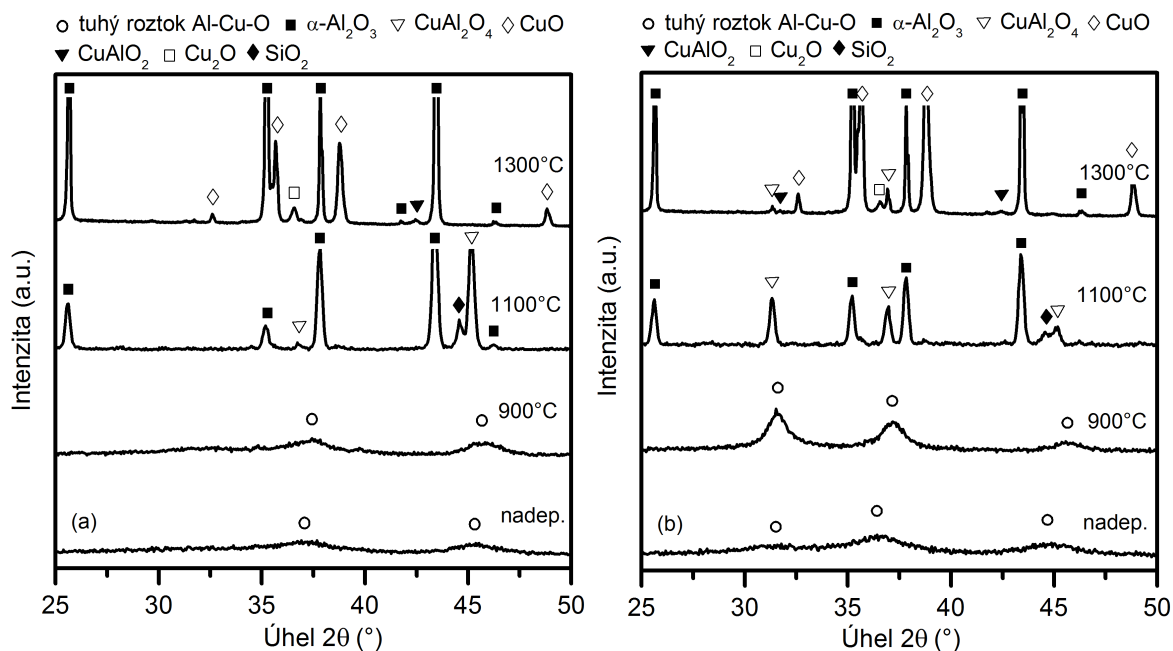


Obr. 5.22: Rentgenogramy nadeponované a ohřáté vrstvy Al–O. Vrstva byla ohřívána v syntetickém vzduchu na teploty zadané na obr. 5.21 rychlostí 10 °C/min.

Postupné přidávání Cu do defektní spinelové struktury γ -Al₂O₃ má za následek vytváření tuhého roztoku, kde atomy Cu doplňují defektní spinelovou strukturu γ -Al₂O₃ a výsledná struktura se blíží ideální spinelové struktuře CuAl₂O₄. Změny ve fázovém složení vrstev Al–Cu–O s obsahem Cu 1,4 at. % a 4,7 at. %, které jsou na DSC křivce charakterizovány exotermickým a endotermickým píkem, jsou ukázány na obr. 5.23. Z rentgenogramů vrstev po ohřevu na 900 °C je vidět, že je fázové složení vrstev stejné jako v nadeponovaném stavu a strukturu obou vrstev lze stále charakterizovat jako tuhý roztok γ -Al₂O₃ a CuAl₂O₄. Avšak i přesto lze na rentgenogramech pozorovat, že se pozice jednotlivých reflexí posou-

5.2 Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O

vají směrem k vyšším úhlům 2θ a šířka reflexí se s rostoucí teplotou snižuje. Posun reflexí je spojen s uvolňováním tlakového pnutí ve vrstvách, zatímco zužování reflexí lze přisoudit růstu krystalitů tuhého roztoku Al–Cu–O. Hodnoty velikosti krystalitů vypočítané z reflexe od roviny (440) (tato reflexe není ukázána na obr. 5.23) pomocí Scherrerovy formule [87] pro nadeponované vrstvy se pohybuje v rozmezí 3–4 nm. V případě obou vrstev ohřátých na 900 °C se velikost krystalitů zvětšila na 6–7 nm.

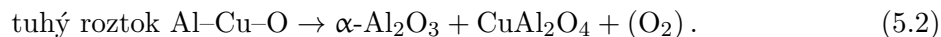


Obr. 5.23: Rentgenogramy nadeponovaných a ohřátých vrstev Al–Cu–O s obsahem Cu (a) 1,4 at. % a (b) 4,7 at. %. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teploty zadané na obr. 5.21 rychlostí 10 °C/min.

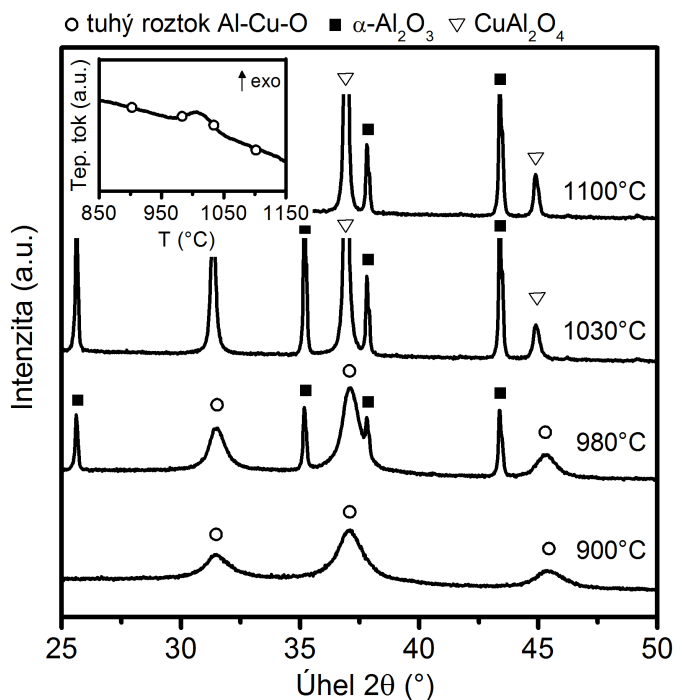
Ohřev vrstev za exotermický pík na teplotu 1100 °C má za následek celkovou změnu fázového složení obou vrstev. Po ohřevu na 1100 °C se tuhý roztok Al–Cu–O zcela rozložil na dvě krystalické fáze, jmenovitě α -Al₂O₃ a CuAl₂O₄. Porovnáním rentgenogramů obou vrstev je vidět, že se jednotlivá zastoupení krystalických fází ve vrstvách liší, avšak vzhledem k tomu, že proces rozkladu tuhého roztoku má za následek vytvoření trhlin a částečnou delaminaci vrstev, je problematické kvantitativně hodnotit tyto rentgenogramy. Dále lze na rentgenogramech po ohřevu na 1100 °C detekovat také přítomnost reflexe od SiO₂ (karta JCPDS č. 39-1425), což je důsledkem vzniku trhlin a následného procesu oxidace samotného substrátu Si(100). Je třeba zmínit, že na DSC křivkách vrstev nebyly při procesu chlazení z teploty 1100 °C na pokojovou teplotu rychlostí 30 °C/min pozorovány žádné exo- nebo endotermické DSC píky, což indikuje, že během procesu chlazení neprobíhají žádné fázové transformace a rentgenogramy po ohřevu na teplotu 1100 °C reprezentují fázové složení vrstvy při této teplotě. Lze tedy předpokládat, že exotermický pík pozorovaný při teplotě kolem

5.2 Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O

990 °C reprezentuje nevratný proces rozkladu metastabilního tuhého roztoku Al–Cu–O dle následující schematické rovnice:



Za účelem objasnění mechanismu rozkladu tuhého roztoku byla vrstva Al–Cu–O s obsahem Cu 4,7 at. % v práškové formě vyhřáta na teploty odpovídající pozici před, na počátku, na konci a za exotermickým píkem (viz vnořený graf na obr. 5.24). Na obr. 5.24 jsou rentgenogramy takto ohřátých vrstev po ochlazení na pokojovou teplotu.



Obr. 5.24: Ex-situ rentgenogramy vrstvy Al–Cu–O s 4,7 at. % Cu ohřáté na teploty před, na počátek, na konec a za DSC exotermický pík vyznačený na vnořeném grafu.

Z obrázku je vidět, že se tuhý roztok Al–Cu–O nerozloží v jeden okamžik na dvě nové fáze, avšak z rentgenogramu vrstvy ohřáté na 980 °C je vidět, že nejprve dojde k segregaci fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Následkem této segregace dojde k ochuzení tuhého roztoku o Al a jeho struktura se se zvyšující teplotou postupně blíží ideální struktuře CuAl_2O_4 . Z rentgenogramu vrstvy po ohřevu na teplotu 1030 °C, což je teplota, kdy je dle DSC křivky proces rozkladu tuhého roztoku ukončen, je vidět, že ve vrstvě existují dvě krystalické fáze – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a CuAl_2O_4 . Porovnáním rentgenogramů vrstvy po ohřevu na teploty 1030 °C a 1100 °C je vidět, že další zvýšení teploty na 1100 °C již nevede k dalším změnám ve fázovém složení.

Na základě těchto poznatků lze tedy říci, že vysokoteplotní stabilita metastabilního tuhého roztoku Al–Cu–O v nadeponovaných vrstvách s obsahem $\text{Cu} \leq 4,7$ at. % dosahuje při rychlosti ohřevu 10 °C/min ve vzduchu až 950 °C, což je teplota, při které lze pozorovat počátek exotermického DSC píku. Z DSC křivek a rentgenogramů je také vidět, že přítomnost malého obsahu Cu ve vrstvách Al–Cu–O ($\sim 1,4$ at. %) má za následek destabilizaci kubické spinelové

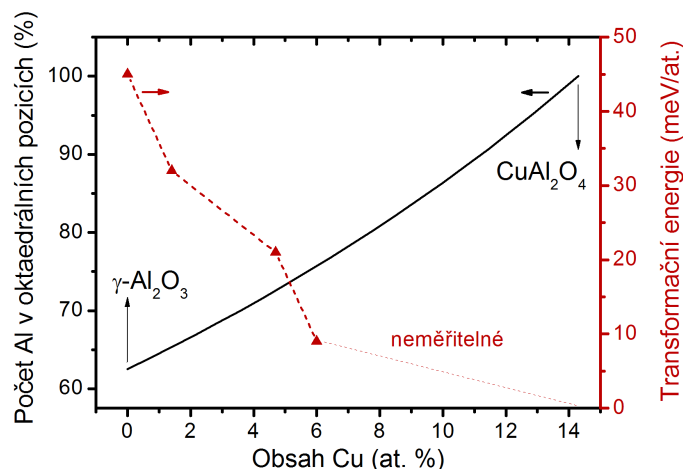
struktury při mnohem nižší teplotě než v případě metastabilní struktury γ -Al₂O₃, což má za následek, že se termodynamicky stabilní fáze α -Al₂O₃ vytváří ve vrstvách Al–Cu–O při teplotě o $\sim 150^\circ\text{C}$ nižší. Snížení teploty potřebné pro vytvoření fáze α -Al₂O₃ ve vrstvách Al–Cu–O je ve velmi dobré shodě s výsledky, které publikovali Kumar a spol. [43] (Cu přidávané do komerčně dostupného boehmitového gelu), Ozawa a spol. [49] (směs prášku γ -Al₂O₃ a vodného roztoku Cu(NO₃)₂) a El-Shobaky a spol. [48] (směs Cu(NO₃)₂ · 3H₂O a Al(OH)₃) (viz kapitola II-2.2). Kumar a spol. pozorovali vytvoření fáze α -Al₂O₃ při teplotě o 82°C nižší, Ozawa a spol. při teplotě o 120°C nižší a El-Shobaky a spol. při teplotě o 200°C nižší.

Pro vysvětlení pozorovaného jevu, kdy přidání Cu vede k destabilizaci fáze γ -Al₂O₃ a vytvoření fáze α -Al₂O₃ při mnohem nižších teplotách než v případě čistého materiálu Al–O je nutno uvést následující fakta:

- fáze γ -Al₂O₃ obsahuje směs oktaedrálně (koordinací číslo = 6) a tetraedrálně (koordinací číslo = 4) umístěných atomů Al,
- fáze α -Al₂O₃ obsahuje výhradně oktaedrálně umístěné atomy Al a
- spinelová fáze CuAl₂O₄ obsahuje výhradně oktaedrálně umístěné atomy Al, protože tetraedrální pozice atomů jsou obsazeny atomy Cu.

Z těchto fakt je zřejmé, že uspořádání atomů Al ve struktuře tuhého roztoku Al–Cu–O odpovídá fázi α -Al₂O₃ více, než jí odpovídá uspořádání atomů Al ve struktuře fáze γ -Al₂O₃. Rozdíl mezi strukturou tuhého roztoku Al–Cu–O a fáze γ -Al₂O₃ je také zvýrazněn tím, že vakance Al ve struktuře γ -Al₂O₃ jsou umístěny v oktaedrálních pozicích [107]. Tato fakta mají za následek, že se (1) snižuje energetická bariéra pro transformaci tuhého roztoku Al–Cu–O na α -Al₂O₃ a CuAl₂O₄ a (2) snižuje rozdíl mezi odpovídajícími energiemi základních stavů. Snížení energetické bariéry přispívá k dříve zmíněnému poklesu transformační teploty v důsledku přidání Cu (zejména při nízkém obsahu Cu se tento efekt jeví jako důležitější než v opačném směru působící efekt difúze potřebné pro vytvoření čisté fáze α -Al₂O₃ v tuhém roztoku Al–Cu–O). Snížení rozdílu mezi energiemi základních stavů vede k prudkému poklesu energie uvolněné při transformaci (v porovnání s interpolací mezi hodnotou pro γ -Al₂O₃ a nulovou hodnotou pro CuAl₂O₄). Na obr. 5.25 je ukázána kvantifikace tohoto jevu. Obrázek porovnává počet atomů Al umístěných v oktaedrálních pozicích a transformační energii vypočítanou na základě surových experimentálních dat (viz DSC křivky na obr. 5.21) v závislosti na obsahu Cu v tuhém roztoku Al–Cu–O.

Obr. 5.26 zobrazuje rentgenogramy vrstvy Al–Cu–O s maximálním vyšetřovaným obsahem Cu 9,6 at. % ohřáté na teploty zadané na obr. 5.21. U této vrstvy nebyl na DSC křivce detekován žádný exotermický pík, avšak na rentgenogramech lze pozorovat podobný trend jako u vrstev s nižším obsahem Cu. Jediným rozdílem v porovnání s rentgenogramy vrstev s nižším obsahem Cu je posuv rozkladu tuhého roztoku Al–Cu–O na α -Al₂O₃ a CuAl₂O₄ k vyšším teplotám mezi 1100°C a 1150°C . Z intenzity XRD píků po ohřevu na 1150°C je



Obr. 5.25: Porovnání počtu atomů Al umístěných v oktaedrálních pozicích ve spinelové struktuře tuhého roztoku Al–Cu–O (plná čára) v závislosti na obsahu Cu (předpokládá se lineární pokles počtu vakancí Al ze 2 na 42 atomových buněk při 0 at.% Cu (γ - Al_2O_3) na 0 při 14,3 at.% Cu (CuAl_2O_4)) a odpovídající transformační energie vypočítaná z experimentálních dat pro rozpad tuhého roztoku Al–Cu–O na α - Al_2O_3 a CuAl_2O_4 (body spojené čárkovanou čarou).

dále vidět, že fáze CuAl_2O_4 je ve vrstvě dominantní, což je důsledkem vysokého obsahu Cu (9,6 at. %) blízcího se stechiometrickému CuAl_2O_4 , který obsahuje 14,3 at. % Cu. V případě vysokého obsahu Cu jsou téměř všechny atomy Al v nadeponované struktuře Al–Cu–O již umístěny v oktaedrálních pozicích, a proto se důležitým faktorem, který má vliv na transformační teplotu, stává difúze potřebná pro segregaci Al_2O_3 v tomto tuhém roztoku (i přesto, že transformační energie monotónně klesá). Absence exotermického píku na DSC křivce je důsledkem toho, že se z vrstvy uvolňuje velmi nízké množství tepla a toto je pod detekčním limitem kalorimetru.

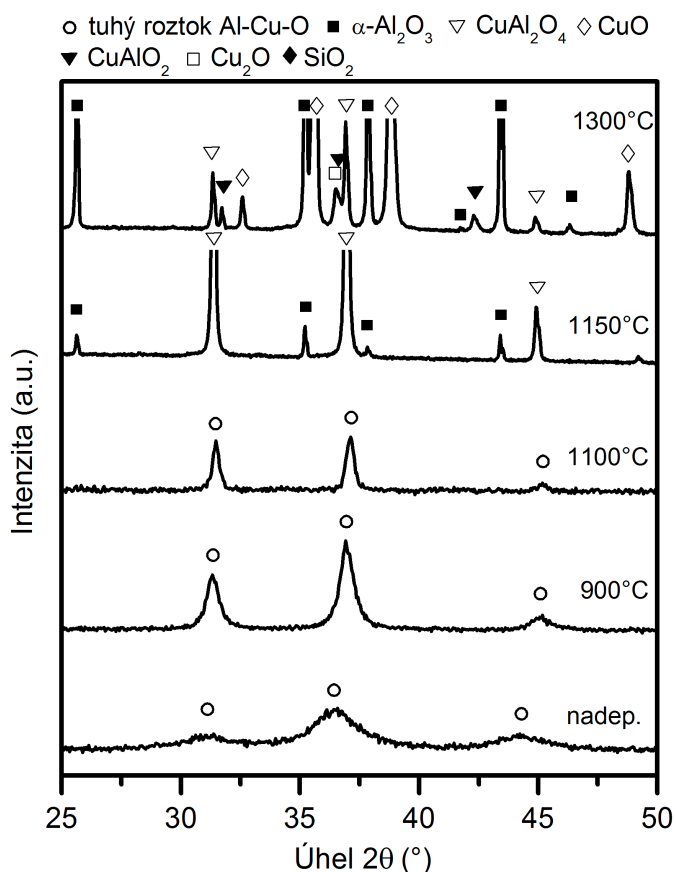
Z DSC křivek a rentgenogramů (viz obr. 5.21 a obr. 5.26) je vidět, že je fázové složení vrstvy Al–Cu–O s vysokým obsahem Cu (9,6 at. %) stabilní až do teploty 1100 °C.

