

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD**

KATEDRA FYZIKY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Magnetronová depozice tenkovrstvých kovových slitin ze
systémů W-Cu a W-Zr**

Plzeň, 2020

Tomáš Dvořák

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš DVOŘÁK**
Osobní číslo: **A18N0031P**
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Magnetronová depozice tenkovrstvých kovových slitin ze systémů W-Cu a W-Zr**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat a shrnout současné poznatky v oblasti kovových slitin jako nanokrystalických materiálů, kovových skel a vysokoteplotních fází včetně slitin ze systémů W-Cu a W-Zr, příp. podobných.
2. Zvládnout přípravu vrstev ze systémů W-Cu a W-Zr na depozičním zařízení metodou magnetronového naprašování a provést charakterizaci jejich struktury, složení a vlastností.
3. Vyhodnotit a interpretovat výsledky měření a nalézt korelace mezi depozičními parametry, strukturou, složením a vlastnostmi vrstev.

Rozsah diplomové práce: **50-80 stran**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: **Prof. Ing. Petr Zeman, Ph.D.**
Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce: **1. října 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2020**

Radová

Doc. Dr. Ing. Vlasta Radová
děkanka



Jaroslav Vlček

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.
vedoucí katedry

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

V Plzni dne 17.7.2020

.....

Tomáš Dvořák

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce panu prof. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Své díky bych také rád vyjádřil Ing. Michaelle Kotrlové za podnětné konzultace a poskytnuté rady. A také děkuji všem těm, co se podíleli na analýze vrstev zkoumaných v této práci.

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na studium struktury a vlastností tenkovrstvých slitin ze systémů W–Cu a W–Zr. Byly připraveny dvě série vrstev v širokém rozsahu složení od 100 at. % W po 100 at. % Cu, respektive Zr. Obě série tenkých vrstev byly připraveny v atmosféře Ar. Série W–Zr byla připravena pomocí stejnosměrného magnetronového naprašování (DCMS), série W–Cu byla připravena kombinací DCMS a vysokovýkonového magnetronového naprašování. Bylo zjištěno, že díky nerovnovážnému procesu magnetronového naprašování všechny vrstvy ze za normálních podmínek nemísitelného systému W–Cu tvoří tuhé roztoky. Bylo zjištěno, že v rozsahu složení od 33 do 83 at. % Zr mají vrstvy W–Zr amorfní strukturu a podle následných analýz by se mohlo jednat o kovová skla. Pro určitá složení W–Zr (nad 83 at. % Zr) se ve struktuře vyskytuje vysokoteplotní β -Zr fáze. Dále bylo zjištěno, že do určitého obsahu příměsi dochází u obou sérií k nárůstu tvrdost oproti vrstvě čistého W. U vrstev W–Cu byly navíc provedeny termické analýzy a ukázalo se, že pro nižší obsah Cu jsou tuhé roztoky W–Cu stabilní proti fázovým změnám. Do 18 at. % Cu má přidávání Cu pozitivní vliv na oxidační odolnost vrstev.

Klíčová slova

Magnetronové naprašování, tenké vrstvy, W–Cu, W–Zr, binární slitiny

Abstract

This thesis is focused on the study of the structure and properties of thin film alloys from W–Cu and W–Zr systems. Two series of layers were prepared in a wide range of compositions from 100 at. % W to 100 at. % Cu or Zr, respectively. Both series of thin films were prepared in Ar atmosphere. The W–Zr series was prepared by direct current magnetron sputtering (DCMS), the W–Cu series was prepared by a combination of DCMS and high-power impulse magnetron sputtering. It was found that due to the non-equilibrium process of magnetron sputtering, all layers of the W–Cu system (immiscible in equilibrium conditions) form solid solutions. It was found that in the composition range from 33 to 83 at. % Zr the W–Zr layers have an amorphous structure and according to subsequent analyzes they could be metallic glasses. For certain compositions of W–Zr (above 83 at.% Zr), a high-temperature β -Zr phase occurs in the structure. Furthermore, it was found that the hardness in both series increases with a certain solute content compared to the pure W layer. In addition, thermal analyzes were performed for the W–Cu layers and it was shown that for lower Cu content W–Cu solid solutions are stable against phase changes. Under 18 at. % Cu, the addition of Cu has a positive effect on the oxidation resistance of the layers.

Key words

Magnetron sputtering, thin films, W–Cu, W–Zr, binary alloys

Obsah

OBSAH	8
1 ÚVOD	10
2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	11
2.1 OBECNÉ DĚLENÍ MATERIÁLŮ	11
2.2 KOVOVÉ SLITINY	13
2.2.1 <i>Mísitelné a nemísitelné binární systémy</i>	13
2.2.2 <i>Nanokrystalické kovové materiály</i>	18
2.2.3 <i>Kovová skla</i>	22
2.2.4 <i>Vysokoteplotní fáze (stabilní za pokojové teploty)</i>	27
2.2.5 <i>Tenkvrstvé slitiny na bázi wolframu</i>	29
3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	34
4 METODY ZPRACOVÁNÍ	35
4.1 CHARAKTERIZACE DEPOZIČNÍCH PROCESŮ	35
4.1.1 <i>Stejnosměrné magnetronové naprašování</i>	35
4.1.2 <i>Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování</i>	36
4.2 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ	37
4.2.1 <i>Depoziční komora</i>	38
4.2.2 <i>Čerpací systém</i>	39
4.2.3 <i>Použité terče a substráty</i>	39
4.2.4 <i>Zdroje napětí</i>	40
4.3 ANALÝZY VRSTEV	40
4.3.1 <i>Struktura a fázové složení vrstev</i>	40
4.3.2 <i>Měření tloušťky vrstev</i>	41
4.3.3 <i>Měření pnutí ve vrstvách</i>	42
4.3.4 <i>Měření mechanických vlastností</i>	43
4.3.5 <i>Měření elektrické rezistivity vrstev</i>	45
4.3.6 <i>Měření fázových přeměn</i>	46
4.3.7 <i>Měření oxidační odolnosti vrstev</i>	47
4.3.8 <i>Měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu</i>	47
4.3.9 <i>Měření morfologie povrchu</i>	48
5 VÝSLEDKY	49
5.1 VÝSLEDKY SÉRIE W–Cu	49
5.1.1 <i>Struktura a fázové složení vrstev</i>	49
5.1.2 <i>Morfologie povrchu a vnitřní struktura</i>	53
5.1.3 <i>Mechanické vlastnosti vrstev ve stavu po depozici</i>	55
5.1.4 <i>Elektrická rezistivita</i>	57
5.1.5 <i>Měření fázových přeměn</i>	57
5.1.6 <i>Mechanické vlastnosti žíhaných vrstev</i>	60
5.1.7 <i>Oxidační odolnost vrstev</i>	61
5.2 VÝSLEDKY SÉRIE W–Zr	62

