

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Katedra fyziky



**Magnetronově naprašovaná tenkovrstvá
kovová skla a jejich charakterizace**

Michaela Kotrlová

diplomová práce

Plzeň 2016

Předkládám tímto k posouzení diplomovou 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 vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D. za poskytnutí cenných rad a připomínek při vedení této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Šárce Zuzjakové, Ph.D. a Ing. Michalu Zítkovi za vstřícný přístup a poskytnuté rady v průběhu vypracovávání práce. Rovněž děkuji všem, kteří se podíleli na analýze vrstev popisovaných v této práci. V neposlední řadě děkuji své rodině, přátelům a kolegům za jejich podporu a trpělivost během celého mého studia.

V Plzni dne 31. 7. 2016

.....

Abstrakt

V rámci této diplomové práce byla připravena tenkovrstvá kovová skla Zr-Cu kombinací metod vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a DC magnetronového naprašování v Ar. Byl zkoumán vliv obsahu Cu ve vrstvách (0–100 at. % Cu), použitého napětí na substrátu ($U_s = U_{fl}$, -30 V, -50 V, -70 V) a délky pulzu (100, 150 a 200 μ s) na prvkové složení, strukturu, tepelné, mechanické a povrchové vlastnosti a elektrickou rezistivitu vrstev Zr-Cu. Bylo zjištěno, že vrstvy Zr-Cu v rozsahu 30–83 at. % Cu vykazovaly amorfní strukturu. O tenkovrstvá kovová skla se jednalo v rozsahu složení 30–65 at. % Cu, přičemž velikost oblasti přechlazené kapaliny ΔT byla $\sim 42^\circ\text{C}$. Dále bylo zjištěno, že u tenkovrstvého kovového skla Zr-Cu připraveného s hodnotou předpětí na substrátu -50 V nebyly patrné smykové deformační pásy, což nasvědčuje zlepšenému plastickému chování vrstvy. V poslední řadě bylo zjištěno, že zkracováním délky pulzu dochází k nárůstu počtu defektů vytvořených ve vrstvách během depozice.

Klíčová slova: Tenkovrstvá kovová skla, Zr-Cu, HiPIMS, magnetronové naprašování

Abstract

This thesis focuses on the preparation of Zr-Cu thin film metallic glasses deposited by HiPIMS and DC magnetron sputtering in pure argon. The influence of the coposition of the Zr-Cu thin films (0–100 at. % Cu), the value of substrate bias ($U_s = U_{fl}$, -30 V, -50 V, -70 V) and the pulse duration (100, 150 and 200 μ s) on the structure composition, structure, thermal, mechanical and surface properties and electrical resistivity has been analyzed. It was found that the Zr-Cu thin films are amorphous in the range of 30–65 at. % Cu. The Zr-Cu thin film metallic glasses was prepared in the range of 30–65 at. % Cu and the super-cooled liquid region was about $\sim 42^\circ\text{C}$. There were discovered no shear bands in the Zr-Cu thin film metallic glasses prepared with the value of substrate bias $U_s = -50$ V. This may be caused by improvements in plastic behavior of the thin film. Finally it was found that the number of defects formed in the layer during deposition increase with the shortening of the pulse duration.

Keywords: Thin film metallic glasses, Zr-Cu, HiPIMS, magnetron sputtering

Obsah

1	Úvod	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Základní rozdělení materiálů	2
2.2	Kovová skla	4
2.2.1	Kovová skla v objemové formě	4
2.2.2	Tenkovrstvá kovová skla	5
2.2.3	Tenké vrstvy Zr-Cu	10
3	Cíle diplomové práce	21
4	Metody zpracování	22
4.1	Charakterizace depozičních procesů	22
4.1.1	Magnetronové naprašování	22
4.1.2	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování	23
4.2	Experimentální zařízení	25
4.2.1	Napájecí zdroje	25
4.2.2	Depoziční komora a čerpací systém	25
4.2.3	Popis terčů a substrátu	26
4.3	Měření vlastností vrstev	27
4.3.1	Měření tloušťky vrstev	27
4.3.2	Měření pnutí ve vrstvách	28
4.3.3	Měření mechanických vlastností vrstev	28
4.3.4	Měření fázových přeměn ve vrstvách	31
4.3.5	Měření fázového složení vrstev	33
4.3.6	Měření prvkového složení vrstev	34
4.3.7	Měření morfologie povrchu vrstev	34
4.3.8	Měření kontaktního úhlu vrstev	34
4.3.9	Měření elektrické rezistivity vrstev	35
5	Výsledky	37
5.1	Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu	38
5.1.1	Výbojové charakteristiky a prvkové složení vrstev	38
5.1.2	Struktura vrstev	41
5.1.3	Tepelné vlastnosti vrstev	41
5.1.4	Mechanické vlastnosti vrstev	45

5.1.5	Elektrická rezistivita vrstev	48
5.1.6	Povrchové vlastnosti vrstev	48
5.2	Vliv napětí na substrátu	51
5.3	Vliv délky HiPIMS pulzu	55
6	Závěr	60
7	Literatura	61

1. Úvod

Neustálý rozvoj technologií ve všech průmyslových odvětvích vyžaduje též rozvoj v oblasti přípravy nových materiálů. Na tyto materiály jsou kladeny stále vyšší nároky, jako jsou dobré mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti, za současného zrychlení výrobního procesu a snížení nákladů na jejich výrobu.

Pro zlepšení materiálových vlastností je možné použít tenkovrstvé materiály, které lze nanést na povrch základního materiálu, a zlepšit tak jeho povrchové vlastnosti. Nadeponováním tenké vrstvy lze dosáhnout například zvýšení tvrdosti, pevnosti, houževnatosti, odolnosti proti opotřebení či chemické odolnosti. Výsledné vlastnosti materiálu je možné volit s ohledem na jeho budoucí použití a dosáhnout tak například snížení nákladů nebo prodloužení životnosti jednotlivých součástek.

Existují dvě základní metody nanášení tenkých vrstev z plynné fáze – chemická (CVD) a fyzikální (PVD) depozice. Depozice PVD probíhá v porovnání s CVD za nižších teplot a je ekologicky mnohem šetrnější, neboť při ní nedochází k používání a uvolňování nebezpečných látek. Jednou z nejpoužívanějších technik PVD je magnetronové naprašování. Při této metodě je používáno magnetické pole k prodloužení dráhy elektronů a dosažení většího počtu srážek. Volbou parametrů depozice lze ovlivnit výslednou strukturu a vlastnosti tenkých vrstev.

V této diplomové práci bylo použito kombinace metod vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování a stejnosměrného magnetronového naprašování pro přípravu tenkých kovových skel Zr-Cu, jimiž se tato práce zabývá.

2. Současný stav problematiky

2.1. Základní rozdělení materiálů

Materiály dělíme nejčastěji do tří základních skupin na kovy, keramiky a polymery [1]. Toto dělení je primárně určeno chemickou vazbou a atomovou strukturou daného materiálu. Kombinací dvou a více materiálů s odlišnými vlastnostmi získáváme materiály kompozitní, které mají lepší výsledné vlastnosti než materiály původní. V poslední době dochází pak k rozvoji tzv. pokročilých materiálů, které se využívají mimo jiné v high-tech aplikacích, mezi které řadíme smart materiály a nanomateriály.

Kovy jsou složeny z jednoho nebo více kovových prvků (např. Fe, Al, Cu, Ti, ...) a běžně také z prvků nekovových (např. C, N, O, ...), které jsou v těchto materiálech obsaženy v relativně malém množství [1]. Pro kovové materiály je typická kovová vazba [2]. Ta se vyznačuje velkým počtem delokalizovaných elektronů, které nejsou vázány na konkrétní atom. Tyto volné elektrony nazýváme elektronovým plynem. Kovové materiály se obecně vyznačují kovovým leskem, neprůhledností, tvárností, houževnatostí a dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. Dále jsou poměrně pevné, ale přesto deformovatelné, což je předurčuje pro rozsáhlé použití v konstrukčním průmyslu [3]. Většina kovů se také vyznačuje vysokou teplotou tání. Konvenční kovové materiály mají krystalickou strukturu. Amorfni kovové materiály lze připravit velmi rychlým ochlazováním taveniny kovu ($10^3 - 10^6$ K/s) či vysokoenergetickým mechanickým mletím.

Keramické materiály jsou tvořeny kovovými a nekovovými prvky [1]. Základní dělení keramických materiálů je na oxidovou a neoxidovou keramiku. V případě neoxidové keramiky se velmi často jedná o karbidy, nitridy či boridy. Atomy keramických materiálů jsou drženy pohromadě pomocí kovalentních a iontových vazeb. Kovalentní vazbu lze charakterizovat sdílením jednoho nebo více elektronů mezi dvěma prvky. Při iontové vazbě dochází ke vzniku kladných a záporných iontů v důsledku předání elektronu mezi dvěma atomy. Keramické materiály jsou zpravidla velmi tvrdé, odolné proti otěru, křehké a chemicky odolné. Oxidové keramiky jsou tepelnými a elektrickými izolanty. Jsou odolnější proti vysokým teplotám a nepříznivým povětrnostním podmínkám než kovy a polymery. Keramiky mohou být průhledné, průsvitné nebo neprůhledné. Pro většinu keramických materiálů je pak typická velmi vysoká teplota tání.

Polymery jsou tvořeny vysokým počtem molekul, které se mohou skládat z jednoho nebo více různých atomů, a vytvářejí tak velké molekulární struktury [2]. Tyto molekuly často obsahují uhlík kovalentně vázaný na další uhlík a prvky s nízkým atomovým číslem (např. H, N, O, S, ...). Ve srovnání s kovy jsou většinou polymery lehké a měkké [4]. Polymerní materiály mají nízkou hustotu, jsou extrémně flexibilní,

2.1 Základní rozdělení materiálů

mají nízkou teplotu tání a jsou široce využívány jako tepelné a elektrické izolátory. Polymery můžeme dělit na termoplasty, reaktoplasty a elastomery.

Kompozitní materiály vznikají složením dvou a více materiálů s odlišnými vlastnostmi [1]. Vlastnosti výsledného materiálu jsou pak dány kombinací vlastností materiálů původních. Kompozity mohou být jak přírodní, tak syntetické. Mezi nejznámější přírodní kompozity řadíme například dřevo, mezi uměle vyrobené železobeton, skelný laminát či slinuté karbidy. Struktura kompozitních materiálů je tvořena maticí a výztuží [5]. Matrice představuje spojitou fázi, která zastává funkci pojiva výztuže. Výztuž je pak tvrdší a pevnější nespojitou fází. Díky kombinaci více materiálů je možné vytvářet pevnější, houževnatější a korozivzdornější materiály, než jsou čisté kovy, keramiky a polymery.

Smart neboli inteligentní materiály jsou materiály, které jsou schopné zaznamenat změnu prostředí a zareagovat na ni předem určeným způsobem [1]. Tyto materiály jsou inspirovány živými organismy, které fungují právě tímto způsobem. Smart materiály jsou schopné reagovat na změnu teploty, elektrického nebo magnetického pole změnou tvaru, vlastní frekvence či mechanických vlastností. Jako smart materiály jsou často používány slitiny s tvarovou pamětí, které se po deformaci dokáží vrátit zpět do svého původního tvaru tím, že zvýšíme teplotu nad určitou kritickou mez. Dále piezoelektrické keramiky, které reagují na elektrické pole svým smršťováním či roztahováním. Využívá se též magnetostrikčních materiálů, jejichž odezva na působení magnetického pole je analogická s chováním piezoelektrik. V neposlední řadě lze použít také elektoreologické/magnetoreologické kapaliny, které působením elektrického/magnetického pole mění svou viskozitu.

Nanomateriály jsou definované jako materiály složené ze strukturních jednotek, jejichž aspoň jeden rozměr je menší než 100 nm [6]. V současné době lze nanomateriály vytvářet dvěma způsoby. Prvním způsobem je metoda *top-down*, kdy zmenšujeme strukturu již existujícího materiálu. Druhým způsobem je metoda *bottom-up*, při které dochází ke skládání materiálu atom po atomu. Nanomateriály mají často velmi odlišné vlastnosti ve srovnání s materiály větších rozměrů. Například některé materiály, které jsou v makroskopickém měřítku neprůhledné, se v nanorozměru stávají průhlednými. Chemicky stabilní materiály se mohou stát hořlavými a elektrické izolátory zase elektrickými vodiči. Nanomateriály bývají také velmi tažné a tvrdé. Díky svým unikátním a neobvyklým vlastnostem jsou nanomateriály používány v elektronice, biomedicíně a v další řadě technologických aplikací.

2.2. Kovová skla

2.2.1. Kovová skla v objemové formě

Materiály známé pod názvem kovová skla můžeme definovat jako amorfní kovové slitiny. První zmínka o kovových sklech v objemové formě je článek z roku 1959 psaný Klementem, Willensem a Duwezem [7]. Tento článek se zabývá kovovými skly Au-Si, které byly vytvořeny rychlým ochlazením taveniny. V dalších letech následovalo mnoho studií, které zabývaly různými složeními kovových skel, např. Pd-Cu-Ni-P, Zr-Ti-Al-TM-Pd (kde TM je tzv. přechodový kov, např. Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Cu, Zr, ...) či Zr-Al-TM. Velké pozornosti se kovovým sklům v objemové formě dostalo v devadesátých letech a tento zájem trvá do současnosti. Kovová skla disponují vlastnostmi, jež je předurčují pro široké použití v oblasti průmyslových aplikací.

Kovová skla v objemové formě mají amorfní strukturu, tedy jejich částice jsou v porovnání s krystalickými pevnými látkami uspořádány pouze na krátkou vzdálenost [8]. Z toho plyne, že tyto materiály mají homogenní a izotropní strukturu bez mřížkových poruch a hranic zrn. Jednou z možností výroby kovových skel je velmi rychlé ochlazení taveniny rychlostí $10^3 - 10^6$ K/s [9]. Tímto rychlým ochlazením se zabrání nukleaci a růstu krystalických zrn. Výsledkem je materiál v metastabilním stavu, který vykazuje oproti krystalickým kovovým materiálům mnoho výjimečných fyzikálních a funkčních vlastností, mezi které řadíme vysokou mez kluzu, vysokou elasticitu a tvrdost, teplotně nezávislý elektrický měrný odpor, odolnost proti opotřebení, korozivzdornost a biokompatibilitu [7].

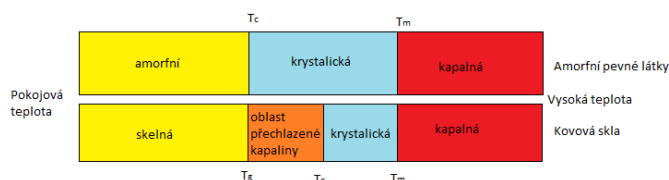
Rychlost ochlazování byla zpočátku hlavním problémem při vytváření kovových skel, neboť bylo těžké této rychlosti dosáhnout a udržet ji [10]. Vzhledem ke specifickým podmínkám přípravy se vytvářela kovová skla v podobě drátků či pásků. Postupem času bylo zjištěno, že ke snadnějšímu vytvoření skelné struktury dochází tehdy, je-li slitina multikomponentní (tedy složena ze tří a více prvků). V případě použití multikomponentní slitiny klesá i ochlazovací rychlost nutná k vytvoření kovového skla. Klíčovým faktorem přípravy kovových skel je pak pochopení souvislostí mezi termodynamikou, atomovou difuzí a kinetikou celého procesu.

Jednou z nevýhod kovových skel je jejich nižší houževnatost a únavová pevnost ve srovnání s krystalickými kovovými materiály [7]. Během deformace za pokojové teploty se v kovových sklech tvoří smykové deformační pásy (z angl. *shear bands*), které mají menší pevnost než okolní materiál, čímž se deformace stává nehomogenní. Při dalším deformování kovového skla pak dochází k lomu zejména podél hlavního smykového pásu, který se nachází v hlavní smykové rovině materiálu. Pro zlepšení houževnatosti za pokojové teploty je vhodné přidání inkluzí do struktury kovového skla,

2.2 Kovová skla

případně provedení povrchových změn tohoto materiálu [7]. Díky tomu jsou blokovány hlavní smykové pásy a je tak docíleno homogenního rozložení deformace v materiálu. Mnoho studií potvrzuje, že výše zmíněnou modifikací povrchu lze zvýšit houževnatost a odolnost proti únavě za udržení amorfnní struktury a vysoké tvrdosti kovových skel v objemové formě. Další možností je také redukce rozměru kovového skla v objemové formě do formy tenkého kovového skla, u kterého se tvoří mnohem méně smykových deformačních pásů [11].

Na rozdíl od běžných amorfnních pevných látek, u kterých pozorujeme pouze krystalizaci při zvyšování teploty, procházejí kovová skla oblastí přechlazené kapaliny ΔT , která je zdola omezena teplotou skelného přechodu T_g a shora omezena teplotou krystalizace T_c , což je schématicky ukázáno na obr. 2.1 [12]. Teplota skelného přechodu T_g je teplotou, při které dochází k omezení pohybu atomů na vzdálenost menší, než je jejich rozměr. V oblasti přechlazené kapaliny vykazují kovová skla termoplastické chování a mohou tedy být snadno formována do jiných tvarů. Rozdílnost amorfnních pevných látek a kovových skel v přechodu z amorfnního (případně skelného) stavu do kapalného stavu je znázorněna na obr. 2.1.



Obr. 2.1: Schématické znázornění rozdílu v přechodu z amorfnního (případně skelného) stavu do kapalného mezi amorfnními pevnými látkami a kovovými skly. Upraveno dle [12].

U kovových skel je nutné dbát na teplotu, při které jsou tyto materiály využívány [9]. Z hlediska tepelné stability se totiž jedná o materiály metastabilní. Po jejich zahřátí nad teplotu T_c dochází ke krystalizaci materiálu, a tím i k výrazné změně jejich fyzikálních a mechanických vlastností.

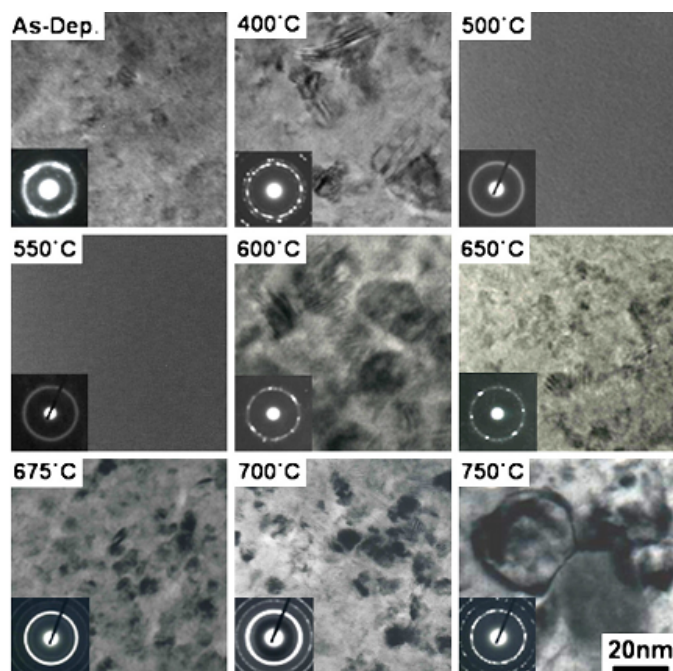
2.2.2. Tenkovrstvá kovová skla

Výzkum probíhající v 80. a 90. letech se soustředil zejména na tvorbu kovových skel mísitelných binárních systémů ve formě tenkých vrstev (TFMG). První kovové sklo Zr-Cu ve formě tenkého filmu vyrobili Leamy a Dirks metodou napařování materiálu v roce 1977 [10]. Později byla zkoumána tenká kovová skla Cu-Ta a Cu-W vytvářena metodou napařování a kovová skla Cu-Zr, Al-Fe, Bi-Fe a Bi-Ti vytvářena metodou napařování [13]. Kromě binárních kovových skel byla zkoumána multikomponentní

2.2 Kovová skla

tenká kovová skla, u kterých je snadněji dosahováno amorfní struktury. V letech 1999–2000 byla vytvořena tenká kovová skla na bázi Zr-Cu-Al a Pd-Cu-Si, která jsou vhodná pro použití v mikroelektromechanických aplikacích.

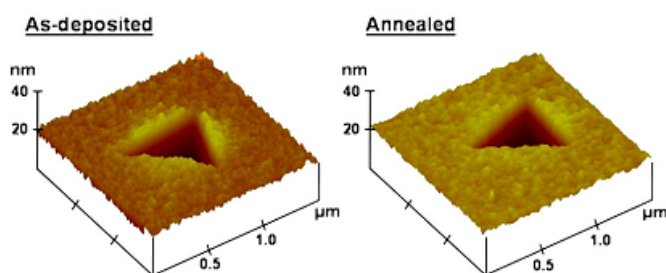
Po depozici vykazují tenká kovová skla amorfní strukturu [14]. Amorfizaci struktury naprášených tenkých kovových skel na bázi Zr, Fe nebo Cu systémů lze podpořit žíháním v oblasti přechlazené kapaliny ΔT . Amorfizaci v oblasti ΔT lze pozorovat například pomocí transmisního elektronového mikroskopu, který lze využít pro zkoumání mikrostruktury a pro krystalografickou analýzu kovových skel. Pro podrobnější popis použijeme například kovové sklo na bázi Fe [$\text{Fe}_{65}\text{Ti}_{13}\text{Co}_8\text{Ni}_7\text{B}_6\text{Nb}_1$], viz obr 2.2. Ve stavu po bezprostředním naprášení vrstvy se ve struktuře skla vyskytuje nepatrné množství nanokrystalků v amorfní matici. Při žíhání této vrstvy až do teploty skelného přechodu T_g , což v tomto případě odpovídá teplotě 400°C , dochází s rostoucí teplotou žíhání k růstu velikosti i počtu nanokrystalků. Dochází tedy k růstu objemového podílu krystalické fáze. V oblasti ΔT ($500\text{--}550^\circ\text{C}$) se metastabilní nanokrystalická fáze rozpouští v amorfní matici a dochází k úplné amorfizaci vrstvy. Při dalším růstu teploty nad teplotu krystalizace T_c ($600\text{--}750^\circ\text{C}$) se krystalky v amorfní struktuře opět objevují. Dochází ke krystalizaci a růstu zrn ve struktuře kovového skla. K podobnému jevu dochází též v kovových sklech na bázi Cu, kde je však oblast přechlazené kapaliny ΔT dána jiným rozmezím teplot. Změny mikrostruktury během žíhání kovového skla na bázi Fe jsou zobrazeny na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Změny v mikrostruktuře kovového skla $\text{Fe}_{65}\text{Ti}_{13}\text{Co}_8\text{Ni}_7\text{B}_6\text{Nb}_1$ způsobené žíháním materiálu. Převzato z [14].

2.2 Kovová skla

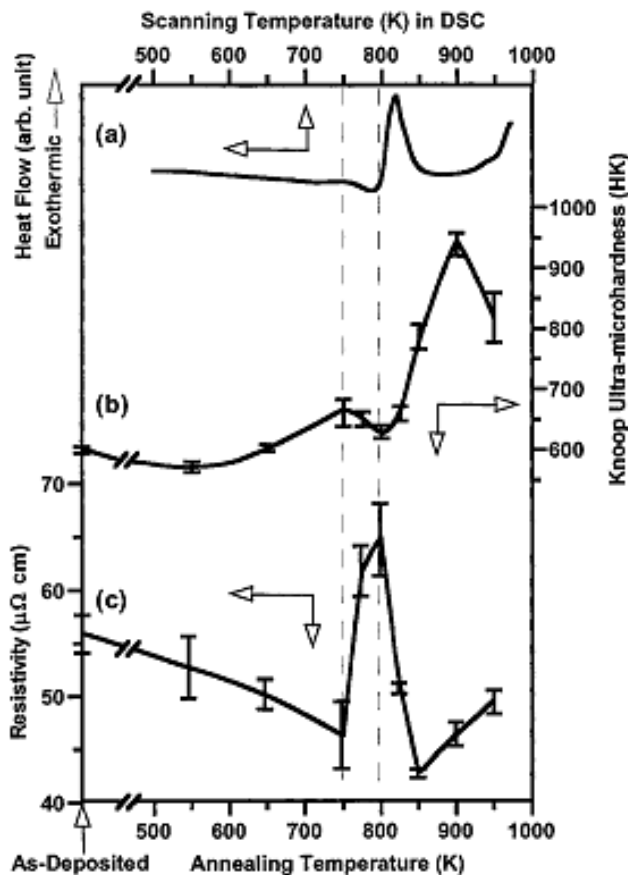
V případě tenkovrstvých kovových skel je amorfizaci možné využít pro opravu drobných škrábanců a trhlin, což je demonstrováno na vrypu způsobeném nanoindentorem [13]. Na obr. 2.3 je znázorněn vzorek před a po žhání v oblasti ΔT po dobu 1 min. Měřením bylo zjištěno, že hloubka vrypu se po žhání zmenšila o 13,8% (z $64,63 \pm 0,82$ nm na $55,97 \pm 0,53$ nm). Další výhodou amorfizace způsobené žháním v oblasti ΔT je snížení drsnosti povrchu materiálu.