Další zvýšení teploty až na 1300 °C vede u všech vrstev Al–Cu–O k transformaci reprezentované endotermickým píkem na DSC křivkách (viz obr. 5.21). Že se jedná o vratný proces bylo potvrzeno překrývajícími se exotermickými DSC píky, které byly detekovány na DSC křivkách během procesu chlazení (tyto křivky zde nejsou ukázány). Z toho důvodu lze předpokládat, že rentgenogramy vrstev po ohřevu na teplotu 1300 °C na obr. 5.23(a) a (b) a obr. 5.26 nerepresentují fázové složení vrstev, které vrstvy mají při této teplotě. Na rentgenogramech těchto vrstev po ochlazení lze pozorovat píky s vysokou intenzitou, které odpovídají krystalickým fázím α - Al_2O_3 a CuO (karta JCPDS č. 41-254), zatímco píky s nízkou intenzitou odpovídají fázím CuAl_2O_4 , CuAlO_2 (karta JCPDS č. 35-1401) a Cu_2O (karta JCPDS č. 5-667). Se zvyšujícím se obsahem Cu se intenzity reflexí od fází CuO , CuAl_2O_4 , CuAlO_2 a Cu_2O zvyšují, zatímco intenzita reflexí od fáze α - Al_2O_3 zůstává přibližně stejná.

Za účelem identifikování transformačních procesů, které souvisejí s endotermickým píkem, byla vrstva obsahující 6,3 at. % v práškové formě ohřívána rychlostí 10 °C/min ve vzduchu na teplotu 1300 °C a po dosažení této teploty byla vrstva rychle ochlazena na pokojovou teplotu rychlostí 60 °C/s. Vysoká rychlost ochlazování umožňuje totiž zachovat vysokoteplotní fáze až do pokojové teploty tím, že se zamezí jejich zpětné transformaci. Rentgenogramy této vrstvy po ochlazení rychlostmi 60 °C/s a 30 °C/min ve vzduchu jsou ukázány na obr. 5.27. Společně

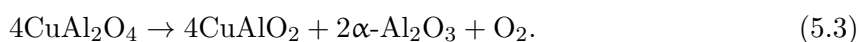
5.2 Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O

s těmito rentgenogramy je na obrázku uveden také rentgenogram vrstvy, která byla ohřívána rychlostí 10 °C/min a chlazena rychlostí 30 °C/min v Ar. Jak je vidět z obr. 5.27(a) je fázové složení vrstvy chlazené rychlostí 30 °C/min ve vzduchu stejné jako u dříve popsáných vrstev. Na rentgenogramu lze pozorovat fáze α -Al₂O₃, CuO, CuAl₂O₄, CuAlO₂ a Cu₂O.



Obr. 5.26: Rentgenogramy nadeponovaných a ohřátých vrstev Al–Cu–O s obsahem Cu 9,6 at. %. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teploty zadefinované na obr. 5.21 rychlostí 10 °C/min.

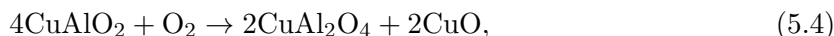
Fázové složení vrstvy chlazené rychlostí 60 °C/s ve vzduchu je zcela odlišné. Z obr. 5.27(b) je vidět, že po ochlazení byly ve vrstvě detekovány pouze dvě krystalické fáze, a to α -Al₂O₃ a CuAlO₂. Přítomnost těchto dvou fází indikuje, že právě tyto dvě fáze existovaly při teplotě 1300 °C. Jelikož je α -Al₂O₃ termodynamicky stabilní až do teploty tání (2072 °C) a před endotermickým píkem se ve vrstvě vyskytuje kromě α -Al₂O₃ pouze fáze CuAl₂O₄, je přítomnost fáze CuAlO₂ důsledkem rozkladu fáze CuAl₂O₄. Tento endotermický proces může být potom popsán následující chemickou rovnicí:



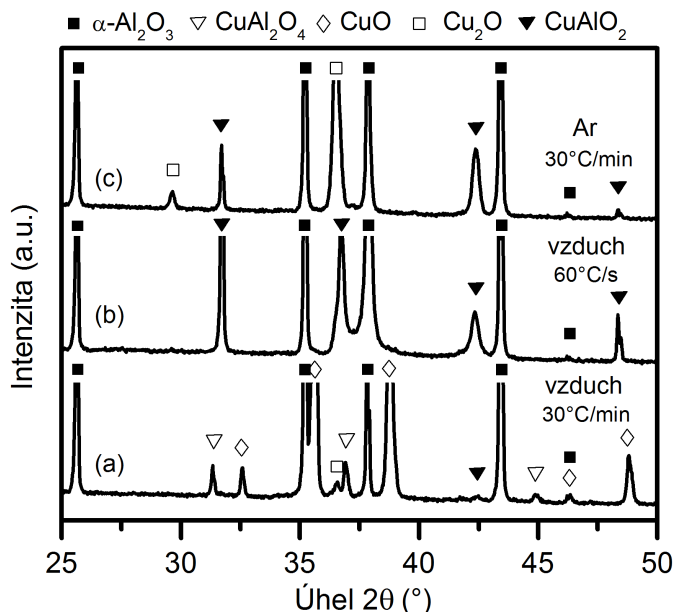
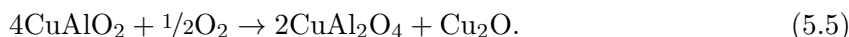
V objemové formě je fáze CuAlO₂ termodynamicky nestabilní při nízkých teplotách. Dle fázového diagramu se vyskytuje pouze při teplotách vyšších než 1003 °C (viz fázový diagram na obr. 2.23 v kapitole II-2.2). Z toho důvodu lze během chlazení rychlostí 30 °C/min ve

5.2 Vysokoteplotní stabilita a fázové transformace ve vrstvách Al–Cu–O

vzduchu očekávat, že během chlazení nastane proces oxidace dle následujících chemických reakcí:

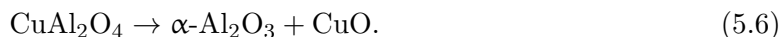


nebo



Obr. 5.27: Ex-situ rentgenogramy vrstvy Al–Cu–O s 6,3 at. % Cu ohřáté na 1300 °C a chlazené za různých podmínek: (a) v syntetickém vzduchu rychlostí 30 °C/min; (b) v syntetickém vzduchu rychlostí 60 °C/s a (c) v čistém argonu rychlostí 30 °C/min.

Dle stejného fázového diagramu je fáze CuAl_2O_4 také termodynamicky nestabilní při nízkých teplotách – tato fáze se vytváří až při teplotách vyšších než 612 °C. Při teplotách nižších než 612 °C existují fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a CuO jakožto dvě nemísitelné fáze. Lze tedy očekávat, že při dostatečně pomalém chlazení by fáze CuAlO_2 zcela zoxidovala (viz rovnice (5.4) a (5.5)) na CuAl_2O_4 a tato fáze by se dále zcela rozložila na fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a CuO . Tento proces může být popsán následující chemickou rovnicí:

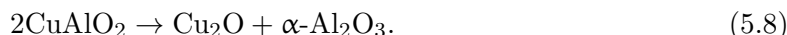


V případě, že se během chladicího procesu vytvořila fáze Cu_2O dle rovnice (5.5), má tato fáze tendenci v přítomnosti O_2 oxidovat na CuO dle následující rovnice:



Jelikož rychlost chlazení 30 °C/min nebyla úplně nízká, je přítomnost fází CuAl_2O_4 , CuAlO_2 a Cu_2O na rentgenogramech vrstev po ohřevu na 1300 °C důsledkem nedokončených procesů popsaných rovnicemi (5.4)–(5.7).

Na obr. 5.27(c) je ukázán rentgenogram vrstvy Al–Cu–O s 6,3 at. % Cu po ohřevu na 1300 °C v argonové atmosféře, tedy atmosféře, která neobsahuje O₂ a neumožňuje proto proces oxidace. V takovém případě jsou na rentgenogramu vrstvy detekovány dominantní fáze α -Al₂O₃ a Cu₂O a lze také pozorovat přítomnost minoritní fáze CuAlO₂. Fáze CuAlO₂ nemůže v atmosféře bez přítomnosti O₂ oxidovat dle rovnic (5.4) a (5.5), avšak může se rozložit dle následující chemické rovnice:

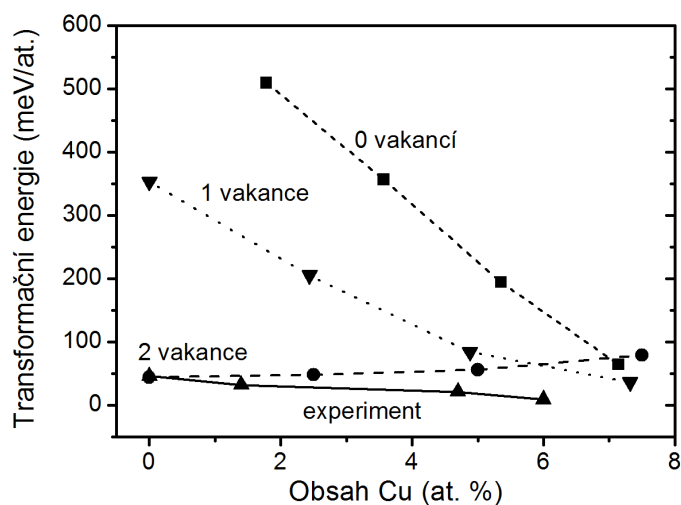


Pokud není rychlost chlazení dostatečně nízká, proces dekompozice nemusí být úplný, a při pokojové teplotě lze detekovat přítomnost také fáze CuAlO₂. Fáze Cu₂O nemůže také dooxidovat dle rovnice (5.7) a proto lze tuto fázi detekovat i při pokojové teplotě.

Za účelem získání více informací o nadeponovaných strukturách a transformacích těchto struktur během ohřevu byly vypočítány transformační energie pro tuhý roztok Al–Cu–O obsahující atomy Al a Cu v tetraedrálních pozicích (1/3 všech kationtových pozic) a směsi atomů Al a vakancí v oktaedrálních pozicích (2/3 všech kationtových pozic). Jelikož byly transformační energie rozkladu tuhého roztoku Al–Cu–O na α -Al₂O₃ a CuAl₂O₄ experimentálně detekovatelné pouze při nízkém obsahu Cu (viz přítomnost exotermického píku na DSC křivkách na obr. 5.21), byly výpočty prováděny pouze pro nízké obsahy Cu (0–50 % tetraedrálních pozic obsazených Cu). Počet vakancí Al (N) na 42 atomovou buňku označme $N/42$. Uváženy byly hodnoty 2/42 (odpovídající fázi γ -Al₂O₃), 1/42 a 0 (odpovídající CuAl₂O₄; v tomto případě byla pro výpočet použita primitivní buňka o 56 atomech, aby se zvýšil počet možných složení). Vedlejším výsledkem výpočtů byl také parametr u , který definuje přesné pozice aniontů O ve struktuře materiálu Al–Cu–O. V případě CuAl₂O₄ je vypočtená hodnota toho parametru 0,390, což je v dobré shodě s experimentální hodnotou 0,387 [108] (oproti hodnotě odpovídající ideálnímu kyslíkovému uspořádání v kubické plošně centrované buňce 0,375 je tato hodnota naopak zřetelně vyšší).

Výsledky ab-initio výpočtů jsou ukázány na obr. 5.28. Z obrázku je vidět, že transformační energie silně závisí na počtu vakancí Al ve struktuře. V případě čistého materiálu γ -Al₂O₃ (pouze v tomto případě je počet vakancí - 2/42 - bezpečně znám experimentálně) má vypočítaná transformační energie z γ -Al₂O₃ do α -Al₂O₃ hodnotu 44 meV/at., což je v dobrém souladu s hodnotou vypočítanou z experimentálních DSC dat: 21,7 kJ/mol = 45 meV/at. (viz kapitola 5.1.3).

Při počtu vakancí 2/42 roste s rostoucím obsahem Cu i transformační energie Al–Cu–O, zatímco v případě počtu vakancí 1/42 transformační energie klesá (alespoň v ukázaném rozsahu prvkových složení) a v případě nulového počtu vakancí strmě klesá (až k nulové hodnotě pro 14,3 at. % Cu, tj. pro CuAl₂O₄). Pokud uvažujeme pouze celočíselné počty vakancí Al na 42 atomovou buňku, je preferovaný počet vakancí až do ~ 6 at. % Cu 2/42, v rozmezí ~ 6 – ~ 8 at. % Cu je to 1/42 a 0 při vyšším obsahu Cu. Porovnáním vypočítaných transformačních energií s hodnotami získanými z experimentálních dat je vidět, že počet vakancí Al na 42 atomovou buňku je neceločíselný.



Obr. 5.28: Transformační energie tuhého roztoku Al–Cu–O v závislosti na obsahu Cu. Energie byly vypočítány pro 0, 1 a 2 vakance na 42 atomovou buňku (přerušované čáry) a zároveň byly vypočteny na základě experimentálních dat (při neznámém počtu vakancí na 42 atomovou buňku) (plná čára).

Při nízkém obsahu Cu je počet vakancí mezi $1/42$ a $2/42$ a v případě vysokého obsahu Cu je počet vakancí mezi 0 a $1/42$. Jinými slovy, i při celočíselném počtu atomů Cu na 42 atomovou buňku (velikost primitivní buňky čistého γ - Al_2O_3 [40 atomů + 2 vakance]) může být primitivní buňka tuhého roztoku (obsahující i celočíselný počet vakancí) větší. Je nutno také podotknout, že počet vakancí Al v Al–Cu–O ovlivňuje množství α - Al_2O_3 a O_2 na pravé straně rovnice (5.2).

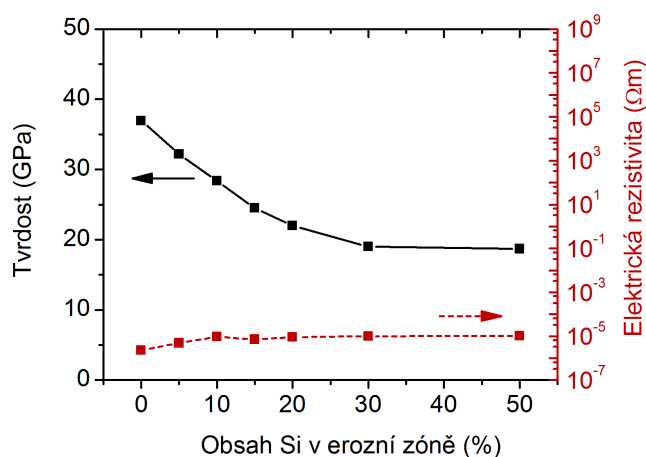
5.3. Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

Následující kapitola se věnuje vlivu přidání křemíku a dusíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N). Tato část práce je součástí dlouhodobého výzkumu multikomponentních keramických tenkovrstvých materiálů připravených na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni (výsledky jsou připravovány k publikaci v [VII]). Mimo tuto práci se ještě autorka podílela na vyšetřování vysokoteplotního chování vrstev Zr–B–C–N a Hf–B–Si–C [III, V].

V první části této kapitoly je uvedena podrobná studie vlivu obsahu Si ve vrstvách Zr–B–Si–C na jejich vysokoteplotní chování. Druhá část navazuje systematickým vyšetřováním vlivu obsahu N ve vrstvách Zr–B–Si–C–N.

5.3.1. Vliv obsahu křemíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C

Z hlediska mechanických a elektrických vlastností vykazaly vrstvy Zr–B–Si–C určené pro studium jejich vysokoteplotního chování zajímavé hodnoty. Na obr. 5.29 jsou vyneseny hodnoty tvrdosti (plná čára) a elektrické rezistivity (čárkovaná čára) nadeponovaných vrstev Zr–B–Si–C v závislosti na obsahu Si v erozní zóně při depozici.

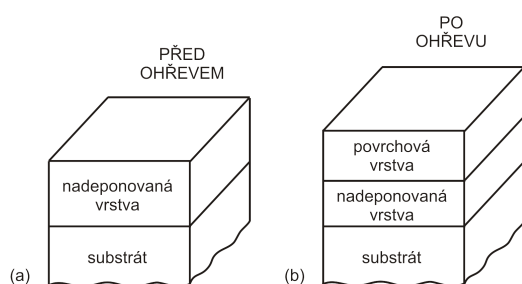


Obr. 5.29: Hodnoty tvrdosti (plná čára) a elektrické rezistivity (čárkovaná čára) nadeponovaných vrstev Zr–B–Si–C s konstantním obsahem Zr (15 %) a proměnným obsahem Si v erozní zóně terče při depozici.

Z obrázku je vidět, že vrstva připravená bez přidání Si (vrstva Zr–B–C) vykazovala velmi vysokou tvrdost 37 GPa a elektrickou vodivost (elektrická rezistivita vrstvy byla $2 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$). Zvyšování obsahu Si v erozní zóně terče v rozsahu 5–30 % má za následek postupné snižování tvrdosti z 32 GPa na 19 GPa. Vrstva připravená při nejvyšším vyšetřovaném obsahu Si v erozní zóně (50 %) již nevykazovala další snížení tvrdosti. I přes tento postupný pokles tvrdosti s rostoucím obsahem Si v erozní zóně vykazovaly všechny připravené vrstvy vysokou tvrdost $\geq 19 \text{ GPa}$. Z obrázku je dále vidět, že zvyšování obsahu Si v erozní zóně vedlo k postupnému nárůstu elektrické rezistivity, avšak všechny připravené vrstvy vykazovaly elektrickou rezistivitu v řádu $10^{-6} \Omega \text{ m}$. Zde je nutno poznamenat, že elektrická rezistivita v řádu $10^{-6} \Omega \text{ m}$ je typická pro čisté materiály ZrB_2 připravené ve formě tenkých vrstev [70–76] (viz kapitola II-3).