5.2.1	<i>Struktura a fázové složení vrstev</i>	62
5.2.2	<i>Morfologie povrchu a vnitřní struktura</i>	66
5.2.3	<i>Mechanické vlastnosti</i>	69
5.2.4	<i>Elektrická rezistivita</i>	71
6	ZÁVĚR.....	73
7	SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ.....	75

1 Úvod

Hledání nových a vylepšených materiálů je hlavní náplní vědců v materiálovém výzkumu snad od nepaměti. V posledních letech se výzkumy zaměřují jak na syntézu a vývoj zcela nových materiálů, tak na zlepšení vlastností a výkonu existujících materiálů. Významných zlepšení bylo dosaženo u mechanických, chemických a fyzikálních vlastnostech materiálů například přidáním legujících prvků, mikrostrukturální úpravou nebo podrobením materiálů metodám tepelného, mechanického či termomechanického zpracování. Byly také připraveny zcela nové materiály, mezi něž patří například kovová skla, nanokrystalické materiály a materiály odolávající i velmi vysokým teplotám. Rychlý pokrok technologií a snaha o snižování nákladů za současného udržení vylepšených vlastností nových, pokročilých materiálů poskytnuly skvělou půdu pro aplikaci povrchových tenkých vrstev. Materiály ve formě tenkých vrstev tak propůjčují ony vylepšené vlastnosti pokročilých materiálů například i obyčejné oceli, kde například značně prodlužují životnost nebo teplotní odolnost daného dílu. Přitom, ale cena tenkovrstvého povlaku je mnohonásobně nižší, než pokud by měl být celý ocelový díl vyroben z onoho pokročilého, drahého materiálu.

Jedním ze způsobů nanášení tenkých vrstev na povrch základního materiálu je magnetronové naprašování, které se řadí do metod fyzikálního nanášení z plynné fáze. Tento způsob přípravy tenkých vrstev byl využit v rámci této práce a v textu bude později přiblížen. Tato diplomová práce je tedy nejdříve zaměřena na obecné shrnutí problematiky kovových slitin, a pak na studium struktury a vlastností tenkovrstvých kovových slitin na bázi systémů W–Cu a W–Zr.

2 Současný stav problematiky

2.1 Obecné dělení materiálů

Pevné látky se obecně dělí do tří základních kategorií: kovy, keramiky a polymery. Tento způsob dělení je založen na atomové struktuře a druzích chemických vazeb v materiálu. Obecně se v pevných látkách vyskytují hlavně tři primární vazby – kovová, kovalentní a iontová.

Kovová vazba je typická pro kovy a jejich slitiny. Pro kovovou vazbu je charakteristický tzv. elektronový plyn. Elektronový plyn je tvořen velkým množstvím delokalizovaných elektronů. To znamená, že elektron není vázán na konkrétní atom, ale je sdílen s ostatními atomy.

Kovalentní vazba se vyskytuje v materiálech, jejichž atomy mají jen malé rozdíly v elektronegativitě, tj. leží blízko u sebe v periodické tabulce prvků (může se jednat i o jediný druh atomů). Elektrony v kovalentní vazbě jsou lokalizovány a sdíleny vázanými atomy, což vede k prostorově a úhlově směřovaným vazbám. Dochází k překrývání elektronových orbitalů v oblasti mezi dvěma vázanými atomy. Vazebná energie kovalentní vazby může být velmi vysoká jako například u diamantu, který má velmi vysokou tvrdost a teplotu tání (3550 °C) nebo nižší jako například u bismutu (270 °C). Elektrony účastníci se vazeb jsou vázány na vazebné atomy, a proto má většina kovalentně vázaných materiálů nízkou elektrickou vodivost, tj. jsou elektrickými izolátory, případně polovodiči.

Iontová vazba se vyskytuje typicky u prvků s vysokým rozdílem v elektronegativitě, valenční elektron kationtu je zcela předán aniontu. Vazebná energie iontových vazeb je vysoká, což se odráží ve vysokých teplotách tavení. Další typické vlastnosti pro materiály, v nichž se uplatňují iontové vazby jsou vysoká tvrdost, křehkost a nízká elektrická vodivost. Chlorid sodný (NaCl) je typický iontový materiál.

Kromě již zmíněných primárních vazeb má podstatný význam ještě vazba sekundární – Van der Waalsova, která je v porovnání s primárními vazbami slabá (nízké vazebné energie). Sekundární vazby vyskytující se u atomových nebo molekulárních dipólů jsou přítomné prakticky vždy, ale nemají velký význam, je-li přítomna některá z primárních vazeb [1,2].

Materiály, které vznikají kombinací výše zmíněných kategorií, jsou nazývány jako kompozity. Ty se mohou vyznačovat synergickým efektem, což znamená, že výsledný kompozitní materiál má lepší vlastnosti, než by dala pouhá kombinace (tj. „1+1>2“) [3]. Níže jsou detailněji

charakterizovány jak jednotlivé základní materiálové kategorie, tak i materiály pokročilé – tedy používané v high-tech aplikacích jako např. inteligentní materiály a nanomateriály.

Kovy a jejich slitiny jsou charakterizovány kovovou vazbou. Díky ní jsou kovy a jejich slitiny tažné a kujné (kovová vazba není významně ovlivňována přemístěním atomů) [4]. Dále jsou volné valenční elektrony elektronového plynu příčinou vysoké elektrické a tepelné vodivosti a zapříčiňují optický lesk. Pokud jde o mechanické vlastnosti, bývají kovy a jejich slitiny typicky relativně tvrdé, přesto tažné a dobře odolné proti lomu, opticky jsou neprůhledné pro viditelné světlo. Kovové materiály jsou tvořeny jedním nebo více kovovými prvky (např. Fe, Cu, Ag, Al) a často také prvky nekovovými (např. C, N, O) v relativně malém množství. Běžně mají kovy a jejich slitiny vysoce uspořádanou krystalickou strukturu [1].

Keramiky jsou směsí kovových a nekovových prvků. Nejčastěji se jedná o oxidy, nitridy, boridy a karbidy. Mezi nejběžnější keramiky jsou řazeny například: oxid hliníku, oxid křemíku, karbid křemíku, nitrid křemíku nebo také cement a sklo či tzv. tradiční keramiky skládající se z jílových hmot. Co se týče mechanických vlastností jsou keramické materiály obvykle velmi tvrdé. Ovšem nevýhodou keramických materiálů vždy byla jejich křehkost, ale v dnešní době se již vyrábí i keramiky se zlepšenou odolností proti kritickému lomu. Keramické materiály obecně vykazují vysokou chemickou a teplotní odolnost, oxidové keramiky jsou ve většině případů elektrickými a tepelnými izolanty [1]. Tyto vlastnosti jsou dány především tím, že se uplatňují iontové a kovalentní vazby, které mají mnohem větší vazebné energie, než je vazebná energie vazby kovové (v porovnání na jednu vazbu) [2].