Obr. 2.3: AFM snímky zobrazující zotavení vrypu v kovovém skle na bázi Zr po žhání při teplotě 460°C po dobu 1 min. Převzato z [13].

Amorfizace struktury tenkovrstvého kovového skla může vést ke změně dalších vlastností (např. tvrdosti nebo elektrického odporu), což je demonstrováno na materiálu $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{13}\text{Ni}_9$ viz obr. 2.4 [15]. Pokles tvrdosti materiálu v oblasti ΔT je způsoben přeměnou krystalické fáze v amorfni matrici na čistě amorfni strukturu. Po zvýšení teploty nad teplotu krystalizace T_c dochází k prudkému nárůstu tvrdosti. Maximální hodnoty tvrdosti je dosahováno pro teplotu 630°C . Změny měrného elektrického odporu během amorfizace jsou přičítány změnám ve struktuře kovového skla. Těsně pod oblastí ΔT byla naměřena relativně nízká hodnota měrného elektrického odporu $\sim 46 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, která však při dosažení teploty ΔT výrazně vzrostla na hodnotu $\sim 65 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ a v oblasti těsně nad ΔT opět klesla na hodnotu $\sim 43 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Znalostí o rychlosti nárůstu měrného elektrického odporu v oblasti ΔT může být využito například v oblasti bezpečnostních jističů a vypínačů, kde je právě rychlá změna měrného elektrického odporu s teplotou vyžadována.

Další důležitou charakteristikou tenkých kovových skel je zbytkové pnutí, které obecně dělíme na tepelné a vnitřní [16]. Zbytkové pnutí lze dále dělit na tahové a tlakové. Vnitřní pnutí je spojené s množstvím obsažených defektů ve vrstvě a podmínkami, při nichž probíhala depozice vrstvy (pracovní tlak, předpětí substrátu, teplota, ...). Bylo zjištěno, že tlakové pnutí ve vrstvě $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{13}\text{Ni}_9$ roste s rostoucí hodnotou předpětí použitého při depozici a také s rostoucí tloušťkou naprašované vrstvy. Pro $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{13}\text{Ni}_9$ vrstvu o tloušťce 200 nm na Si(100) substrátu bylo naměřeno tlakové pnutí 88,2 MPa. Přítomnost zbytkového pnutí má zásadní vliv na mechanické vlastnosti vrstvy jako je tvrdost, adheze a únavová odolnost.

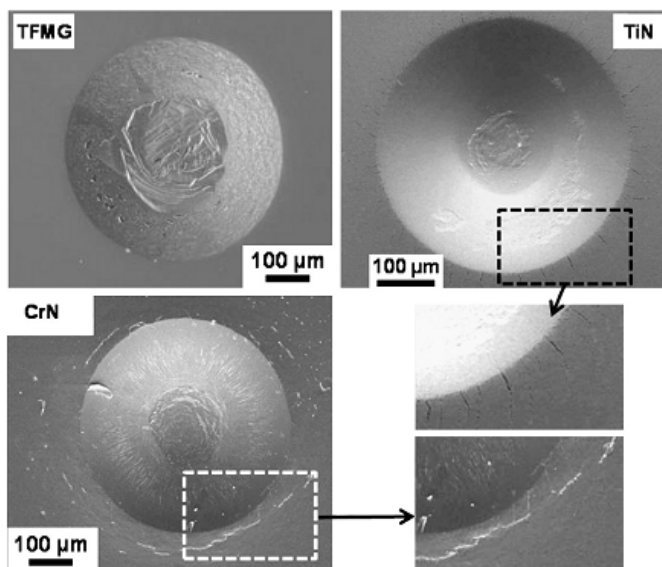


Obr. 2.4: (a) DSC křivka, (b) ultramikrotvrdost dle Knoopova a (c) elektrický odpor kovového skla $\text{Zr}_{47}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{13}\text{Ni}_9$ před a po žhání. Přerušované čáry označují oblast přechlazené kapaliny ΔT . Převzato z [15].

Mezi významné vlastnosti tenkých kovových skel můžeme zařadit též adhezi těchto vrstev [13]. Ta se zkoumá různými metodami ve snaze zhodnotit kvalitu získané vrstvy, kdy je zjišťováno k jak velkému porušení vrstvy dojde při určitých zvolených podmínkách. Ze snímků povrchu po testování adheze pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) na obr. 2.5. je patrné, že radiální trhliny a delaminace vrstvy jsou u kovových skel $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{27}\text{Al}_{12}\text{Ni}_6$ zanedbatelné, zatímco u CrN a TiN vrstev jsou patrné známky řady trhlín a křehkého lomu vycházející radiálně z vrypu po indentoru. Tyto výsledky dokazují, že kovová skla disponují výbornou adhezí k ocelovému substrátu a lepší tažností než tvrdé keramické vrstvy.

V různých aplikacích hraje podstatnou roli také odolnost proti opotřebení [13]. Proto bylo mnoho úsilí věnováno též zkoumání tribologických vlastností vrstev. Například vrstvy tenkého kovového skla na bázi Fe vykazují skvělé tribologické vlastnosti a odolnost proti opotřebení, které jsou přičítány jejich amorfní matici.

Tenká kovová skla mají s ohledem na výše popsané vlastnosti širokou možnost použití [17]. Jednou z nich je užití tenkých kovových skel pro biomedicínské použití.



Obr. 2.5: Fotografie TFMG $Zr_{55}Cu_{27}Al_{12}Ni_6$, CrN a TiN povrchu po testu adheze pořízené SEM. Převzato z [13].

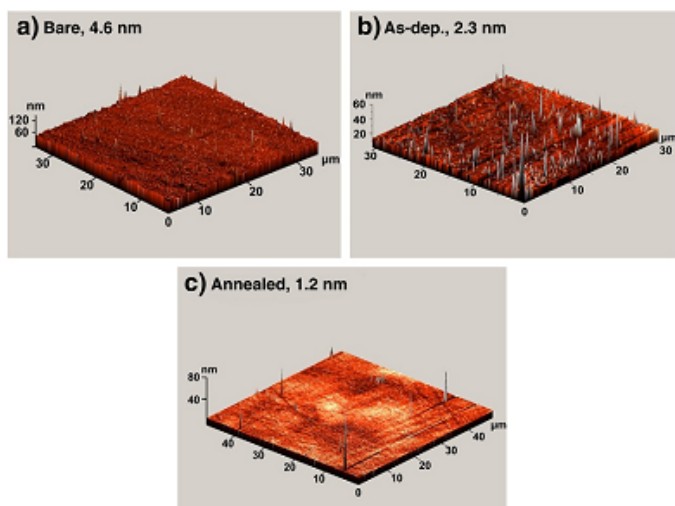
Častým problémem nemocničních zařízení je tzv. nozokomiální infekce, kdy dochází k přenosu patogenů prostřednictvím nástrojů, vybavení nebo přímým kontaktem mezi nemocničním personálem a pacienty. Nerezová ocel je běžně používána na součástky jako jsou kliky dveří, splachovadla či chirurgické nástroje. Nanesením tenké vrstvy kovového skla $Zr_{61}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Si_4$ na povrch těchto částí vede ke zlepšení antimikrobiálních a hydrofobních vlastností a získání povrchu s nižší drsností. Tyto materiály vykazují díky obsahu Cu silné antimikrobiální účinky pro různé mikroorganismy minimálně po dobu 24 h.

Tenká kovová skla lze také použít pro zlepšení únavových vlastností při cyklickém zatěžování nejrůznějších materiálů (např. nerezové oceli, materiálů na bázi Ni nebo kovových skel v objemové formě) [16]. Jedním z prvních materiálů, na němž bylo pozorováno zlepšení únavových vlastností, byla nerezová ocel pokryta 200 nm vrstvou kovového skla $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$. Porovnáním životnosti samotné oceli s životností oceli pokryté kovovým sklem bylo zjištěno, že únavová životnost stoupla díky povlakování kovovým sklem o 30%. Toto zlepšení bylo přičítáno zejména vyšší pevnosti a houževnatosti oceli pokryté tenkou vrstvou.

Dalšího zlepšení vlastností nerezové oceli pokryté tenkou vrstvou kovového skla na bázi Fe bylo dosaženo tepelným ohřevem na teplotu ΔT a výdrží na této teplotě po dobu 1 min [13]. Zatímco vzorek pokrytý vrstvou před teplotním ohřevem vykazoval 10× lepší únavovou odolnost než samotný substrát bez vrstvy, po vyžhání dokonce 22× lepší, a to díky plně amorfní struktuře vrstvy kovového skla získané ohřevem. Jak bylo zmíněno výše, ohřev nerezové oceli s tenkou vrstvou do oblasti ΔT vede k získání povrchu s nižší drsností [18]. V tomto případě byla původní drsnost po-

2.2 Kovová skla

vrchu samotné nerezové oceli 4,6 nm. Po naprášení 200 nm tenké vrstvy kovového skla $Zr_{53}Cu_{29}Al_{12}Ni_6$ klesla tato drsnost na 2,3 nm a po vyžhání došlo k poklesu až na 1,2 nm. Tato skutečnost je zobrazena na obr. 2.6. Na drsnějším povrchu dochází ke snadnějšímu vzniku trhlin, a tím tedy vykazuje horší únavovou odolnost. Proto je možnost snadného získání povrchu s nižší drsností velmi výhodná.



Obr. 2.6: AFM snímky drsnosti povrchu: (a) nerezové oceli, (b) nerezové oceli s TFMG $Zr_{53}Cu_{29}Al_{12}Ni_6$ a (c) nerezové oceli s TFMG $Zr_{53}Cu_{29}Al_{12}Ni_6$ po žhání v oblasti ΔT . Převzato z [18].

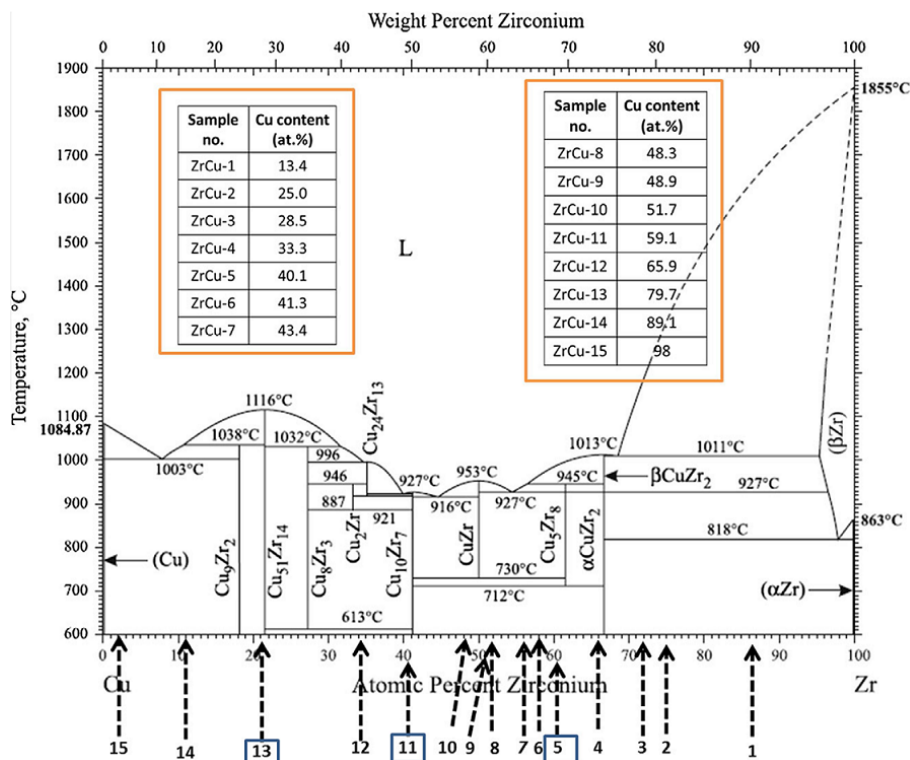
2.2.3. Tenké vrstvy Zr-Cu

Depozice PVD je optimální technika pro přípravu tenkých kovových skel Zr-Cu, a to zejména díky vysokým ochlazovacím rychlostem spojených s kondenzací par na relativně studeném substrátu [19]. Tato technika mimo jiné umožňuje měnit složení vrstev ve velmi širokém rozsahu.

Důležitým faktorem při přípravě tenkých kovových skel Zr-Cu je rozdíl ve velikosti atomů Cu (0,128 nm) a Zr (0,160 nm), což má za následek zpomalení atomové difuze, a jejich nízké slučovací teplo (-23 kJ/mol) [10]. Fázový diagram systému Zr-Cu je uveden na obr. 2.7 [8]. Složitost systému Zr-Cu, který obsahuje několik eutektických bodů a mnoho možných intermetalických fází, zvyšuje možnost amorfizace tenké vrstvy.

2.2.3.1. Struktura tenkých vrstev Zr-Cu

Do současnosti bylo publikováno několik článků popisujících přípravu tenkých vrstev Zr-Cu metodou magnetronového naprašování. Pouze některé připravené vrstvy Zr-Cu vykazovaly amorfní strukturu a bylo je možné nazvat kovovými skly. Je patrné, že výsledná struktura vrstev Zr-Cu je silně závislá na volbě podmínek depozice a depozičních parametrech.

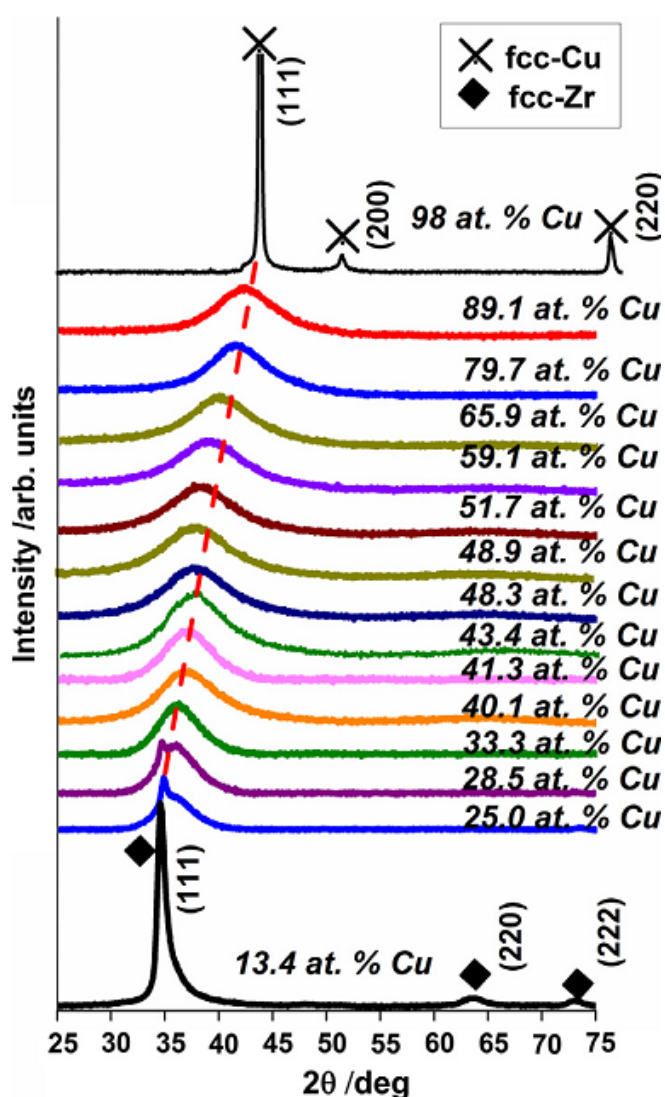


Obr. 2.7: Fázový diagram Zr-Cu s vyznačenými zkoumanými vrstvami Zr-Cu pro 13,4–98 at. % Cu. Převzato z [8].

Apreutesei a kol. se zabývali přípravou tenkých vrstev Zr-Cu, které byly naprášeny metodou PVD na Si, SiO₂ a skleněnou destičku při tlaku pracovního plynu Ar 0,5 Pa [8, 10, 20]. Tyto vrstvy byly připravovány magnetronovou depozicí ze dvou terčů Zr a jednoho terče Cu. Pouze jeden terč Cu byl použit záměrně z důvodu snazšího rozprašování Cu v porovnání se Zr. Vrstvy byly připraveny v širokém rozsahu složení od 13,4 do 98 at. % Cu [8]. Při zkoumání vlivu obsahu Cu v tenkých vrstvách Zr-Cu bylo zjištěno, že všechny vrstvy v rozsahu 33,2–89,1 at. % Cu mají amorfní strukturu. Vrstvy s nejvyšším obsahem Cu, tedy 98 at. % Cu, byly čistě krystalické s kubickou plošně centrovanou mřížkou s přednostní orientací Cu(111). Vrstvy s nejnižším obsahem Cu (13,4 at. % Cu) pak byly čistě krystalické s kubickou plošně centrovanou mřížkou s přednostní orientací Zr(111). Výskyt vysokoteplotní kubické plošně centrované mřížky s přednostní orientací Zr(111) není v článku [8] více diskutován a obhájen. U vrstev Zr-Cu s 25,0 a 28,5 at. % Cu jsou patrné známky kubické plošně centrované mřížky fáze Zr dle malého píku v těsné blízkosti amorfního píku. Ve struktuře vrstev se mohou nacházet nanokrystalky v jinak amorfní matici, ale jsou tak malé, že je nelze

2.2 Kovová skla

pomocí rentgenové difrakce (XRD) detekovat [10]. Tenká kovová skla Zr-Cu v rozsahu složení 33,2–89,1 at. % Cu vykazují pouze široký pík v rozmezí 30–45° úhlu 2θ bez přítomnosti dalších píků. Difraktogramy pro rozsah 13,4–98 at. % Cu jsou ukázány na obr. 2.8 [8]. Z obr. 2.8. je zřejmé, že s rostoucím obsahem Cu dochází k mírnému posunu maxim těchto širokých amorfních píků směrem k vyšším úhlům 2θ . Tento posun je zřejmě způsoben poklesem vzdálenosti nejbližších sousedních atomů uvnitř amorfní matrice. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s článkem [19], ve kterém autoři popisují tenká kovová skla Zr-Cu, která byla amorfní v rozsahu složení 25,6–70,4 at. % Cu.

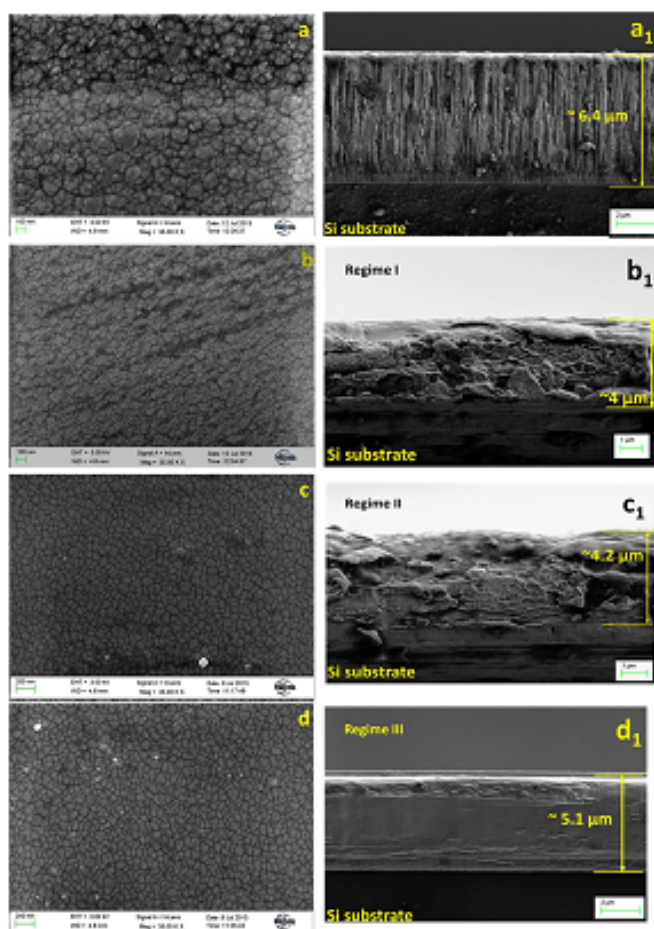


Obr. 2.8: Difraktogramy vrstev Zr-Cu v závislosti na obsahu Cu. Převzato z [8].

Mikrostruktura těchto vrstev byla zkoumána pomocí SEM [8]. Všechny vrstvy naprašované na substrát Si byly densifikované s nízkou drsností povrchu. Díky použití

2.2 Kovová skla

PVD techniky je výsledný povrch vrstev velmi homogenní s drobnými povrchovými vadami mikrometrového rozměru. Se změnou obsahu Cu dochází též ke změně mikrostruktury vrstev. Při nízkém obsahu Cu mají vrstvy sloupcovou strukturu, při zvyšujícím se obsahu Cu pak strukturu žilkovou (z angl. *vein*), která se pro 79,7 at. % Cu mění na strukturu, kterou autor článku popsal jako *featureless*. Změna mikrostruktury a morfologie vrstev v důsledku změny obsahu Cu je znázorněna na obr. 2.9.

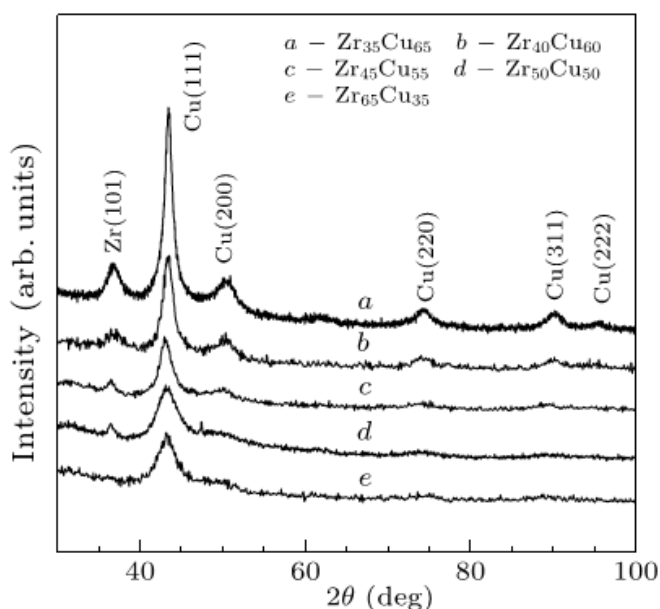


Obr. 2.9: Změna mikrostruktury a morfologie Zr-Cu vrstev při změně obsahu Cu (levý sloupec odpovídá pohledu z vrchu, pravý sloupec pohledu z boku): (a, a₁) Zr-13 at. % Cu, (b, b₁) Zr-40 at. % Cu, (c, c₁) Zr-59,1 at. % Cu, (d, d₁) Zr-79,7 at. % Cu. Převzato z [8].