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

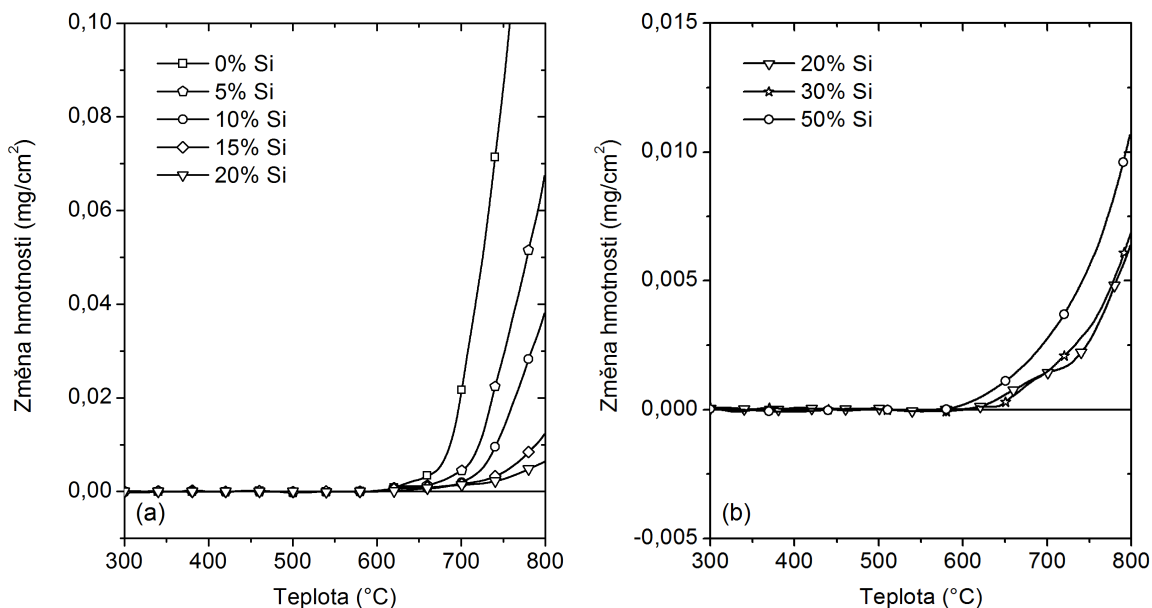
Vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C bylo charakterizováno pomocí termogravimetrické analýzy, rentgenové difrakce a spektroskopické elipsometrie. Kombinací těchto metod je možno získat informaci o procesech, které probíhají v těchto vrstvách během jejich ohřevu. Hmotnostní změny vrstev byly měřeny při ohřevu v syntetickém vzduchu rychlostí 10 °C/min na teplotu 800 °C. Po zchlazení vrstev rychlostí 30 °C/min na pokojovou teplotu byla provedena rentgenová difrakce v uspořádání Bragg–Brentano pro stanovení změn ve struktuře vrstev a spektroskopická elipsometrie pro charakterizaci tloušťky a optických vlastností vzniklé zoxidované povrchové vrstvy (schematické znázornění vrstvy před a po ohřevu je ukázáno na obr. 5.30).



Obr. 5.30: (a) Schema vrstvy nadeponované na substrátu a (b) schema vrstvy po ohřevu, kdy se na povrchu vrstvy vytváří nová vrstva obsahující kyslík.

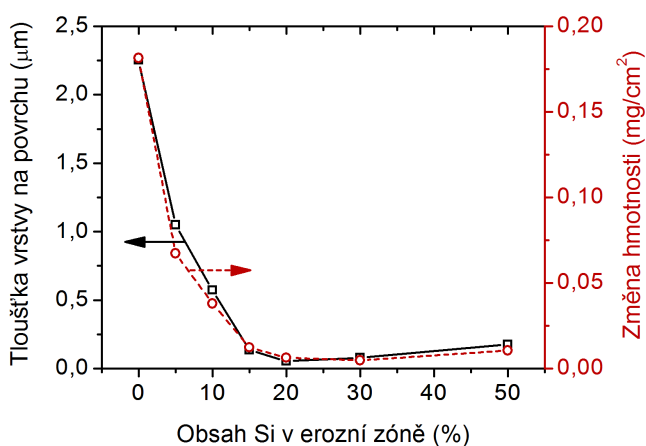
Na obr. 5.31(a) a (b) jsou ukázány odpovídající termogravimetrické křivky vrstev Zr–B–Si–C. Z obrázku 5.31(a) je vidět, že zvyšování obsahu Si v erozní zóně terče při depozici v rozsahu 5–20 % má pozitivní vliv na oxidační odolnost vrstev, zatímco u vrstev deponovaných při obsahu Si 30 % a 50 % již k dalšímu zlepšení nedochází (viz 5.31(b)). Vrstva připravená při 0 % Si v erozní zóně vykazuje oxidační odolnost až do teploty 600 °C. Nad touto teplotou dochází k rychlé oxidaci, která je na termogravimetrické křivce reprezentována prudkým nárůstem hmotnosti vrstvy. S postupným zvyšováním obsahu Si v erozní zóně terče až do 20 % se rychlost oxidace postupně snižuje a snižuje se také celkový hmotnostní přírůstek vrstvy detekovaný při teplotě 800 °C až na hodnotu 0,006 mg/cm². Další zvýšení obsahu Si v erozní zóně na 30 % již nemá za následek zlepšení oxidační odolnosti výsledné vrstvy a vrstva vykazuje velmi podobné chování jako vrstva připravená s 20 % Si v erozní zóně (viz srovnatelný počátek oxidace i celkový nárůst hmotnosti). Naopak vrstva připravená při nejvyšším obsahu Si v erozní zóně (50 % Si) vykazuje opětovně zhoršení oxidační odolnosti, což se projevuje rychlejším nárůstem hmotnosti a zvýšením celkového nárůstu hmotnosti detekovaného při teplotě 800 °C. Kladné změny hmotnosti během ohřevu indikují, že při ohřevu vrstev se kyslík přítomný v syntetickém vzduchu váže na prvky obsažené ve vrstvě a vytvořený oxid tvoří povrchovou vrstvu. Termogravimetrické křivky nevykazují žádné výrazné změny v monotónnosti, avšak ani přesto, nelze vyloučit, že při ohřevu vrstev probíhají také procesy, které mají za následek snižování hmotnosti vrstvy, jako např. uvolňování nestabilních plynných oxidů (B₂O₃, SiO, CO, CO₂).

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C(-N)



Obr. 5.31: Termogravimetrické křivky vrstev Zr-B-Si-C s konstantním obsahem Zr (15%) a obsahem Si v erozní zóně terče při depozici (a) 0%–20% a (b) 20%–50%. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 800 °C rychlostí 10 °C/min.

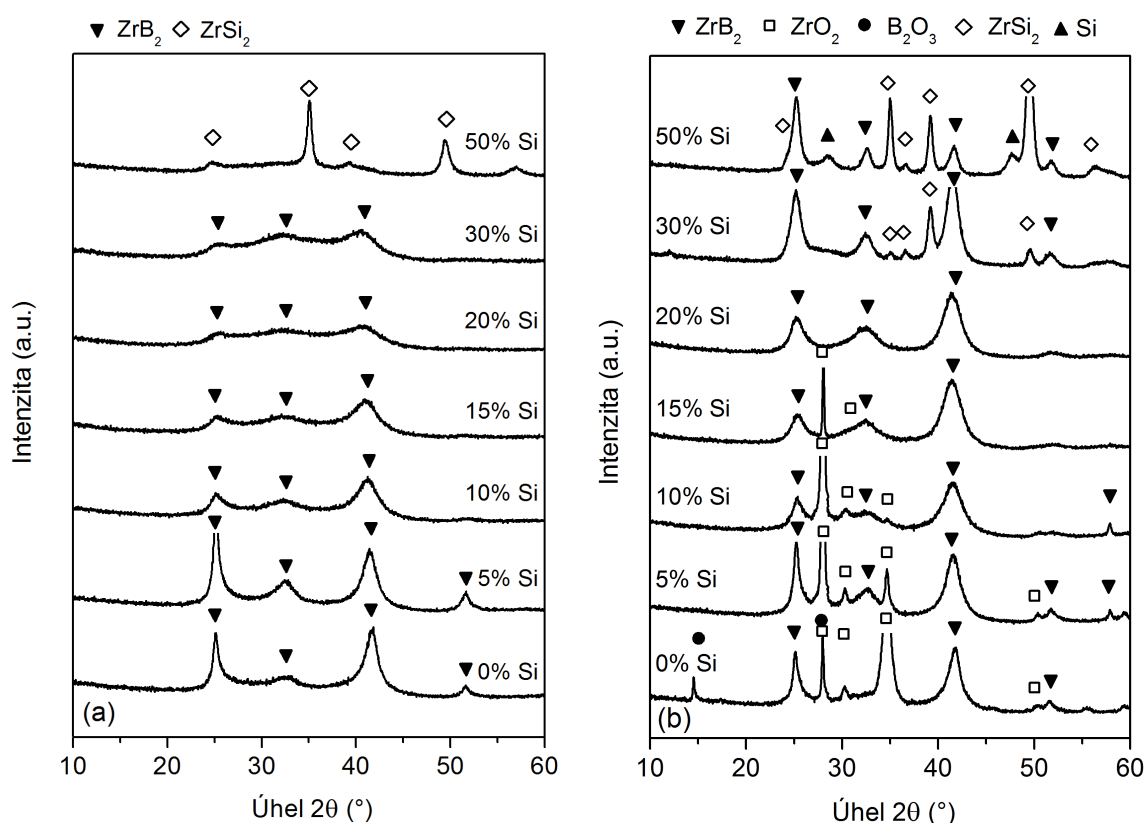
Porovnáním výsledné změny hmotnosti při 800 °C a tloušťky oxidové vrstvy na povrchu (viz obr. 5.32) je vidět, že tyto veličiny velmi dobře korelují. Tato korelace podporuje fakt, že se kyslík přítomný v syntetickém vzduchu váže na prvky obsažené ve vrstvě a vytváří se tak zejména oxidy, které zůstávají na povrchu vrstvy. Přírůstek hmotnosti vrstev se pohybuje v rozmezí 0,006 mg/cm²–0,182 mg/cm² a tloušťka povrchové vrstvy je v rozmezí 53 nm – 2252 nm.



Obr. 5.32: Hodnoty tloušťky vytvořené vrstvy na povrchu (plná čára) a detekované změny hmotnosti při teplotě 800 °C (čárkovaná čára) vrstev Zr-B-Si-C s konstantním obsahem Zr (15%) a proměnným obsahem Si v erozní zóně terče při depozici. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 800 °C rychlostí 10 °C/min.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

Na obr. 5.33 jsou rentgenogramy vrstev Zr–B–Si–C připravených při různém obsahu Si v erozní zóně (a) v nadeponovaném stavu a (b) po ohřevu na teplotu 800 °C. Z obr. 5.33(a) je vidět, že s rostoucím obsahem Si v erozní zóně, lze pozorovat změny ve struktuře výsledných vrstev. Vrstva připravená při 5 % Si v erozní zóně vykazuje stejné fázové složení jako vrstva připravená bez přítomnosti Si (0 % Si v erozní zóně, tedy vrstva Zr–B–C). Na rentgenogramu těchto dvou vrstev lze detekovat reflexe odpovídající krystalické fázi ZrB₂ (karta JCPDS č. 34–0423).



Obr. 5.33: Rentgenogramy vrstev Zr–B–Si–C s konstantním obsahem Zr (15 %) a proměnným obsahem Si v erozní zóně terče při depozici (a) v nadeponované stavu a (b) po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 800 °C rychlostí 10 °C/min.

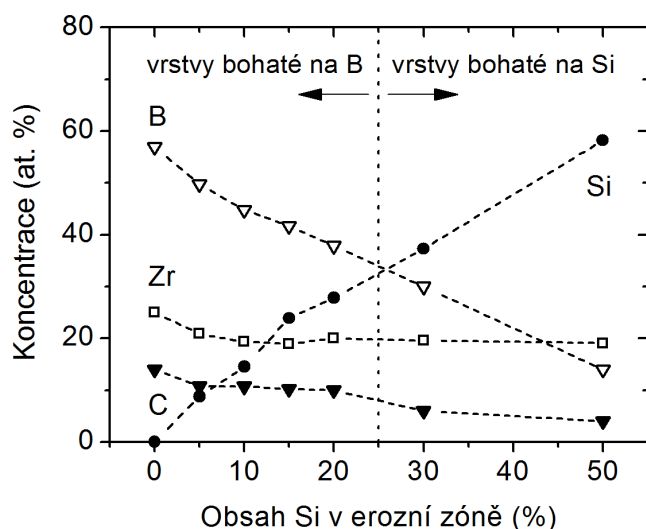
Intenzity i šířky těchto reflexí jsou velmi podobné u obou vrstev, což znamená, že zastoupení krystalické fáze ZrB₂ i velikost krystalitů této fáze jsou podobné. Velikost krystalitů fáze ZrB₂ vypočítaná pomocí Scherrerovy rovnice z reflexe ZrB₂ od roviny (101) na pozici 41,63° je 5 nm. Žádné další krystalické fáze nejsou ve vrstvě detekovány. S rostoucím obsahem Si v erozní zóně (5–30 % Si) se intenzita reflexí od fáze ZrB₂ ve vrstevkách snižuje. Velikost krystalitů fáze ZrB₂ se s rostoucím obsahem Si snižuje z 5 nm (pro 0 % a 5 % Si v erozní zóně) na 2 nm (pro 30 % Si v erozní zóně). Vysoký obsah Si v erozní zóně (50 %) má za následek

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

změnu fázového složení výsledné vrstvy. Na rentgenogramu této vrstvy již nelze detekovat reflexe od fáze ZrB_2 , ale jedinou detekovanou krystalickou fází je zde fáze ZrSi_2 (karta JCPDS č. 32–1499).

Porovnáním těchto rentgenogramů s rentgenogramy vrstev po jejich ohřevu na $800\text{ }^\circ\text{C}$ (viz obr. 5.33(a) vs. obr. 5.33(b)) je vidět, že lze po ohřevu identifikovat nové krystalické fáze. Ve vrstvách připravených při nízkém obsahu Si v erozní zóně (0–15 %) lze identifikovat kromě přítomnosti fáze ZrB_2 také krystalický oxid ZrO_2 v monoklinické konfiguraci (v případě vrstvy připravené bez Si také oxid B_2O_3). Ve vrstvách připravených při vyšším obsahu Si v erozní zóně (20–50 %) nelze po ohřevu detekovat přítomnost žádného krystalického oxidu a rentgenogramy jsou charakterizovány jen přítomností krystalické fáze ZrB_2 stejně jako v nadeponovaném stavu. Změny ve struktuře lze však pozorovat u vrstev připravených při 30 % Si a 50 % Si v erozní zóně. Zatímco v nadeponovaném stavu je u nich detekována pouze jedna krystalická fáze (ZrB_2 , resp. ZrSi_2), po ohřevu je u obou vrstev detekována přítomnost dvou krystalických fází ZrB_2 a ZrSi_2 (v případě vrstvy připravené při obsahu Si v erozní zóně 50 % lze detekovat také přítomnost čistého Si).

Na obr. 5.34 je ukázáno prvkové složení vyšetřovaných vrstev v nadeponovaném stavu.



Obr. 5.34: Prvkové složení vrstev Zr–B–Si–C připravených s konstantním obsahem Zr (15%) a proměnným obsahem Si v erozní zóně terče při depozici.

Z prvkového složení vrstev Zr–B–Si–C je vidět, že vrstvy lze rozdělit do dvou skupin: (1) vrstvy s převládajícím obsahem B (připravené při $\leq 20\%$ Si v erozní zóně) a (2) vrstvy s převládajícím obsahem Si (připravené při $\geq 30\%$ Si v erozní zóně). Zvyšováním obsahu Si v erozní zóně terče lze plynule měnit obsah Si ve vrstvách z 0 at. % na 58 at. %. Toto zvyšování obsahu Si ve vrstvách se děje na úkor B, jehož obsah ve vrstvách se snižuje z 57 at. % na 14 at. %. V případě Zr je vidět, že přidáním 5 % Si do erozní zóny se jeho obsah ve vrstvách sníží z 25 at. % na ~ 20 at. %, avšak s dalším zvyšováním Si v erozní zóně se již obsah Zr ve vrstvách nemění. Obsah C se pozvolna snižuje z 14 at. % na 4 at. %. (pokles obsahu B a C ve vrstvách je způsoben snížením obsahu B a C v erozní zóně zakrytím větší části terče B_4C

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

destičkou Si). Celkový obsah všech ostatních prvků, které nelze při depozici zcela eliminovat (N, H, O₂ a Ar), byl < 3 at. %.

Z výše uvedených poznatků rentgenové difrakce a analýzy prvkového složení je možno předpovědět strukturu připravených vrstev Zr–B–Si–C. Vrstvy připravené při obsahu Si v erozní zóně 5–30 % lze popsat jako nanokompozitní vrstvy tvořené nanokrystaly ZrB₂, které jsou obklopeny amorfni fází. Tato amorfni fáze je tvořena prvky Si a C, které netvoří krystalickou fázi, a zároveň také přebytkem B nad stechiometrický ZrB₂. Vrstva připravená při nejvyšším obsahu Si (50 %) může být popsána také jako nanokompozitní vrstva, avšak tato vrstva je tvořena nanokrystaly ZrSi₂, které jsou obklopeny amorfni fází. Tato amorfni fáze je opět tvořena prvky, které netvoří krystalickou fázi. Tentokrát se jedná o prvky B, C a zároveň také přebývající Si nad stechiometrický ZrSi₂.

V tab. 5.10 jsou uvedeny optické vlastnosti vrstvy vytvořené na povrchu vrstev Zr–B–Si–C při jejich ohřevu ve vzduchu na teplotu 800 °C společně s její tloušťkou (viz již dříve uvedená grafická závislost na obr. 5.32).

Tab. 5.10: Vlastnosti povrchové vrstvy vytvořené během ohřevu vrstev Zr–B–Si–C. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 800 °C rychlostí 10 °C/min.

Obsah Si v erozní zóně (%)	Tloušťka povrchové vrstvy (nm)	Index lomu při 550 nm (-)	Extinkční koeficient při 550 nm (-)
0	2252	1,63	0,020
5	1049	1,54	0,030
10	575	1,48	0,030
15	137	1,65	0,040
20	53	1,88	0,013
30	80	1,63	0,230
50	175	1,79	0,440

Na základě těchto dat v kombinaci s výsledky výše zmíněných analýz je možno objasnit některé pozorované změny v oxidačním chování vrstev Zr–B–Si–C. Ohřev vrstvy připravené bez přítomnosti Si má za následek vytvoření 2252 nm tlusté povrchové vrstvy s indexem lomu 1,63 a extinkčním koeficientem 0,020 (při 550 nm). Nízká hodnota extinkčního koeficientu poukazuje na to, že je tato povrchová vrstva transparentní. Index lomu této vrstvy je mezi hodnotami indexu lomu ZrO₂ (2,17) a B₂O₃ (1,47), což indikuje, že povrchová vrstva je tvořena těmito oxidy. To je v souladu i s výsledky rentgenové difrakce, která detekovala tyto oxidy v krystalické formě. Přítomnost C v povrchové vrstvě je málo pravděpodobné, neboť jeho oxidace vede k tvorbě plynných oxidů CO_x. Prudký nárůst hmotnosti se zvyšující se teplotou svědčí také o tom, že tato povrchová vrstva efektivně nezabraňuje další oxidaci. V kapitole 2.5 bylo ukázáno, že materiály ZrB₂ v objemové formě začínají výrazně oxidovat při teplotách nad 700 °C, toto je zcela v souladu s pozorovaným chováním vrstvy Zr–B–C připravené bez přítomnosti Si. Je zde nutno zopakovat, že pomocí termogravimetrické analýzy lze detekovat

změny hmotnosti s velmi vysokým rozlišením (až 0,3 μg), a proto jsou detekovány procesy mající za následek změnu hmotnosti téměř okamžitě a s vysokou přesností.