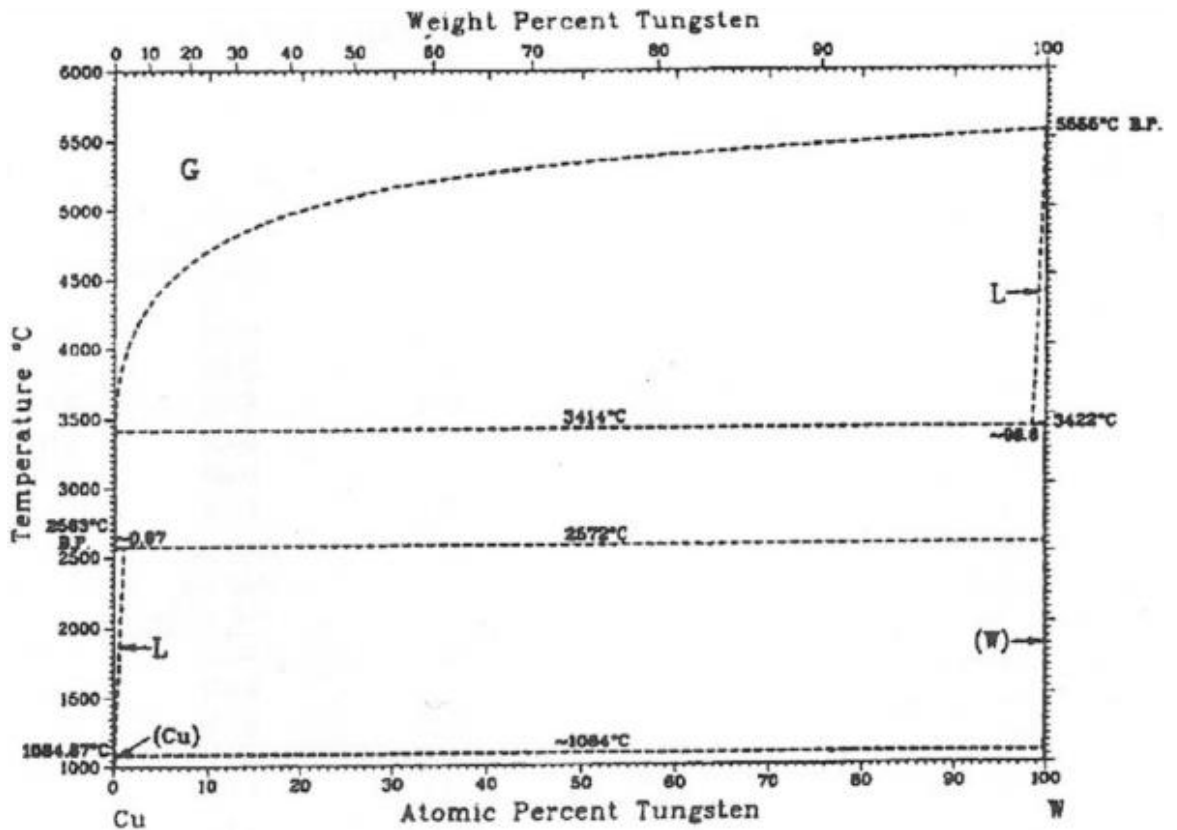
Polymery jsou makromolekulární látky tvořené velkým množstvím dlouhých, případně i větvičích se řetězců skládajících se převážně z mezi sebou kovalentně vázaných uhlíků a k nim vázaných prvků s nízkým atomovým číslem (např. H, N, O, S). Tyto materiály mají obvykle nízkou hustotu, nižší pevnost než kovy a keramiky a mají nízké teploty tání, což je způsobeno tím, že řetězce tvořící polymer jsou k sobě vázány slabými van der Waalsovými vazbami. Na druhou stranu polymery jsou vysoce elastické a nízká hustota jim zajišťuje dobrý poměr pevnosti k hmotnosti, což je činí konkurenceschopnými v oblasti materiálového inženýrství. Polymery lze rozdělit na termoplasty, elastomery a kaučuky [4]. Mezi běžně známé polymery patří polyethylen, polystyren, nylon, silikonový kaučuk a mnohé další.

2.2 Kovové slitiny

Termín kovové slitiny se používá pro kovové substance tvořené dvěma a více prvky (z nichž alespoň jeden musí být kovový) [5]. Přidávání dalších prvků (legur) k základnímu kovu se provádí záměrně za účelem úpravy vlastností základního kovu. Obvykle se slitiny používají ke zlepšení mechanické pevnosti a odolnosti proti korozi. Například čisté stříbro je v normálním prostředí sice vysoce odolné vůči korozi, ale také velmi měkké, zatímco slitina stříbra a mědi v poměru (92,5 a 7,5 at. %) značně zvyšuje mechanickou pevnost, aniž by došlo k výraznému oslabení odolnosti proti korozi [1]. Slitiny vznikají nejčastěji dvěma různými mechanismy a) v kapalném stavu buď slitím dvou nebo více roztavených kovů nebo natavením přísadového kovu v roztavené lázni základního kovu a b) v tuhém stavu, kdy slitina vzniká difuzí přísadových atomů z tuhého, kapalného nebo plynného prostředí [6]. Vzniklá slitina kovových prvků může tvořit tuhý roztok – jedinou fázi. Termín fáze označuje doménu s homogenní koncentrací a strukturou, která má značnou velikost ve srovnání s atomovými rozměry. Zde mají všechna zrna stejné složení obsahující všechny komponenty. Dále směs kovových fází – dva nebo více tuhých roztoků, vytvářející mikrostrukturu různých krystalů uvnitř slitiny. Poslední možností je intermetalická sloučenina – má vlastní strukturu odlišnou od ostatních komponent a uplatňují se zde různé chemické vazby (nejen kovová) [7]. Různé konstituční fáze moderních kompozitních materiálů zpravidla nejsou v tepelné rovnováze. Rovnovážné vlastnosti jsou popsány pomocí fázových diagramů, ve kterých je vynesena koncentrace jedné složky v závislosti na teplotě. Pro konkrétní teplotu a složení má materiál konkrétní rovnovážnou strukturu. Hranice mezi různými strukturami jsou označeny čarami. V nejjednodušším případě tyto linie popisují hranici mezi pevnou a kapalnou fází [8].