Jing a kol. se ve svém článku [21] snažili objasnit vliv použitých depozičních parametrů na výslednou strukturu tenkých vrstev Zr-Cu. Vrstvy Zr-Cu byly vytvářeny metodou magnetronového naprašování ze dvou terčů (Cu a Zr) v Ar. Vrstvy Zr-Cu o různém složení byly získány změnou výkonu, který byl 40–85 W v případě terče Zr a 80–130 W v případě terče Cu.

Série vzorků o různém složení (35–65 at. % Cu) byla připravena bez ohřevu s

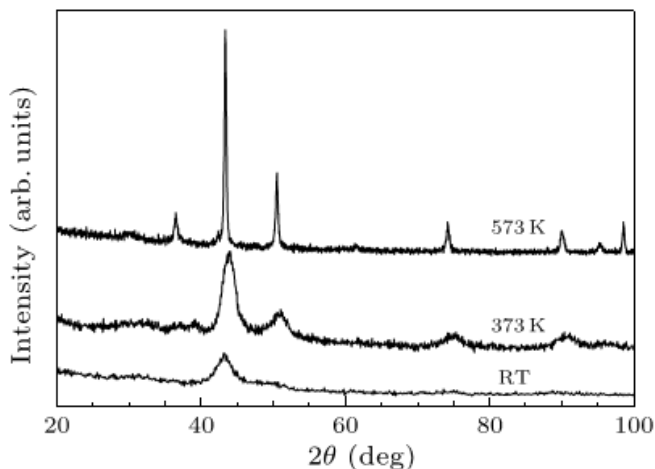
předpětím -30 V a dobou naprašování 15 min [21]. Difraktogramy vrstev Zr-Cu jsou ukázány na obr. 2.10. Vrstva Zr-Cu s 65 at. % Cu vykazuje ostré píky od Cu(111) a Zr(101), což ukazuje na krystalickou strukturu vrstvy. S klesajícím podílem Cu ve vrstvách ve zmíněném rozsahu dochází k poklesu intenzity píků od Zr a Cu, avšak jejich struktura je stále krystalická. Pro vrstvu Zr-Cu s 35 at. % Cu pak dostáváme XRD amorfnní strukturu. Tento vývoj je však v rozporu s články [8, 10, 19], ve kterých vrstvy v rozsahu složení 35–65 at. % Cu vykazovaly amorfnní strukturu. Je tedy zřejmé, že pro dosažení amorfnní struktury vrstev Zr-Cu je nezbytné volit optimální podmínky a depoziční parametry.



Obr. 2.10: Difraktogramy vrstev Zr-Cu o složení 35–65 at. % Cu. Převzato z [21].

Jing a kol. dále zjistili, že dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje výslednou strukturu vrstev, je teplota substrátu [21]. Vrstvy $Zr_{65}Cu_{35}$ byly naprašovány za pokojové teploty, při 373 K a 573 K. Jak je vidět na obr. 2.11., vrstva vytvořená při pokojové teplotě substrátu byla zcela amorfnní, zatímco vrstva naprašovaná při teplotě substrátu 373 K vykazovala krystalickou strukturu odpovídající Cu(111). Vrstva deponovaná při teplotě substrátu 573 K vykazovala zřetelné ostré krystalické píky fáze Zr a Cu. Vyšší teplota substrátu totiž umožňuje větší pohyblivost atomů ve vrstvě a tím snadnější difuzi.

Jimenez a kol. se ve svém článku [22] zabývali přípravou tenkých vrstev Zr-Cu metodou pulzního magnetronového naprašování na substrát Si ohřátý na 130°C. Naprašování probíhalo ze dvou terčů (Zr a Cu) při tlaku pracovního plynu Ar 0,8 Pa.

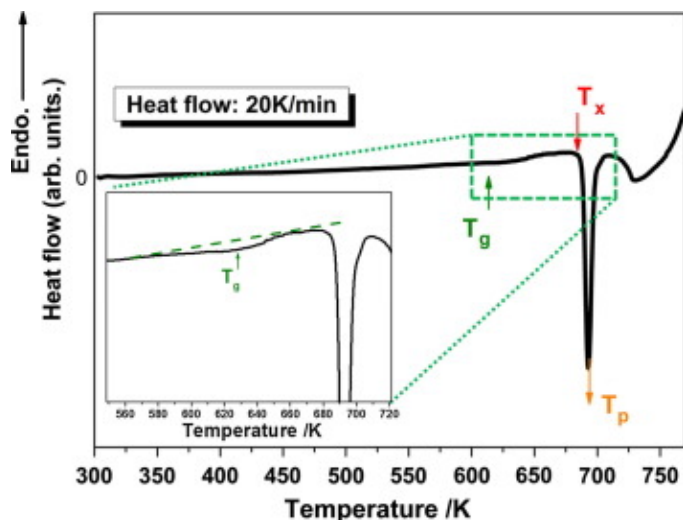


Obr. 2.11: Difraktogramy vrstev Zr₆₅Cu₃₅ deponovaných při tlaku Ar 0,5 Pa a různých teplotách substrátu. Převzato z [21].

Byly vytvořeny vrstvy Zr-Cu s obsahem 24, 44 a 59 at. % Cu. Všechny tyto vrstvy vykazovaly krystalickou či částečně krystalickou strukturu. Článek [22] potvrzuje, že pro dosažení amorfní struktury a vytvoření tenkého kovového skla Zr-Cu je nutné vhodné zvolení depozičních parametrů.

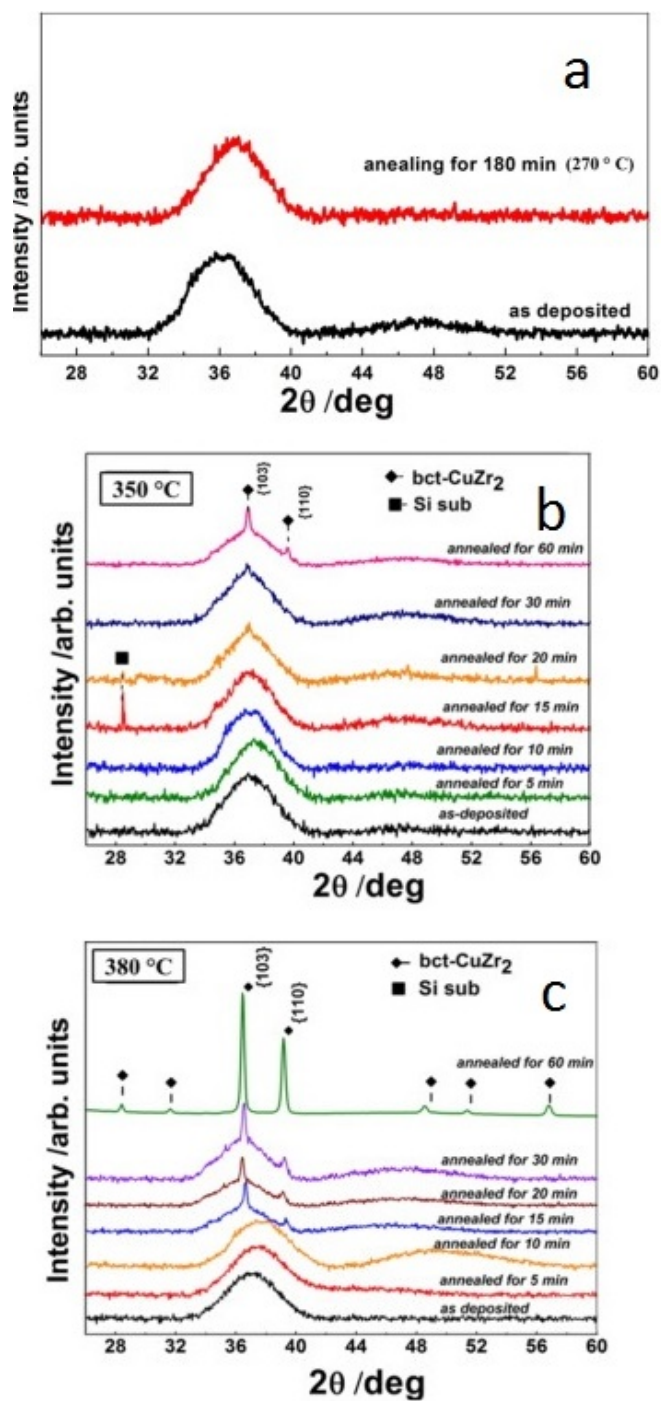
2.2.3.2. Tepelné chování tenkých vrstev Zr-Cu

Na obr 2.12. je zobrazena typická DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) křivka kovového skla Zr-Cu získaná ohřevem rychlostí 20 K/min do teploty 775 K [8]. Na DSC křivce lze pozorovat skelný přechod následovaný krystalizační reakcí. Interpolací této křivky lze získat teplotu skelného přechodu T_g , počátek krystalizace daný teplotou krystalizace T_x a teplotu krystalizačního píku T_p . Určení teploty skelného přechodu T_g a teploty krystalizace T_x je však v tomto případě nepřesné. Teplotu T_g získáme z průsečíku tečen proložených DSC křivkou v rostoucí a klesající části malého píku. Teplotu T_x získáme jako průsečík tečen protažených v horizontálním a vertikálním směru v oblasti počátku exotermického píku. Oblast přechlazené kapaliny ΔT je definována rozdílem teplot $T_x - T_g$. Porovnáním křivek získaných ohřevem vzorků o různém obsahu Cu (40,1 a 48,3 at. % Cu) bylo zjištěno, že teplota krystalizace T_x roste se zvyšujícím se obsahem Cu a že oblast přechlazené kapaliny ΔT je široká zhruba 50 K pro všechna zkoumaná tenká kovová skla Zr-Cu [8, 10]. Tenká kovová skla Mg-Cu mají oblast přechlazené kapaliny ΔT širokou pouze 30 K a jejich teplota krystalizace je ve srovnání s tenkými kovovými skly Zr-Cu přibližně o 200 K nižší, což ukazuje na lepší teplotní stabilitu kovových skel Zr-Cu.



Obr. 2.12: DSC křivka amorfního kovového skla Zr-Cu. Převzato z [8].

Dále byl zkoumán vliv izotermického žíhání na strukturní stabilitu amorfního kovového skla Zr-Cu o obsahu 40 at. % Cu s teplotou skelného přechodu $T_g = 344\text{ °C}$ [20]. Výsledky izotermického žíhání jsou znázorněny na obr. 2.13. Vrstva Zr-Cu byla nejprve vystavena tříhodinovému žíhání při teplotě 270 °C , přičemž si zachovala svou amorfní strukturu. Žíhání pod teplotou skelného přechodu T_g vyvolává relaxační proces, který způsobuje lokální přeuspořádání atomů z nerovnovážného stavu do stavu více stabilního. Následkem snížení volného objemu v materiálu dochází ke zlepšení jeho mechanických vlastností. Relaxační doba ovlivňuje v případě žíhání pod teplotou T_g žíhací účinnost, neboť zlepšuje difúzi méně pohyblivých defektů. Při žíhání při teplotě 350 °C (těsně nad T_g) po dobu 5–20 min není dle XRD ve vrstvě přítomna žádná zřejmá krystalická fáze, viz obr. 2.13b. Během žíhání je tepelná energie využita ke změně uspořádání atomů na krátkou vzdálenost, což pak usnadní následnou krystalizaci. Při detailnějším zkoumání vrstvy žíhané po dobu 20 min byl objeven malý pík na pozici, která odpovídá krystalické fázi CuZr_2 . Po 30–60 min žíhání přetrvává struktura materiálu bez výraznějších změn. Až po více jak 60 min žíhání při teplotě 350 °C je krystalická fáze CuZr_2 zřetelně oddělena od stále existující většinové fáze amorfní. Po žíhání po dobu 5–10 min při teplotě 380 °C (těsně pod T_x) zůstává struktura kovového skla amorfní, viz obr. 2.13c. Difraktogram pořízený po 15 min žíhání odhaluje kromě širokého píku amorfní struktury také dále rostoucí pík, který je přičítán tvorbě fáze CuZr_2 . To potvrzuje první známky nukleace a krystalizace urychlené difúzí. Pro delší doby žíhání dochází ke zvyšování podílu krystalické fáze na úkor fáze amorfní, přičemž po 1 hod tepelného zpracování je vrstva již zcela krystalická.



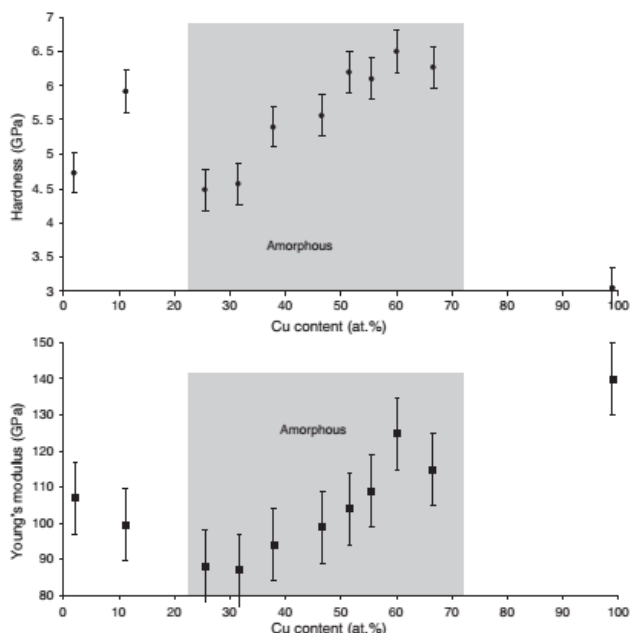
Obr. 2.13: Difraktogramy kovového skla Zr-Cu o obsahu 40 at. % Cu před a po žíhání na teplotu: a) 270 °C, b) 350 °C, c) 380 °C pro různé doby žíhání. Převzato z [20].

2.2.3.3. Mechanické vlastnosti tenkých vrstev Zr-Cu

Tým Coddet a kol. se zabýval přípravou tenkých kovových skel Zr-Cu metodou magnetronového naprašování z terče Cu a Zr [19]. Zejména zkoumali vliv změny obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu na hodnotu tvrdosti a Youngova modulu těchto vrstev, viz

2.2 Kovová skla

obr. 2.14. Z obr. 2.14 je patrné, že s rostoucím obsahem Cu v rozmezí 25–75 at. % Cu dochází k růstu hodnot těchto mechanických vlastností, zatímco amorfni povaha těchto vrstev zůstává nezměněna. Vývoj elastického modulu ukazuje na změny v atomovém uspořádání, resp. snížení délky vazeb, čímž dochází ke zhuštění výsledné atomové struktury. Tvrdost tenkých kovových skel Zr-Cu je mírně nižší v porovnání s tvrdostí kovových skel Zr-Cu v objemové formě. Změna tvrdosti a Youngova modulu s rostoucím obsahem Cu ve vrstvách Zr-Cu popsána ve článku [19] se velmi dobře shoduje s výsledky uvedenými ve člancích [10,20]. Dle Jimeneze a kol. [22] je však tento trend opačný, tedy s rostoucím obsahem Cu dochází k poklesu tvrdosti a Youngova modulu vrstev Zr-Cu. Jimi popisované vrstvy jsou však krystalické (vrstva Zr-Cu s 24 at. % Cu) či částečně amorfni (vrstvy Zr-Cu se 44 a 59 at. % Cu).



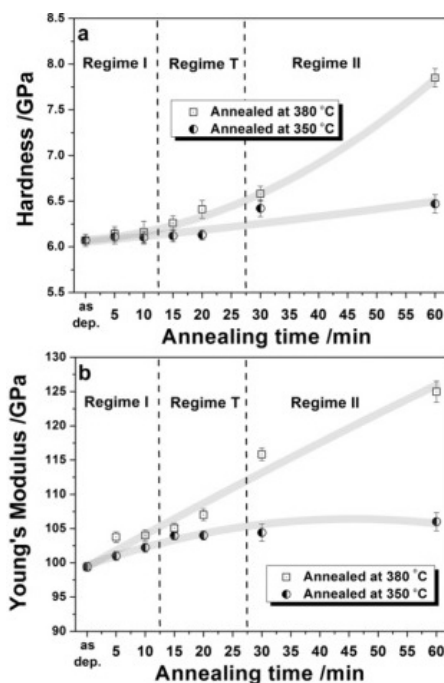
Obr. 2.14: Tvrdost a Youngův modul vrstev Zr-Cu při různém obsahu Cu. Převzato z [19].

Apreutesei a kol. zkoumali také vliv doby žíhání na tvrdost a Youngův modul [20]. Vrstvy Zr-Cu byly připravovány magnetronovou depozicí ze dvou terčů Zr a jednoho terče Cu. Tvrdost tenkého kovového skla Zr-Cu se 40 at. % Cu vzrostla po 3 h žíhání při teplotě těsně pod T_g z hodnoty 6,1 na 6,5 GPa. Hodnota elastického modulu pak vzrostla ze 100 na 109 GPa. Tyto výsledky dokazují, že žíhání má vliv na mechanické vlastnosti kovových skel Zr-Cu. Při strukturní relaxaci, která probíhá pod teplotou T_g , dochází k vymizení volného objemu a/nebo růstu lokálního uspořádání atomů.

Na obr. 2.15. je znázorněna změna tvrdosti a Youngova modulu kovového skla Zr-

2.2 Kovová skla

Cu se 40 at. % Cu žíhaného po různou dobu (0–62 min) při teplotách 350 °C a 380 °C, tedy v oblasti přechlazené kapaliny ΔT [20].



Obr. 2.15: Změna tvrdosti a Youngova modulu kovového skla Zr-Cu se 40 at. % Cu po žíhání v oblasti ΔT . Převzato z [20].

Změny mechanických vlastností v závislosti na době žíhání jsou v grafu rozděleny do tří oblastí. V oblasti I (0–12 min žíhání) zůstávají vrstvy Zr-Cu v amorfním stavu, v přechodové oblasti T (12–27 min žíhání) se začínají tvořit první krystalky CuZr_2 a v oblasti II (27–62 min žíhání) je již většina matrice krystalická. V oblasti I zůstává hodnota elastického modulu téměř konstantní (~ 100 GPa). Se zvyšováním doby žíhání dochází k mírnému nárůstu hodnoty Youngova modulu. Zároveň dochází k nárůstu tvrdosti z důvodu tvorby nanokrystalků CuZr_2 v amorfní matici. V oblasti II pak dosahují mechanické vlastnosti vrstvy Zr-Cu své maximální hodnoty. V případě žíhání vrstev Zr-Cu při teplotě 350 °C je dosaženo zvýšení tvrdosti z hodnoty 6,1 GPa na 6,4 GPa a růstu Youngova modulu ze 100 GPa na 107 GPa. Při žíhání při teplotě 380 °C je změna mechanických vlastností vrstev ještě výraznější. Došlo k růstu tvrdosti ze 6,1 GPa na 8 GPa a Youngova modulu ze 100 GPa na 125 GPa. V oblasti I, kde je struktura bez známek krystalické fáze, nedochází k výrazným změnám hodnot tvrdosti a Youngova modulu. To ukazuje na skutečnost, že skelná struktura je v této oblasti velmi stabilní. V oblasti T je z důvodu delší doby žíhání (> 15 min) přímo viditelná

souvislost mezi tvorbou nanokrystalické fáze CuZr_2 a změnou mechanických vlastností. Při teplotě 350°C zpevňuje krystalická fáze strukturu vrstvy a dochází tak po 20 min žíhání k nárůstu tvrdosti z hodnoty 6,1 GPa (nevyžíhaný vzorek) na 6,4 GPa. V případě elastického modulu dochází k plynulému nárůstu hodnoty ze 100 GPa (oblast I) na hodnotu 107 GPa v částečně amorfni struktuře (oblast T) až na hodnotu 125 GPa pro úplně krystalickou strukturu (oblast II).

Amorfními vrstvami Zr-Cu se na KFY ZČU zabývali již Musil a kol. [23] v roce 1999. Tyto vrstvy byly připraveny metodou magnetronového naprašování ze slitinového terče Zr-Cu (70/30 hm. %) při tlaku pracovního plynu Ar 0,7 Pa. Vrstvy Zr-Cu byly naprašované na substrát Si(111), jehož teplota byla v rozsahu pokojové teploty až 600°C . Na substrát bylo přivedeno napětí o velikosti $U_s = U_{\text{fl}}$, až -700 V . Bylo zjištěno, že tvrdost vrstev Zr-Cu klesá s rostoucím napětím přivedeným na substrát z hodnoty 7,2 GPa pro $U_s = U_{\text{fl}}$ na hodnotu 4,8 GPa pro $U_s = -700\text{ V}$ a že při zvyšování teploty substrátu až do teploty 500°C nedochází téměř k žádné změně tvrdosti vrstev Zr-Cu. Nyní probíhá na KFY ZČU výzkum vrstev Zr-Cu ve formě tenkých kovových skel, který navazuje na práci [23].

3. Cíle diplomové práce

1. Prostudovat a shrnout současný stav problematiky v oblasti přípravy a vlastností tenkovrstvých kovových skel.
2. Zvládnout přípravu vrstev na bázi kovových skel Zr-Cu na depozičním zařízení a provést charakterizaci jejich vlastností na přístrojích pro měření mechanických vlastností, tloušťky, vnitřního pnutí, kontaktního úhlu a fázových přeměn.
3. Vyhodnotit výsledky měření a pokusit se nalézt korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

4. Metody zpracování

4.1. Charakterizace depozičních procesů

V rámci této diplomové práce byly připravovány vrstvy Zr-Cu kombinací metod stejnosměrného magnetronového naprašování (DCMS - *direct current magnetron sputtering*) a vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (HiPIMS - *high power impulse magnetron sputtering*). Obě metody jsou popsány níže.

4.1.1. Magnetronové naprašování

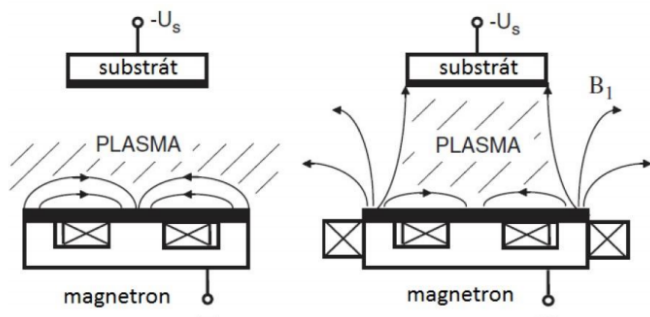
Metodu magnetronového naprašování řadíme mezi procesy PVD (*physical vapour deposition*) [24]. Procesy PVD jsou založeny na principu odpaření nebo odprášení terčového materiálu, jeho převedení do plynné fáze a následné kondenzaci těchto par na substrátu. Terč je tvořen materiálem, který chceme při procesu rozprašovat nebo odpařovat. Na terč je přivedeno záporné napětí, jedná se tedy o katodu. Základním principem magnetronového naprašování je vyražení atomů z povrchu terče energetickými kladnými ionty pracovního plynu (nejčastěji Ar), které jsou urychleny elektrickým a magnetickým polem, a následná kondenzace vyražených atomů na substrátu. Substrát, na kterém dochází k tvorbě tenké vrstvy, je umístěn na opačném konci komory.

Komora naprašovacího systému je nejprve vyčerpána na tlak aspoň 10^{-3} Pa a následně napuštěna pracovním plynem (nejčastěji Ar) na výsledný tlak několika desetin až jednotek Pa [25]. Před terčem vzniká po přivedení napětí viditelný doutnavý výboj, jenž je tvořen elektrony, ionty a neutrálními částicemi. Z terče jsou vyraženy též sekundární elektrony, které jsou urychlovány směrem od něj. Dráha elektronů je ovlivněna přiloženým magnetickým polem, které vzniká v důsledku umístění permanentního magnetu pod terč. Kombinací elektrického pole s magnetickým lze docílit výrazného prodloužení dráhy letu elektronů (v důsledku existence Lorentzovy síly). Během své cesty od terče se sekundární elektrony sráží s neutrálními atomy pracovního plynu, čímž vytváří další elektrony a ionty. Díky prodloužení dráhy letu elektronů lze dosáhnout vyššího počtu srážek. To vede k získání velmi hustého plazmatu v blízkosti terče a k vysoké depoziční rychlosti procesu v porovnání s klasickým diodovým naprašováním. V porovnání s procesem bez magnetického pole lze magnetronovým naprašováním dosáhnout stejné ionizační účinnosti za nižšího tlaku a nižšího napětí.