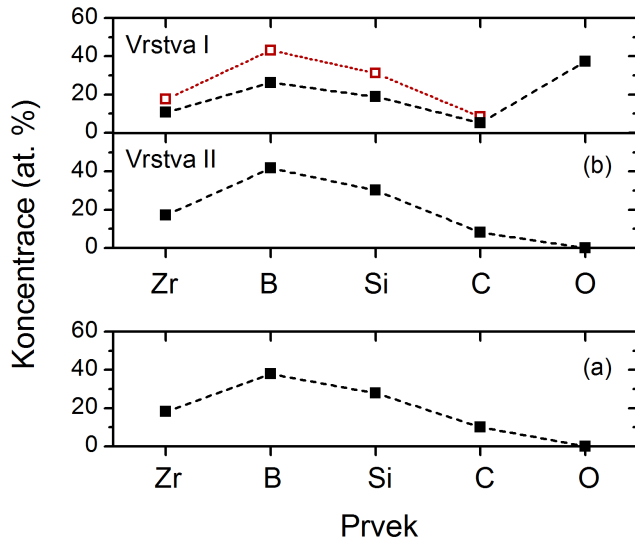
Přidání 5 % Si do erozní zóny má za následek vytvoření vrstvy Zr–B–Si–C, u které lze pozorovat při teplotě 800 °C snížení celkového hmotnostního nárůstu (oproti vrstvě bez Si) a vytvoření 1049 nm tlusté povrchové vrstvy s indexem lomu 1,54 a extinkčním koeficientem 0,03. Nízká hodnota extinkčního koeficientu poukazuje opět na to, že povrchová vrstva je transparentní. Z rentgenogramu této vrstvy po ohřevu na 800 °C bylo zjištěno, že se v této vrstvě vyskytuje pouze krystalický oxid ZrO_2 . Krystalický oxid B_2O_3 již v této vrstvě detekován nebyl. Avšak index lomu této povrchové vrstvy neodpovídá indexu lomu stechiometrického oxidu ZrO_2 ($\sim 2,17$). Lze tedy předpokládat, že povrchová vrstva je tvořena krystalickým oxidem ZrO_2 spolu s dalším oxidem, který má však amorfni strukturu. Tento oxid bude s velkou pravděpodobností tvořen B, Si a O.

S dalším zvyšováním obsahu Si lze po ohřevu pozorovat, že intenzity reflexí od oxidu ZrO_2 klesají a naopak intenzity od fáze ZrB_2 se zvyšují. Toto chování je v souladu s tím, že stejně jako celkový nárůst hmotnosti tak i tloušťka povrchové vrstvy klesají s rostoucím obsahem Si v erozní zóně, což indikuje, že se množství kyslíku, který tvoří oxidy na povrchu, snižuje. Nejmenší nárůst hmotnosti vrstvy (0,006 mg/cm^2) byl detekován u vrstvy připravené při 20 % Si v erozní zóně. Tato hmotnostní změna odpovídá vytvoření povrchové vrstvy o tloušťce 53 nm. Extinkční koeficient a index lomu této povrchové vrstvy mají hodnotu 0,013, resp. 1,88. Na rentgenogramu této vrstvy nebyla detekována přítomnost žádného krystalického oxidu, a proto lze předpokládat, že vytvářející se oxid má zcela amorfni strukturu. Oproti nadeponované struktuře však lze po ohřevu pozorovat nárůst intenzity reflexí od fáze ZrB_2 , což indikuje, že se zvyšuje velikost krystalitů této fáze. Ze změny šířky jednotlivých reflexí lze vypočítat, že velikost krystalitů narůstá z 2 nm na 5 nm.

Analýza prvkového složení této vrstvy po ohřevu na teplotu 800 °C ukázala, že po ohřevu lze detekovat dvouvrstvou strukturu o rozdílném prvkovém složení (viz obr. 5.35). Vrstva vytvořená na povrchu (vrstva I) obsahuje ~ 40 at. % O. Porovnáním prvkového složení této vrstvy s prvkovým složením nadeponované vrstvy je vidět, že obsah prvků Zr, B, Si a C je nižší (viz porovnání obr. 5.35(a) a (b)). Pokud se přepočítá poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku je vidět, že toto zastoupení odpovídá složení nadeponované vrstvy (viz červená tečkovaná čára), což indikuje, že v povrchové vrstvě nedochází k výraznému úbytku žádného z přítomných prvků, např. při procesu uvolňování nestabilních plynných oxidů (B_2O_3 , SiO, CO, CO_2). Prvkové složení vrstvy (vrstva II) pod vytvořenou povrchovou vrstvou (vrstva I) odpovídá prvkovému složení nadeponované vrstvy. Vezmeme-li v úvahu, že tloušťka nadeponované vrstvy byla 5 μm , tvoří povrchová vrstva o tloušťce 53 nm pouze 1 % z celkové tloušťky, což vypovídá o tom, že vrstva $\text{Zr}_{20}\text{B}_{39}\text{Si}_{28}\text{C}_{10}$ má vynikající oxidační odolnost do 800 °C. U vrstev připravených s vysokým obsahem Si v erozní zóně (30 % a 50 %) lze po ohřevu detekovat povrchovou vrstvu s indexem lomu 1,63, resp. 1,79, a extinkčním koeficientem 0,23, resp. 0,44 (hodnoty extinkčních koeficientů jsou mnohem vyšší než v případě ohřevu vrstev připravených při obsahu Si v erozní zóně ≤ 20 %), o tloušťce

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

80 nm, resp 175 nm.



Obr. 5.35: Prvkové složení vrstvy $Zr_{20}B_{39}Si_{28}C_{10}$ připravené s konstantním obsahem Zr (15 %) a obsahem Si (20 %) v erozní zóně terče při depozici (a) v nadeponovaném stavu a (b) po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Vrstva I představuje prvkové složení povrchové vrstvy (viz obr. 5.30). Červená tečkovaná čára reprezentuje poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku. Vrstva II představuje prvkové složení podpovrchové vrstvy.

Na rentgenogramu těchto vrstev po ohřevu nelze pozorovat žádné reflexe od krystalických oxidů a lze proto předpokládat, že se zde vytváří amorfní povrchová vrstva. Vysoká hodnota extinkčního koeficientu a vyšší tloušťka povrchové vrstvy indikují, že kyslík sice proniká do větší hloubky nadeponované vrstvy, avšak netvoří transparentní oxid, jehož složení by se blížilo stechiometrickému oxidu. Zhoršení oxidační odolnosti vrstvy připravené při nejvyšším obsahu Si v erozní zóně (50 %) může být způsobeno (1) zvyšováním velikosti krystalitů fází ZrB_2 a $ZrSi_2$ a také krystalizací čistého Si, kdy krystality těchto jednotlivých fází narušují amorfní strukturu vrstev a umožňují tak kyslíku snadněji difundovat do hloubky nadeponované vrstvy a (2) nižší oxidační odolností fáze $ZrSi_2$ oproti fázi ZrB_2 .

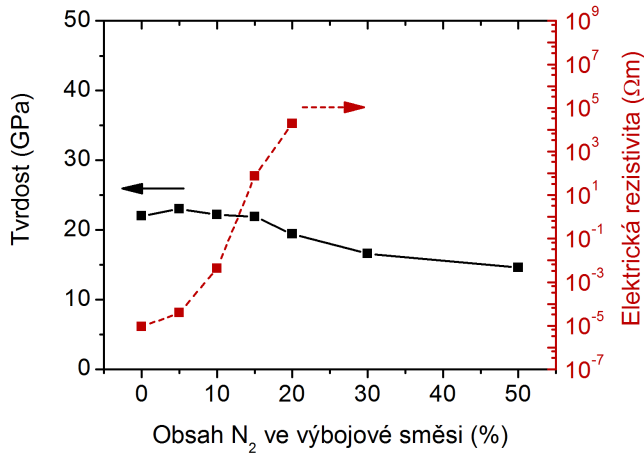
5.3.2. Vliv obsahu dusíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C–N

V kapitole 5.3.1 bylo ukázáno, že vrstva $Zr_{20}B_{39}Si_{28}C_{10}$ deponovaná při obsahu Zr 15 % a Si 20 % v erozní zóně terče vykazuje vysokou tvrdost 22 GPa a nízkou elektrickou rezistivitu $9 \times 10^{-6}\ \Omega\text{ m}$. Tato vrstva také vykazuje vynikající oxidační odolnost až do teploty $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při jejím ohřevu do této teploty se nemění fázové složení a na jejím povrchu lze detekovat nově vytvořenou amorfní vrstvu o tloušťce 53 nm. V této kapitole bude vyšetřován vliv obsahu N_2 ve výbojové směsi při depozici na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C–N připravených za stejných parametrů jako výše uvedená vrstva $Zr_{20}B_{39}Si_{28}C_{10}$.

Na obr. 5.36 je vynesena závislost tvrdosti (plná čára) a elektrické rezistivity (čárkovaná čára) vyšetřovaných vrstev Zr–B–Si–C–N na obsahu N_2 ve výbojové směsi. Z obrázku je vidět, že všechny vrstvy připravené při nižším obsahu N_2 ve výbojové směsi ($\leq 15\%$) vykazují přibližně stejnou tvrdost kolem 22 GPa. Další zvyšování obsahu N_2 ve výbojové směsi se projevuje pozvolným poklesem tvrdosti až na hodnotu 15 GPa. Mnohem výraznější vliv má

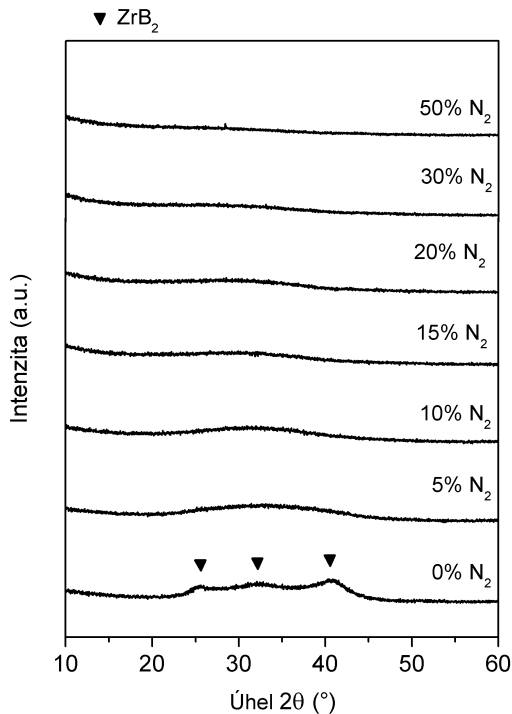
5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

přidání N_2 do výbojové směsi na změnu elektrické rezistivity vrstev. Elektrická rezistivita vrstev připravených při 0–20 % N_2 ve výbojové směsi prudce narůstá z $9 \times 10^{-6} \Omega m$ na $2 \times 10^5 \Omega m$ a pro vyšší hodnoty obsahu N_2 ve výbojové směsi je tak vysoká, že je neměřitelná.



Obr. 5.36: Hodnoty tvrdosti (plná čára) a elektrické rezistivity (čárkovaná čára) nadeponovaných vrstev Zr–B–Si–C–N s konstantním obsahem Zr (15 %) a Si (20 %) v erozní zóně terče a obsahem N_2 ve výbojové směsi při depozici 0–50 %.

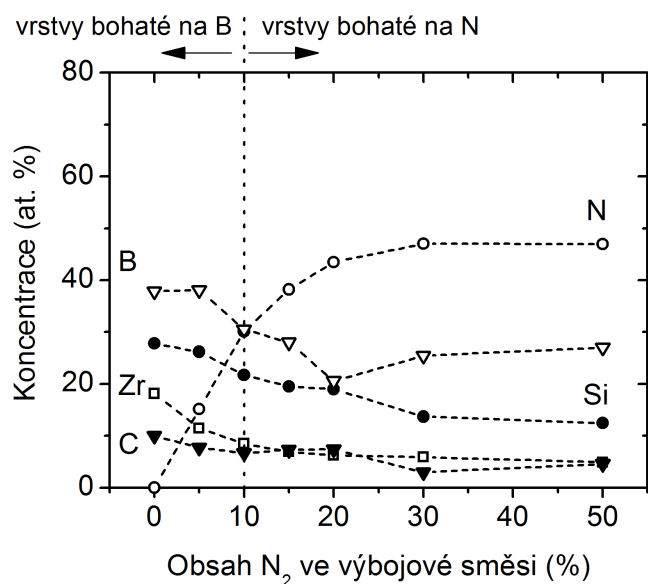
Na obr. 5.37 jsou zobrazeny rentgenogramy vyšetřovaných vrstev v nadeponovaném stavu. V kapitole 5.3.1 bylo ukázáno, že struktura vrstvy $Zr_{20}B_{39}Si_{28}C_{10}$ nadeponované při 0 % N_2 ve výbojové směsi je tvořena nanokrystalitami ZrB_2 , které jsou obklopeny amorfni fází tvořenou prvky B, Si a C. Zvyšování obsahu N_2 ve výbojové směsi má za následek vymizení reflexí od těchto nanokrystalitů a všechny vyšetřované vrstvy Zr–B–Si–C–N vykazují z pohledu rentgenové difrakce amorfni charakter.



Obr. 5.37: Rentgenogramy nadeponovaných vrstev Zr–B–Si–C–N s konstantním obsahem Zr (15 %) a Si (20 %) v erozní zóně terče a obsahem N_2 ve výbojové směsi při depozici 0–50 %.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

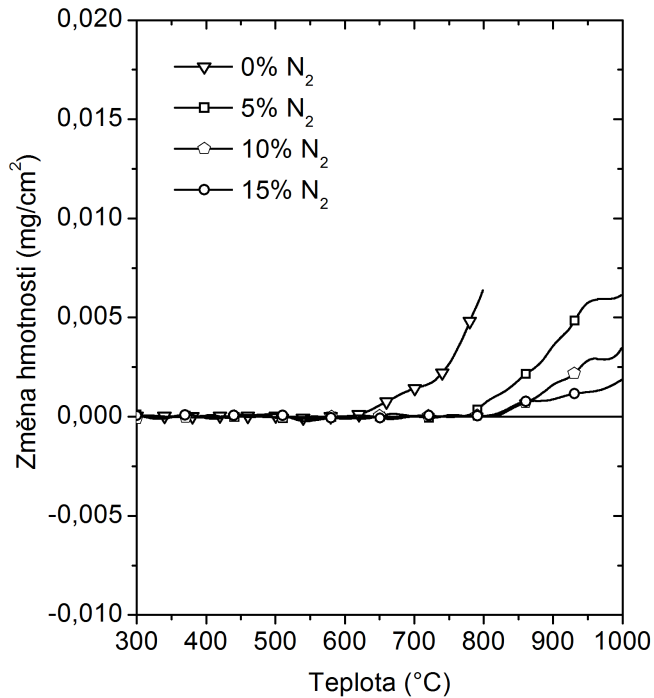
Z prvkového složení vyšetřovaných vrstev Zr–B–Si–C–N (viz obr. 5.38) je vidět, že zvyšující se obsah N_2 ve výbojové směsi vede k postupnému zabudování N do rostoucích vrstev. Výrazný nárůst obsahu N lze pozorovat při obsahu N_2 ve výbojové směsi v rozsahu 0–15 %. Při vyšších hodnotách N_2 ve výbojové směsi již dochází k saturaci obsahu N ve vrstvách kolem hodnoty 47 at. %. Vzhledem k tomu, že obsah všech ostatních prvků pozvolna klesá (s uvážením chyby měření), lze předpokládat, že se N váže postupně na všechny tyto prvky, jmenovitě na Zr, B, Si a C. Dále je také z prvkového složení vidět, že lze vyšetřované vrstvy rozdělit na: (1) vrstvy s převládajícím obsahem B (pro $N_2 \leq 10\%$) a (2) vrstvy s převládajícím obsahem N (pro $N_2 \geq 15\%$). Celkový obsah všech ostatních prvků, které nelze při depozici zcela eliminovat (H, O a Ar), byl < 3 at. %.



Obr. 5.38: Prvkové složení vrstev Zr–B–Si–C–N s konstantním obsahem Zr (15 %) a Si (20 %) v erozní zóně terče a obsahem N_2 ve výbojové směsi při depozici 0–50 %.

Vzhledem k tomu, že vrstvy bohaté na B vykazují jiné vlastnosti než vrstvy bohaté na N (vyšší tvrdost a nízkou elektrickou rezistivitu) jejich oxidační odolnost byla vyšetřována během ohřevu do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ v syntetickém vzduchu rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a na obr. 5.39 jsou ukázány příslušné termogravimetrické křivky. Pro srovnání je zde uvedena také křivka vrstvy připravené při obsahu N_2 ve výbojové směsi 15 %. Z obrázku je vidět, že zvyšování obsahu N_2 ve výbojové směsi má za následek posun počátku oxidace k vyšším teplotám a snižování celkového nárůstu hmotnosti pozorovaného při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Zatímco vrstva $Zr_{20}B_{39}Si_{28}C_{10}$ začíná oxidovat při teplotě $650\text{ }^\circ\text{C}$, počátek oxidace u vrstev připravených při obsahu N_2 ve výbojové směsi 5 % a 10 % lze pozorovat při teplotě $750\text{ }^\circ\text{C}$, resp. $800\text{ }^\circ\text{C}$. Celkový hmotnostní nárůst pozorovaný při ohřevu vrstvy připravené s 10 % N_2 ve výbojové směsi je pouhých $\sim 0,003\text{ mg}/\text{cm}^2$. Zde stojí za zmínění, že uvedené hmotnostní změny jsou velmi nízké, což svědčí o výborné oxidační odolnosti těchto vrstev do $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C(-N)



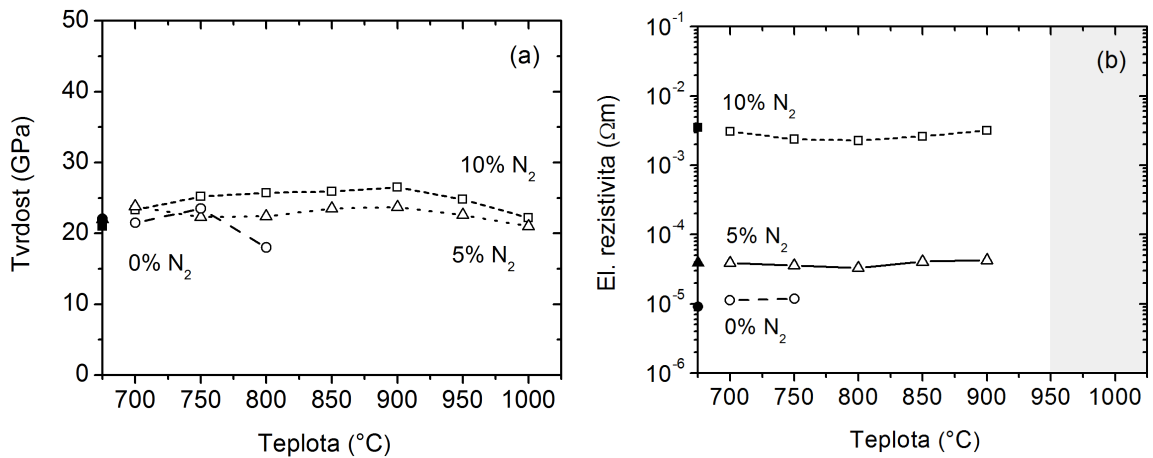
Obr. 5.39: Termogravimetrické křivky vrstev Zr-B-Si-C-N s konstantním obsahem Zr (15%) a Si (20%) v erozní zóně terče a 0–15% N₂ ve výbojové směsi při depozici. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 1000 °C rychlostí 10 °C/min.