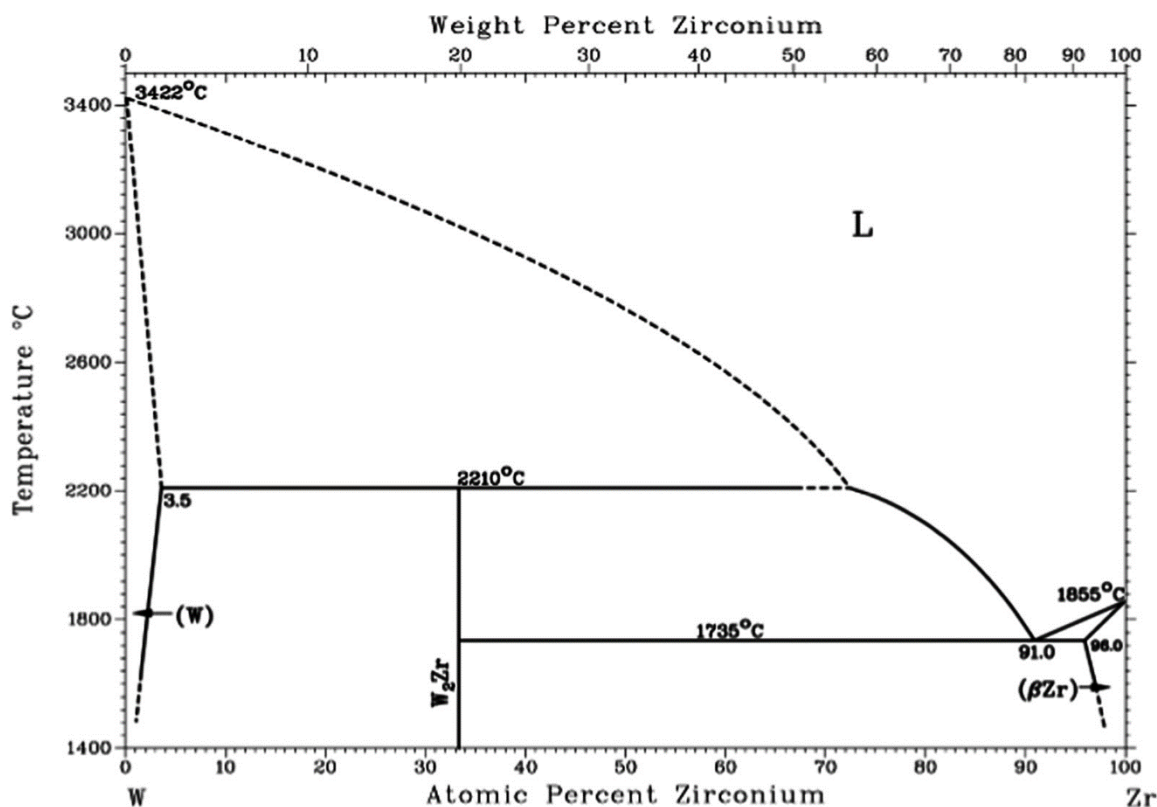
2.2.1 Mísitelné a nemísitelné binární systémy

Jak bylo uvedeno výše, směšování kovu s dalším prvkem může vést k velmi rozdílným výsledkům. V některých případech vznikají tuhé roztoky – homogenní slitiny sestávající z jediného druhu krystalů obsahující oba prvky, v jiných případech naopak není možné, aby z daných kovových prvků vznikla homogenní sloučenina například proto, že se odmítají mísit i v kapalném stavu a chovají se podobně jako olej a voda – daný systém je tedy nemísitelný jak v kapalném, tak v pevném stavu. Příklady takovýchto nemísitelných systému dvou kovů jsou železo a olovo a železo a bizmut [9] nebo systém wolfram a měď, viz fázový diagram na Obr. 2.1 [10].



Obr. 2.1 Fázový diagram W–Cu. Převzato z [10].

Může se také stát, že oba kovy jsou mísitelné jako kapaliny, ale nemísitelné v pevné fázi. Například když se roztaví stříbro a měď, výsledkem po ochlazení je eutektická směs stříbra (s několika procenty mědi rozpuštěné v ní) a mědi (s malým podílem rozpuštěného stříbra) [9]. Podobným příkladem částečně mísitelných kovů je systém W–Zr, viz fázový diagram na Obr. 2.2. Ten je v kapalném stavu úplně mísitelný. V pevném stavu je vzájemná rozpustnost Zr v kubickém prostorově centrovaném (bcc) W a W v kubickém prostorově centrovaném (bcc) Zr omezená. Rozpustnost W v hexagonálním těsně uspořádaném (hcp) Zr je zanedbatelná.



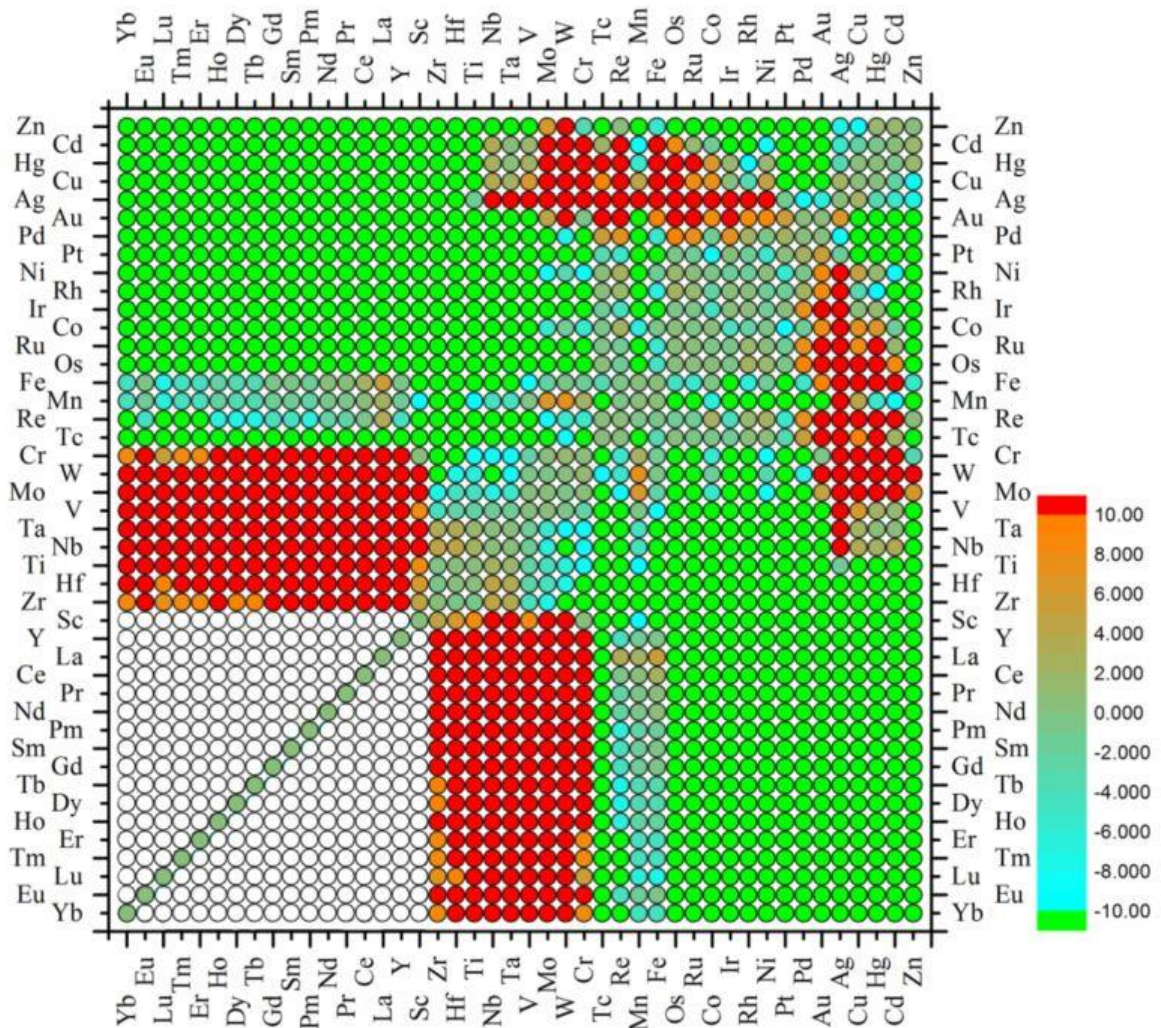
Obr. 2.2 Fázový diagram W–Zr převzato z [11].