Existují dva druhy uspořádání magnetronu uvedené na obr. 4.1 - tzv. vyvážený a nevyvážený magnetron [26]. U vyváženého magnetronu jsou všechny magnetické siločáry uzavřené. Dochází k vytvoření hustého plazmatu soustředěného do blízkosti terče, čímž

4.1 Charakterizace depozičních procesů

lze dosáhnout vysoké rychlosti rozprašování. Pro tento případ je charakteristická nízká proudová hustota iontů dopadajících na substrát z důvodu soustředění plazmatu u terče. U nevyváženého magnetronu je vnější magnetické pole silnější než vnitřní. V důsledku toho nejsou všechny magnetické siločáry uzavřené a některé směřují směrem na substrát. Plazma tedy již není soustředěno pouze v oblasti terče. V tomto případě je dosahováno vysoké proudové hustoty iontů dopadajících na substrát a také vysoké depoziční rychlosti. Tyto výhody nevyváženého magnetronu vedli k tomu, že je dnes nejčastěji používaným uspořádáním a že vyvážený magnetron se již téměř nepoužívá. Schématické zobrazení obou těchto uspořádání je uvedeno na obr. 4.1.



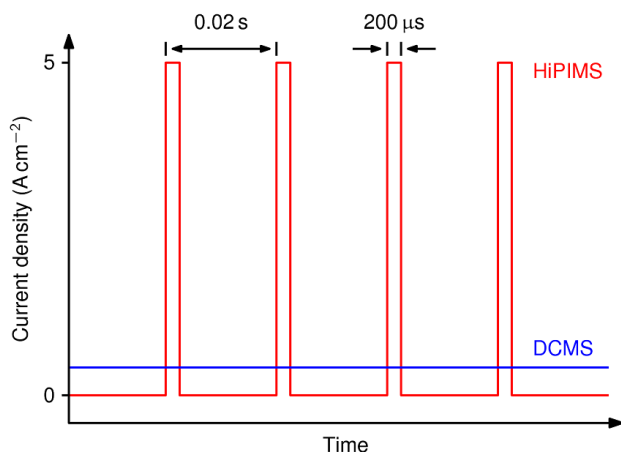
Obr. 4.1: Schématické znázornění uspořádání magnetického pole vyváženého a nevyváženého magnetronu. Upraveno dle [27]

4.1.2. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

Při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování je napětí dodáváno na terč v pulzech, které trvají obvykle 50–200 μs (někdy až 400 μs) s opakovací frekvencí do 1 kHz, střídou $\sim 1\%$, vysokou výkonovou hustotou v řádu jednotek až stovek $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, a tím pádem i vysokou hustotou plazmatu a stupněm ionizace [26]. Díky těmto parametrům jsme schopni lépe kontrolovat samotnou depozici a vytvářet tak vrstvy, které mají lepší adhezi a mechanické vlastnosti. Průměrný výkon dodaný během jedné periody je srovnatelný s výkonem dodaným kontinuálním výbojem během stejné doby, přičemž mezi jednotlivými pulzy dochází ke chlazení terče tak, aby nedošlo k jeho přehřátí. Proudová hustota v pulzu je však v případě HiPIMS mnohem vyšší. Průběh proudové hustoty pro oba dva procesy je uveden na obr. 4.2.

Při použití HiPIMS výboje se vyskytují jevy, které se během magnetronového naprašování neprojevují. Jedním z těchto jevů je zpětný tok terčových částic na katodu [26]. Ten je způsoben účinnou ionizací terčových částic (ve srovnání s magnetronovým naprašováním), které jsou pak přitahovány zpět na terč a účastní se procesu rozprašování. Celý tento jev vede k poklesu počtu částic dopadajících na substrát, a

4.1 Charakterizace depozičních procesů

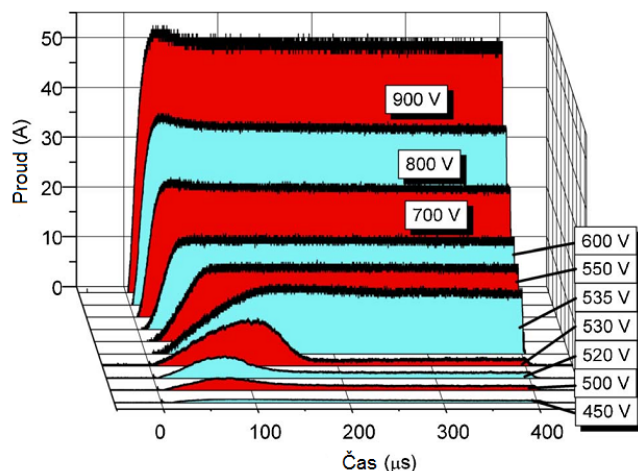


Obr. 4.2: Proudová hustota pro HiPIMS a DCMS. Převzato z [26]

tedy k poklesu depoziční rychlosti.

Dalším podstatným jevem, který se projevuje během HiPIMS depoziice, je tzv. efekt samorozprašování [26]. Při zpětném toku terčových částic na terč dochází i ke vzniku vícekrát ionizovaných částic, které nadále terč bombardují. U materiálů s vysokým rozprašovacím výtěžkem (Cu, Ag, Zn, Nb, ...) pak může dojít k situaci, kdy k udržení výboje již není třeba přítomnost pracovního plynu, neboť přítomnost těchto ionizovaných terčových částic je naprosto dostačující. Pracovní plyn je pak využíván pouze pro zapálení výboje. Výhodou je, že se ve vytvořené vrstvě nenacházejí žádné částice pracovního plynu.

Na obr. 4.3. jsou zobrazeny průběhy proudu pro různá napětí během HiPIMS pulzu pro měděný terč [28]. Při přivedení napětí pod kritickou hodnotu 535 V je po určité době pozorován pokles proudu způsobený zředěním pracovního plynu. S rostoucím výkonem výboje dochází k nárůstu počtu rozprášených atomů, které se dále srážejí s atomy pracovního plynu a tím plyn zředí. Přivedením vyššího napětí než je kritická hodnota je do procesu dodaný dostatek energie pro vyvolání efektu samorozprašování. Ionizované terčové částice částečně nahradí ionty pracovního plynu při generování sekundárních elektronů. V důsledku toho nepozorujeme pokles proudu během doby trvání pulzu.



Obr. 4.3: Průběhy proudu pro různé hodnoty napětí při použití Cu terče během magnetronového výboje v Ar pracovním plynu. Upraveno dle [28].

4.2. Experimentální zařízení

4.2.1. Napájecí zdroje

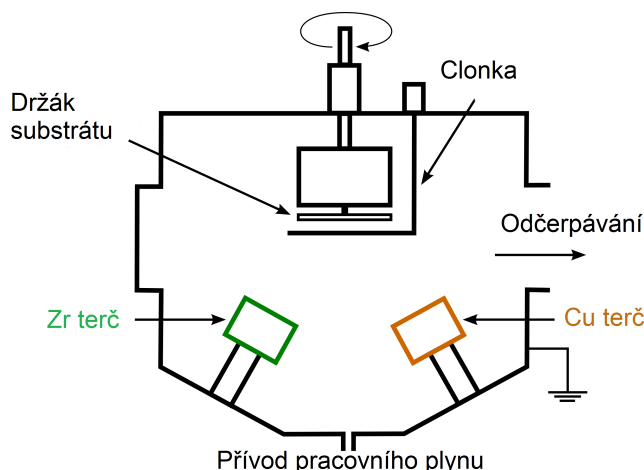
V rámci této diplomové práce byl použit DC zdroj TruPlasma Highpulse Series 4002 od firmy TRUMPF Hüttinger, který generuje plasma o vysoké hustotě a je tedy vhodný při naprašování metodou HiPIMS. Tento zdroj se skládá z napájecí DC jednotky, impulzního generátoru a nízkovýkonového adaptéru. TruPlasma Highpulse Series 4002 je také vybaven funkcí detekce mikrooblouků. Zdroj umožňuje dodávat celkový průměrný výkon 10 kW s frekvencí 2–500 Hz a délkou pulzu 1–200 μs . Tento zdroj byl použit pro terč Cu. Druhým použitým zdrojem byl DC zdroj Pinnacle Plus+ 5 kW vyrobený firmou Advanced Energy, který lze provozovat v DC režimu. Tento zdroj umožňuje dodávat celkový průměrný výkon 5 kW s frekvencí 5–350 Hz. Zdroj Pinnacle Plus+ 5 kW byl použit pro terč Zr.

4.2.2. Depoziční komora a čerpací systém

Tenké vrstvy Zr-Cu byly připraveny kombinací metod HiPIMS a DCMS v depoziční komoře, která je schématicky zobrazena na obr. 4.4. Depoziční komora je válcového tvaru a je vyrobena z nerezové oceli. V dolní části depoziční komory jsou umístěny čtyři magnetrony, z nichž byly během depozice používány pouze dva. Magnetrony osazené permanentními magnety byly vzhledem ke svislé ose kolmé na substrát nakloněny v úhlu $31,3^\circ\text{C}$. Na magnetronech jsou umístěny kovové terče, které jsou nepřímou chlazené vodou. Polohovatelný držák substrátu, který je od uzemněné komory elektricky izolován, je umístěn v horní přírubě. Vzdálenost držáku substrátu a terče d_{s-t} byla nastavena na hodnotu $d_{s-t} = 140\text{ mm}$. Držák substrátu je možné vyhřívat halogenovými

4.2 Experimentální zařízení

žárovkami do teploty 850 °C. Na držák substrátu lze také přivést předpětí. Držák substrátu je možné během nastavování depozičních podmínek zakrýt clonkou. Komora je pomocí přívodu plynů napouštěna pracovním plynem Ar. Před hlavní komorou je umístěna ještě tzv. load-lock komůrka, díky které není po výměně vzorků nutné čerpat celou hlavní komoru, ale pouze tuto komůrku.



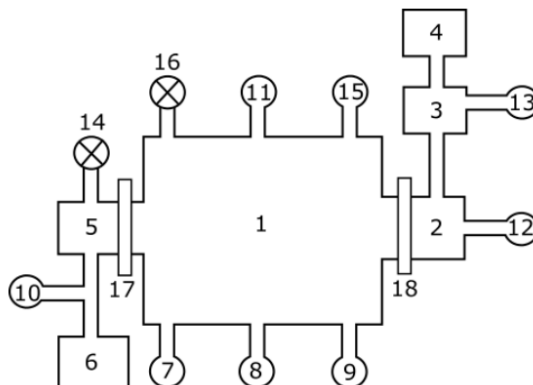
Obr. 4.4: Schématické znázornění depoziční komory.

Před depozicí je nutné vyčerpat komoru na dostatečně nízký základní tlak. Z toho důvodu se čerpací systém skládá ze dvou za sebou jdoucích vývěv. Depoziční komora byla čerpána nejprve Rootsovou čtyřstupňovou vývěvou Adixen ACP 28 od firmy Alcatel Vacuum Technology, následně se v čerpání pokračovalo současně turbomolekulární vývěvou HiPace 1200 od firmy Pfeiffer Vacuum a Rootsovou vývěvou. Tímto způsobem je možné dosáhnout základního tlaku $p_0 < 10^{-5}$ Pa. V rámci přípravy vrstev Zr-Cu byla depoziční komora čerpána na základní tlak $p_0 < 5 \times 10^{-5}$ Pa. Load-lock komůrka byla čerpána membránovou vývěvou MVP 070-3 a turbomolekulární vývěvou HiPace 80, obě od firmy Pfeiffer Vacuum. Na obr. 4.5 je schématicky zobrazen čerpací systém a depoziční komora.

4.2.3. Popis terčů a substrátu

V rámci depozice byly použity terče Zr a Cu o čistotě 99,7% (Zr) a 99,999 % (Cu) s poloměrem 5,08 cm připevněné na vodou nepřímou chlazené magnetrony. Použití nepřímého chlazení omezuje hodnotu maximálního použitelného výkonu na 250–400 W. Po překročení této hodnoty by mohlo dojít k přehřátí terče.

Vrstvy Zr-Cu byly naprašovány na destičky Si(100) nebo sklo o rozměru 20 × 25 mm, popř. 5 × 40 mm. Před naprašováním byly substráty umístěny na 10 min do ultrazvukové čističky do acetonu a následně ještě očištěny isopropylalkoholem.



Obr. 4.5: Schématické zobrazení depoziční komory a čerpacího systému. (1) depoziční komora, (2) load-lock, (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva MVP 070-3, (5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva Adixen ACP 28, (7) kapacitní měrka BARATRON, (8) Piraniho měrka, (9) Bayard–Alpertova ionizační měrka, (10) a (12) měrky 974 QuadMag, (11) přívod pracovního plynu, (13) vstup N_2 , (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (15) vstup reaktivních plynů, (17) a (18) deskové ventily. Převzato z [29].

4.3. Měření vlastností vrstev

4.3.1. Měření tloušťky vrstev

Tloušťka tenkých vrstev Zr-Cu byla měřena na kontaktním profilometru Dektak 8 od firmy Veeco Metrology Group. Při depoziaci je část substrátu Si zakryta, čímž docílíme vzniku schodu, s jehož pomocí lze následně tloušťku vrstvy měřit. Měření probíhá prostřednictvím diamantového hrotu. Tento hrot při samotném měření přejíždí po povrchu vrstvy v oblasti schodu, a je tím pádem vychylován ve svislém směru. Velikost tohoto vychýlení pak odpovídá tloušťce h dané vrstvy. Pro získání přesného výsledku je toto měření prováděno na třech různých místech a ze získaných hodnot je stanovený aritmetický průměr. Z důvodu minimalizace vlivu otřesů podlahy je profilometr navíc umístěn na plovoucím stolku. Díky získané hodnotě tloušťky vrstvy h lze určit s využitím následujícího vztahu (4.1) také depoziční rychlost procesu a_D :

$$a_D = \frac{h}{t_D}, \quad (4.1)$$

kde t_D je depoziční doba.

4.3.2. Měření pnutí ve vrstvách

Během depozice tenké vrstvy dochází ke vzniku pnutí [26]. Pokud je pnutí patrné v rozměrech značně vyšších než je velikost jednotlivých zrn, hovoříme o makropnutí. V praxi rozlišujeme pnutí tahové a tlakové. Rozdílný účinek těchto pnutí je znázorněn na obr. 4.6.



Obr. 4.6: Schématické zobrazení účinků tahového a tlakového pnutí na materiál. Upraveno dle [26].

Hodnoty pnutí σ mohou nabývat kladných i záporných hodnot, přičemž kladné hodnoty ukazují na tahové pnutí a záporné na pnutí tlakové. Velikost tohoto pnutí se pak pohybuje v řádu desetin až jednotek GPa. Tlakové pnutí obsažené ve vrstvách může být žádoucí, neboť brání šíření trhlin. Avšak tahové pnutí může způsobit popraskání či sloupnutí vrstvy ze substrátu [30].

Měření pnutí ve vrstvách probíhá na profilometru Dektak 8. Pro potřeby tohoto měření byla vrstva Zr-Cu nanesena na substrát Si tvaru obdélníku o rozměrech 40×5 mm. Před samotnou depozicí je změřen poloměr křivosti samotného substrátu R_{pre} , který se pak využívá pro vypočtení pnutí ve vrstvě. Po depozici je změřen také poloměr křivosti substrátu s vrstvou R_{post} . Měření probíhá opět přejezdem diamantového hrotu, v tomto případě podél delší strany vzorku.

S využitím naměřených hodnot R_{pre} , R_{post} a známých materiálových parametrů je možné pomocí rovnice (4.2) stanovit velikost vnitřního pnutí [31]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{\text{post}}} - \frac{1}{R_{\text{pre}}} \right) \frac{E}{(1 - \nu)} \frac{h_s^2}{h_f}, \quad (4.2)$$

kde E je Youngův modul pružnosti substrátu, ν je Poissonova konstanta substrátu, h_s je tloušťka substrátu a h_f je tloušťka naprášené vrstvy.

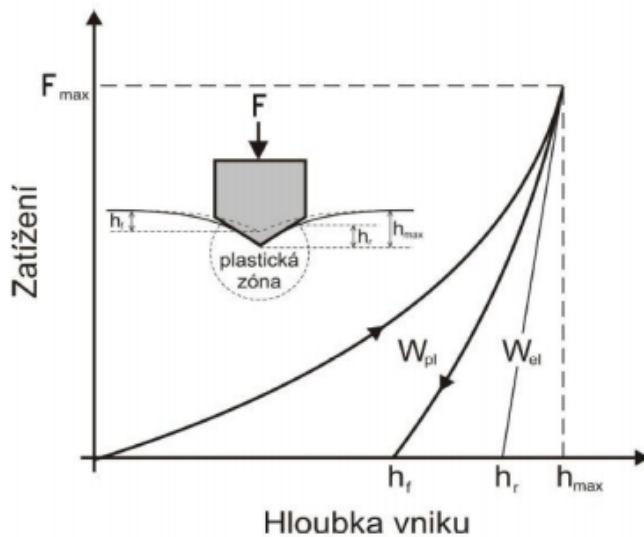
4.3.3. Měření mechanických vlastností vrstev

K měření mechanických vlastností vrstev Zr-Cu připravených v rámci této diplomové práce byl použit mikrotvrdoměr Fischerscope H100. Na přístroji byla měřena tvrdost vrstev Zr-Cu, tedy odolnost těchto vrstev vůči lokálnímu vnikání cizího tělesa, jímž byl diamantový indentor. V tomto případě se jednalo o vnikací zkoušku tvrdosti typu

4.3 Měření vlastností vrstev

Vickers, kdy je diamantový hrot ve tvaru čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° s postupně narůstající silou F vtlačován do povrchu zkoumaného tělesa až do doby, kdy je dosaženo maximální zatěžovací síly F_{\max} , pak následuje odlehčení [32]. Vzhledem k malé tloušťce vrstvy jsou používané zatěžovací síly mnohem nižší, než je tomu v případě měření klasickými metodami. Je to proto, aby nedošlo k ovlivnění získaných hodnot měřením tvrdosti substrátu pod tenkou vrstvou. Z toho důvodu mluvíme o měření mikrotvrdosti vrstev.

Výstupem měření na mikrotvrdoměru je indentační křivka, která znázorňuje závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle [33]. Z této křivky se následně určí indentační tvrdost. Na obr. 4.7. je znázorněna tato charakteristická indentační křivka získaná měřením na mikrotvrdoměru Fischerscope H100. Plocha pod zatěžovací křivkou zobrazuje celkovou práci vykonanou během deformace indentorem. Tato práce má elastickou a plastickou složku, přičemž plocha W_{pl} odpovídá složce plastické a plocha W_{el} složce elastické. Plocha W_{pl} je ohraničena zatěžovací a odlehčovací křivkou. Plocha W_{el} se nachází v oblasti pod odlehčovací křivkou. Elastická vratnost W_e je potom určeno poměrem W_{el}/W_{pl} . Z tvaru křivek je možné nadále určit, zda je materiál spíše plastický či elastický. Platí, že čím dále je zatěžovací křivka odlehčovací, tím více převládá plastická deformace materiálu nad elastickou.



Obr. 4.7: Zobrazení průběhu závislosti zatěžovací síly na hloubce vniku a schématické zobrazení vtlačování indentoru do materiálu. Převzato z [33].

Indentační tvrdost H lze určit ze závislosti zatěžovací síly F na hloubce vniku indentoru h dle následujícího vztahu (4.3) [2]:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p} = \frac{F_{\max}}{24,5h_c^2}, \quad (4.3)$$

4.3 Měření vlastností vrstev

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla a A_p je průmět kontaktní plochy do roviny, která je rovnoběžná s povrchem vzorku. Pak h_c je korigovaná hloubka vniku určená vztahem (4.4) [2]:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r), \quad (4.4)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vniku indentoru, h_r je stanovena průsečíkem tečny odlehčovací křivky s osou hloubky vniku indentoru h a ε je korelační faktor tvaru indentoru (pro čtyřboký jehlan je $\varepsilon = 0,75$).

Další významnou materiálovou charakteristikou je Youngův modul pružnosti E , který udává závislost míry plastické deformace na napětí působící na materiál [32]. Je možné jej určit z Hookova zákona vztahem (4.5):

$$\varepsilon_H = \frac{\sigma}{E}, \quad (4.5)$$

kde ε_H je poměrné prodloužení, σ je použité napětí a E je Youngův modul pružnosti. Obecně platí, že čím je hodnota Youngova modulu pružnosti E vyšší, tím je těžší materiál deformovat. Dále pak ze vztahů (4.6) a (4.7) [2]:

$$E = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (4.6)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{1}{\sqrt{A_p}} \frac{1}{C_s}, \quad (4.7)$$

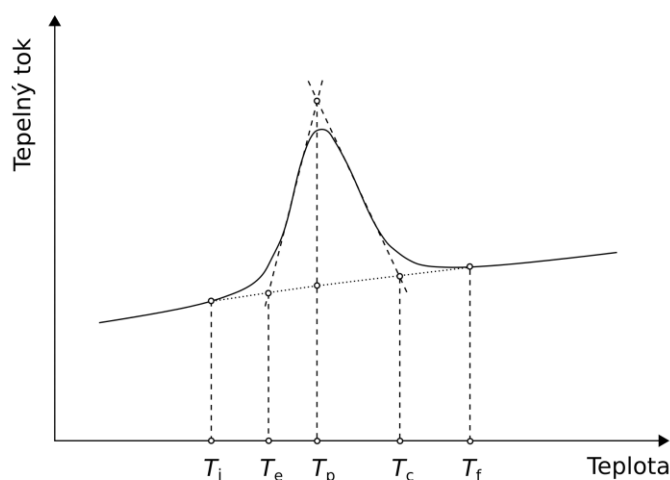
kde ν_f je Poissonova konstanta vrstvy, ν_i je Poissonova konstanta indentoru, E_r je redukovaný Youngův modul, E_i je Youngův modul indentoru, β je korelační faktor tvaru indentoru a C_s znázorňuje $\frac{dh}{dF}$ během maximální zátěže. V souvislosti s tenkými vrstvami je pak používán efektivní Youngův modul pružnosti E^* , neboť hodnota ν_f je obvykle neznámá, který je dán vztahem (4.8) [2]:

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

Během měření vzorků popsaných v této práci byla použita plynule rostoucí zatěžovací síla až do hodnoty $F = 10 \text{ mN}$, poté následoval opět plynulý pokles této síly. Vrstvy byly nadeponované na substrát Si(100). Každý vzorek byl změřený na 25 různých místech sestavených z matice 5×5 . Průběh celého měření byl zaznamenáván prostřednictvím počítače a následně zobrazen graficky v podobě zatěžovacích a odlehčovacích křivek. Nesprávné křivky měření byly následně odstraněny a byla spočtena průměrná hodnota zkoumaných veličin.