Vzhledem k tomu, že jsou tyto vrstvy v nadeponovaném stavu elektricky vodivé a vykazují zajímavé hodnoty tvrdosti, byla vyšetřována i vysokoteplotní stabilita těchto vlastností ve vzduchu. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na různé teploty v rozsahu 700 °C–1000 °C rychlostí 10 °C/min. Po dosažení určené teploty byly vrstvy zchlazeny na pokojovou teplotu a následně byla měřena jejich tvrdost a elektrická rezistivita (pozn. pro každý cyklus ohřevu byla použita nová nadeponovaná vrstva).

Hodnoty naměřených veličin v závislosti na teplotě jsou ukázány na obr. 5.40. Z jednotlivých závislostí je vidět, že vrstva Zr₂₀B₃₉Si₂₈C₁₀ vykazuje po ohřevu na 750 °C stejnou, popř. mírně vyšší, tvrdost a stejnou hodnotu elektrické rezistivity jako v nadeponovaném stavu. Zvýšení teploty ohřevu na 800 °C vede již ke snížení tvrdosti z 23 GPa na 18 GPa a elektrická rezistivita vrstvy je neměřitelná. Pokles tvrdosti i změna elektrické rezistivity po ohřevu na teplotu 800 °C jsou způsobeny vytvořením povrchové vrstvy o tloušťce 53 nm s nízkým extinkčním koeficientem 0,013 (viz kapitola V-1.1), který svědčí o tom, že tato povrchová vrstva je při této teplotě transparentní a tím i elektricky nevodivá.

V případě vrstev Zr-B-Si-C-N připravených při 5% a 10% N₂ ve výbojové směsi, vykazují tyto vrstvy mnohem vyšší teplotní stabilitu tvrdosti i elektrické rezistivity. Hodnoty těchto veličin jsou stejné, popř. mírně vyšší, jako v nadeponovaném stavu až do teploty 900 °C. Nad touto teplotou již vrstvy vykazují neměřitelnou elektrickou rezistivitu a jejich tvrdost mírně klesá.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)



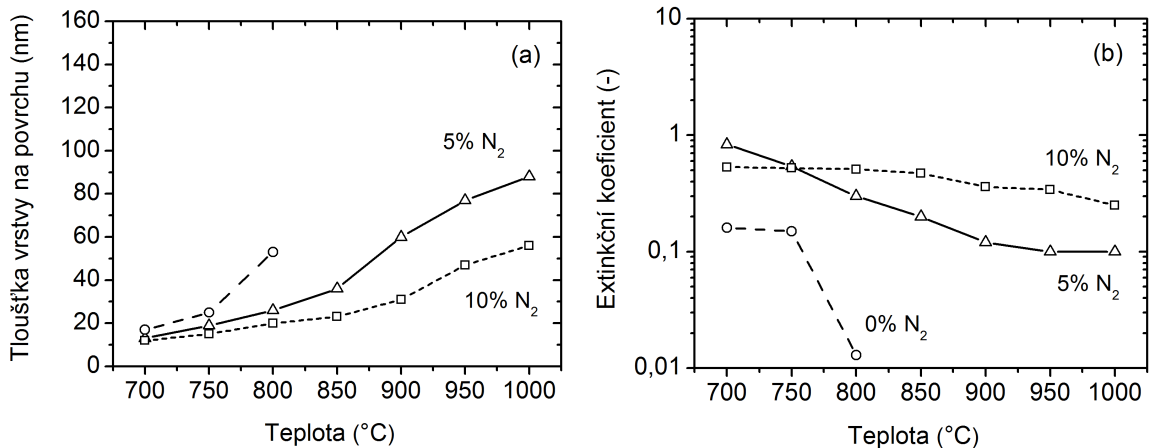
Obr. 5.40: Hodnoty (a) tvrdosti a (b) elektrické rezistivity vrstev Zr–B–Si–C–N připravených při 0 %, 5 % a 10 % N₂ ve výbojové směsi po jejich ohřevu v syntetickém vzduchu na různé teploty rychlostí 10 °C/min. Plné symboly odpovídají hodnotám vrstev v nadeponovaném stavu.

Pro objasnění tohoto chování byla využita spektroskopická elipsometrie, která prokázala vytvoření nové povrchové vrstvy během ohřevu vrstev Zr–B–Si–C–N. Na obr. 5.41 jsou hodnoty její tloušťky a příslušné extinkční koeficienty. Porovnáním obr. 5.41(a) a obr. 5.39 je vidět, že tloušťka vytvořené vrstvy na povrchu vykazuje velmi podobný trend jako nárůst hmotnosti. S rostoucí teplotou se tloušťka povrchové vrstvy, resp. hmotnostní nárůst, zvyšují a zároveň vrstva Zr–B–Si–C–N připravená při 10 % N₂ ve výbojové směsi vykazuje nižší tloušťku povrchové vrstvy, resp. nižší nárůst hmotnosti. Z obr. 5.41(a) je vidět, že i při teplotě 700 °C byla detekována přítomnost povrchové vrstvy o nenulové tloušťce (~10 nm), avšak při takto nízkých tloušťkách jsou hmotnostní změny velmi nízké a jsou pod rozlišovací schopností termogravimetru.

Z obr. 5.41(b) je vidět, že extinkční koeficient vrstev s rostoucí teplotou klesá (v případě vrstvy připravené při obsahu N₂ ve výbojové směsi 5 % je tento jev výraznější). Avšak u všech vrstev je hodnota extinkčního koeficientu $\geq 0,1$, což znamená, že povrchová vrstva není plně transparentní a nemusí být zcela elektricky nevodivá.

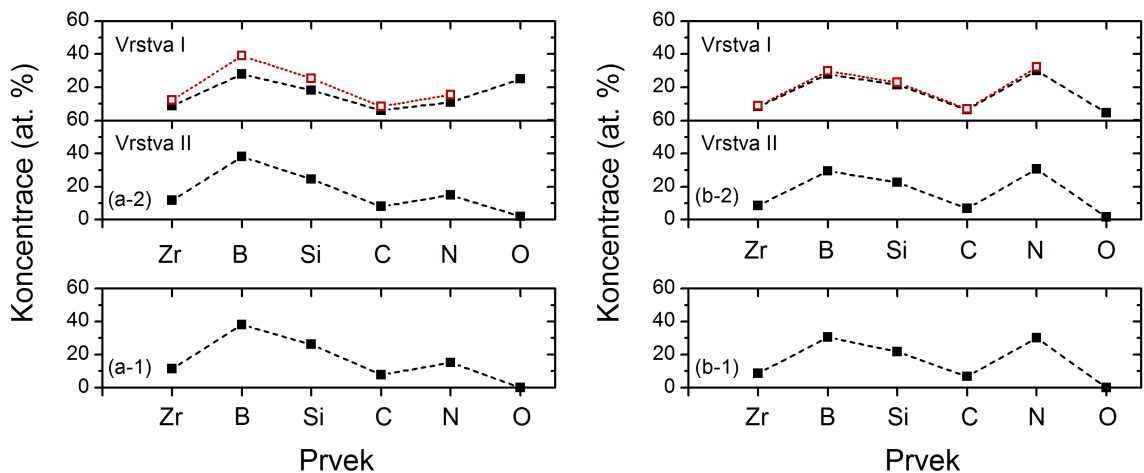
Kromě elipsometrických měření byly ještě stanoveny změny v prvkovém složení vyšetřovaných vrstev po ohřevu na 900 °C a 1000 °C. Z obr. 5.42, který odpovídá ohřevu na 900 °C, je vidět, že v případě vrstvy připravené při 5 % N₂ ve výbojové směsi obsahuje povrchová vrstva (vrstva I) 25 at. % O, zatímco v případě vrstvy připravené při 10 % N₂ ve výbojové směsi má povrchová vrstva velmi podobné složení jako v nadeponovaném stavu a obsahuje pouze ≤ 5 at. % O. Porovnáním s prvkovým složením těchto vrstev po ohřevu na teplotu 1000 °C (viz srovnání obr. 5.42 vs. obr. 5.43) je vidět, že se obsah O v povrchové vrstvě s teplotou zvyšuje. Po ohřevu na tuto teplotu povrchová vrstva (vrstva I) obsahuje 47 at. %, resp. 32 at. % O, což je v souladu se snížením extinkčního koeficientu vrstev a s vyšším nárůstem hmotnosti.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C(-N)



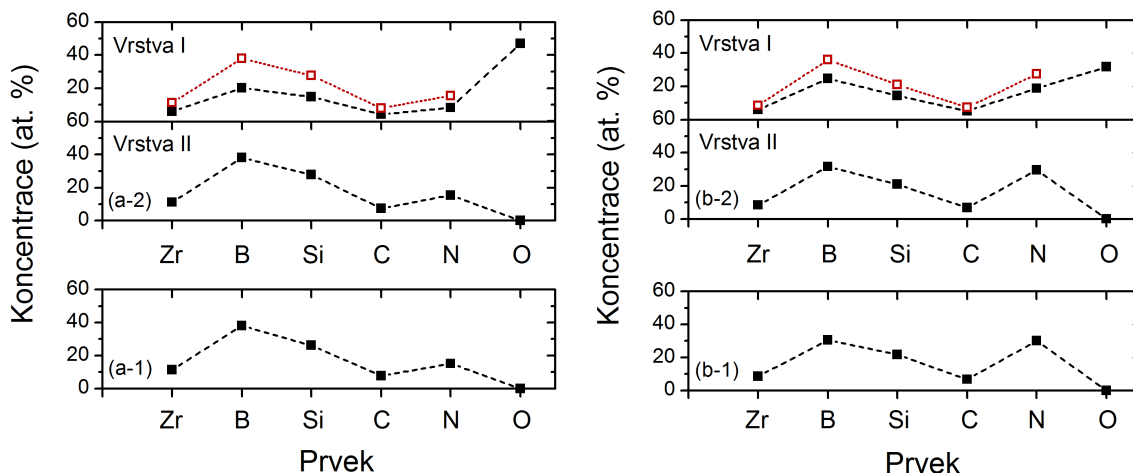
Obr. 5.41: Hodnoty (a) tloušťky vrstvy na povrchu a (b) extinkčního koeficientu vrstev Zr-B-Si-C-N připravených při 0%, 5% a 10% N₂ ve výbojové směsi po jejich ohřevu v syntetickém vzduchu na různé teploty rychlostí 10 °C/min.

Pokud se přepočítá poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku u všech vrstev je vidět, že toto zastoupení odpovídá složení nadeponované vrstvy (viz červená tečkovaná čára), což indikuje, že v povrchové vrstvě nedochází k výraznému úbytku žádného z přítomných prvků, např. při procesu uvolňování nestabilních plynných oxidů. Prvkové složení vrstvy (vrstva II) pod vytvořenou povrchovou vrstvou (vrstva I) vždy odpovídá prvkovému složení nadeponované vrstvy.



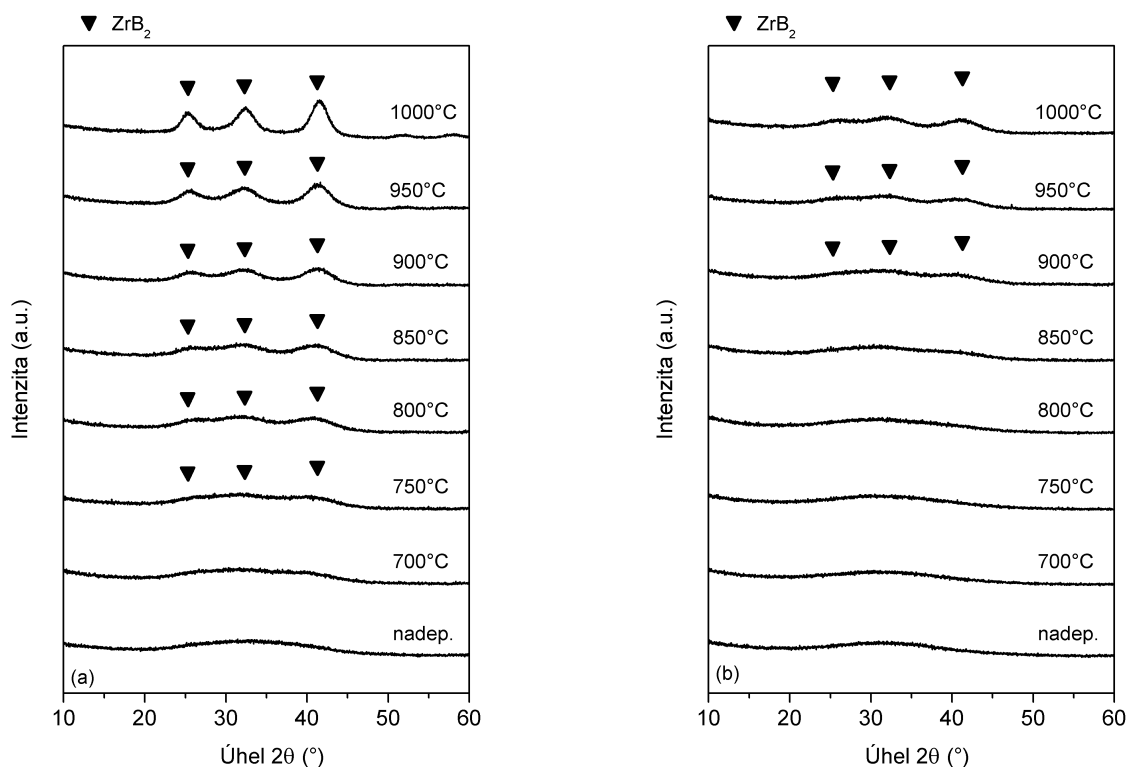
Obr. 5.42: Prvkové složení vrstev Zr-B-Si-C-N s konstantním obsahem Zr (15%) a Si (20%) v erozní zóně terče a při obsahu N₂ (a) 5% a (b) 10% ve výbojové směsi po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 900 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva I představuje prvkové složení povrchové vrstvy. Červená tečkovaná čára reprezentuje poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku. Vrstva II představuje prvkové složení podpovrchové vrstvy.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)



Obr. 5.43: Prvkové složení vrstev Zr–B–Si–C–N s konstantním obsahem Zr (15 %) a Si (20 %) v erozní zóně terče a při obsahu N₂ (a) 5 % a (b) 10 % ve výbojové směsi po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 1000 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva I představuje prvkové složení povrchové vrstvy. Červená tečkovaná čára reprezentuje poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku. Vrstva II představuje prvkové složení podpovrchové vrstvy.

Na obr. 5.44 jsou ukázány rentgenogramy těchto dvou vrstev Zr–B–Si–C–N pro jednotlivé teploty ohřevu.



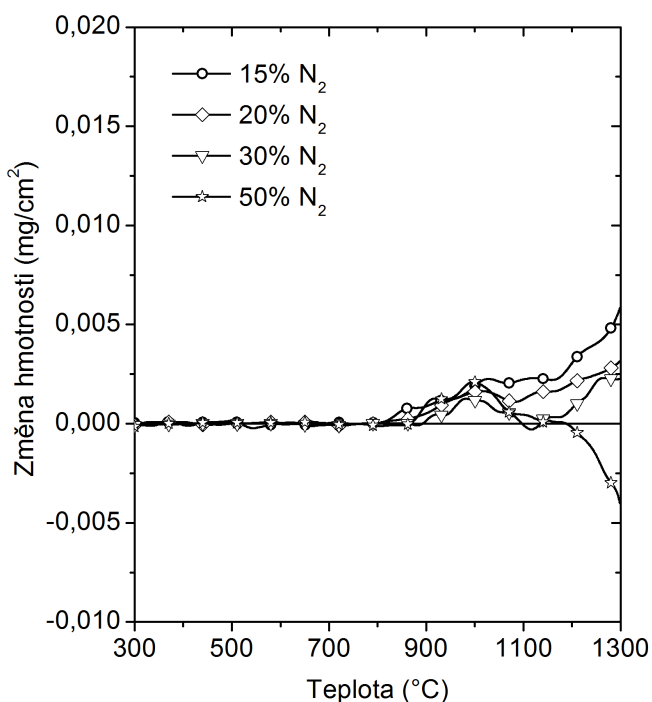
Obr. 5.44: Rentgenogramy vrstev Zr–B–Si–C–N s obsahem N₂ (a) 5 % N₂ a (b) 10 % N₂ ve výbojové směsi při depozici po ohřevu v syntetickém vzduchu na různé teploty rychlostí 10 °C/min.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

Z obrázku je vidět, vrstva připravená při obsahu N_2 ve výbojové směsi 5% si zachovává amorfni strukturu až do teploty $700\text{ }^\circ\text{C}$. První velmi široké píky s nízkou intenzitou indikující náznaky reflexí od krystalické fáze ZrB_2 lze pozorovat až po ohřevu vrstvy na teplotu $750\text{ }^\circ\text{C}$. V případě vrstvy připravené při obsahu N_2 ve výbojové směsi 10% zůstává amorfni struktura vrstvy zachována až do teploty $850\text{ }^\circ\text{C}$. První reflexe od krystalické fáze ZrB_2 lze na rentgenogramu této vrstvy pozorovat až po ohřevu na $900\text{ }^\circ\text{C}$. Ani pro jednu vrstvu nebyla detekována přítomnost krystalického oxidu až do teploty $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Rozdíl v oxidační odolnosti obou vrstev může být v důsledku rekrystalizace fáze ZrB_2 anebo rozdílného složení a množství amorfni fáze.

Z uvedených výsledků vyplývá, že parametry vytvořené povrchové vrstvy (tloušťka, obsah O, extinkční koeficient) určují vysokoteplotní stabilitu tvrdosti a elektrické rezistivity vyšetřovaných vrstev Zr–B–Si–C–N.

Druhou skupinou vyšetřovaných vrstev byly vrstvy bohaté na N připravené při obsahu N_2 ve výbojové směsi $\geq 15\%$. Tyto vrstvy vykazovaly nižší hodnoty tvrdosti a vysokou či neměřitelnou elektrickou rezistivitu. Jejich oxidační odolnost byla vyšetřována v syntetickém vzduchu až do teploty $1300\text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Na obr. 5.45 jsou ukázány příslušné termogravimetrické křivky.