V úzkém rozsahu 33 až 35 at. % Zr se ve fázovém diagramu vyskytuje intermetalická sloučenina W_2Zr [11–13], což je další možností – dva směřované kovy mohou snadno vytvářet intermetalické sloučeniny. Při legování niklu titanem vznikají sloučeniny s krystalickou strukturou, která se liší od struktury samotného Ni a Ti. To, která sloučenina se získá, závisí na atomovém poměru, ve kterém byly slitiny Ni a Ti připravovány. V průběhu tvorby intermetalické sloučeniny může dojít k velkému uvolnění tepla, jako příklad lze uvést slévání Hf a Pt, které vede k explozi [9].

Protože experimentální tvorba fázových diagramů a ověřování mísitelnosti je poměrně drahé a náročné, bylo v minulosti navrženo několik pravidel, které určují, zda spolu dva kovy budou mísitelné či nikoli. Například v [14] bylo uvedeno, že dva kovy tvoří intermetalické sloučeniny tím spíše, čím více se liší v elektronegativitě. Elektronegativita je v anorganické chemii často používaným termínem. V zásadě je to míra afinity konkrétního chemického prvku k elektronům. Silně elektronegativní prvky mají tendenci tvořit negativní ionty (kyslík a fluor) a méně elektronegativní prvky mají tendenci tvořit pozitivní ionty v chemických sloučeninách. Elektronegativita kovových prvků tak může být měřena například z hlediska jejich reaktivity s kyslíkem. Slabě elektronegativní kovy vytvářejí stabilní iontové oxidy, reakce jsou silně

exotermické, tj. formovací entalpie je silně negativní. Naproti tomu více elektronegativní (ušlechtilé) kovy se liší ve své elektronegativitě od kyslíku méně a oxidy těchto kovů nejsou příliš stabilní. Když jsou roztaveny dva kovy se značně odlišnou elektronegativitou, lze očekávat, že výsledkem bude slitina obsahující nezanedbatelný podíl „iontových“ vazeb. Čím větší je rozdíl v elektronegativitě mezi kovy, tím zápornější bude formovací entalpie, a tedy stabilita slitiny. To je v [15] uvedeno na příkladu porovnání fázového diagramu Ca a Ag s Ca a Au. Jejich fázové diagramy se sobě velmi podobají a ukazují řadu intermetalických sloučenin, ale teploty tání sloučenin Ca–Au jsou vždy podstatně vyšší než teploty tání odpovídajících sloučenin Ca–Ag. To souhlasí s rozdílem v elektronegativitě: Ca je z trojice Ca, Au, Ag nejméně elektronegativním prvkem a Au naopak nejvíce elektronegativním, takže systém Ca–Au poskytuje stabilnější sloučeniny s vyšší teplotou tání. Přestože se metalurgové obecně shodují na tom, že rozdíl v elektronegativitě je důležitým faktorem při určování toho, zda budou dva kovy tvořit sloučeniny, není snadné z toho odvodit žádné kvantitativní pravidlo. Jednak proto, že elektronegativita rozhodně není jediným zapojeným faktorem, a za druhé proto, že není jasné, z jakých fyzikálně-chemických vlastností lze elektronegativitu nejlépe odvodit. Další pravidlo pojednávající o mísitelnosti dvou kovů, je známé jako pravidlo Hume-Rotheryho [14]. To říká, že dva kovy, které se ve svém atomovém poloměru liší o více než 15 %, nebudou tvořit tuhé roztoky. Atomy značně se lišící velikostí nebudou ochotně tvořit smíšený krystal (např. fáze s fcc, bcc nebo hcp strukturou, ve které jsou oba druhy atomů pravidelně rozmístěny v dané mřížce), ale samozřejmě mohou tvořit intermetalickou sloučeninu se strukturou stejnou nebo odlišnou od struktury vlastní sloučenin prvků. Pravidlo 15 % vysvětluje například, proč se Fe a Bi nemísí (atomové objemy se liší faktorem 3) nebo proč se navzájem snadno nerozpouštějí dva fcc kovy Cu a Ag (Cu je mnohem menší než Ag). Rozsáhlá studie o použitelnosti pravidla 15 % provedená ze všech binárních fázových diagramů známých v roce 1962, byla provedena J. T. Waberem a kol. [16]. Definovali rozpustnost kovu A v kovu B jako dobrou, pokud byla vyšší než pevná hodnota, za kterou považovali 5 % a špatnou, pokud byla nižší než tato hodnota. Analýza poskytnutá Waberem a kol. ukázala, že pravidlo bylo docela účinné, pokud se jednalo o předpovídání špatné rozpustnosti dvou kovů (shoda v 90 % případů), ale že bylo nepoužitelné pro předpovídání dobré rozpustnosti (správně předpovězeno 50 %). Waber a kol. také ukázali, že predikci rozpustnosti v pevné látce lze zlepšit kombinací faktoru elektronegativity s faktorem atomové velikosti. Používali pravidlo, které v zásadě formulovali L. S. Darken a R. W. Gurry. Zde základním postulátem je, že dva kovy se v sobě vzájemně nerozpouštějí, pokud je velikostní faktor příliš velký nebo je-li příliš velký rozdíl v elektronegativitě. Avšak toto pravidlo mělo neuspokojivou 77% úspěšnost [15]. Naopak velice