4.3.4. Měření fázových přeměn ve vrstvách

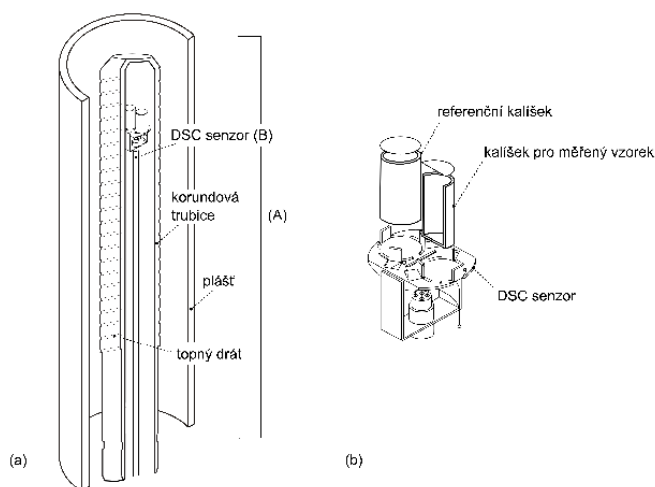
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) je metoda založená na principu měření rozdílu teplot v průběhu řízeného ohřevu mezi referenčním a zkoumaným materiálem [34]. Výstupem této metody je DSC křivka zobrazující závislost tepelného toku na teplotě (dynamický přístup) nebo na čase výdrže na dané teplotě (statický přístup). Procesy probíhající během ohřevu se na DSC křivce projeví v podobě exotermických či endotermických píků. Ukázka exotermického píku je zobrazena na obr. 4.8. Pro správné pochopení a určení procesů, které DSC křivka



Obr. 4.8: Schématické zobrazení exotermického píku s proloženou základní křivkou (tečkovaná čára). T_i charakterizuje počáteční teplotu procesu, T_e extrapolovaný počátek procesu, T_p maximální teplotou píku, T_c extrapolovaný konec procesu a T_f teplotu konce procesu. Převzato z [34].

zobrazuje, je nutné určit také závislost tepelného toku na teplotě (popř. čase) pro případ, kdy by příslušný proces neprobíhal – tzv. pozadí (*baseline*). Každý proces je charakterizován počáteční teplotou procesu T_i , extrapolovaným počátkem procesu T_e , maximální teplotou píku T_p , extrapolovaným koncem procesu T_c a teplotou konce procesu T_f . Z křivky lze též určit množství uvolněného nebo spotřebovaného tepla, které je úměrné ploše odpovídajících píků procesu, a rychlost procesu, která je úměrná výšce píku.

K měření vrstev Zr-Cu byl použit diferenciální skenovací kalorimetr Labsys DSC 1600 od firmy Setaram. Jedná se o tepelně vodivostní diferenciální skenovací kalorimetr [35]. Pro určení velikosti tepelného toku jdoucího z/do materiálu je nutné změřit rozdíl v teplotě zkoumaného a referenčního vzorku, který je dále převeden na tepelný tok. Kromě samotného diferenčního skenovacího kalorimetru je k měření potřeba též čerpací systém, systém umožňující napouštění plynu a počítač, do kterého se naměřená data předávají. Schématické zobrazení přístroje Labsys DSC 1600 je uvedeno na obr. 4.9.



Obr. 4.9: Schématické zobrazení přístroje Labsys DSC 1600, kde (A) je vysokoteplotní pec, (B) je senzor kalorimetru a (b) je detailní pohled na tento senzor s kalíšky pro referenční a měřený vzorek. Převzato z [35].

Vnitřní stěnu pece tvoří korundová trubice, na kterou je z vnějšku namotaný odporový wolframový drát [35]. Tento drát má pak funkci topného tělesa. Kolem korundové trubice s wolframovým drátem se nachází ochranná atmosféra tvořená argonem. Pec je potom z vnějšku chlazena vodou, aby se předešlo případnému přehřívání pece. Díky diskovému senzoru Pt–10Rh/Pt je možné analyzovat procesy v rozmezí 20–1600 °C, izotermická analýza je pak možná pouze do teploty 1400 °C. Pro získání kvalitního signálu je nezbytné zajistit dobrý tepelný kontakt měřeného materiálu a kalíšku a také je potřeba mít k dispozici dostatek analyzovaného materiálu. Tenké vrstvy jsou proto drceny na prášek nebo lámány na drobné fragmenty. Následně je získaný vzorek přenesen do korundového kalíšku o objemu 100 μl . Maximální rychlost ohřevu vzorku v systému Labsys DCS 1600 je 50 °C/min.

Výsledný průběh DSC křivky je velmi citlivý na zvolené podmínky experimentu, jako je atmosféra v peci, rychlost proudění této atmosféry, zvolený rozsah teplot či rychlost ohřevu (popř. chlazení) [34]. Například rychlý ohřev vzorku vede ke zúžení teplotního rozmezí průběhu daného procesu a posunu zahájení tohoto procesu do vyšších teplot. Může se pak stát, že procesy probíhající za přibližně stejných teplot se tímto stanou obtížně rozlišitelné či dokonce nerozlišitelné. Na tvar DSC křivky má vliv též charakter materiálu (procesy, které budou v materiálu během ohřevu pravděpodobně probíhat) a vhodná hmotnost materiálu, aby bylo docíleno co nejlepší citlivosti přístroje.

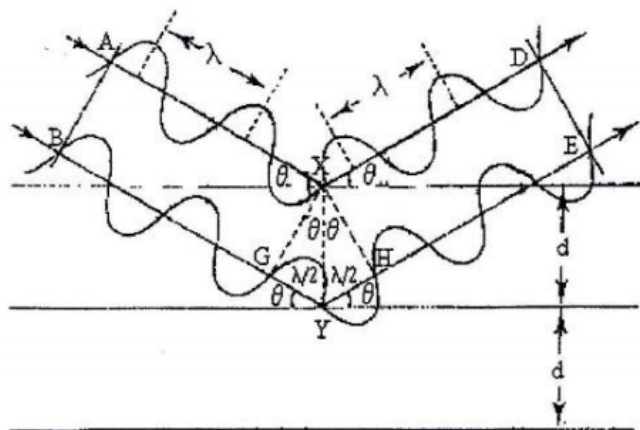
Vrstvy Zr-Cu připravené v rámci této diplomové práce byly ohřívány rychlostí 30 °C/min do teploty 600 °C v Ar. DSC křivky získané tímto měřením jsou uvedeny v kapitole 5.1.3.

4.3.5. Měření fázového složení vrstev

Fázové složení vrstev Zr-Cu bylo určeno pomocí metody rentgenové difrakce (XRD) spektrometrem PANalytical X'pert PRO. Rentgenové záření, jehož vlnová délka je srovnatelná s mezivrstevnou vzdáleností d , dopadá na vzorek [36]. Dochází k odrazu tohoto záření, přičemž paprsky odražené v určitém směru mohou být zesíleny. Pro zesílení záření musí být splněna podmínka daná Braggovou rovnicí (4.9):

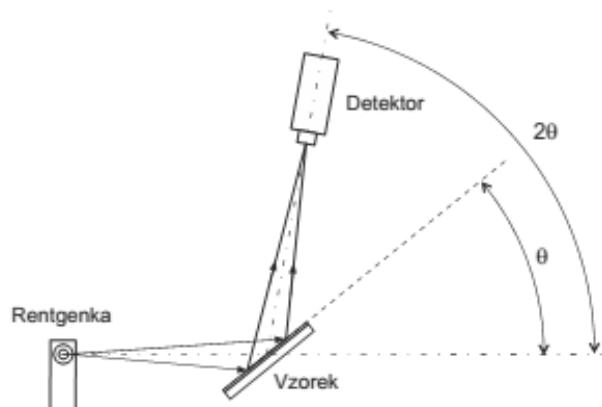
$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4.9)$$

kde n odpovídá řádu difrakce, λ je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření a θ je úhel, pod kterým dopadá RTG záření na zkoumaný materiál. Na obr. 4.10 je znázorněn dopad a odraz RTG záření od krystalických rovin zkoumaného materiálu.



Obr. 4.10: Schématické zobrazení odrazu dopadajícího RTG záření od rovnoběžných krystalických rovin materiálu. Převzato z [36].

Obr. 4.11 zobrazuje difraktometr v Bragg-Brentanově uspořádání, ve kterém je úhel dopadajícího záření roven úhlu záření odraženého [37]. V tomto případě rentgenka emituje záření o dané vlnové délce λ dopadající na vzorek pod úhlem θ , na kterém v případě splnění podmínky (4.9) dojde k difrakci záření. Odražené záření je následně detekováno pomocí detektoru. Z výsledných hodnot je vytvořen difraktogram, na jehož x-ové ose je vynesena úhel θ (popř. 2θ) a na y-ové ose intenzita zaznamenaného záření. Na difraktogramu lze pozorovat výrazné píky, které svou polohou charakterizují daný materiál.



Obr. 4.11: Schématické znázornění Bragg-Brentanova uspořádání. Převzato z [37].

4.3.6. Měření prvkového složení vrstev

Prvkové složení vrstev Zr-Cu bylo určováno energiově disperzní spektroskopií. Principem energiově disperzní spektroskopie (EDS) je detekce charakteristického RTG záření, které vzniká během zaplnění elektronové díry elektronem ve vnitřní slupce atomu. Toto záření je měřeno EDS detektorem, zesíleno a dále zaznamenáno. Výstupem této metody je spektrum četností RTG záření pro dané energie. Každý prvek má jinou charakteristickou energii RTG záření, díky čemuž lze jednotlivé prvky ve vzorku rozlišit. Samotná EDS analýza se provádí porovnáním získaného spektra se standardy čistých prvků nebo sloučenin prvků, u nichž je známé chemické složení.

4.3.7. Měření morfologie povrchu vrstev

Morfologie povrchu vrstev Zr-Cu byla měřena mikroskopem atomárních sil Smart-SPM od firmy AIST-NT s křemíkovým hrotem (o jmenovitém poloměru 10 nm). Měření probíhalo v nekontaktním režimu. Průměrná drsnost povrchu byla vypočítána z náhodně vybraného čtvercového povrchu o rozměru $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

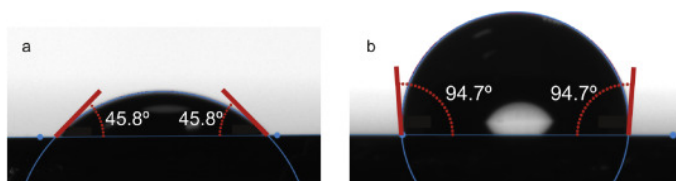
Během samotného měření přejíždí hrot mikroskopu těsně nad povrchem vzorku. Jelikož je hrot umístěn na pružném nosníku, dochází vlivem Van der Waalsovy síly působící mezi hrotem a atomy povrchu vzorku k průhybu (rozkmitání) tohoto nosníku. Změna velikosti amplitudy kmitů nám dává informaci o povrchu vzorku. Aktuální průhyb nosníku je detekován laserovým paprskem, který se od nosníku odráží a dopadá na detektor.

4.3.8. Měření kontaktního úhlu vrstev

Kontaktní úhel WDCA je definován jako úhel mezi povrchem vrstvy a tečnou k povrchu kapky. Dle velikosti kontaktního úhlu dělíme pevné látky na hydrofilní ($\text{WDCA} < 90^\circ \text{C}$)

4.3 Měření vlastností vrstev

a hydrofobní (WDCA > 90 °C) [38]. Na obr. 4.12 je pro názornost uveden příklad látky hydrofilní i hydrofobní.

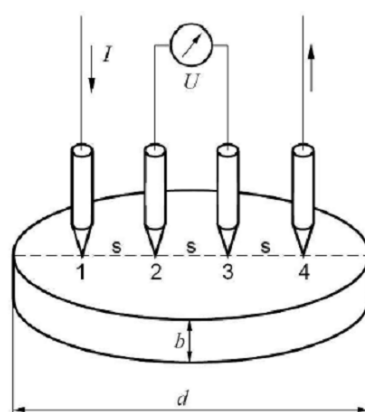


Obr. 4.12: a) kontaktní úhel hydrofilní a b) kontaktní úhel hydrofobní látky. Převzato z [38].

Kontaktní úhel vrstev Zr-Cu byl měřen na přístroji Drop Shape Analyzer DSA30 od firmy KRUSS. Hydrofobicita vrstev Zr-Cu byla měřena kapkovou metodou, kdy kapka o objemu 2 μ l byla přístrojem nanášena na povrch vrstvy Zr-Cu. Pomocí počítačového softwaru byla následně vyhodnocena velikost kontaktního úhlu vrstvy.

4.3.9. Měření elektrické rezistivity vrstev

Elektrická rezistivita vrstev Zr-Cu byla měřena čtyřbodovou metodou s přístroji Keithley. Tato metoda spočívá v přitlačení čtyř hrotů, které jsou umístěny v jedné přímce, kolmo k povrchu měřené vrstvy. Vzdálenost mezi jednotlivými kontakty je konstantní [39]. Mezi krajní kontakty je ze zdroje Keithley 6220 přiveden proud, který prochází také měřeným vzorkem. Pomocí elektrometrů Keithley 6514 změříme napětí na vnitřních kontaktech. Rozdíl změřených napětí odpovídá hledanému napětí U . Schématické zobrazení čtyřbodové metody je uvedeno na obr. 4.13.



Obr. 4.13: Schématické zobrazení principu měření elektrické rezistivity vrstev. Převzato z [39].

4.3 Měření vlastností vrstev

Elektrickou rezistivitu vrstev Zr-Cu je možné vypočítat dle vztahu (4.10) [39]:

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (4.10)$$

kde U je napětí na vnitřních kontaktech, I je proud mezi vnějšími kontakty, b je tloušťka vrstvy, F je korekce na tloušťku vrstvy b , C je korekce na plošný rozměr vrstvy, K_s je korekce geometrických rozměrů měřicí hlavice a K_t je korekce na teplotu místnosti.

5. Výsledky

Vrstvy Zr-Cu popsané v této kapitole byly připraveny v rámci diplomové práce kombinací metod vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (Cu) a DC magnetronového naprašování (Zr) v Ar atmosféře na experimentálním zařízení, které je blíže popsáno v kapitole 4.2. Pro všechny série vrstev popsané níže bylo použito shodné nastavení parametrů depozice, které je přehledně zobrazeno v tab. 5.1.

Tab. 5.1: Depoziční parametry použité při přípravě vrstev Zr-Cu.

Parametr	Hodnota
Tlak p	0,53 Pa
Průtok argonu ϕ_{Ar}	50 sccm
Vzdálenost substrát-terč d_{s-t}	140 mm
Rotace držáku substrátu r	40 ot./min
Natočení magnetronů vůči vertikální ose	31,3°

V rámci této diplomové práce byly připraveny tři série vrstev. Všechny vrstvy byly připraveny v HD (*high density*) režimu, který byl vytvořen pomocí HiPIMS zdroje na terči Cu (viz obr. 4.3). HD režim se vyznačuje vysokou hodnotou průměrného výkonu v pulzu (v našem případě se jednalo o 20 kW), kdy se projevují HiPIMS efekty zmiňované v kapitole 4.1.2.

První série vrstev Zr-Cu obsahuje vrstvy o různém složení (0–100 at. % Cu). Cílem bylo zhodnotit vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu na výslednou strukturu a vlastnosti těchto vrstev. Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Cu z první série jsou porovnávány s mechanickými vlastnostmi vrstev Zr-Cu připravených v LD (*low density*) režimu, které byly připraveny v rámci předchozích experimentů na KFY ZČU a v této práci jsou použity čistě pro srovnání výsledných vlastností vrstev. V LD režimu je na terč přivedeno nižší napětí v důsledku čehož se neprojevují HiPIMS efekty a počet iontů Cu ve výboji je v porovnání s HD režimem mnohem nižší. Výbojový proud dosahuje maximálně několika jednotek A a výsledný výkon v pulzu dosahuje hodnoty ~ 1 kW. V případě LD režimu se tedy jedná spíše o klasické pulzní magnetronové naprašování. Délka HiPIMS pulzu byla v případě HD i LD režimu 200 μ s.

Druhá série vrstev Zr-Cu o obsahu ~ 50 at. % Cu byla připravena za použití různé hodnoty napětí na substrátu (U_{n} , -30 V, -50 V, -70 V) při délce HiPIMS pulzu 200 μs . Se zvyšující se hodnotou napětí na substrátu dochází k nárůstu energie dopadajících iontů na substrát, přičemž jejich počet zůstává přibližně stejný. Zkoumán byl vliv velikosti použitého napětí na substrátu na výslednou strukturu a mechanické vlastnosti vrstev.

V rámci třetí série byly připraveny vrstvy Zr-Cu o obsahu ~ 40 , ~ 50 a ~ 65 at. % Cu. Během přípravy vrstev byl udržován stejný průměrný výkon v periodě jako u první a druhé série, avšak měnila se délka pulzu. Použité délky pulzu odpovídaly hodnotám 100, 150 a 200 μs , přičemž zkracováním délky pulzu docházelo ke zvyšování průměrného výkonu v pulzu a větší ionizaci plazmatu. Byl tedy vyšetřován vliv daného průměrného výkonu v pulzu na výsledné vlastnosti vrstev Zr-Cu.

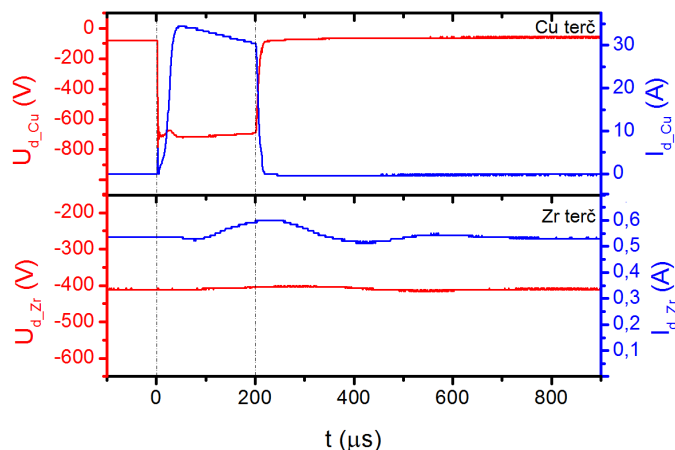
5.1. Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu

5.1.1. Výbojové charakteristiky a prvkové složení vrstev

V rámci této série vrstev Zr-Cu byl zkoumán vliv Cu v rozsahu 0–100 at. % Cu na strukturu, tepelné a mechanické vlastnosti, elektrickou rezistivitu a povrchové vlastnosti vrstev.

Na obr. 5.1 jsou uvedeny průběhy napětí a proudu na terčích Cu a Zr. V horní části obr. 5.1 je ukázán vývoj napětí a proudu během HiPIMS pulzu o délce 200 μs . Průměrný výkon v pulzu byl v případě této série udržován na hodnotě 20 kW. Po zapálení HiPIMS pulzu na terči Cu dochází k velmi rychlému nárůstu napětí s překmitem (*overshoot*) do ~ -1000 V, které následně poklesne na nastavenou hodnotu ~ -650 V. Poté následuje mírný výkyv napětí a mírný pokles zpět na hodnotu ~ -650 V po dobu trvání pulzu. Po skončení HiPIMS pulzu se hodnota napětí vrací téměř na nulovou hodnotu. Z průběhu proudu na terči Cu je patrné, že proud se zpožďuje za napětím. Po zapálení HiPIMS pulzu dochází k nárůstu proudu, který dosahuje maximální hodnoty ~ 34 A přibližně po 40 μs od zapálení pulzu. Poté následuje mírný pokles proudu v důsledku mírného poklesu napětí na terči Cu. Po skončení HiPIMS pulzu klesá hodnota proudu na 0 A. V dolní části obr. 5.1 je ukázán vývoj napětí a proudu na terči Zr. Je zřejmé, že HiPIMS pulz ovlivňuje napětí a proud na terči Zr. Nárůst proudu na terči Zr, kdy se HiPIMS pulz nachází v polovině, je dán zvýšenou ionizací plazmatu v důsledku HiPIMS pulzu a tím zvýšením proudu iontů tekoucího na terč Zr. Následuje pokles hodnoty proudu způsobený snížením stupně ionizace plazmatu v důsledku skončení HiPIMS pulzu. Přibližně 600 μs od začátku HiPIMS pulzu dochází k ustálení průběhů proudu a napětí.

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



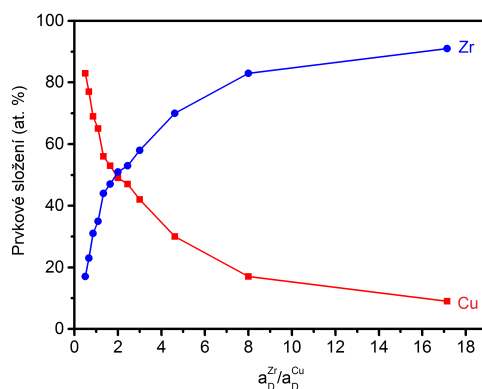
Obr. 5.1: Průběh napětí a proudu na Cu a Zr pro HD sérii.

Na obr. 5.2 je znázorněna závislost prvkového složení vrstev Zr-Cu na poměru depozičních rychlostí $a_D^{\text{Zr}}/a_D^{\text{Cu}}$. Vrstvy Zr-Cu na obr. 5.2 byly připraveny v rozsahu složení 9-83 at. % Cu a 17-91 at. % Zr. Depoziční rychlost Zr a Cu byla nastavena na základě měření krystalem (Deposition Rate Monitor Inficon SQM-160) před depozicí. Měření depoziční rychlosti probíhalo nanášením vrstvy na krystal, čímž docházelo ke změně jeho vlastní frekvence. Ze změny vlastní frekvence krystalu bylo možné určit depoziční rychlost. Z obr. 5.2 je patrné, že pro přípravu vrstvy Zr-Cu s obsahem 50 at. % Cu je nutné nastavit poměr depozičních rychlostí $a_D^{\text{Zr}}/a_D^{\text{Cu}} = 2$. Při nastavování poměru $a_D^{\text{Zr}}/a_D^{\text{Cu}}$ vycházíme z poměru molárních objemů $V_{\text{mol}}^{\text{Zr}}/V_{\text{mol}}^{\text{Cu}} = 2$. Znalost poměru depozičních rychlostí je tedy podstatná při nastavování depozičních podmínek a pro určení výsledného složení vrstev. Metodou rozprašování ze dvou terčů lze řídit výsledné složení vrstev v širokém rozsahu.

Na obr. 5.3(a) je zobrazena depoziční rychlost a_D pro různý obsah Zr a Cu ve vrstvách Zr-Cu. Z obr. 5.3(a) je vidět, že při nastavování depoziční rychlosti byla zafixována depoziční rychlost Zr a s rostoucím obsahem Cu ve vrstvách Zr-Cu byla zvyšována depoziční rychlost Cu (s výjimkou vrstvy Zr-Cu s 17 at. % Zr). Pro vrstvu Zr-Cu se 17 at. % Zr bylo nutné snížit depoziční rychlost Zr, aby nedošlo k přehřátí terče Cu. Terče jsou nepřímě chlazené vodou a pokud má být chlazení dostatečné, je na terč možné přivést výkon maximálně 250–400 W v závislosti na tepelné vodivosti materiálu terče, což by bylo při udržování stejné depoziční rychlosti Zr na terči Cu překročeno.

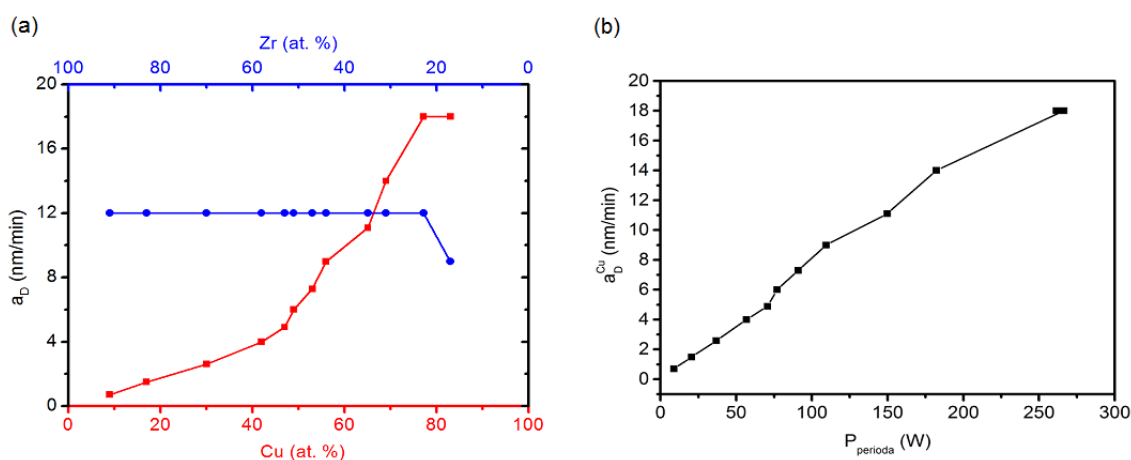
Na obr. 5.3(b) je zobrazena závislost depoziční rychlosti Cu na průměrném výkonu v periodě. Je zřejmé, že s rostoucí depoziční rychlostí Cu je dosahováno vyšších průměrných výkonů v periodě, tedy že složení vrstev bylo řízeno hodnotou průměrného

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



Obr. 5.2: Prvkové složení vrstev Zr-Cu v závislosti na poměru depozičních rychlostí a_D^{Zr}/a_D^{Cu} .

výkonu v periodě na HiPIMS zdroji. Průměrný výkon v periodě byl měněn frekvencí použité na HiPIMS zdroji. U vrstvy Zr-Cu se 17 at. % Zr bylo složení vrstvy řízeno výkonem na terči Zr.