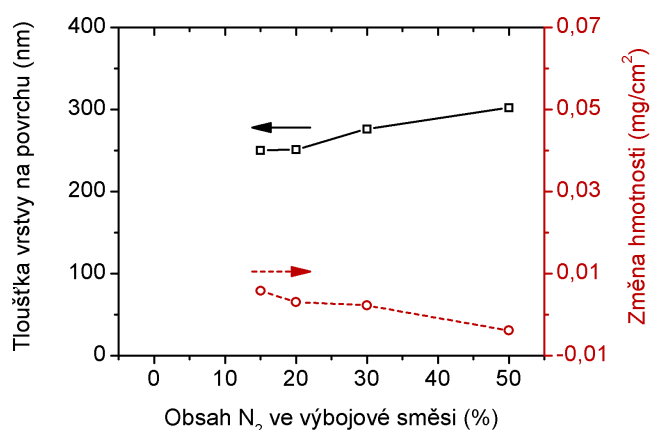
Obr. 5.45: Termogravimetrické křivky vrstev Zr–B–Si–C–N s konstantním obsahem Zr (15%) a Si (20%) v erozní zóně terče a 15–50% N_2 ve výbojové směsi při depozici. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu $1300\text{ }^\circ\text{C}$ rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Z obrázku je vidět že, tyto křivky nemají monotónní průběh. Do teploty $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vykazují všechny křivky nárůst hmotnosti, zatímco v rozsahu teplot $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – $1150\text{ }^\circ\text{C}$ lze pozorovat zastavení tohoto nárůstu a u některých vrstev i pokles. Další zvyšování teploty nad $1150\text{ }^\circ\text{C}$

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C(-N)

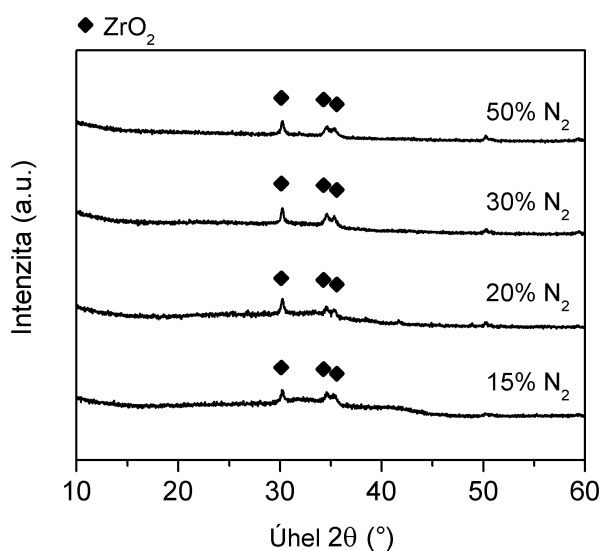
má u vrstev připravených při 15–30% N₂ ve výbojové směsi za následek opětovné zvyšování nárůstu hmotnosti a naopak u vrstvy připravené při nejvyšším obsahu N₂ ve výbojové směsi dochází k dalšímu poklesu.

Porovnáním změny hmotnosti při teplotě 1300 °C a tloušťky povrchové vrstvy (viz obr. 5.46) je vidět, že zatímco se tloušťka povrchové vrstvy zvyšuje, nárůst hmotnosti detekovaný při teplotě 1300 °C klesá. Toto chování indikuje že, během ohřevu probíhá více paralelních procesů, které se postupně stávají dominantními. Jedná se o proces oxidace jednotlivých prvků, těkání oxidů jako např. SiO, B₂O₃, NO_x, či sloučenin CN_x a uvolňování samotného dusíku.



Obr. 5.46: Hodnoty tloušťky vytvořené povrchové vrstvy (plná čára) a změny hmotnosti (čárkovaná čára) po ohřevu vrstev Zr-B-Si-C-N připravených při obsahu N₂ 15–20% na teplotu 1300 °C. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu rychlostí 10 °C/min.

Na obr. 5.47 jsou ukázány rentgenogramy těchto vrstev po ohřevu na 1300 °C. Z obrázku je vidět, že jsou téměř identické – u všech vrstev lze po ohřevu detekovat pouze přítomnost krystalického oxidu ZrO₂ v tetragonální konfiguraci (zde je nutno poznamenat, že se jedná o vysokoteplotní fázi ZrO₂, kterou není možno běžně detekovat při pokojové teplotě).



Obr. 5.47: Rentgenogramy po ohřevu vrstev Zr-B-Si-C-N připravených při obsahu N₂ 15–50% na teplotu 1300 °C. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu rychlostí 10 °C/min.

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr–B–Si–C(–N)

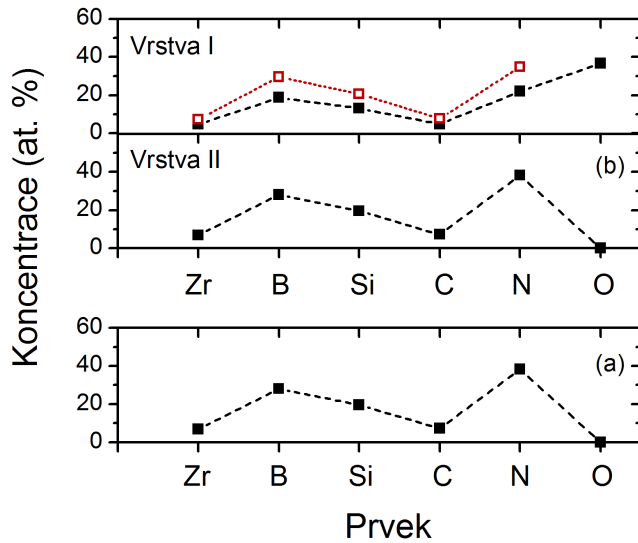
V tab. 5.11 je uvedena tloušťka vrstvy vytvořené na povrchu a optické vlastnosti vrstev Zr–B–Si–C–N po jejich ohřevu na teplotu 1300 °C. I přesto, že struktura vrstev se dle rentgenové difrakce po ohřevu neliší, je z tabulky vidět, že se parametry povrchové vrstvy mění – s rostoucím obsahem N₂ ve výbojové směsi se postupně zvyšuje její tloušťka z 250 nm na 302 nm, index lomu z 1,55 na 1,63, ale extinkční koeficient klesá z 0,10 na 0,03. Jelikož byla na rentgenogramu těchto vrstev pozorována pouze přítomnost krystalického oxidu ZrO₂, avšak hodnota indexu lomu povrchové vrstvy neodpovídá stechiometrickému ZrO₂ (2,17), lze tedy předpokládat, že je povrchová vrstva tvořena nejen oxidem ZrO₂, ale i dalšími oxidy s nízkým indexem lomu a amorfni strukturou, např. SiO₂ (1,46) a B₂O₃ (1,46). Nízká hodnota extinkčního koeficientu indikuje, že u vrstev připravených při obsahu N₂ ≥ 20 % jsou povrchové vrstvy dobře transparentní.

Tab. 5.11: Vlastnosti povrchové vrstvy vytvořené během ohřevu vrstev Zr–B–Si–C–N. Vrstvy byly ohřívány v syntetickém vzduchu na teplotu 1300 °C rychlostí 10 °C/min.

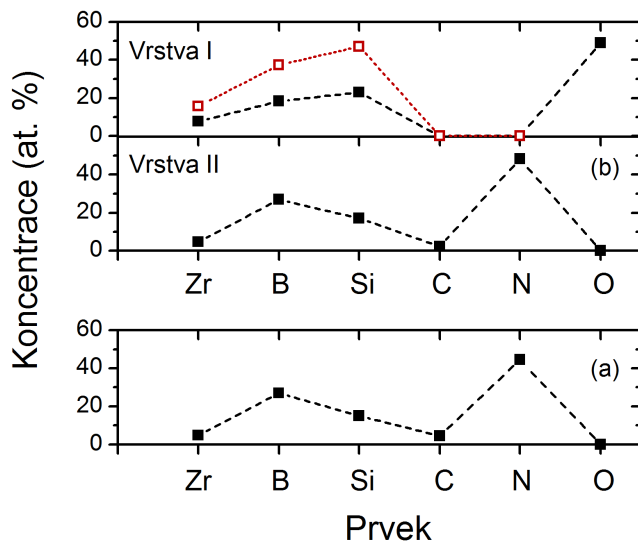
Obsah N ₂ ve výbojové směsi (%)	Tloušťka povrchové vrstvy (nm)	Index lomu při 550 nm (–)	Extinkční koeficient při 550 nm (–)
15	250	1,55	0,10
20	251	1,56	0,04
30	272	1,56	0,04
50	302	1,63	0,03

Pro vysvětlení rozdílů v oxidační odolnosti vrstev byla vybrána vrstva, u které byl detekován výrazný hmotnostní nárůst (vrstva připravená při obsahu N₂ 15 %) a vrstva, u které byl detekován výrazný hmotnostní pokles (vrstva připravená při obsahu N₂ 50 %), a byla provedena analýza prvkového složení po jejich ohřevu na 1300 °C (viz obr. 5.48, resp. 5.49). Z prvkového složení vrstvy připravené při 15 % N₂ ve výbojové směsi je vidět, že se v povrchové vrstvě (vrstva I) kromě Zr a O (prvků tvořících krystalický oxid ZrO₂) vyskytují také ostatní prvky přítomné v nadeponované struktuře (B, Si, C a N). Pokud se přepočítá poměrné zastoupení jednotlivých prvků u obou vrstev bez uvažování přítomnosti kyslíku je zastoupení jednotlivých prvků podobné jako v nadeponovaném stavu (viz červená tečkovaná čára) až na mírné snížení obsahu N, což indikuje, že část N se uvolňuje z povrchové vrstvy a nahrazuje ho O. Toto pozorování je v souladu s poklesem rychlosti nárůstu hmotnosti, který byl pozorován u této vrstvy při teplotách 1000 °C–1150 °C. Z prvkového složení vrstvy připravené při 50 % N₂ ve výbojové směsi po ohřevu na 1300 °C (viz obr. 5.49) je vidět, že složení povrchové vrstvy je rozdílné oproti složení povrchové vrstvy na obr. 5.48. V tomto případě nelze detekovat přítomnost prvků C a N a poměr Si:B se oproti nadeponovanému stavu také liší. Tyto změny potvrzují předpoklad, že během ohřevu probíhají kromě procesu oxidace i procesy spojené s uvolňováním jednotlivých prvků (viz vysvětlení uvedné v diskuzi obr. 5.46).

5.3 Vliv obsahu Si a N na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C(-N)



Obr. 5.48: Prvkové složení vrstvy Zr-B-Si-C-N s konstantním obsahem Zr (15 %) a Si (20 %) v erozní zóně terče a s obsahem N₂ 15 % ve výbojové směsi po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 1300 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva I představuje prvkové složení povrchové vrstvy. Červená tečkovaná čára reprezentuje poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku. Vrstva II představuje prvkové složení podpovrchové vrstvy.



Obr. 5.49: Prvkové složení vrstvy Zr-B-Si-C-N s konstantním obsahem Zr (15 %) a Si (20 %) v erozní zóně terče a s obsahem N₂ 50 % ve výbojové směsi po ohřevu v syntetickém vzduchu na teplotu 1300 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva I představuje prvkové složení povrchové vrstvy. Červená tečkovaná čára reprezentuje poměrné zastoupení jednotlivých prvků bez uvažování přítomnosti kyslíku. Vrstva II představuje prvkové složení podpovrchové vrstvy.

Z uvedených výsledků je vidět, že vrstvy Zr-B-Si-C-N bohaté na B připravené při obsahu N₂ ve výbojové směsi $\leq 10\%$ vykazují výbornou oxidační odolnost během ohřevu ve vzduchu až do teploty 1000 °C a vykazují také vysokoteplotní stabilitu vlastností v nadeponovaném stavu (vysokou tvrdost 22 GPa a nízkou elektrickou rezistivitu $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$, resp. $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$) až do teploty 900 °C. Vrstvy připravené při obsahu N₂ ve výbojové směsi 15 % a 20 % vykazují výbornou oxidační odolnost během ohřevu ve vzduchu až do teploty 1300 °C.

Na základě výsledků této studie bylo v navazujícím výzkumu ukázáno, že dalšího zlepšení vysokoteplotního chování multikomponentních neoxidových keramik může být dosaženo náhradou Hf za Zr (vrstvy Hf-B-Si-C-N), avšak vyšetřování těchto tenkovrstvých materiálů není předmětem předkládané disertační práce.

6. Závěr

Předkládaná disertační práce se zabývá studiem vysokoteplotního chování metastabilních oxidových vrstev a multikomponentních neoxidových keramických vrstev. Všechny cíle práce uvedené v kapitole III byly splněny. V jednotlivých částech byly systematicky vyšetřovány (1) fázové transformace probíhající v magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 se zcela amorfní, částečně krystalickou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a plně krystalickou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nadeponovanou strukturou, (2) vliv obsahu Cu na vysokoteplotní stabilitu a fázové transformace v magnetronově naprašovaných vrstvách Al–Cu–O s obsahem Cu 0 at. % – 9,6 at. % a (3) vliv Si a N na oxidační odolnost a vysokoteplotní stabilitu magnetronově naprašovaných vrstev Zr–B–Si–C(–N).

Hlavní závěry dílčích studií lze shrnout v následujících bodech:

(1) Nadeponovaná struktura vrstev Al_2O_3 má výrazný vliv na fázové transformace probíhající během jejich ohřevu. Vysokoteplotní stabilita vrstvy s nadeponovanou metastabilní strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vzduchu dosahuje až teploty 1100°C (při rychlosti ohřevu $40^\circ\text{C}/\text{min}$). Vrstva s amorfní nadeponovanou strukturou vykazuje vysokoteplotní stabilitu během ohřevu při stejných podmínkách do teploty 900°C . Při této teplotě se začíná amorfní struktura transformovat do krystalické fáze γ . Aktivační energie tohoto procesu je $463 \pm 10 \text{ kJ/mol}$. Nezávisle na podílu amorfní a krystalické fáze v nadeponované struktuře se metastabilní fáze γ transformuje do termodynamicky stabilní fáze α při teplotě přibližně 1200°C (vždy s vytvořením metastabilní fáze θ). Kinetická analýza transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ ukázala, že i přesto, že v obou vrstvách probíhá stejná transformace při podobné teplotě (1200°C), která má z pohledu rentgenové difrakce totožný charakter, je transformační proces charakterizován různými kinetickými parametry. Aktivační energie v případě transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ ve vrstvě s amorfní nadeponovanou strukturou je $589 \pm 10 \text{ kJ/mol}$, zatímco ve vrstvě s nadeponovanou krystalickou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je tato hodnota nižší ($511 \pm 16 \text{ kJ/mol}$). Vyšetřované transformace mohou být popsány modelem Šesták–Berggren. Vysoké hodnoty předexponenciálního faktoru v rozsahu $10^{19} - 10^{21} \text{ min}^{-1}$ indikují, že při těchto transformacích jsou vibrační frekvence v blízkosti výchozího stavu systematicky vyšší než vibrační frekvence v nestabilním přechodovém stavu.

(2) Zabudování Cu do vrstev Al_2O_3 má za následek vrstvy Al–Cu–O, které ve srovnání s čistou vrstvou Al–O vykazují zlepšené mechanické vlastnosti a zcela rozdílné vysokoteplotní chování během ohřevu do teploty 1300°C . Vysokoteplotní stabilita vrstev Al–O dosahuje $\sim 1150^\circ\text{C}$ (při rychlosti ohřevu $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Při této teplotě se fáze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transformuje do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zabudování malého množství Cu (1,4 at. % Cu) do této vrstvy vede ke vzniku metastabilního tuhého roztoku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a CuAl_2O_4 , u kterého lze pozorovat vytvoření fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (spolu s malým množstvím fáze CuAl_2O_4) při výrazně nižší teplotě ($\sim 150^\circ\text{C}$).

Rozklad tohoto tuhého roztoku je exotermický proces. S rostoucím obsahem Cu se vysokoteplotní stabilita vrstev Al–Cu–O zvyšuje. Nejvyšší vysokoteplotní stability, až 1150 °C, dosahuje vrstva Al–Cu–O s nejvyšším vyšetřovaným obsahem Cu (9,6 at. %). Zvyšující se obsah Cu ve vrstvách vede současně také k poklesu (1) koncentrace oktaedrálních vakancí Al v nadeponovaném tuhém roztoku a (2) transformační energie tuhého roztoku během ohřevu. Během ohřevu vrstev Al–Cu–O do 1300 °C byla dále pozorována endotermická transformace, během které došlo při teplotě 1150 °C k rozkladu metastabilní fáze CuAl₂O₄. Pomocí rychlého zchlazení (rychlostí 60 °C/s) bylo ukázáno, že se tato fáze rozkládá na CuAlO₂ a α-Al₂O₃.

(3) Přidání optimálního množství Si, resp. N, umožňuje výrazně zlepšit oxidační odolnost a vysokoteplotní stabilitu tenkovrstvých materiálů Zr–B–Si–C, resp. Zr–B–Si–C–N. Vrstva Zr₂₀B₃₉Si₂₈C₁₀ připravená při obsahu Si v erozní zóně 20 % je elektricky vodivá (elektrická rezistivita je $9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$) a s vysokou tvrdostí (22 GPa). Tato vrstva vykazuje výbornou oxidační odolnost během ohřevu ve vzduchu až do 800 °C. Vysokoteplotní stabilita elektrické rezistivity a tvrdosti dosahuje 750 °C. Vrstvy Zr₁₁B₃₈Si₂₆C₈N₁₅ a Zr₉B₃₁Si₂₂C₇N₃₀ připravené při nízkém obsahu N₂ ve výbojové směsi 5 % a 10 % jsou v nadeponovaném stavu elektricky vodivé a vykazují podobné hodnoty tvrdosti jako vrstva Zr₂₀B₃₉Si₂₈C₁₀. Tyto vrstvy vykazují výbornou oxidační odolnost až do teploty 1000 °C. Vysokoteplotní stabilita vlastností v nadeponovaném stavu (tvrdost 22 GPa a elektrická rezistivita $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$, resp. $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$) dosahuje 900 °C. Vrstva Zr₆B₂₁Si₁₉C₇N₄₄ připravená při obsahu N₂ ve výbojové směsi 20 % je elektricky nevodivá s tvrdostí 19 GPa a vykazuje výborné oxidační chování během ohřevu ve vzduchu až do teploty minimálně 1300 °C.