úspěšnou semi-kvantitativní teorii navrhl na konci 70. let Miedema a kol. Miedemova teorie je obecně považována za nejúspěšnější empirický model pro popis energetických účinků během legování a umožňuje předpovědět formovací entalpie binárních systémů. Rozdíl elektronegativity a diskontinuita elektronové hustoty, používané jako parametry modelu, lze považovat za dvourozměrný (2D) základ pro chování slitiny, protože lze s přiměřenou přesností oddělit pozitivní (nemísitelné) a negativní (mísitelné) systémy. Přiřazením dvou souřadnic každému přechodnému prvku bylo možné oddělit všechny binární slitiny s pozitivní formovací entalpií od těch s negativní. Existence intermetalických sloučenin v binárním fázovém diagramu naznačuje negativní formovací entalpie. Totéž platí pro vzájemnou rozpustnost v pevném stavu. Negativní formovací entalpie je očekávána, pokud se ve fázovém diagramu vyskytne jedna nebo více intermetalických sloučenin nebo pokud jsou dané prvky značně rozpustné v pevném stavu. Pokud není splněna ani jedna podmínka, je očekávána kladná formovací entalpie. V práci [17] ukázal Zhang, že výsledky Miedemova modelu souhlasí na více než 94 % s výsledky, které získal pomocí dolování dat (z angl. *data-mining* – získávání dat z velkého množství zdrojů), avšak také poukázal na nedostatky Miedemova modelu, pokud jsou formovací entalpie blízké 0. Obr. 2.3 ukazuje korelaci mísitelnosti binárních systémů a jejich formovací entalpie získané z Miedemovy teorie. Obr. 2.3 jasně ukazuje, že distribuce vysoce pozitivních (> 10 kJ/mol) a negativních (< -10 kJ/mol) systémů binárních slitin vypočtených podle Miedemova modelu odpovídá regionům vysoce nemísitelných a mísitelných systémů.



Obr. 2.3 Mapa distribuce formovacích entalpií binárních slitinových systémů se stechiometrií 1:1 vypočtená podle Miedemova modelu pro vyznačení oblastí vysoce mísitelných a nemísitelných systémů. Červené kruhy odpovídají kladné formovací entalpii větší než 10 kJ/mol a zelené kruhy odpovídají záporné formovací entalpii menší než -10 kJ/mol. Bílé kruhy označují systémy, u nichž nebyla dostupná experimentální data a nebyly brány v úvahu. Převzato z [17].

2.2.2 Nanokrystalické kovové materiály

Nanokrystalické materiály jsou jedno či vícefázové polykrystaly, jejichž velikost krystalů v alespoň jedné dimenzi dosahuje řádově několika desítek nanometrů. Obecně je průměrný rozměr zrna v polykrystalických materiálech řádově několik desítek mikrometrů. V tom případě se na hranici zrn nachází pouze jedna tisícina atomů [18]. Pokud se velikost zrna zmenší do řádu nanometrů, může se na hranicích zrn vyskytovat až 49 % atomů. Přechod k nanorozměrům znamená obrovský nárůst povrchu oproti objemu jednotlivých zrn. V závislosti na počtu dimenzí, ve kterých má materiál nanometrové rozměry, lze nanokrystalické materiály rozdělit do různých kategorií. Mohou tedy být rozděleny na a) vrstevnaté nebo lamelární struktury, b) vláknité struktury a c) rovnoosé nanostrukturované materiály. Vrstevnatá nebo lamelární

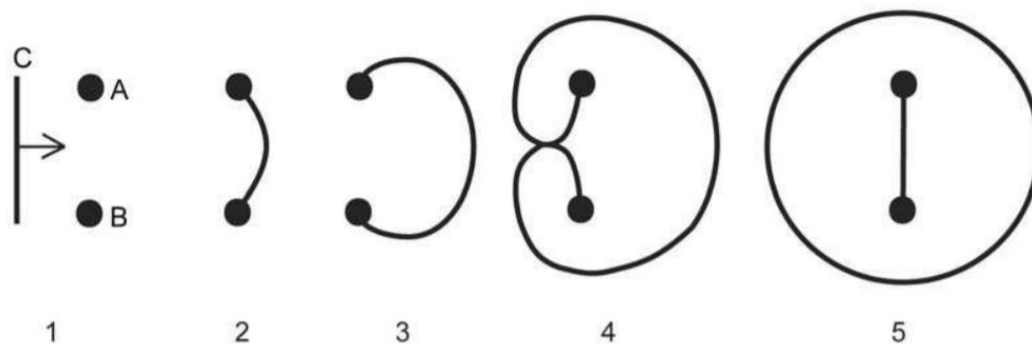
struktura je jednorozměrná (1D) nanostruktura, jejíž délka a šířka je mnohem větší než tloušťka, která má velikost jen několika nanometrů. U vláknité dvourozměrné (2D) nanostruktury je délka podstatně větší než šířka nebo průměr, které mají rozměry nanometrů. Nejběžnější nanostruktury jsou však v zásadě rovnoosé 3D nanostruktury, (kde všechny tři rozměry mají velikost nanometrů) a nazývají se nanostrukturované krystaly [19]. V důsledku velmi jemných zrn a vysoké hustoty atomů na hranicích zrn vykazují nanokrystalické materiály ve srovnání s konvenčními hrubozrnnými materiály odlišné vlastnosti. Mezi ně patří například zvýšená kujnost/tvrdost, zlepšená difuzivita, zlepšená tažnost/houževnatost, snížená hustota, snížený modul pružnosti, vyšší elektrický odpor, zvýšené měrné teplo, vyšší koeficient tepelné roztažnosti, nižší tepelná vodivost a vynikající měkké magnetické vlastnosti. Níže jsou porovnány vybrané vlastnosti nanokrystalických materiálů s vlastnostmi jejich hrubozrnných protějšků [20].

2.2.2.1 Vlastnosti

Nejvýznamnější změnou vyplývající ze snížení velikosti zrn na úroveň nanometrů je zvýšení pevnosti a tvrdosti oproti hrubozrnným materiálům [21]. Hall–Petchův vztah pro objemové hrubozrnné polykrystalické materiály naznačuje, že mez kluzu, a také tvrdost materiálu se zvyšuje s klesající velikostí zrn podle rovnice (2.1):

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.1)$$

kde d odpovídá průměrné velikosti zrn, σ_0 je napětí potřebné pro překonání Peierls–Nabarrova třecího napětí mřížky, odporu rozpuštěných cizích atomů, odporu precipitátů přítomných v matici a defektů mřížky (respektive tvrdost jednoho typu zrn v případě výpočtu tvrdosti), k je konstanta, která je měřítkem stříhového napětí potřebného pro uvolnění nahromaděných dislokací [20–23]. V konvenčních hrubozrnných materiálech je Hall–Petchův (H–P) efekt přičítán hranicím zrn, které fungují jako účinné překážky pro pohyb dislokací, jež jsou tvořeny většinou z Frank–Readových zdrojů (Obr. 2.4) [23]. V důsledku toho může dojít k hromadění dislokací, přímo uvnitř zrna.



Obr. 2.4 Znárodnění Frankova-Readova zdroje dislokací: A, B - překážky pohybu dislokace C; 1 - skluz dislokace, 2-4 - prohýbání dislokace, 5 vznik nové dislokační smyčky. Převzato z [24].