Obr. 5.3: (a) Použité depoziční rychlosti při vytváření vrstev Zr-Cu o různém obsahu Zr a Cu ve vrstvách. (b) Závislost depoziční rychlosti Cu na hodnotě použitého průměrného výkonu v periodě.

5.1.2. Struktura vrstev

Struktura vrstev Zr-Cu byla určována metodou rentgenové difrakce (XRD). Difraktoqramy vrstev Zr-Cu z první série jsou uvedeny na obr. 5.4. Vrstvy v rozsahu 30–83 at. % Cu vykazovaly amorfní strukturu. Vrstvy s 0, 9, 17, 24 a 100 at. % Cu byly krystalické. U vrstev s 0–17 at. % Cu byly detekovány píky odpovídající krystalické fázi Zr se dvěma typy hexagonálních mřížek α -Zr a ω -Zr. Transformace α -Zr na ω -Zr je dána tlakem způsobeným během růstu vrstvy. U vrstvy s 24 at. % Cu byly detekovány píky odpovídající krystalické fázi α -Zr. U vrstvy z čistého Cu byly detekovány píky odpovídající krystalické fázi Cu. Malý ostrý pík na pozici $39,1^\circ$ úhlu 2θ je způsoben zářením $\text{Cu-}K_\beta$ a dvojice píků v rozmezí $46\text{--}47^\circ$ úhlu 2θ je zapříčiněna epitaxním růstem vrstvy. U amorfních vrstev byl detekován velmi široký pík, jehož maximum se s rostoucím obsahem Cu posouvalo směrem k vyšším úhlům 2θ , a to v rozmezí $36\text{--}41,8^\circ$. Posun maxima píku, který je vynesena na obr. 5.5, je přičítán poklesu vzdálenosti nejbližších sousedních atomů se zvyšujícím se obsahem Cu ve vrstvách. Výpočet vzdálenosti nejbližších sousedů byl proveden dle vztahu [40]:

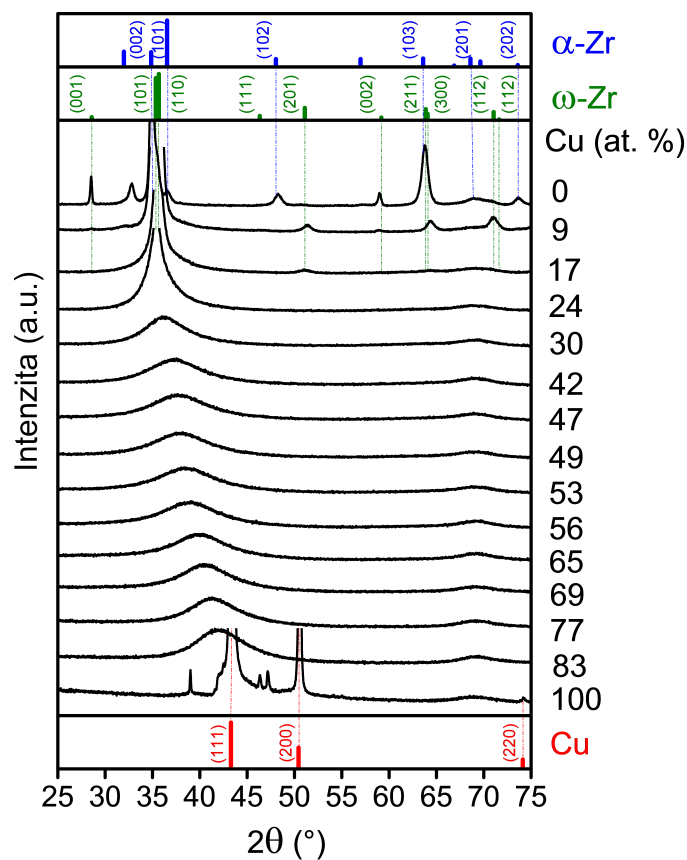
$$r = \frac{1,23\lambda}{2\sin\theta_{max}}, \quad (5.1)$$

kde r je vzdálenost nejbližších sousedů, λ je vlnová délka záření použitého při XRD a θ_{max} je úhel maxima příslušného píku. Vzdálenost nejbližších sousedů se pohybuje v rozmezí od 2,56 (pro vrstvu z čistého Cu) do 3,2 Å (pro vrstvu z čistého Zr). Posun maxim píků a změnu vzdálenosti nejbližších sousedů pro obsah Cu v rozsahu 30–83 at. % Cu (tedy pro amorfní strukturu) zobrazuje obr. 5.5. Protážením přerušovaných čar do hodnoty odpovídající 100 at. % Cu pak dostaneme rozsah zmíněný výše ohraničený hodnotami pro vrstvy z čistého Zr a Cu. Získané výsledky jsou v souladu s výsledky uvedenými v podkapitole 2.2.3.

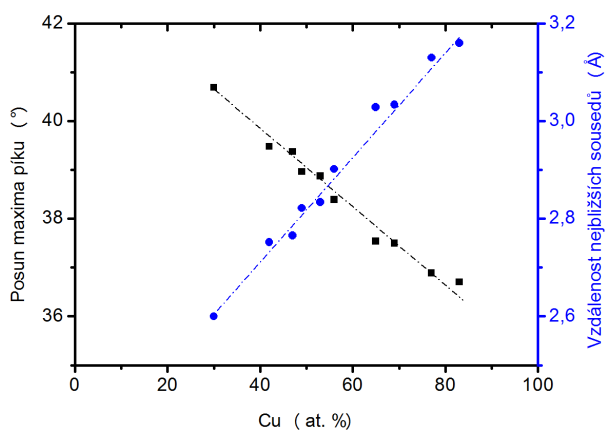
5.1.3. Tepelné vlastnosti vrstev

Tepelné vlastnosti vrstev Zr-Cu byly vyšetřovány metodou DSC na diferenciálním skenovacím kalorimetru Labsys DSC 1600. Na obr. 5.6 jsou uvedeny DSC křivky vrstev Zr-Cu získané ohřevem vrstev v Ar rychlostí $30^\circ\text{C}/\text{min}$ do teploty 600°C , které lze rozdělit do tří skupin. U vrstvy s 9 at. % Cu nepozorujeme žádný exotermický ani endotermický pík. U vrstev v rozsahu 17–69 at. % Cu je patrný ostrý exotermický pík, který se s rostoucím obsahem Cu posouvá směrem k vyšším teplotám, a to z teploty 383 na 507°C . U vrstev se 77 a 83 at. % Cu pozorujeme široký exotermický pík o malé intenzitě, který se s rostoucím obsahem Cu posouvá směrem k nižším teplotám, a to z teploty 448 na 359°C .

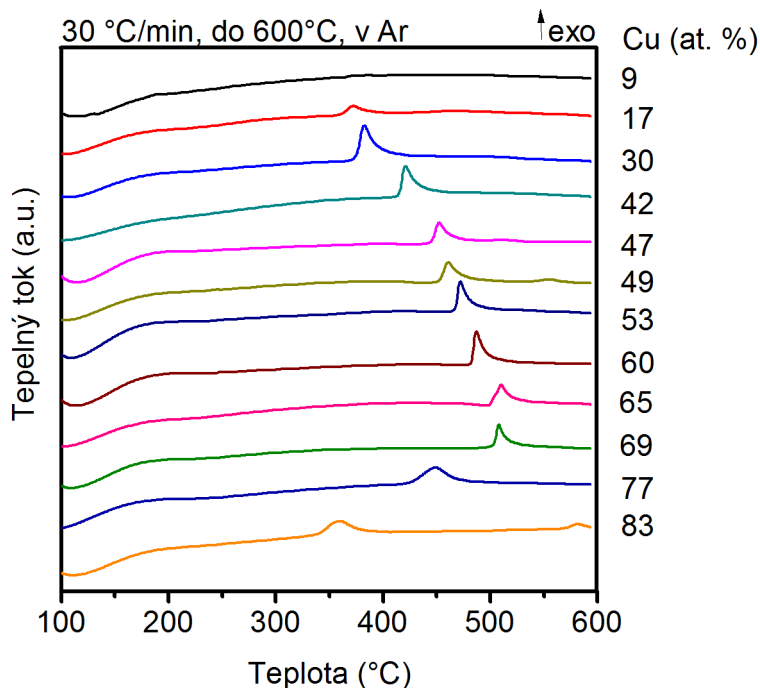
5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



Obr. 5.4: Difraktogramy vrstev Zr-Cu v rozsahu 0–100 at. % Cu.



Obr. 5.5: Posun maxima amorfního píku a změna vzdálenosti nejbližších sousedních atomů v závislosti na at. % Cu ve vrstvách Zr-Cu.

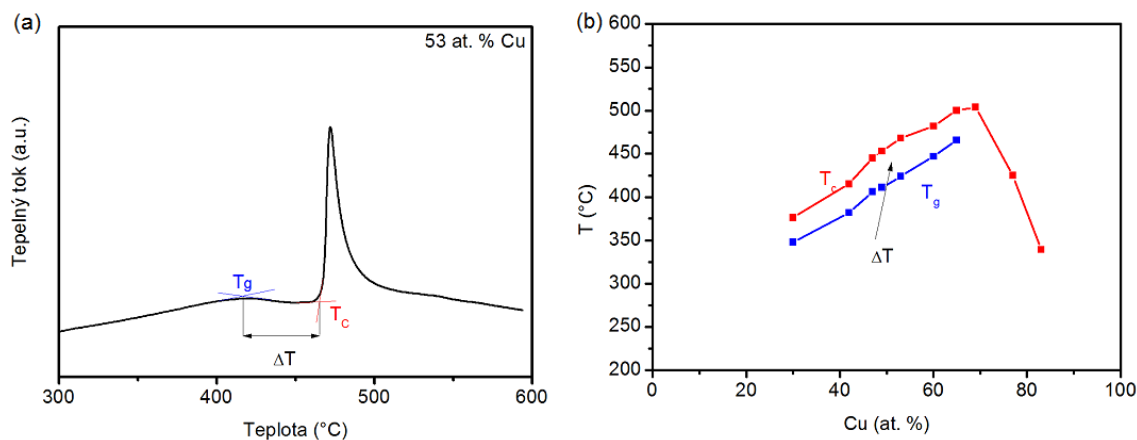


Obr. 5.6: DSC křivky vrstev Zr-Cu s obsahem Cu od 9 do 83%.

Na obr. 5.7(a) je uvedena DSC křivka pro vrstvu Zr-Cu s 53 at. % Cu. Zde je vyznačena teplota skelného přechodu T_g , při které dochází k omezení pohybu atomů na vzdálenost menší, než je jejich rozměr. Tuto teplotu získáme z průsečíku tečen proložených DSC křivkou v rostoucí a klesající části, které jsou na obr. 5.7(a) označeny modrou barvou. Následuje oblast přechlazené kapaliny ΔT , ve které je pro kovová skla typické termoplastické chování. Tato oblast je zdola omezená teplotou T_g a shora omezená teplotou T_c . Teplota T_c , při níž dochází ke krystalizaci původně amorfni struktury, se získá jako průsečík tečen protažených v horizontálním a vertikálním směru (červená barva).

Teploty T_c a T_g byly vyšetřovány jen pro rentgenově amorfni vrstvy. Skelný přechod se podařilo zjistit jen u vrstev od 30 do 65 at. % Cu. Z obr. 5.7(b) lze vidět, že s rostoucím obsahem Cu ve vrstvách roste teplota krystalizace T_c a teplota skelného přechodu T_g , přičemž velikost oblasti přechlazené kapaliny ΔT se pro složení od 30 do 65 at. % Cu příliš nemění. Velikost ΔT byla $\sim 42^\circ\text{C}$, tato hodnota je však velmi citlivá na přesnost stanovení obsahu Cu ve vrstvách. U vrstev s obsahem Cu vyšším než 70 at. % dochází naopak k poklesu krystalizační teploty s rostoucím obsahem Cu. Znalost výše zmíněných teplot je důležitá pro schopnost vytváření vrstev Zr-Cu s požadovanými vlastnostmi.

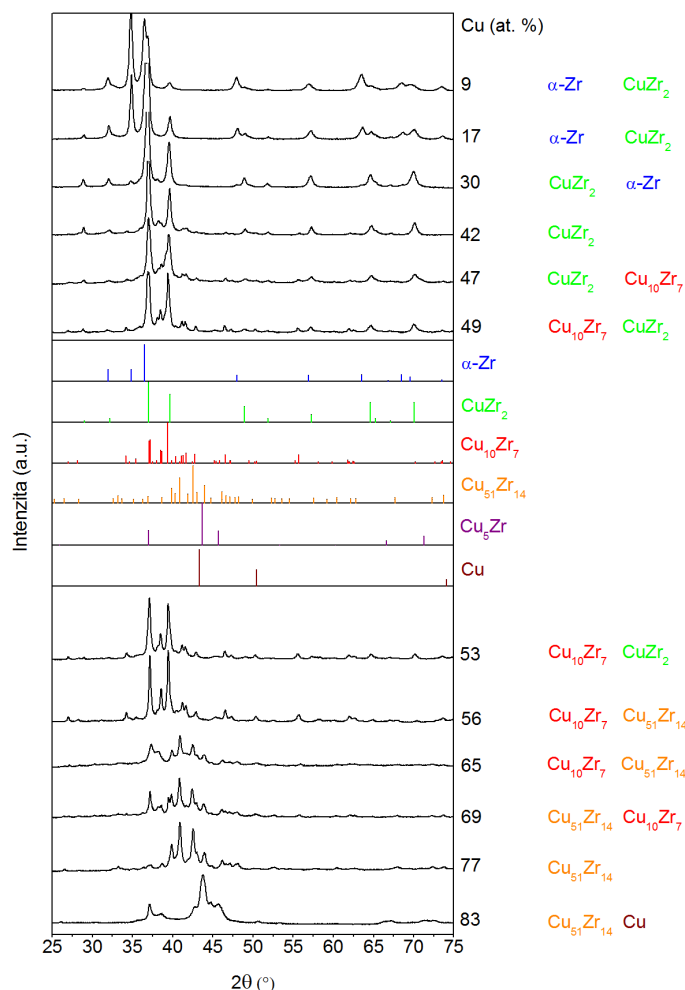
5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



Obr. 5.7: (a) DSC křivka vrstvy Zr-Cu s obsahem 53 at. % Cu s vyznačenými teplotami skelného přechodu T_g , oblasti přechlazené kapaliny ΔT , a teploty krystalizace T_c . (b) Změna teploty skelného přechodu T_g a teploty krystalizace T_c se změnou obsahu Cu.

Na obr. 5.8 jsou uvedeny difraktogramy vrstev Zr-Cu po ohřevu do teploty 600 °C v Ar. U vrstev Zr-Cu dochází k výskytu majoritní a minoritní fáze, přičemž s rostoucím obsahem Cu majoritní fáze zaniká, minoritní fáze přechází v majoritní a je detekována nová minoritní fáze. Na obr. 5.8 je majoritní fáze uvedena vždy v levém sloupečku a minoritní fáze v pravém sloupečku na pravé straně grafu. U vrstev s 9 a 17 at. % Cu byla detekována majoritní fáze α -Zr a minoritní fáze CuZr_2 . Při zvýšení obsahu Cu na 30 at. % Cu se fáze CuZr_2 stala majoritní a fáze α -Zr minoritní, přičemž pro vrstvu se 42 at. % Cu byla detekována pouze fáze CuZr_2 . Pro vrstvu se 47 at. % Cu zůstala fáze CuZr_2 majoritní a došlo k výskytu fáze $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. U vrstev se 49 a 53 at. % Cu byla detekována majoritní fáze $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ a minoritní fáze CuZr_2 . Pro vrstvy s 56 a 65 at. % Cu zůstala majoritní fází $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ a objevila se minoritní fáze $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, která se pro vrstvu s 69 at. % Cu stává majoritní fází a $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ se stává minoritní fází. U vrstvy se 77 at. % Cu byla detekována pouze fáze $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Pro vrstvu s 83 at. % Cu se kromě majoritní fáze $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ objevila ještě minoritní fáze Cu.

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



Obr. 5.8: Difraktogramy vrstev Zr-Cu s obsahem Cu od 9 do 83% po ohřevu do teploty 600 °C v Ar. V levém sloupci jsou uvedeny majoritní fáze a v pravém sloupci minoritní fáze detekované ve vrstvách Zr-Cu.

5.1.4. Mechanické vlastnosti vrstev

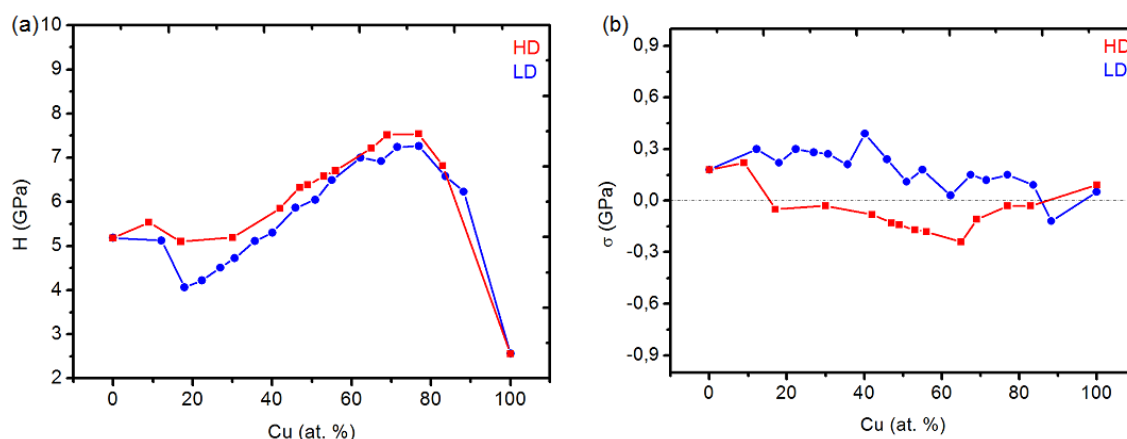
Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Cu byly vyšetřovány pomocí mikrotvrdoměru Fischer-scope H100 a profilometru Dektak 8. V této podkapitole budou srovnávány výsledky sérií vrstev vytvořených v HD a LD režimu pro demonstraci rozdílnosti získaných vlastností vrstev vytvářených za různých hodnot průměrného výkonu v pulzu, kdy se v případě HD režimu projevují HiPIMS efekty a počet iontů Cu ve výboji je v porovnání s LD režimem mnohem vyšší.

Obr. 5.9(a) charakterizuje vliv obsahu Cu a dodávaného průměrného výkonu v pulzu na výslednou tvrdost vrstev H . Je patrné, že s rostoucím obsahem Cu až do 77 at. %

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu

dochází k nárůstu tvrdosti vrstev, přičemž maximální tvrdosti je dosaženo u vrstev se 69 a 77 at. % Cu, a to hodnoty $\sim 7,5$ GPa. Tento trend je dle [41] způsobený zvýšením hustoty atomů s rostoucím obsahem Cu v rozmezí 30 až 65 at. % Cu, což má vliv na vývoj tvrdosti vrstev v tomto rozsahu. Poté dochází k poklesu tvrdosti vrstev, který je zřejmě způsobený změnou amorfnní struktury v částečně nebo úplně krystalickou. Porovnáním vrstev vytvořených v HD a LD režimu zjistíme, že u vrstev vytvořených v HD režimu je dosahováno mírně vyšší tvrdosti vrstev, přičemž trendy vývoje tvrdosti s rostoucím obsahem Cu jsou srovnatelné. Tyto výsledky jsou porovnatelné s výsledky popsány v podkapitole 2.2.3.

Na obr. 5.9(b) je uvedeno pnutí σ ve vrstvách Zr-Cu vytvořených v HD a LD režimu. Z uvedených závislostí je možné usoudit, že výsledná hodnota pnutí není silně závislá na obsahu Cu ve vrstvách, neboť se v celém rozsahu složení příliš nemění. Rozdílem mezi režimy je však druh výsledného pnutí, které je v případě LD série tahové (kromě vrstvy s 88 at. % Cu) a v případě HD série tlakové (kromě vrstev s 0, 9 a 100 at. % Cu). U tenkých vrstev je žádoucí výsledné tlakové pnutí, neboť vrstvy jsou pak méně náchylné k šíření trhlin a vykazují lepší adhezi k substrátu.



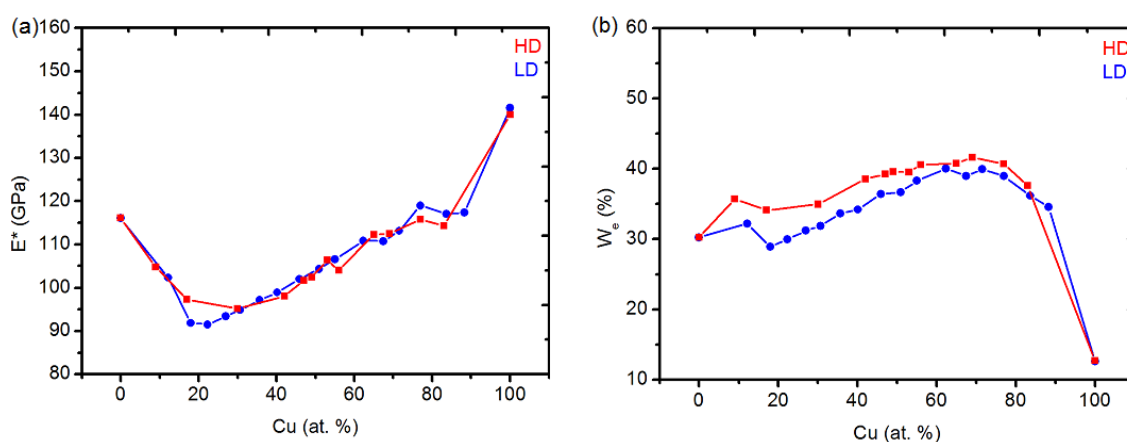
Obr. 5.9: (a) Porovnání tvrdostí vrstev Zr-Cu vytvořených v HD a LD režimu v závislosti na složení vrstev. (b) Srovnání výsledného pnutí ve vrstvách Zr-Cu připravených v HD a LD režimu v závislosti na složení vrstev.

Obr. 5.10(a) udává hodnotu efektivního Youngova modulu E^* v závislosti na obsahu Cu ve vrstvách. Pro nízké hodnoty at. % Cu lze pozorovat mírný pokles efektivního Youngova modulu, od obsahu 22 at. % Cu pak dochází k jeho pozvolnému nárůstu. Krajiní hodnoty, tedy vrstvy s 0 a 100 at. % Cu, dosahují nejvyšších hodnot 116 resp. 141 GPa. Srovnáním vrstev připravených při různých průměrných výkonech v pulzu

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu

je možné zjistit, že hodnoty efektivního Youngova modulu se pro daná složení vrstev vytvořených v HD a LD režimu téměř neliší.