7. Literatura

7.1. Citovaná literatura

- [1] GITZEN, W. H. *Alumina as a Ceramic Material*. Alcoa Research Laboratories, 1970. ISBN 978-0-916094-46-1.
- [2] RUPPI, S. Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD α -Al₂O₃ coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2005, **23**, 306–316.
- [3] *AMS Handbook, Vol.1, Properties and Selection: Iron, Steels and High Performance Alloys*. ASM International, 1990. ISBN 978-0-8717-0377-4.
- [4] MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 1998. ISBN 978-0-81-552037-5.
- [5] ANDERSSON, J. M.; WALLIN, E.; HELMERSSON, U.; KREISSIG, U.; MÜNGER, E. P. Phase control of Al₂O₃ thin films grown at low temperatures. *Thin Solid Films*. 2006, **513**, 57–59.
- [6] WALLIN, E.; SELLINDER, T. I.; ELFWING, M.; HELLMERSON, U. Synthesis of α -Al₂O₃ thin films using reactive high-power impulse magnetron sputtering. *Europhysics Letters*. 2008, **82**, 36002p1–36002p5.
- [7] SELLINDER, T. I.; CORONEL, E.; WALLIN, E.; HELMERSSON, U. α -Alumina coatings on WC/Co substrates by physical vapor deposition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009, **27**, 507–512.
- [8] CLOUD, A. N.; CANOVIC, S.; ABU-SAFE, H. H.; GORDON, M. H.; HALVARSSON, M. TEM investigation of alpha alumina films deposited at low temperature. *Surface and Coatings Technology*. 2008, **203**, 808–811.
- [9] JIN, P.; XU, G.; TAZAWA, M.; YOSHIMURA, K. Low temperature deposition of α -Al₂O₃ thin films by sputtering using a Cr₂O₃ template. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2002, **20(6)**, 2314–2316.
- [10] BOBZIN, K.; BAGCIVAN, N.; REINHOLDT, A.; EWERING, M. Thermal stability of γ -Al₂O₃ coatings for challenging cutting operations. *Surface and Coatings Technology*. 2010, **205**, 1444–1448.
- [11] KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*. 1956, **57(4)**, 217–221.

- [12] HAWKES, P. W. *Microscopy, Spectroscopy, Holography and Crystallography with Electrons*. Academic Press, 2002. ISBN 978-0124112698.
- [13] WEFERS, K.; MISRA, CH. *Oxides and Hydroxides of Aluminium*. Alcoa Research Laboratories, 1987. ISBN 978-0-916094-46-1.
- [14] LEVIN, I.; BRANDON, D. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Journal of American Ceramic Society*. 1998, **81**, 1995–2012.
- [15] STUMPF, H. C.; RUSSELL, A. S.; J. W. NEWSOME, C. M TUCKER. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1950, **42**, 1399–1403.
- [16] CARDARELLI, F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. Springer, 2008. ISBN 978-1-84628-668-1.
- [17] BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LÉDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J. B.; BERTHET, P.; HUNTZ, A. M.; ROY, P.; TÉTOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009, **182**, 1171–1176.
- [18] DRAGOO, A. L.; DIAMOND, J. J. Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300 °C to 1200 °C. *Journal of the American Ceramic Society*. 1967, **50**, 568–574.
- [19] THORNTON, J. A.; CHIN, J. Structure and Heat Treatment Characteristics of Sputter-Deposited Alumina. *Ceramic Bulletin*. 1977, **56**, 504–512.
- [20] BUNSHAH, R. F.; SCHRAMM, R. J. Alumina Deposition by Activated Reactive Evaporation. *Thin Solid Films*. 1977, **40**, 211–216.
- [21] EKLUND, P.; SRIDHARAN, M.; SINGH, G.; BOETTIGER, J. Thermal Stability and Phase Transformations of γ -/Amorphous- Al_2O_3 Thin Films. *Plasma Processes and Polymers*. 2009, **6**, 907-911.
- [22] EDLMAYR, V.; MOSER, M.; WALTER, C.; MITTERER, C. Thermal stability of sputtered Al_2O_3 coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2010, **204**, 1576–1581.
- [23] LIFSHIN, E. *X-ray Characterization of Materials*. Weinheim: WILEY-VCH, 1999. ISBN 978-3-527-61375-5.
- [24] ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. *Handbook of plasma processing technology: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions*. Noyes Publications, 1990. ISBN 0-8155-1220-1.

- [25] MARCUS, P.; MANSFELD, F. *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*. Taylor and Francis Group, 2006. ISBN 0-8247-5952-4.
- [26] HÖHNE, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*. Heidelberg: Springer, 1996. ISBN 3-540-59012-9.
- [27] MACEDO, M. I. F.; BERTRAN, C. A.; OSAWA, C. C. Kinetics of the $\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina phase transformation by quantitative X-Ray diffraction. *Journal of Materials Science*. 2007, **42**, 2830–2836.
- [28] STEINER, C. J.-P.; HASSELMAN, D. P. H.; SPRIGGS, R. M. Kinetics of the Gamma-to-Alpha Alumina Phase Transformation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1971, **54**, 412–413.
- [29] WILSON, S. J.; CONNELL, J. D. C MC. A Kinetic Study of the System γ -AlOOH/Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*. 1980, **34**, 315–322.
- [30] BAGWELL, R. B. Effect of Seeding and Water Vapor on the Nucleation and Growth of Al₂O₃ from γ -Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, **82**, 825–832.
- [31] McARDLE, J. L.; MESSING, G. L. Transformation, Microstructure Development, and Densification in α -Fe₂O₃-Seeded Boehmite-Derived Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, **76**, 214–222.
- [32] RAJAN, T. V.; SHARMA, C. P.; SHARMA, A. *Heat treatment: Principles and techniques*. Prentice-Hall of India Pvt. Ltd., 2nd edition, 2011. ISBN 978-81-203-4095-4.
- [33] GABBOTT, P. *Principles and applications of thermal analysis*. Blackwell Publishing Ltd., 2008. ISBN 978-1-4051-3171-1.
- [34] BAČA, L.; PLEWA, J.; PACH, L.; OPFERMANN, J. Kinetic Analysis Crystallization of α -Al₂O₃ by Dynamic DTA Technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001, **66**, 803–813.
- [35] SCHAPER, H.; van REIJEN, L. L. A Quantitative Investigation of the Phase Transformation of Gamma to Alpha with High Temperature DTA. *Thermochimica Acta*. 1984, **77**, 383–393.
- [36] NORDAHL, C. S.; MESSING, G. L. Thermal analysis of phase transformation kinetics in Al₂O₃ seeded boehmite and γ -Al₂O₃. *Thermochimica Acta*. 1998, **318**, 187–199.
- [37] McCALLUM, J. C.; SIMPSON, T. W.; MITCHELL, I. V. Time resolved reflectivity measurements of the amorphous-to-gamma and gamma-to-alpha phase transitions in ion-implanted Al₂O₃. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1994, **91**, 60–62.

- [38] SIMPSON, T. W.; WEN, Q.; YU, N.; CLARKE, D. R. Kinetics of the Amorphous $\rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ Transformations in Aluminium Oxide: Effect of Crystallographic Orientation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998, **81**, 61–66.
- [39] NAHIF, F.; MUSIC, D.; MRÁZ, S.; BOLVARDI, H.; CONRADS, L.; SCHNEIDER, J. M. The effect of Si alloying on the thermal stability of Al_2O_3 films deposited by filtered cathodic arc. *Surface and Coatings Technology*. 2013, **235**, 250–258.
- [40] MEKASUWANDUMRONG, O.; TANTICHUWET, P.; CHAISUK, Ch.; PRASERTHDAM, P. Impact of concentration and Si doping on the properties and phase transformation behavior of nanocrystalline alumina prepared via solvothermal synthesis. *Materials Chemistry and Physics*. 2008, **107**, 208–214.
- [41] BYE, G. C.; SIMPKIN, G. T. Influence of Cr and Fe on Formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of American Ceramic Society*. 1974, **57**, 367–371.
- [42] ISMAGILOV, Z. R.; SHKRABINA, R. A.; KORYABKINA, N. A. New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion. *Catalyst Today*. 1999, **47**, 51–71.
- [43] KUMAR, K. N. P.; TRANTO, J.; KUMAR, J.; ENGELL, J. E. Pore-structure stability and phase transformation in pure and M-doped (M = La, Ce, Nd, Gd, Cu, Fe) alumina membranes and catalyst supports. *Journal of Materials Science Letters*. 1996, **15**, 266–270.
- [44] OZAWA, M.; KIMURA, M. Effect of cerium addition on the thermal stability of gamma alumina support. *Journal of Materials Science Letters*. 1990, **9**, 291–293.
- [45] OZAWA, M.; KIMURA, M.; ISOGAI, A. Thermal stability and characterization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified with lanthanum and cerium. *Journal of Materials Science Letters*. 1990, **9**, 709–700.
- [46] JACOB, K. T.; ALCOCK, C. B. Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase Equilibria in the System $\text{Cu}_2\text{O}\text{-CuO}\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1975, **58**, 192–195.
- [47] TSUCHIDA, T.; FURUICHI, R.; SUKEGAWA, T.; FURUDATE, M.; ISHII, T. Thermoanalytical Study on the Reaction of the $\text{CuO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (η , γ and α) Systems. *Thermochimica Acta*. 1984, **78**, 71–80.
- [48] EL-SHOBAKY, G. A.; FAGAL, G. A. Thermal Solid-Solid Interaction Between CuO and Pure Al_2O_3 Solids. *Thermochimica Acta*. 1989, **141**, 205–216.
- [49] OZAWA, M.; TODA, H.; KATO, O.; SUZUKI, S. Solid-state Thermal Behavior of Copper-modified Alumina Toward Lean-burn Exhaust NO Removal Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1996, **8**, 123–140.

- [50] FUJIMURA, T.; TANAKA, S. In-situ High Temperature X-ray Diffraction Study of Cu/Al₂O₃ Interface Reactions. *Acta Materialia*. 1998, **46**, 3057–3061.
- [51] SHY, J. H.; TSENG, B. H. Characterization of CuAlO₂ Thin Film Prepared by Rapid Thermal Annealing of an Al₂O₃/Cu₂O/sapphire Structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005, **66**, 2123–2126.
- [52] SHY, J. H.; TSENG, B. H. A novel method for preparing CuAlO₂ thin films and the film properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008, **69**, 547–550.
- [53] YU, R.; LU, Ch.; TASI, D.; LIANG, S.; SHIEU, F. Phase Transformation and Optoelectronic Properties of p-Type CuAlO₂ Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007, **154**, H838–H843.
- [54] FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E.; TALMY, I. G.; ZAYKOSKI, J. A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, **90**, 1347–1364.
- [55] FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics. *International Materials Reviews*. 2012, **57**, 61–72.
- [56] OPEKA, M. M.; TALMY, I. G.; ZAYKOSKI, J. A. Oxidation-Based Materials Selection for 2000 Degrees C Plus Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical considerations and Historical Experience. *Journal of Materials Science*. 2004, **39**, 5887–5904.
- [57] KAUFMAN, L.; CLOUGHERTY, E. V. Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature Applications Part I. *ManLabs, Inc.* 2007, **Report No. RTD-TDR-63-4096**, 1963.
- [58] BERKOWITZ-MATTUCK, J. B. High-Temperature Oxidation III. Zirconium and Hafnium Diborides. *Journal of the Electrochemical Society*. 1966, **113**, 908–914.
- [59] PARTHASARATHY, T. A.; RAPP, R. A.; OPEKA, M.; KERANS, R. J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Materialia*. 2007, **55**, 5999–6010.
- [60] PARTHASARATHY, T. A.; RAPP, R. A.; OPEKA, M.; KERANS, R. J. Effects of phase change and oxygen permeability in oxide scales on oxidation kinetics of ZrB₂ and HfB₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, **92**, 1079–1086.
- [61] MALLIK, M.; RAY, K. K.; MITRA, R. Oxidation Behavior of Hot Pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC Composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, **31**, 199–215.
- [62] TULUI, M.; MARINO, G.; VALENTE, T. High Temperature Characterization of an UHTC Candidate Materials for RLVs. *European Space Agency Special Publication*. 2003, **521**, 161–165.

- [63] CARNEY, C. M. Oxidation resistance of Hafnium Diboride–Silicon Carbide from 1400 to 2000 °C. *Journal of Materials Science*. 2009, **44**, 5673–5681.
- [64] LESPADE, P.; RICHET, N.; GOURSAT, P. Oxidation Resistance of HfB₂–SiC Composites for Protection of Carbon-based Materials. *Acta Astronautica*. 2007, **60**, 858–864.
- [65] REZAIIE, A.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. Evolution of Structure During the Oxidation of Zirconium Diboride-Silicon Carbide in Air up to 1500C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, **27**, 2495–2501.
- [66] MONTEVERDE, F.; BELLOSI, A. The resistance to oxidation of an HfB₂–SiC composite. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, **25**, 1025–1031.
- [67] CLAUGHERTY, E. V.; HILL, R. J.; RHODES, W. H.; PETERS, E. T. *Research and Development of refractory Oxidation-Resistant Diborides, Part II, Volume II: Processing and Characterization*. AFML-TR-68-190 (DTIC AD-865809), January 1970.
- [68] WU, H.; ZHANG, W. Fabrication and Properties of ZrB₂–SiC–BN Machinable Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, **30**, 1035–1042.
- [69] TALMY, I. G.; ZAYKOSKI, J. A.; OPEKA, M. M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB₂ ceramics containing SiC, Si₃N₄, Ta₅Si₃, and TaSi₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, **91**, 32250–2257.
- [70] SAMUELSSON, M.; JENSEN, J.; HELMERSSON, U.; HULTMAN, L.; Högberg, H. ZrB₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering from a compound target. *Thin Solid Films*. 2012, **526**, 163–167.
- [71] SHAPPIRIO, J. R.; FINNEGAN, J. J.; LUX, R. A.; FOX, D. C. Resistivity, Oxidation Kinetics and Diffusion Barrier Properties of Thin Film ZrB₂. *Electronics and Optics*. 1984, **119**, 23–30.
- [72] GUZIEWICZ, M.; PIOTROWSKA, A.; KAMIŃSKA, E.; GOLASZEWSKA, K.; TURÓS, A.; MIZERA, E.; WINIARSKI, A.; SZADE, J. Characteristics of sputter-deposited TiN, ZrB₂ and W₂B diffusion barriers for advanced metallizations to GaAs. *Solid-State Electronics*. 1999, **43**, 1055–1061.
- [73] CHAKRABARTI, U. K.; BARZ, H.; DAUTREMONT-SMITH, W. C.; LEE, J. W.; KOMETANI, T. Y. Deposition of zirconium boride thin films by direct current triode sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1987, **5**, 196–201.
- [74] TAKEYAMA, M.B.; NOYA, A.; NAKADAI, Y.; KAMBARA, S.; HATANAKA, M.; HAYASAKA, Y.; AOYAGI, E.; MACHIDA, H.; MASU, K. Low temperature deposited Zr–B film applicable to extremely thin barrier for copper interconnect. *Applied Surface Science*. 2009, **256**, 1222–1226.

- [75] SHAPPIRIO, J. R.; FINNEGAN, J. J. Synthesis and properties of some refractory transition metal diboride thin films. *Thin Solid Films*. 1983, **107**, 81–87.
- [76] WAYDA, A. L.; SCHNEEMEYER, L. F.; OPILA, R. L. Low temperature deposition of zirconium and hafnium boride films by thermal decomposition of the metal borohydrides (M[BH₄]₄). *Applied Physics Letters*. 1988, **53**, 361–363.
- [77] BLAŽEK, J. *Pulsed reactive magnetron sputtering of thin films containing copper and characterization of their physical and mechanical properties*. Plzeň, 2013. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [78] KOHOUT, J. *Nanokrystalické multikomponentní vrstvy připravené pulzním magnetronovým naprašováním*. Plzeň, 2013. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.
- [79] ŠESTÁK, J. *Měření termofyzikálních vlastností pevných látek - Teoretická termická analýza*. Vydání 1. Academia Praha, 1982.
- [80] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables*. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1964. ISBN 978-0486612720.
- [81] FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. *Journal of Polymer Science: Part C*. 1964, **6**, 183–195.
- [82] DOYLE, C. D. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*. 1962, **6**, 639–642.
- [83] LIPPENS, B. C.; de BOER, J. H. Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction. *Acta Crystallographica*. 1964, **17**, 1312–1321.
- [84] LESNIKOVICH, A. I.; LEVICH, S. V. A Method of Finding Invariant Values of Kinetic Parameters. *Journal of Thermal Analysis*. 1983, **27**, 89–94.
- [85] MÁLEK, J. The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*. 1992, **200**, 257–269.
- [86] MÁLEK, J. The Applicability of Johnson–Mehl–Avrami Model in the Thermal Analysis of the Crystallization Kinetics of Glasses. *Thermochimica Acta*. 1995, **267**, 61–73.
- [87] SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. 1918, **2**, 98–100.

- [88] NELSON, J. B.; RILEY, D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proceedings of the Physical Society*. 1945, **57**, 160–177.
- [89] VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. Weinheim: WILEY, 1999. ISBN 978-0470017647.
- [90] VALDES, L. B. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proceedings of the IRE*. 1954, **42**, 420–427.
- [91] ISO 14577-1:2002, . *Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters*, International Organization for Standardization, Geneva, 2002.
- [92] GUNNARS, J.; WIKLUND, U. Determination of growth-induced strain and thermoelastic properties of coatings by curvature measurements. *Materials Science and Engineering A*. 2002, **336**, 7–21.
- [93] GIANNOZZI, G.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, **21**, 395502-1–19.
- [94] LAASONEN, K.; CAR, R.; LEE, Ch.; VANDERBILT, D. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*. 1991, **43**, 6796–F-6799.
- [95] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996, **77**, 3865–3868.
- [96] McHALE, J. M.; AUROUX, A.; PERROTTA, A. J.; NAVROTSKY, A. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science*. 1997, **277**, 788-791.
- [97] GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B. Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃. *Physical Review B*. 2001, **65**, 012101-1–4.
- [98] PACH, L.; ROY, R.; KOMARNENI, S. Nucleation of alpha alumina in boehmite gel. *Journal of Materials Research*. 1990, **5**, 278–285.
- [99] YOKOKAWA, T.; KLEPPA, O. J. A Calorimetric Study of the Transformation of Some Metastable Modifications of Alumina to α -Alumina. *The Journal of Physical Chemistry*. 1964, **68**, 3246–3249.
- [100] MITSUHASHI, T.; KLEPPA, O. J. Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs. *Journal of the American Ceramic Society*. 1979, **62**, 356-357.

- [101] HOUŠKA, J. Quantitative investigation of the role of high-energy particles in Al₂O₃ thin film growth: A molecular-dynamics study. *Surface and Coatings Technology*. 2014, **254**, 131–137.
- [102] RABE, R. C. *A Model for the Vacuum Pyrolysis of Biomass*. Master of Science degree, supervisor: prof. J. H. Knoetze. Dep. of Process Engineering, Univ. of Stellenbosch, 2005.
- [103] EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *Journal of Chemical Physics*. 1935, **3**, 107–115.
- [104] VINEYARD, G. H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957, **3**, 121–127.
- [105] BLAŽEK, J.; MUSIL, J.; STUPKA, P.; ČERSTVÝ, R.; HOUŠKA, J. Properties of nanocrystalline Cu–Al–O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron. *Applied Surface Science*. 2011, **258**, 1762–1767.
- [106] VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*. 1921, **5**, 17–26.
- [107] CHAMBERLAIN, A. L.; FAHRENHOLTZ, W. G.; HILMAS, G. E. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 2004, **87**, 1170–1172.
- [108] JIANG, K.; MUSIC, D.; SARAΚINOS, K.; SCHNEIDER, J. M. Ab initio study of effects of substitutional additives on the phase stability of γ -alumina. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010, **22**, 505502-1–8.