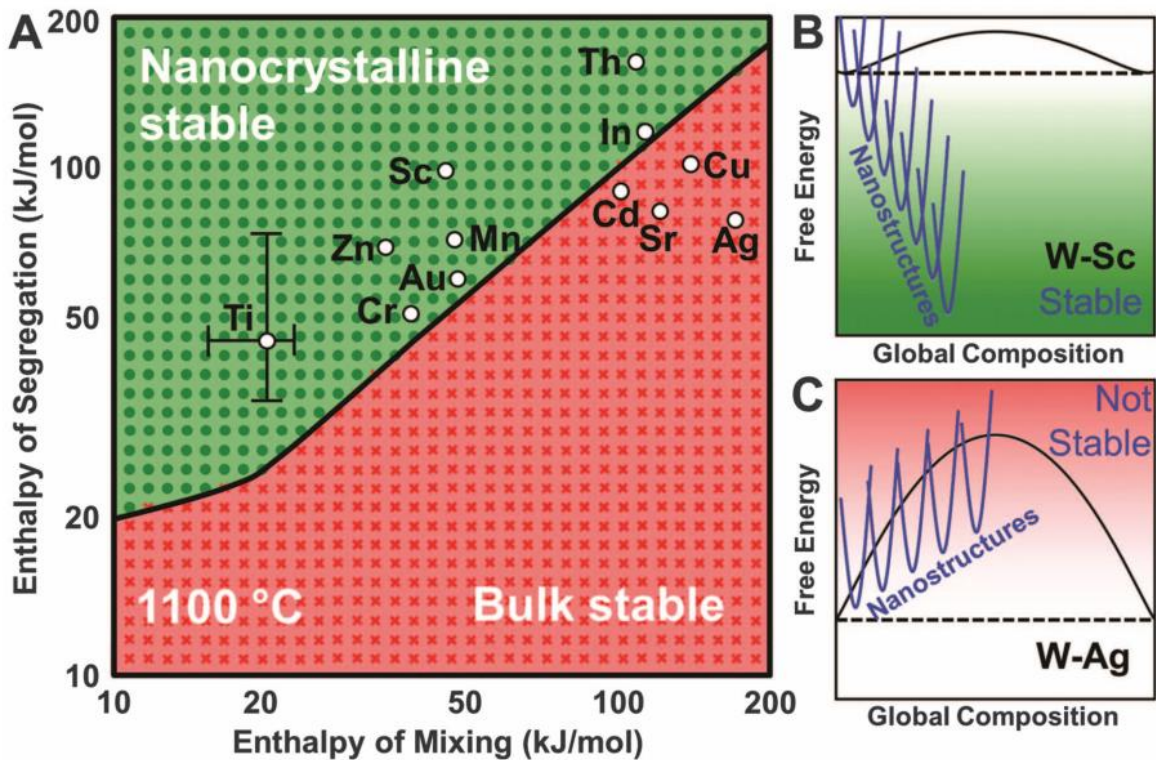
Snížením velikosti zrn až na řád několika desítek nanometrů zůstává H–P efekt pozitivní (dochází k růstu tvrdosti/meze kluzu), ale má nižší účinek [25]. U velmi jemných zrn, jako kritická je uváděna velikost cca. 20 nm a méně, je u některých kovů pozorován obrácený – změkčující účinek H–P efektu a dochází ke snižování tvrdosti (respektive meze kluzu), protože velikost zdroje Frank–Readových poruch nemůže překročit velikost zrna a v tom případě nedochází ke vzniku a hromadění dislokací uvnitř zrn [23,26].

Protože v případě nanokrystalických materiálů se velmi velká část atomů nachází na hranicích zrn, existují zde četná rozhraní poskytující vysokou hustotu snadných difúzních cest. Lze očekávat, že tyto materiály vykazují zvýšenou difuzivitu ve srovnání s monokrystalami nebo konvenčními hrubozrnnými polykrystalickými materiály se stejným chemickým složením [27]. Například difuzivita atomů stříbra rozhraním nanokrystalických vzorků mědi naměřená při pokojové teplotě je $0,3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ve srovnání s $1,3 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ pro difuzi po hranicích zrn a $2,6 \times 10^{-38} \text{ m}^2/\text{s}$ pro difuzi z mřížky v objemovém materiálu [28]. Tato zvýšená difuzivita může mít významný vliv na mechanické vlastnosti, jako je tečení a superplasticita s vysokou mírou deformace za nižších teplot, než je tomu v případě mikrozrnných materiálů [23]. Zvýšená difuzivita (a následně reaktivita) vede ke zvýšeným limitům rozpustnosti v pevné látce, k tvorbě intermetalických fází (při teplotách mnohem nižších, než jsou teploty vyžadované pro hrubozrnné materiály), a někdy i vzniku nových fází a ke zvýšené sintrovatelnosti nanokrystalických prášků. Meze rozpustnosti v pevné látce se obvykle zvyšují, když je materiál v nanokrystalickém stavu. V extrémních případech se mohou tuhé roztoky tvořit také v systémech, které nevykazují mísitelnost jak v kapalném, tak v pevném stavu. Jako příklady tohoto jevu lze uvést systémy Ag–Fe [29] a Bi–Cu. Konkrétně v rovnovážném pevném stavu je rozpustnost Bi v Cu $< 10^{-4}$ at. %, což v nanokrystalickém stavu bylo zvýšeno na 4 at. % [30].

Avšak velké množství hranic zrn může mít i negativní dopad. Čisté nanokrystalické kovy obecně postrádají strukturální stabilitu kvůli nadměrné energii spojené s jejich velkým objemovým podílem hranic zrn a často vykazují růst zrn dokonce i při pokojové teplotě [31]. Jedním ze způsobů, jak lze stabilizovat nanostrukturu proti růstu zrn, je přidání příměsových atomů. Velmi často se v literatuře zmiňuje, že stabilizace je dosahována segregací příměsových atomů na hranicích zrn, díky čemuž dojde ke snížení energie na hranicích zrn [32,33]. To bylo teoreticky ukázáno například pomocí simulace segregace W v Ni, kde došlo ke snížení energie na hranicích zrn o 60 % [34]. Experimentálně bylo pozorováno snížení sklonu k růstu zrn v nanokrystalických materiálech u řady binárních slitin např. Fe–Zr a Ni–Fe [35,36]. V těchto a mnohých dalších experimentálních systémech se během zpracování materiálu objevuje preferovaná velikost zrn, která úzce souvisí s podílem příměsové látky. Proto byla velikost zrn stabilních proti hrubnutí korelována právě s podílem rozpuštěné příměsové látky. Z termodynamického hlediska je však nutné vzít v potaz i stabilitu nanokrystalických systémů proti abnormálnímu růstu zrn (např. vlivem separace fází). Zejména precipitace druhé fáze nad určitým obsahem rozpuštěné látky narušuje segregací stav a může vyvolat rychlý růst zrn.