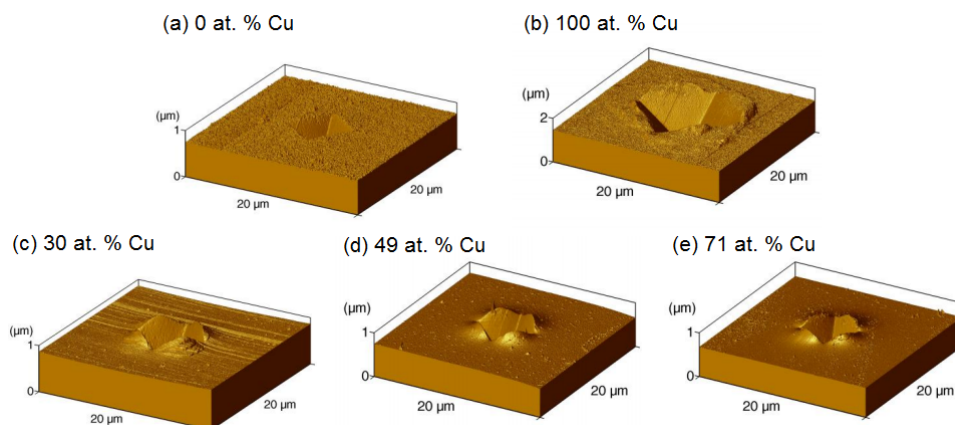
Další vyšetřovanou mechanickou vlastností je elastická vratnost W_e , jejíž průběhy pro oba režimy jsou uvedeny na obr. 5.10(b). V rozsahu od 17 do 69 at. % Cu dochází k mírnému nárůstu elastické vratnosti z hodnoty 34 na 41 %, který je následován prudkým poklesem na hodnotu 12 % pro vrstvu z čistého Cu. Rozdíl hodnot elastické vratnosti mezi vrstvami vytvořenými v HD a LD režimu je v řádu jednotek %, přičemž elastická vratnost vrstev připravených v HD režimu je mírně vyšší.



Obr. 5.10: (a) Efektivní Youngův modul vrstev Zr-Cu vytvořených v HD a LD režimu v závislosti na složení vrstev. (b) Elastická vratnost vrstev Zr-Cu vytvořených v HD a LD režimu pro různou hodnotu Cu ve vrstvách.

Na obr. 5.11 jsou snímky z AFM zobrazující vrstvy po vrypu způsobeném indenterem typu Vickers na přístroji Fischerscope H100 při zatížení 150 mN. Na obr. 5.11(a) je snímek vrstvy z čistého Zr a na obr. 5.11(b) vrstvy z čistého Cu, přičemž obě dvě tyto vrstvy jsou krystalické (viz obr. 5.4). Je patrné, že u obou vrstev došlo vnikáním indenteru k deformaci, která je u vrstvy z čistého Cu mnohem zřetelnější. To je způsobené tím, že vrstva z čistého Cu má výrazně nižší tvrdost než vrstva z čistého Zr (viz obr. 5.9(a)). Na obr. 5.11(c)-(e) jsou zobrazeny amorfnní vrstvy Zr-Cu s obsahem 30, 49 a 71 at. % Cu. U těchto vrstev došlo vlivem deformace k nahromadění materiálu podél stran vrypu (*pile-up*), což je způsobeno plastičností materiálu, a výskytu smykových deformačních pásů, které jsou typické pro objemová kovová skla. To lze nejlépe pozorovat na obr. 5.11(c), neboť s rostoucím obsahem Cu je tento jev u vrstev se 49 a 71 at. % Cu méně výrazný. Výsledná tvrdost vrstev Zr-Cu je však v porovnání s vrstvami čistého Zr a Cu vyšší, a tím i velikost vrypu menší.

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



Obr. 5.11: Deformace vrstev po vrypu způsobeném indentorem: (a) Vrstva z čistého Zr, (b) Vrstva z čistého Cu, (c) Vrstva Zr-Cu se 30 at. % Cu, (d) Vrstva Zr-Cu se 49 at. % Cu (e) Vrstva Zr-Cu se 71 at. % Cu.

5.1.5. Elektrická rezistivita vrstev

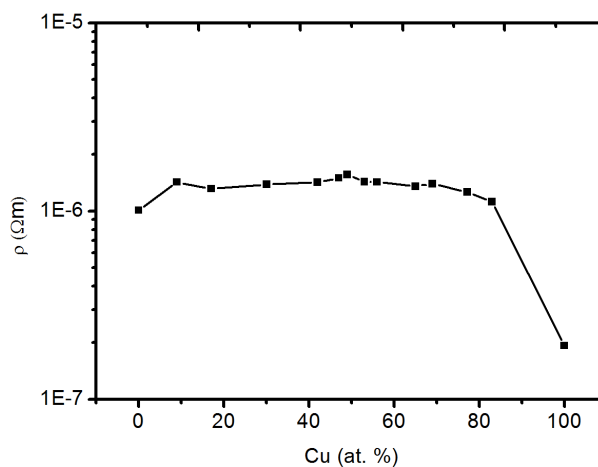
Měření elektrické rezistivity ρ vrstev Zr-Cu bylo provedeno čtyřbodovou metodou. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny na obr. 5.12. Kromě vrstvy Zr-Cu s 0 at. % Cu s $\sim 1,5\times$ nižší hodnotou rezistivity a vrstvy Zr-Cu se 100 at. % Cu s $\sim 13\times$ nižší hodnotou rezistivity, jsou naměřené hodnoty rezistivity téměř konstantní o velikosti $1,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Je patrné, že vrstvy tvořené čistým Zr a Cu mají nižší rezistivitu, než vrstvy Zr-Cu v celém rozsahu složení. Dále z obr. 5.12 vyplývá, že všechny vrstvy Zr-Cu z této série je možné považovat za velmi vodivé.

5.1.6. Povrchové vlastnosti vrstev

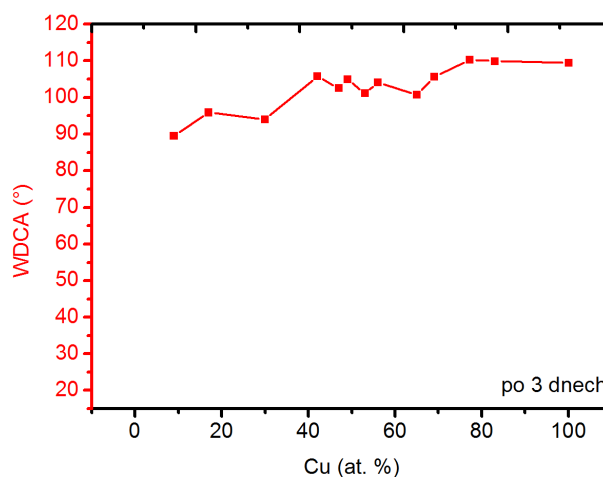
Vyšetřovanými povrchovými vlastnostmi vrstev Zr-Cu byly drsnost povrchu a kontaktní úhel kapky vody (WDCA). Kontaktní úhel WDCA vrstev Zr-Cu byl zjišťován přístrojem Drop Shape Analyzer DSA30. Obr. 5.13 zobrazuje hodnotu kontaktního úhlu vrstev o různém složení, který byl měřen 3 dny po depozici. Kontaktní úhel vrstev Zr-Cu se pohyboval v rozmezí $94 - 110^\circ$, přičemž s rostoucím obsahem Cu docházelo k mírnému nárůstu kontaktního úhlu vrstev. Všechny vrstvy lze tedy po 3 dnech od depozice považovat za hydrofobní ($\text{WDCA} > 90^\circ$).

Zajímavé zjištění bylo, že WDCA měřený ihned po depozici dosahuje podstatně nižších hodnot. Obr. 5.14(a) zobrazuje vývoj kontaktního úhlu WDCA vrstvy Zr-Cu s 65 at. % Cu od okamžiku těsně po depozici až do doby 24 hodin poté. Z uvedeného grafu

5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



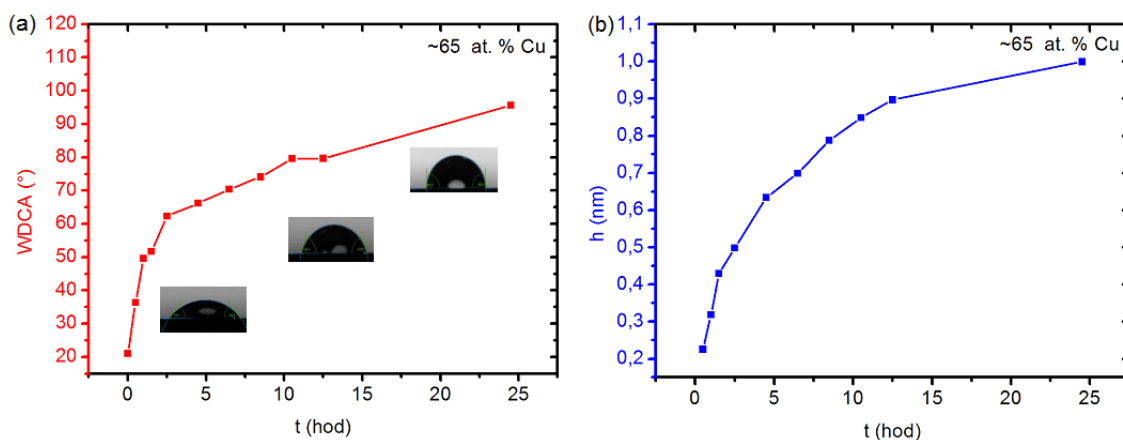
Obr. 5.12: Elektrická rezistivita vrstev Zr-Cu o různém obsahu Cu.



Obr. 5.13: Velikost kontaktního úhlu vrstev Zr-Cu o různém obsahu Cu měřená 3 dny po depozici.

je patrné, že kontaktní úhel s časem postupně narůstá a že vrstva se stává hydrofobní až přibližně den po depozici, což demonstrují také vnořené snímky v grafu 5.14(a). Měřením na elipsometru bylo zjištěno, že ihned po depozici dochází na povrchu vrstvy Zr-Cu k vytvoření a růstu tenké vrstvičky. Růst této povrchové vrstvičky je zaznamenán na obr. 5.14(b). Domníváme se, že růst kontaktního úhlu WDCA vrstvy Zr-Cu s 65 at. % Cu je způsoben růstem této povrchové vrstvičky, která po dni od depozice dosahuje tloušťky v řádu jednotek Å. Tato vrstvička je pravděpodobně na bázi ZrO_2 .

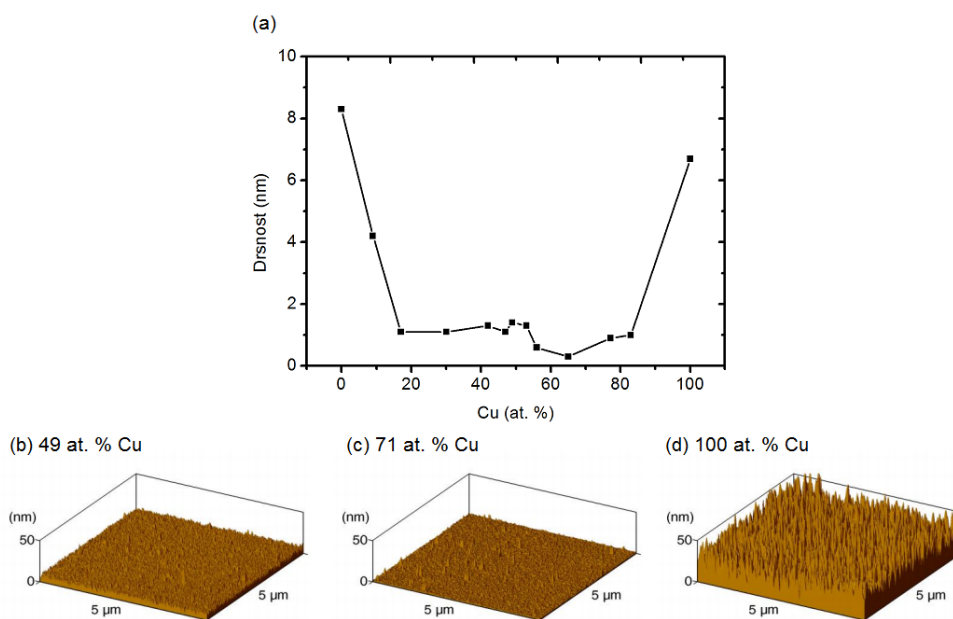
5.1 Vliv obsahu Cu ve vrstvách Zr-Cu



Obr. 5.14: (a) Vývoj kontaktního úhlu WDCA vrstvy Zr-Cu s 65 at. % Cu během jednoho dne od depozice. (b) Růst povrchové vrstvičky měřený pro vrstvu Zr-Cu s 65 at. % Cu po dobu jednoho dne.

Drsnost povrchu vrstev Zr-Cu byla určena z oblasti $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ měřením na AFM mikroskopu. Pro měření byla vybrána typická oblast, která nejlépe charakterizovala celou vrstvu Zr-Cu. Na obr. 5.15(a) je zobrazena drsnost povrchu vrstev Zr-Cu o různém složení. Nejvyšší drsnost vykazují vrstvy s 0, 9 a 100 at. % Cu, a to ~ 8 , ~ 4 a ~ 7 nm, které mají krystalickou strukturu (viz obr. 5.4). V rozsahu složení 17-53 at. % Cu je drsnost povrchu ~ 1 nm a při obsahu Cu od 56 do 83 at. % je tato hodnota ještě nepatrně nižší. U vrstev se 17-83 at. % Cu hovoříme o vrstvách s velmi nízkou drsností povrchu. Obr. 5.15(b)-(d) zobrazuje snímky povrchu vrstev Zr-Cu pořízené AFM. Na obr. 5.15(b) je uvedeno tenkovrstvé kovové sklo Zr-Cu se 49 at. % Cu a drsností povrchu $\sim 1,4$ nm. Obr. 5.15(c) zobrazuje amorfnní vrstvu Zr-Cu se 71 at. % Cu, jejíž drsnost povrchu byla $\sim 0,5$ nm. Krystalická vrstva čistého Cu, u které byla naměřena drsnost povrchu ~ 7 nm, je uvedena na obr. 5.15(d).

5.2 Vliv napětí na substrátu



Obr. 5.15: (a) Drsnost povrchu vrstev Zr-Cu o různém složení. (b) AFM snímek povrchu tenkého kovového skla Zr-Cu se 49 at. % Cu. (c) AFM snímek povrchu amorfni vrstvy Zr-Cu se 71 at. % Cu. (d) AFM snímek povrchu krystalické vrstvy čistého Cu.

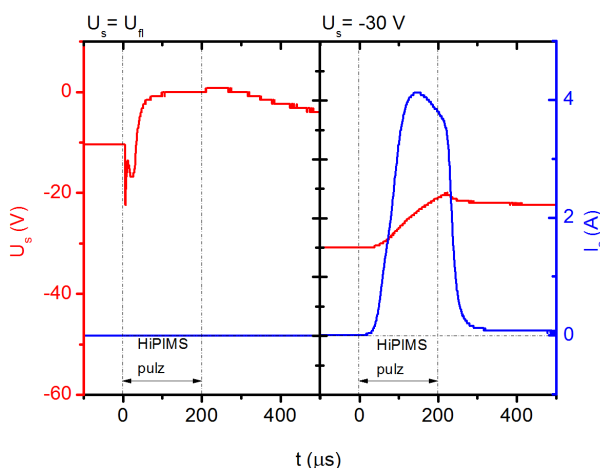
5.2. Vliv napětí na substrátu

V rámci této série byla připravena tenkovrstvá kovová skla Zr-Cu o složení s ~ 50 at. % Cu s různou hodnotou napětí na substrátu $U_s = U_{fl}$, -30 V, -50 V a -70 V, tedy s různou hodnotou energie dopadajících iontů. Podmínky na terči Zr a Cu byly shodné jako u předchozí série. V případě terče Cu byla tedy délka pulzu nastavena na hodnotu $200 \mu s$ a průměrný výkon v pulzu byl udržován na hodnotě 20 kW. Vrstva vytvořená s hodnotu $U_s = U_{fl}$ odpovídá vrstvě Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu připravené v předchozí sérii. Různá napětí na substrátu byla volena z důvodu objasnění vlivu hodnoty použitého napětí na výsledné vlastnosti či strukturu vrstev Zr-Cu.

Obr. 5.16 zobrazuje průběh napětí a proudu na substrátu pro $U_s = U_{fl}$ a pro $U_s = -30$ V. Pro $U_s = U_{fl}$ je proud tekoucí na substrát nulový. Po zapálení HiPIMS pulzu na terči Cu dochází k velmi rychlé změně napětí. Napětí padá z hodnoty -12 V na přibližně nulovou. To je dáno zvýšeným tokem kladných iontů Cu na substrát. Po skončení HiPIMS pulzu dochází k opětovnému poklesu napětí na hodnotu -12 V. V případě $U_s = -30$ V je změna předpětí po zapnutí pulzu pozvolnější, přičemž dochází

5.2 Vliv napětí na substrátu

k pomalému poklesu předpětí v důsledku nárůstu proudu po celou dobu pulzu. Po zapnutí pulzu dochází k prudkému nárůstu proudu na ~ 4 A. Tento nárůst je dán tokem kladných iontů Cu na substrát. Po vypnutí pulzu pak proud prudce klesá přibližně na nulovou hodnotu. Průběh a hodnoty proudu na substrátu jsou pro hodnoty předpětí na substrátu -50 V a -70 V téměř stejné. Průběh napětí se s rostoucí hodnotou U_s posouvá do zápornějších hodnot, ale tvar tohoto průběhu zůstává velmi podobný.

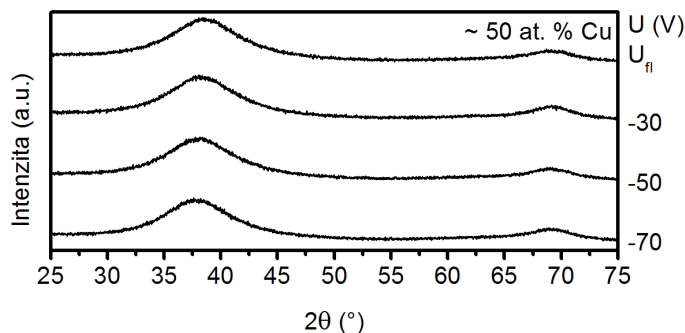


Obr. 5.16: Průběh napětí a proudu pro sérii vrstev Zr-Cu s hodnotami napětí na substrátu $U_s = U_{fl}$ a $U_s = -30$ V.

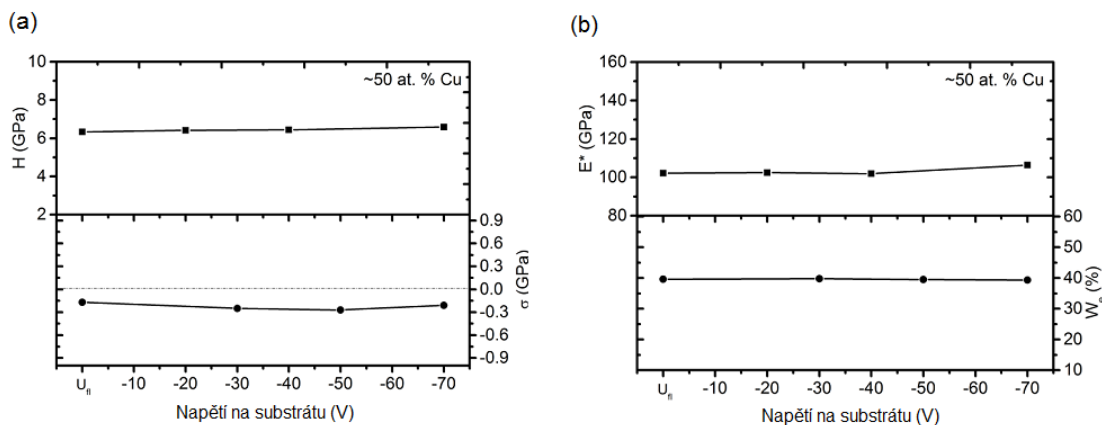
Na obr. 5.17 jsou uvedeny difraktogramy tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu pro různé hodnoty U_s . Je patrné, že použitá hodnota napětí na substrátu nemá vliv na výslednou strukturu vrstev. Tato struktura je ve všech případech amorfní, což lze poznat dle přítomnosti širokého píku, jehož pozice se nemění.

Obr. 5.18(a) udává závislost tvrdosti H a vnitřního pnutí σ tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu na hodnotě použitého U_s . Z uvedených výsledků vyplývá, že hodnoty tvrdosti a pnutí jsou pro všechny uvedené vrstvy téměř stejné, tedy že hodnota použitého napětí na substrátu nemá výrazný vliv na výsledné hodnoty tvrdosti a pnutí. Na obr. 5.18(b) jsou uvedeny závislosti efektivního Youngova modulu E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Zr-Cu na použité hodnotě U_s . Z obr. 5.18(b) vyplývá, že hodnoty efektivního modulu a elastické vratnosti vrstev Zr-Cu nezávisí na hodnotě použitého napětí na substrátu v rozmezí U_{fl} až -70 V.

5.2 Vliv napětí na substrátu



Obr. 5.17: Difraktogramy tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu a různou hodnotou napětí na substrátu $U_s = U_f, -30$ V, -50 V a -70 V.

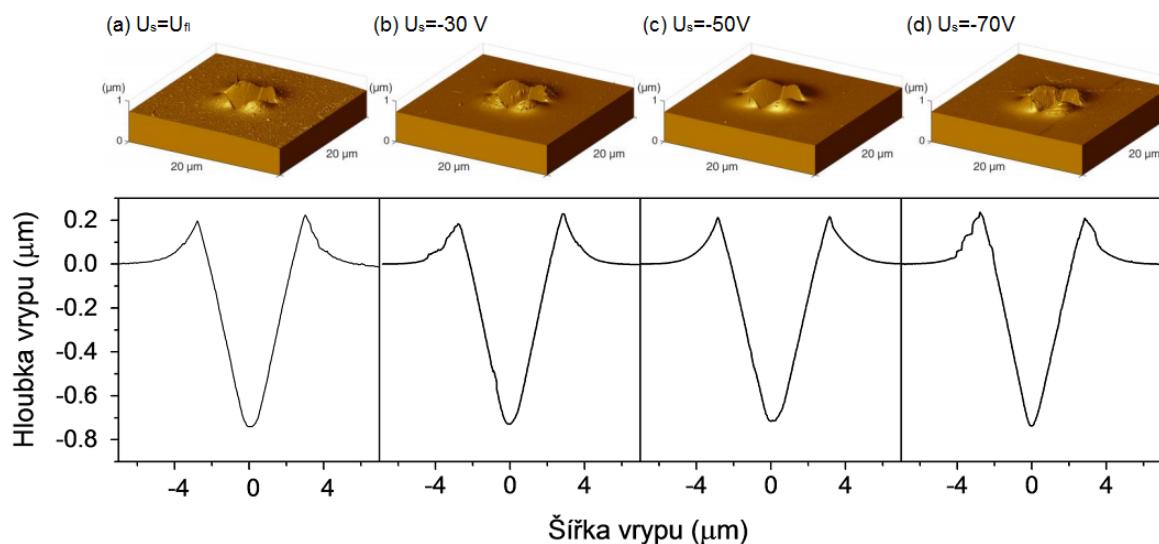


Obr. 5.18: (a) Tvrdost H a pnutí σ vrstev Zr-Cu s hodnotami použitého napětí na substrátu $U_s = U_f, -30$ V, -50 V a -70 V. (b) Závislost efektivního Youngova modulu E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Zr-Cu na hodnotě použitého napětí na substrátu U_s .