7.2. Práce disertanta

Články v impaktovaných časopisech

- [I] J. Musil, J. Blažek, **Š. Prokšová**, P. Zeman, M. Šašek, R. Čerstvý, *Thermal stability of alumina thin films containing γ - Al_2O_3 phase prepared by reactive magnetron sputtering*, Applied Surface Science. 2010, **257**, 1058–1062.
- [II] **Š. Zuzjaková**, P. Zeman, Š. Kos, *Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure*, Thermochemica Acta. 2013, **572**, 85–93.
- [III] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, **Š. Prokšová**, V. Peřina, *Hard nanocrystalline Zr–B–C–N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology. 2013, **215**, 186–191.
- [IV] P. Zeman, **Š. Zuzjaková**, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Thermally activated transformations in metastable alumina coatings prepared by magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology. 2014, **240**, 7–13.
- [V] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, **Š. Zuzjaková**, *Hard multifunctional Hf–B–Si–C films prepared by pulsed magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology. 2014, **257**, 301–307.
- [VI] **Š. Zuzjaková**, P. Zeman, J. Houška, R. Čerstvý, J. Musil, *Thermal stability and transformation phenomena in magnetron sputtered Al–Cu–O films*, Ceramics International. 2015, **41**, 6020–6029.
- [VII] P. Zeman, **Š. Zuzjaková**, P. Mareš, J. Houška, J. Vlček, *Oxidation resistant and electrically conductive Zr–B–Si–C–N coatings*, připravuje se k publikaci.

Příspěvky na konferencích

- [IX] J. Blažek, J. Musil, P. Zeman, R. Čerstvý, **Š. Prokšová**, M. Šašek, *Influence of annealing time and temperature on thermal stability of magnetron sputtered Al_2O_3 films*, Potential and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings 2010, 26. – 28, 2010, Plzeň, Česká Republika. (spoluautorka ústní prezentace)
- [X] P. Zeman, **Š. Prokšová**, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Thermal stability of magnetron sputtered alumina coatings with crystalline metastable structure* 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2. – 6. květen 2011, San Diego, USA. (spoluautorka ústní prezentace)

- [XI] P. Steidl, J. Kohout, J. Houška, **Š. Prokšová**, J. Vlček, R. Čerstvý, P. Zeman, *Mechanical and optical properties of hard Si-Zr-B-C-(N) films prepared by pulsed magnetron sputtering*, E-MRS 2011 Spring Meeting, 9. – 13. květen 2011, Nice, Francie. (spoluautorka posteru)
- [XII] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure*, E-MRS 2011 Spring Meeting, 9 – 13. květen 2011, Nice, Francie (prezentace ve formě posteru)
- [XIII] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure*, 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 7. – 10. září 2011, Craiova, Rumunsko. (prezentace ve formě posteru)
- [XIV] P. Zeman, **Š. Prokšová**, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Cu-dependent thermal transformations in hard Al-Cu-O coatings*, 39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 23 – 27. duben 2012, San Diego, USA. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XV] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Blažek, R. Čerstvý, *Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure*, 15th International Congress on Thermal analysis and Calorimetry, 20. – 24. srpen 2012, Osaka, Japonsko. (ústní prezentace)
- [XVI] P. Zeman, **Š. Prokšová**, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Effect of Si and N addition on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr-B-C films*, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 10. – 14. září 2012, Garmisch-Partenkirchen, Německo. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XVII] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Thermal transformations in magnetron sputtered Al-Cu-O films*, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 10. – 14. září 2012, Garmisch-Partenkirchen, Německo. (prezentace ve formě posteru)
- [XVIII] J. Kohout, J. Vlček, R. Čerstvý, Z. Soukup, **Š. Prokšová**, *Hard Zr-Si-B-C-N films with enhanced wear resistance and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering*, E-MRS 2013 Spring Meeting, 27. – 31. květen, 2013, Strasbourg, Francie. (spoluautorka posteru)
- [XIX] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Effect of Si and N on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr-Si-B-C-N films*, 4th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference, 24. – 27. červen 2013, Pardubice, Česká republika. (ústní prezentace)

- [XX] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Thermal stability and transformations in magnetron sputtered Al-Cu-O films*, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 27.–30. srpen 2013, Vilnius, Litva. (ústní prezentace)
- [XXI] P. Mareš, J. Kohout, J. Vlček, R. Čerstvý, Z. Soukup, **Š. Prokšová**, *Multifunctional Zr-Si-B-C-N films with enhanced wear and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering*, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 8.–13. srpen 2013, Sevilla, Španělsko. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XXII] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Effect of Si and N on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr-Si-B-C-N films*, 19th International Vacuum Congress, 9.–13. září 2013, Paříž, Francie. (ústní prezentace)
- [XXIII] P. Zeman, **Š. Prokšová**, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Oxidation resistant Zr/Hf-Si-B-C(-N) films with high electrical conductivity*, AVS 60th International Symposium and Exhibition, 27. říjen–1. listopad 2013, Long Beach, Kalifornie, USA. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XXIV] P. Zeman, **Š. Zuzjaková**, J. Blažek, R. Čerstvý, J. Musil, *Transformation phenomena in metastable alumina coatings*, 72th IUVSTA Workshop, 6.–11. duben 2014, Zámek Seggau, Rakousko. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XXV] P. Mareš, J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. Meletis, **Š. Zuzjaková**, *Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering*, 41th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 28. duben–2. květen 2014, San Diego, USA. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XXVI] P. Zeman, **Š. Zuzjaková**, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Oxidation resistant Hf-B-Si-C(-N) films with high electrical conductivity*, 7th Symposium on functional coatings and surface engineering, 15.–18. červen 2014, Montreal, Kanada. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XXVII] P. Zeman, **Š. Zuzjaková**, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Houška, J. Vlček *High-temperature behaviour of multi-element ceramic Hf-B-Si-C-N films*, 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, 15.–19. září 2014, Garmisch-Partenkirchen, Německo. (spoluautorka ústní prezentace)
- [XXVIII] P. Mareš, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. Meletis, **Š. Zuzjaková** *Hard nanostructured Hf-B-Si-C films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering*, 14th International Conference on

Plasma Surface Engineering, 15.–19. září 2014, Garmisch-Partenkirchen, Německo.
(spoluautorka ústní prezentace)

[XXIX] **Š. Zuzjaková**, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Blažek, J. Musil *Characterization of transformation processes in annealed alumina films with metastable structure*, 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, 15.–19. září 2014, Garmisch-Partenkirchen, Německo. (ústní prezentace)

[XXX] **Š. Zuzjaková**, P. Zeman, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček *Tailoring of oxidation resistance and electrical conductivity of magnetron sputtered Zr/Hf–B–Si–C–N films by nitrogen addition*, 16th International conference on thin films, 13.–16. říjen 2014, Dubrovnik, Chorvatsko. (ústní prezentace)

Seznam použitých symbolů a zkratek

Seznam použitých symbolů

\sim	přibližně
ΔH	změna entalpie (kJ/mol)
α	stupeň konverze (-)
α_M	maximum funkce $y(\alpha)$ (-)
α_P	maximum funkce $z(\alpha)$ (-)
A	předexponenciální faktor (s^{-1})
A_{inv}	invariantní předexponenciální faktor (s^{-1})
β	rychlost ohřevu (K/s)
d_{xxx}	velikost krystalitů vypočítaná z reflexí od roviny (xxx)
E, E_a	aktivační energie procesu (kJ/mol)
E_{inv}	Invariantní aktivační energie (kJ/mol)
$f(\alpha)$	konverzní funkce (-)
(g)	„gas“ - plynné skupenství
$g_i(\alpha)$	integrální forma konverzní funkce $f_i(\alpha)$ (-)
i	i -tá veličina
I_{xxx}	intenzita reflexí od roviny (xxx) (<i>a.u.</i>)
$k(T)$	rychlostní konstanta
(l)	„liquid“ - kapalně skupenství
m	kinetický exponent (-)
n	kinetický exponent (-)
$p(x)$	aproximace teplotního integrálu
R	molární plynová konstanta (J/Kmol)
(s)	„solid“ - pevně skupenství
T	teplota (K)
$y(\alpha)$	funkce definovaná rovnicí (4.21)
$z(\alpha)$	funkce definovaná rovnicí (4.22)

Seznam použitých zkratk

ARE	aktivované reaktivní vypařování	„Activated Reactive Evaporation“
at. %	atomová procenta	
a.u.	libovolné jednotky	„Arbitrary Units“
cps	počet jednotek za sekundu	„counts per second“
CVD	chemická depozice z plynné fáze	„Chemical Vapour Deposition“
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie	„Differential Scanning Calorimetry“
DTA	diferenciální termická analýza	„Differential thermal analysis“
GI-XRD	rentgenová difrakce pod nízkým úhlem	„Grazing Incidence X-ray Diffraction“
EDS	energieově disperzní spektrometrie	„Energy Dispersive Spectroscopy“
ERD	analýza detekce odražených atomů	„Elastic Recoil Detetion“
FR	Friedman	
FWO	Flynn–Wall–Ozawa	
HiPIMS	vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování	„High-power Impulse Magnetron Sputtering“
hm. %	hmotnostní procenta	
IBANDL	databáze účinných průřezů	„Ion Beam Analysis Nuclear Data Library“
ICMS	inverzní cylindrické magnetronové naprašování	„Inverted Cylindrical Magnetron Sputtering“
IKP	metoda invariantních kinetických parametrů	„Invariant Kinetic Parameters“
JCPDS	databáze standardů XRD	„Joint Committee on Powder Diffraction Standards“
JMA	Johnson–Mehl–Avrami	
KAS	Kissinger–Akahira–Sunose	
obj. %	objemová procenta	
PVD	fyzikální depozice	„Physical Vapour Deposition“
RBS	analýza pružně rozptýlených nabitých částic	„Rutherford Backscattering Spectroscopy“
SB	Šesták–Berggren	
SEM	skenovací elektronová mikroskopie	„Scanning Electron Microscopy“
TG	termogravimetrická analýza	„Thermogravimetry“
TRR	časově rozlišená odrazivost	„Time-Resolved Reflectivity“
TTT	TTT diagram	„Time-Temperature-Transformation“
XPS	analýza prvkového složení	„X-ray Photoelectron Spectroscopy“
XRD	metoda určování fázového složení	„X-ray Diffraction“
XRF	rentgenová fluorescence	„X-ray Fluorescence“

Anotace

Keramické materiály ve formě tenkých vrstev mají velký potenciál pro použití v nejrůznějších vysokoteplotních aplikacích. Vyšetřování vysokoteplotního chování těchto materiálů je tedy klíčové pro jejich uplatnění. Předkládaná disertační práce se zabývá studiem vysokoteplotního chování metastabilních oxidových a multikomponentních neoxidových keramických vrstev.

V první části jsou vyšetřovány fázové transformace probíhající v magnetronově naprašovaných vrstvách Al_2O_3 s různě nadeponovanou strukturou. Pro tento účel byly připraveny vrstvy Al_2O_3 s (1) amorfni, (2) částečně krystalickou a (3) čistě krystalickou nadeponovanou strukturou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Je zde ukázáno, že vysokoteplotní stabilita nadeponované struktury $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve vzduchu dosahuje až teploty $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (při rychlosti ohřevu $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Vrstvy s amorfni nadeponovanou strukturou vykazují vysokoteplotní stabilitu během ohřevu při stejných podmínkách do teploty $900\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě se začíná amorfni struktura transformovat do krystalické fáze γ . Nezávisle na podílu amorfni a krystalické fáze v nadeponované struktuře se metastabilní fáze γ transformuje do termodynamicky stabilní fáze α při teplotě přibližně $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (vždy s vytvořením metastabilní fáze θ). Kinetická analýza transformace $\gamma \rightarrow \alpha$ ukázala, že i přesto, že v obou vrstvách probíhá stejná transformace, je tento transformační proces charakterizován různými kinetickými parametry.

Druhá část práce se soustředí na vysokoteplotní stabilitu a fázové transformace ve vrstvách Al-Cu-O s nízkým obsahem Cu ($0\text{ at. } \%$ – $9,6\text{ at. } \%$). V této části bylo ukázáno, že zabudování Cu do vrstev Al_2O_3 má za následek vrstvy Al-Cu-O , které ve srovnání s čistou vrstvou Al-O vykazují zlepšené mechanické vlastnosti a zcela rozdílné vysokoteplotní chování během ohřevu. U vrstvy s obsahem Cu $1,4\text{ at. } \%$ lze pozorovat vytvoření fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ při výrazně nižší teplotě než v čisté vrstvě Al-O ($\text{o} \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$). S rostoucím obsahem Cu se vysokoteplotní stabilita vrstev Al-Cu-O zvyšuje. Nejvyšší vysokoteplotní stability až $1150\text{ }^\circ\text{C}$ dosahuje vrstva Al-Cu-O s nejvyšším vyšetřovaným obsahem Cu ($9,6\text{ at. } \%$). Během ohřevu vrstev Al-Cu-O do $1300\text{ }^\circ\text{C}$ byla dále pozorována endotermická transformace, během které došlo při teplotě $1150\text{ }^\circ\text{C}$ k rozkladu metastabilní fáze CuAl_2O_4 .

Poslední část se zabývá vlivem Si a N na vysokoteplotní stabilitu a oxidační odolnost multikomponentních vrstev Zr-B-Si-C(-N) . Přidání optimálního množství Si a N umožňuje výrazně zlepšit oxidační odolnost tenkovrstvých materiálů Zr-B-Si-C , resp. Zr-B-Si-C-N . Vrstva $\text{Zr}_{20}\text{B}_{39}\text{Si}_{28}\text{C}_{10}$ je elektricky vodivá (elektrická rezistivita je $9 \times 10^{-6}\ \Omega\text{m}$) a s vysokou tvrdostí (22 GPa). Tato vrstva vykazuje výbornou oxidační odolnost během ohřevu ve vzduchu až do $800\text{ }^\circ\text{C}$. Vysokoteplotní stabilita elektrické rezistivity a tvrdosti dosahuje $750\text{ }^\circ\text{C}$. Vrstvy $\text{Zr}_{11}\text{B}_{38}\text{Si}_{26}\text{C}_8\text{N}_{15}$ a $\text{Zr}_9\text{B}_{31}\text{Si}_{22}\text{C}_7\text{N}_{30}$ jsou v nadeponovaném stavu elektricky vodivé a vykazují podobné hodnoty tvrdosti jako vrstva $\text{Zr}_{20}\text{B}_{39}\text{Si}_{28}\text{C}_{10}$. Tyto vrstvy vykazují výbornou oxidační odolnost až do teploty $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Vysokoteplotní stabilita vlastností v nadeponovaném stavu (tvrdost 22 GPa a elektrická rezistivita $4 \times 10^{-5}\ \Omega\text{m}$, resp. $4 \times 10^{-3}\ \Omega\text{m}$) dosahuje $900\text{ }^\circ\text{C}$. Vrstva $\text{Zr}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_7\text{N}_{44}$ je elektricky nevodivá s tvrdostí 19 GPa a vykazuje výborné oxidační chování během ohřevu ve vzduchu až do teploty minimálně $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Anotation

Thin-film ceramic materials are potential candidates for a variety of high-temperature applications. The investigation of the high-temperature behaviour of these materials is essential for their application. This thesis focuses on the high-temperature behaviour of metastable oxide and multicomponent non-oxide ceramic films.

In the first part of the thesis the phase transformations in magnetron sputtered Al_2O_3 films with different initial as-deposited structures was carried out in detail. For this purpose the films with (1) amorphous, (2) partially crystalline and (3) fully crystalline as-deposited structure were prepared. It was shown, that the thermal stability of the pure γ -phase as-deposited structure exceeds 1100°C as the film is heated in air with a heating rate of $40^\circ\text{C}/\text{min}$. On the contrary, the amorphous as-deposited structure is thermally stable to approximately 900°C at the same heating conditions when an amorphous to γ transformation starts proceeding. Independently of the ratio of an amorphous to crystalline γ phase in the as-deposited structure, the metastable γ phase is transformed to the stable α phase at approximately the same temperature of 1200°C via the formation of the intermediate metastable θ phase. Kinetic analysis of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation showed that despite the same transformation process, these processes are characterized by different kinetic parameters.

The second part of the thesis is focused on the high-temperature stability and phase transformations in the Al–Cu–O films with low Cu content (0 at. %–9,6 at. %). It was shown, that compared to the pure alumina film the Al–Cu–O films exhibit enhanced mechanical properties and completely different transformation phenomena during heating. Incorporation of relatively low amount of Cu (1,4 at. %) leads to a formation of the α - Al_2O_3 phase at a considerably lower temperature by about 150°C . With increasing Cu content beyond 1,4 at. % the thermal stability of the Al–Cu–O films increases. The thermal stability of the solid solution structure of the film with the highest Cu content investigated (9,6 at. %) reaches 1150°C . Heating of the Al–Cu–O films to 1300°C results in an endothermic transformation originating from an instability of the CuAl_2O_4 phase at temperatures above 1150°C .

In the last part of the thesis the effect of the Si and N addition on the thermal stability and oxidation resistance of the multicomponent Zr–B–Si–C(–N) films is investigated. Appropriate amount of Si and N significantly improves the oxidation resistance of the Zr–B–Si–C and Zr–B–Si–C–N films, resp. The $\text{Zr}_{20}\text{B}_{39}\text{Si}_{28}\text{C}_{10}$ film is electrically conductive (electrical resistivity is $9 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$) and it has high hardness (22 GPa). This film shows excellent oxidation resistance in air up 800°C . Thermal stability of the electrical resistivity and hardness reaches 750°C . The $\text{Zr}_{11}\text{B}_{38}\text{Si}_{26}\text{C}_8\text{N}_{15}$ and $\text{Zr}_9\text{B}_{31}\text{Si}_{22}\text{C}_7\text{N}_{30}$ films are in as-deposited state electrically conductive and show similar hardness as the film $\text{Zr}_{20}\text{B}_{39}\text{Si}_{28}\text{C}_{10}$. These film show excellent oxidation resistance up 1000°C . Thermal stability of the el. resistivity and hardness (hardness 22 GPa and electrical resistivity $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$, resp. $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$) reaches 900°C . The $\text{Zr}_6\text{B}_{21}\text{Si}_{19}\text{C}_7\text{N}_{44}$ film is electrically non-conductive with the hardness of 19 GPa and it shows excellent oxidation resistance up 1300°C .