Na obr. 5.19(a)-(d) jsou v horní části uvedeny snímky z AFM zobrazující tenkovrstvá kovová skla Zr-Cu připravená s různou hodnotou napětí na substrátu po vrypu způsobeném indentorem silou 150 mN a v dolní části příčné řezy (*cross section*) tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu pro příslušnou hodnotu napětí na substrátu. Je patrné, že u všech vrstev Zr-Cu došlo vlivem deformace způsobené vnikáním indentoru k nahromadění materiálu podél stran vrypu, což lze pozorovat též na příslušných příčných řezech vrstev. U vrstev Zr-Cu připravených s $U_s = U_f, -30$ V a -70 V dále pozorujeme smykové deformační pásy. U vrstvy Zr-Cu připravené s $U_s = -50$ V smykové deformační pásy neregistrujeme, proto považujeme tuto vrstvu z hlediska deformace za nejlepší z

5.2 Vliv napětí na substrátu

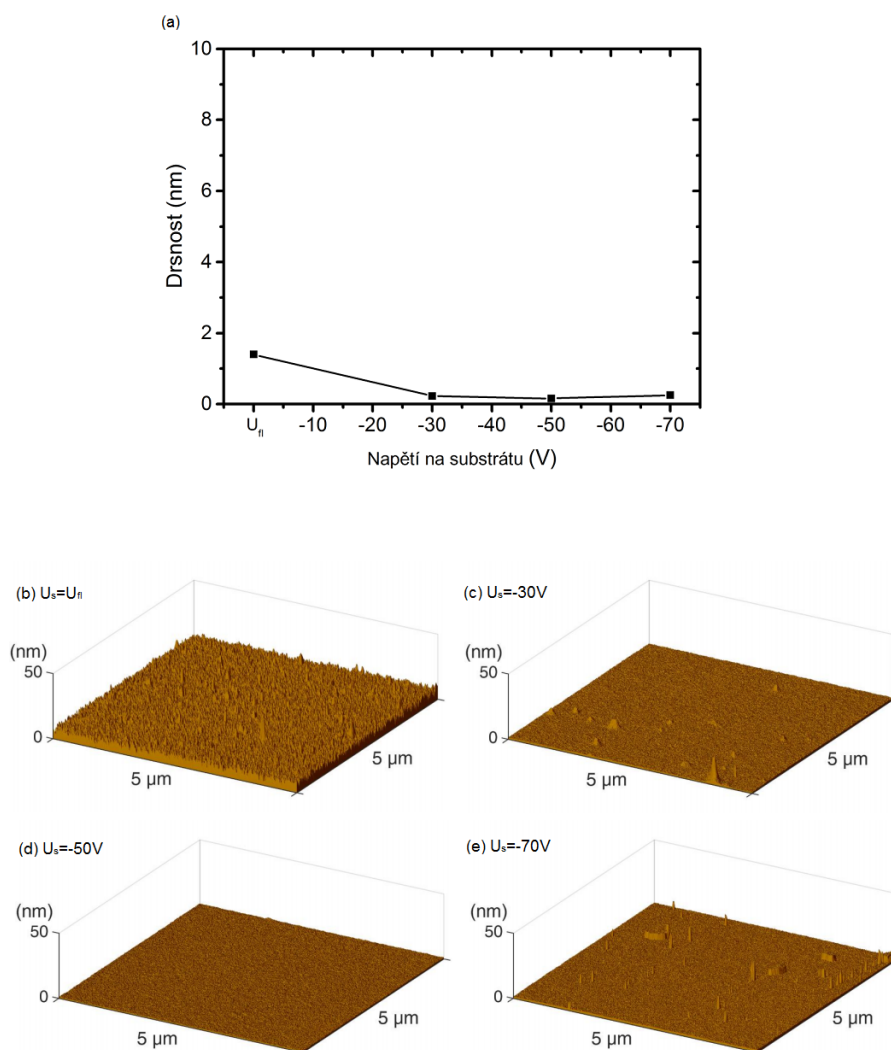
námi připravených vrstev v rámci druhé série.



Obr. 5.19: Deformace vrstev Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu a různou hodnotou napětí na substrátu po vrypu způsobeném indentorem a jim příslušné příčné průřezy: (a) $U_s = U_{fl}$, (b) $U_s = -30\text{ V}$, (c) $U_s = -50\text{ V}$, (d) $U_s = -70\text{ V}$.

Drsnost povrchu vrstev Zr-Cu byla určena z oblasti $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$ měřením na AFM mikroskopu. Na obr. 5.20(a) je zobrazena drsnost povrchu tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu o složení s ~ 50 at. % Cu s různou hodnotou napětí na substrátu $U_s = U_{fl}$, -30 V , -50 V a -70 V . Obr. 5.20(b)-(e) zobrazuje AFM snímky povrchu tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu připravených s různou hodnotou napětí na substrátu. Je zřejmé, že nejvyšší drsnost vykazovala vrstva Zr-Cu na obr. 5.20(b), která byla připravena při $U_s = U_{fl}$. Vrstvy Zr-Cu připravené s $U_s = -30\text{ V}$ a -70 V (obr. 5.20(c) a 5.20(e)) vykazovaly již nižší drsnost povrchu, avšak nejnižší drsnost povrchu vrstvy Zr-Cu byla naměřena pro $U_s = -50\text{ V}$ (viz obr. 5.20(d)).

5.3 Vliv délky HiPIMS pulzu



Obr. 5.20: (a) Drsnost povrchu tenkovrstvých kovových skel Zr-Cu o složení s ~ 50 at. % Cu s různou hodnotou napětí na substrátu $U_s = U_{fl}$, - 30 V, - 50 V a - 70 V. (b) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu a $U_s = U_{fl}$, (c) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu a $U_s = - 30$ V, (d) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu a $U_s = - 50$ V, (e) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu a $U_s = - 70$ V.

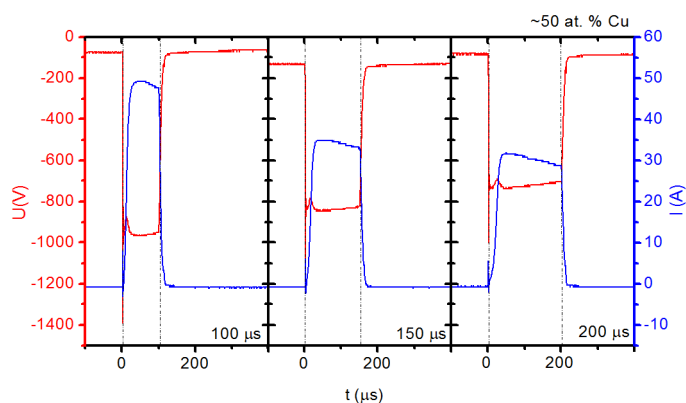
5.3. Vliv délky HiPIMS pulzu

V rámci třetí série byla připravována tenkovrstvá kovová skla Zr-Cu o obsahu ~ 40 , ~ 50 a ~ 65 at. % Cu s délkou pulzu 100, 150 a 200 μs pro každé uvedené složení. Průměrná hodnota výkonu přes periodu u terče Cu byla konstantní, lišila se však

5.3 Vliv délky HiPIMS pulzu

průměrná hodnota výkonu v pulzu. Zkracováním délky pulzu docházelo ke zvyšování průměrného výkonu v pulzu, a tím větší ionizaci plazmatu. Níže je diskutován vliv délky pulzu na výsledné mechanické vlastnosti a strukturu vytvořených vrstev Zr-Cu.

Na obr. 5.21 je uveden průběh napětí a proudu v pulzu o délce 100, 150 a 200 μs pro tenkovrstvé kovové sklo Zr-Cu s ~ 50 at. % Cu. Průměrné hodnoty výkonu v pulzu byly 40 kW pro 100 μs , 28 kW pro 150 μs a 20 kW pro 200 μs . Je zřejmé, že s rostoucí délkou pulzu dochází k poklesu maximální absolutní hodnoty napětí. Průběh napětí v pulzu pro různou dobu trvání pulzu mírně klesá. Obdobné chování pozorujeme též u průběhu proudu. Tedy maximální hodnota proudu dosažená v pulzu klesá s rostoucí dobou trvání pulzu z důvodu poklesu napěťového pulzu. Tvar průběhů proudu je pro všechny délky pulzu podobný.

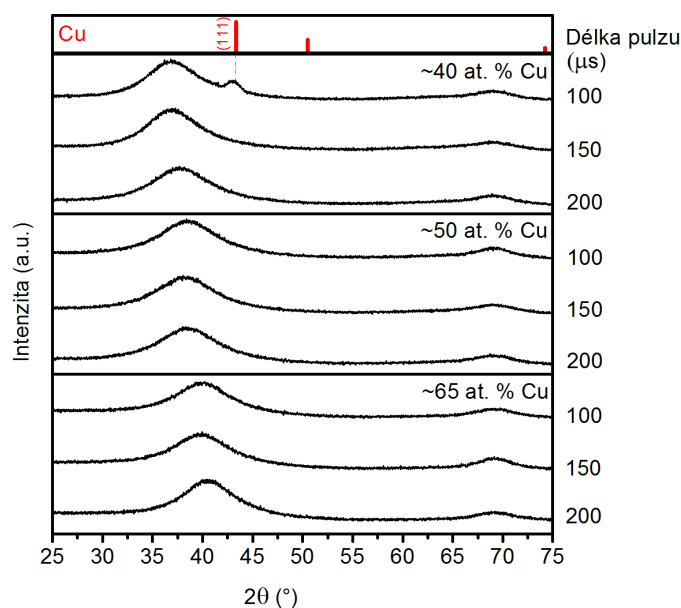


Obr. 5.21: Průběh napětí a proudu odpovídající délkám pulzu 100, 150 a 200 μs při přípravě vrstev Zr-Cu ~ 50 at. % Cu.

Difraktogramy vrstev Zr-Cu s obsahem ~ 40 , ~ 50 a ~ 65 at. % Cu pro délky pulzu 100, 150 a 200 μs jsou uvedeny na obr. 5.22. Z těchto dat vyplývá, že všechny uvedené vrstvy jsou amorfní. S rostoucí délkou pulzu však u vrstev o složení s ~ 40 , ~ 50 at. % Cu dochází k posunu širokého píku směrem k vyšším úhlům. Tento posun může být způsoben mírnou odlišností ve složení vrstev připravených při různé délce pulzu. U vrstvy Zr-Cu s ~ 40 at. % Cu vytvořené při délce pulzu 100 μs pozorujeme menší pík vpravo od širokého píku, který odpovídá reflexi od roviny Cu(111). Během depozice této Zr-Cu vrstvy docházelo k tvorbě mikrooblouků na terči Cu, což mohlo mít vliv na tvorbu defektů a makročástic, které jsou krystalické.

Obr. 5.23(a) zobrazuje závislost tvrdosti vrstev H a pnutí ve vrstvách σ pro vrstvy Zr-Cu s obsahem ~ 40 , ~ 50 a ~ 65 at. % Cu na délce pulzu. Je patrné, že pro délky

5.3 Vliv délky HiPIMS pulzu

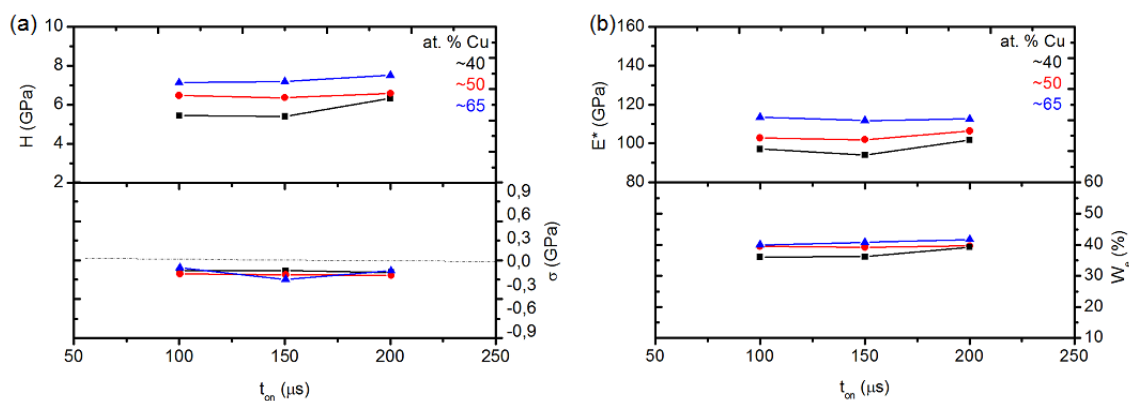


Obr. 5.22: Difraktogramy vrstev Zr-Cu pro složení ~40, ~50 a ~65 at. % Cu a délky pulzu 100, 150 a 200 μs.

pulzu 100 a 150 μs nedocházelo k žádné změně tvrdosti a pro délku pulzu 200 μs byl pozorován mírný nárůst tvrdosti vrstev. Hodnota vnitřního pnutí byla téměř konstantní pro všechny vrstvy vytvořené za různých délek pulzu. Z těchto zjištění vyplývá, že pro délku pulzu 200 μs je dosahováno nejlepší tvrdosti a pnutí vrstev Zr-Cu v rozsahu uvedených složení. Závislost efektivního Youngova modulu E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Zr-Cu o obsahu ~40, 50 a 60 at. % Cu na délce pulzu je uvedena na obr. 5.23(b). Z grafu plyne, že hodnota efektivního Youngova modulu E^* se s rostoucí délkou pulzu mění jen nepatrně. To samé lze říci o změně elastické vratnosti W_e . Můžeme tedy prohlásit, že délka pulzu v rozmezí 100 - 200 μs významně neovlivňuje výsledné hodnoty efektivního Youngova modulu ani elastické vratnosti.

Obr. 5.24(a)-(c) zobrazuje snímky povrchu vrstev Zr-Cu pořízené AFM pro různé délky pulzu. Na obr. 5.24(a) je uvedena vrstva Zr-Cu o složení ~50 at. % Cu a délce pulzu 100 μs, u které je patrné velké množství defektů na povrchu. Vrstva Zr-Cu o složení ~50 at. % Cu a délce pulzu 150 μs, která obsahuje již méně defektů, je uvedena na obr. 5.24(b). U vrstvy Zr-Cu o složení ~50 at. % Cu a délce pulzu 200 μs bylo nalezeno nejméně defektů (viz obr. 5.24(c)). Zkracováním délky pulzu docházelo ke tvorbě většího množství mikrooblouků během depozice vrstev a tedy k vytváření většího počtu defektů způsobených během depozice. Na obr. 5.24(d) je zobrazena drsnost povrchu vrstev Zr-Cu o složení ~50 at. % Cu pro délky pulzu 100, 150 a 200 μs určena z oblasti

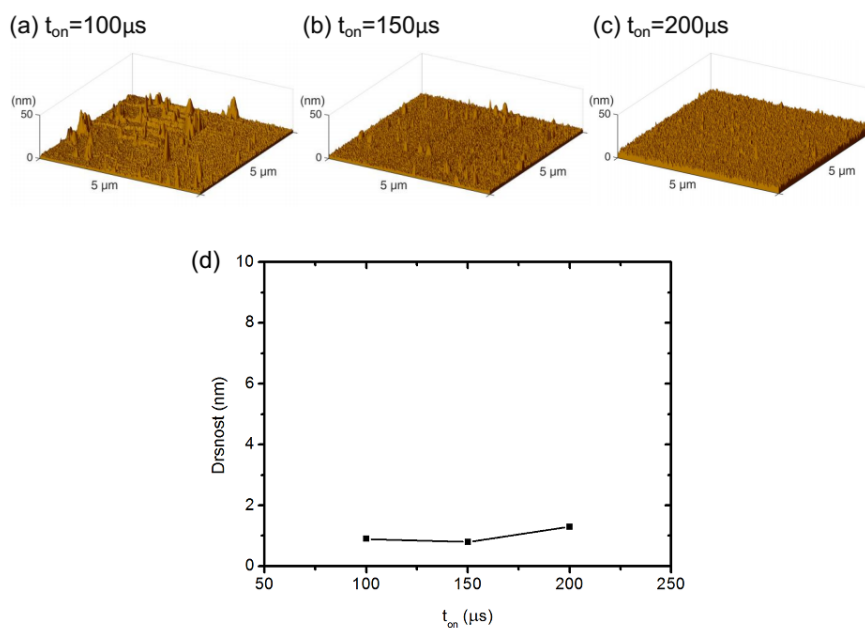
5.3 Vliv délky HiPIMS pulzu



Obr. 5.23: (a) Tvrdost H a pnutí σ vrstev Zr-Cu pro délku pulzu 100, 150 a 200 μs . (b) Závislost efektivního Youngova modulu E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Zr-Cu na délce pulzu.

$2 \times 2 \mu\text{m}^2$ s minimálním počtem defektů. Je patrné, že drsnost povrchu se s rostoucí délkou pulzu mění jen nepatrně. S přihlédnutím k počtu mikrooblouků vytvořených během depozice se použití délky pulzu 200 μs jeví jako nejvhodnější ze zkoumaných variant.

5.3 Vliv délky HiPIMS pulzu



Obr. 5.24: (a) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu pro složení ~50 at. % Cu a délku pulzu 100 μs. (b) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu pro složení ~50 at. % Cu a délku pulzu 150 μs. (c) AFM snímek povrchu vrstvy Zr-Cu pro složení ~50 at. % Cu a délku pulzu 200 μs. (d) Drsnost povrchu vrstev Zr-Cu pro složení ~50 at. % Cu a délky pulzu 100, 150 a 200 μs.

6. Závěr

V rámci této diplomové práce byly připraveny tři série vrstev Zr-Cu kombinací metod vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (Cu) a DC magnetronového naprašování (Zr). Zkoumán byl vliv složení vrstev (0 - 100 at. % Cu), hodnoty použitého napětí na substrátu (U_{H} , -30 V, -50 V a -70 V) a použité délky pulzu (100, 150 a 200 μs) na prvkové složení, strukturu, tepelné, mechanické a povrchové vlastnosti a elektrickou rezistivitu vrstev Zr-Cu.

Shrnutí hlavních výsledků:

1. Vrstvy Zr-Cu vytvořené v širokém rozsahu složení vykazovaly amorfní strukturu v rozsahu 30- 83 at. % Cu. S rostoucím obsahem Cu docházelo k posunu maxima širokého píku směrem k vyšším úhlům 2θ . Tento posun byl způsobený poklesem vzdálenosti nejbližších sousedních atomů se zvyšujícím se obsahem Cu ve vrstvách Zr-Cu. Skelný přechod se podařilo nalézt jen u vrstev v rozsahu 30- 65 at. % Cu, přičemž velikost oblasti přechlazené kapaliny ΔT byla $\sim 42^\circ\text{C}$.
2. Vrstvy Zr-Cu vytvořené v HD režimu vykazovaly v porovnání s vrstvami Zr-Cu vytvořenými v LD režimu mírně vyšší tvrdost a elastickou vratnost. Zásadním však bylo výsledné pnutí vrstev Zr-Cu, jež bylo v případě vrstev vytvořených v HD režimu tlakové (kromě 0, 9 a 100 at. % Cu). Proto lze předpokládat, že vrstvy Zr-Cu vytvořené v HD režimu jsou méně náchylné k šíření trhlin a vykazují lepší adhezi k substrátu. Vrstvy Zr-Cu z HD režimu vykazovaly dále velmi dobrou elektrickou vodivost (el. rezistivita $\cong 1,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) a velmi nízkou drsnost povrchu ($\sim 1 \text{ nm}$).
3. Tenkovrstvé kovové sklo Zr-Cu připravené s hodnotou předpětí na substrátu - 50 V vykazovalo nejnižší drsnost povrchu a po deformaci způsobené vnikáním indentoru u něj nebyly patrné smykové deformační pásy, což nasvědčuje zlepšenému plastickému chování vrstvy.
4. Zkracováním délky HiPIMS pulzu, tedy zvyšováním stupně ionizace plazmatu, docházelo k nárůstu počtu defektů způsobených větším množstvím mikrooblouků vzniklých během depozice. Jako nejvhodnější se tedy jeví použití délky pulzu 200 μs .

7. Literatura

- [1] W. Callister, D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 8th edition, Hoboken: John Wiley & sons, 2010, ISBN 978-0-470-41997-7.
- [2] H. Czychos, *Materials and Their Characteristics: Overview*, Springer Handbook of Materials Measurement Methods (2006), 95–102.
- [3] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Paris: Elsevier, 2002, ISBN 2-84299-286-5.
- [4] T. Fischer, *Materials Science for Engineering Students*, Burlington: Academic Press, 2009, ISBN 978-0-12-373587-4.
- [5] P. Duchek, *Materiály nekovové, přednáškový kurz FST ZČU Plzeň (zimní semestr 2015/2016)*.
- [6] P. Duchek, *Úvod do nanomateriálů, přednáškový kurz FST ZČU Plzeň (letní semestr 2014/2015)*.
- [7] H. Jia et al., *Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements*, *Thin Solid Films* 561 (2014) 2–27.
- [8] M. Apreutesei et al., *Zr-Cu thin film metallic glasses: An assessment of the thermal stability and phases' transformation mechanisms*, *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015) 284–292.
- [9] J. Janovec a kol. *Perspektivní materiály*. Praha: Vydavatelství ČVUT v Praze, 2008.
- [10] M. Apreutesei et al., *Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr-Cu thin film metallic glasses*, *Thin Solid Films* 561 (2014) 53–59.
- [11] D. Jang, J. R. Greer, *Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses*, *Nature materials* 9 (2010) 215.
- [12] L. A. Davis, *Metallurgical and Materials Transactions A* 10A (1979) 235.
- [13] J. P. Chu et al., *Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications*, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5097–5122.

- [14] J. P. Chu et al., On annealing-induced amorphization and anisotropy in a ferromagnetic Fe-based film: A magnetic and property study, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 012510.
- [15] J. P. Chu et al., Annealing-induced full amorphization in a multicomponent metallic film, *Physical review B* 69, 113410 (2004).
- [16] C. L. Chiang et al., A 200 nm thick glass-forming metallic film for fatigue-property enhancements, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 131902.
- [17] P.T. Chiang et al., Surface Antimicrobial Effects of $Zr_{61}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}Si_4$ Thin Film Metallic Glasses on *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter baumannii* and *Candida albicans*, *Food and Health Sciences* 2 (1) (2010) 12.
- [18] J. P. Chu et al., Zr-based glass-forming film for fatigue-property improvements of 316L stainless steel: Annealing effects, *Surface and Coatings Technology* 205 (16) (2011) 4030.
- [19] P. Coddet et al., On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr-Cu-(N) thin metal glass films, *Surface & Coatings technology* 206 (2012) 3567–3571.
- [20] M. Apreutesei et al., Crystallization and hardening of Zr-40 at.% Cu thin film metallic glass: Effects of isothermal annealing, *Materials and Design* 86 (2015) 555–563.
- [21] Q. Jing et al., Zr-Cu Amorphous Films Prepared by Magnetron Co-sputtering Deposition of Pure Zr and Cu, *Chinese Physics Letters* Vol. 26, No. 8 (2009) 086109.
- [22] O. Jimenez et al., Structure and mechanical properties of nitrogen-containing Zr-Cu based thin films deposited by pulsed magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 155301.
- [23] J. Musil, P. Zeman, Structure and microhardness of magnetron sputtered ZrCu and ZrCu-N films, *Vacuum* 52 (1999) 269-275.
- [24] R. Čerstvý, Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev 1, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2015/2016).
- [25] W. D. Westwood, *Sputter Deposition*, New York: AVS, 2003, ISBN 0-7354-0105-5.

- [26] J. Čapek, Speciální oborový seminář, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (letní semestr 2015/2016).
- [27] J. Musil et al., Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques, Chapter 3 (2006) 67–110.
- [28] A. Anders et al., High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, Journal of Applied Physics 102 (2007) 113303.
- [29] T. Vytisk, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2015).
- [30] J. Gunnars, U. Wiklund, Determination of growth-induced strain and thermoelastic properties of coatings by curvature measurements, Materials Science and Engineering A336 (2002) 7–21.
- [31] M. Zecchino, T. Cunningham: Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profiler.
- [32] J. Skálová, Základní zkoušky kovových materiálů, Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, ISBN 80-7082-623-1.
- [33] P. Mareš, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2011).
- [34] Š. Zuzjaková, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2015).
- [35] Manuál k diferenciálnímu skenovacímu kalorimetru Labsys DSC 1600.
- [36] J. Fiala, Inženýrství pevných látek, Plzeň: Západočeská univerzita, 2001, ISBN 80-7082-777-7.
- [37] M. Zítek, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2014).
- [38] J. Musil et al., Flexible hydrophobic ZrN nitride films, Vacuum 131 (2016) 34–38.
- [39] T. Tölg a kol., Fyzikální praktikum, Plzeň: Západočeská univerzita, 2002, ISBN 80-7082-851-X.
- [40] C. O. Kim, W. L. Johnson, Amorphous phase separation in the metallic glasses $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sb}_y)_{1-x}\text{Au}_x$, Physical review B 23, 143 (1981).
- [41] K.-W. Park et al., Atomic packing density and its influence on the properties of Cu-Zr amorphous alloys, Scripta Materialia 57 (2007) 805–808.