Výše uvedené studie byly vždy zaměřeny na jednotlivé konkrétní slitinové systémy. A zároveň celkový počet studovaných slitinových systémů nebyl dostatečný a nedal dostatek informací, k extrapolaci konkrétních pravidel na jiné legující prvky v neprobádaných systémech. Snad nejlepší naděje na všeobecné pochopení tohoto problému spočívá v použití analytického termodynamického modelování. Byla vyvinuta řada modelů týkajících se segregace příměsových atomů na hranicích zrn v nanokrystalických systémech [37–39]. Avšak ve většině případů analytické modely nezohledňují již zmíněný vliv separace fází na nanokrystalickou stabilitu. Což může být zásadní, neboť i když je nanokrystalická slitina se segregovanými atomy na hranicích zrn relativně stabilnější než hrubozrná slitina stejného složení, může být nanokrystalický stav pro daný systém nedosažitelný, pokud dojde k separaci fází [40]. Tento nedostatek odstranil Schuh a kol. v práci [32] vylepšením jejich původního modelu „pravidelného nanokrystalického roztoku“ [41]. Schuh a kol. tak představili termodynamický přístup k identifikaci podmínek, za nichž je nanokrystalický systém s pozitivní směšovací entalpií stabilní proti růstu zrn a separaci fází. Na základě tohoto přístupu byla navržena mapa stability nanostruktur na bázi wolframu (Obr. 2.5 A), kde jsou ukázány prvky tvořící s wolframem stabilní (zelená oblast), resp. nestabilní (červená oblast) nanostruktury. Příklady toho, jak byla hodnocena stabilita (resp. nestabilita) nanokrystalických struktur ve vztahu k objemovým strukturám, jsou uvedeny na Obr. 2.5 B a C. Zde modré křivky reprezentují

vypočtená lokální minima Gibbsovy volné energie pro nanokrystalický stav s konkrétním složením a velikostí zrn. Černá křivka reprezentuje řešení Gibbsovy volné energie pro objemový materiál. Oba vyobrazené objemové systémy mají kladné směšovací entalpie a jsou nemísitelné. Přerušovanou čarou je označeno minimum Gibbsovy volné energie odpovídající dvěma samostatným fázím.



Obr. 2.5 (A) Mapa stability nanostruktur pro slitiny na bázi wolframu při 1100 °C. Pro každou kombinaci parametrů je minimum Gibbsovy volné energie nanokrystalických struktur porovnáváno s průběhem odpovídajícího hrubozrnného materiálu. (B) zobrazuje příklad nanokrystalické stabilizace pro konkrétní slitinu W-Sc. Minima volné energie nanostrukturovaných fází jsou pod společnou tečnou minim volných energií separovaných, hrubozrnných fází (přerušovaná čára). (C) zobrazuje případ, kdy je objemový materiál v separovaném stavu stabilnější než vypočtená minima nanokrystalických struktur; systém W-Ag se pak fázově oddělí do hrubozrnné struktury. Konkrétní binární wolframové slitiny jsou umístěny na mapu po výpočtu jejich směšovací a segregací entalpie; pro W-Ti jsou uvedeny typické rozsahy nejistoty těchto výpočtů. (Podrobnosti o tomto výpočtu jsou uvedeny v [32,40,42])

2.2.3 Kovová skla

2.2.3.1 Charakteristika kovových skel v objemové formě

Kovy a jejich slitiny obvykle mají pravidelnou krystalickou strukturou. V 60. letech se ale poprvé objevuje zmínka o kovovém materiálu s amorfni – „skelnou“ strukturou. Šlo o slitinu Au-Si připravenou rychlým ochlazením taveniny v řádu 10^6 K/s [43]. Od té doby bylo provedeno mnoho dalších studií zabývajících se kovovými skly v objemové formě různého složení, jako např. Pd-Si, Pd-Ni-P, Fe-Cr-P-B-Al ([44]). K největšímu nárůstu zájmu o

kovová skla došlo v 90. letech a trvá dodnes, neboť kovová skla mají některé unikátní a pro použití v praxi zajímavé vlastnosti.

K přípravě kovových skel z taveniny jsou nutné velmi vysoké rychlosti chlazení (řádově až již uvedených 10^6 K/s), aby bylo zabráněno nukleaci a následnému růstu krystalických zrn. Právě nutnost vysoké rychlosti ochlazování limitovala maximální rozměry, v nichž mohla být kovová skla připravována. Proto se vytvářela kovová skla ve formě úzkých pásků či drátků s maximální šířkou v řádu desítek μm [45]. Další výzkum vedl k poznatku, že multikomponentní složení slitiny (tři a více prvků) má pozitivní vliv na tvorbu skelné struktury a vede ke snížení ochlazovací rychlosti nutné k jejímu dosažení. V dnešní době je v extrémních případech možné vytvářet kovová skla rychlostmi chlazení v řádu desítek až jednotek K/s [46,47].

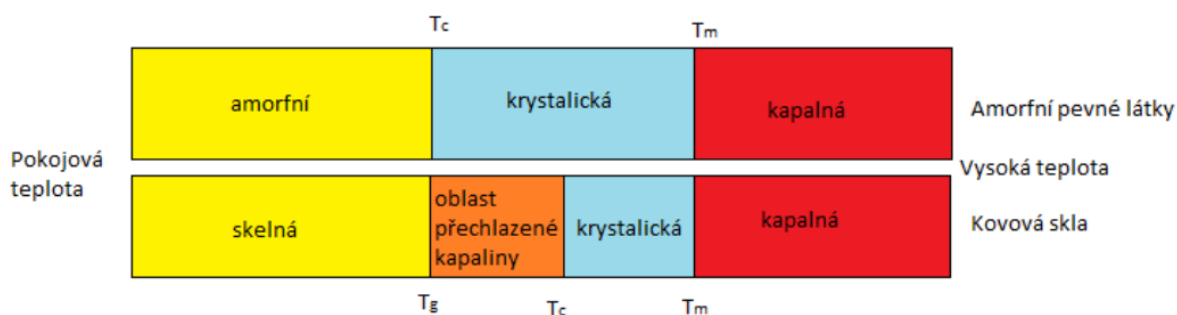
2.2.3.2 Vlastnosti kovových skel v objemové formě

Kovová skla mají izotropní, homogenní strukturu a vykazují uspořádanost pouze na krátkou vzdálenost několika atomových poloměrů. Díky amorfní struktuře postrádají hranice zrn a defekty spojené s krystalickou mřížkou. Mohou tak vykazovat mnohé vynikající vlastnosti v porovnání s krystalickými slitinami podobného složení [48]. Z těchto vlastností lze zmínit: vysokou mez kluzu, vysokou tvrdost a elasticitu, odolnost proti opotřebení a korozi, biokompatibilitu, a teplotně nezávislý měrný elektrický odpor [48–52].

Mezi hlavní nevýhody kovových skel patří nižší houževnatost a únavová pevnost v porovnání s krystalickými kovovými materiály. Jako reakce na deformování za pokojové teploty se v kovových sklech vytváří smykové pásy (z angl. *shear bands*), jež mají menší pevnost než okolní materiál a deformace se tak stává nehomogenní. Dalším zatěžováním pak dochází ke kritickému selhání materiálu – lomu podél hlavního smykového pásu v hlavní smykové rovině [53,54]. Studie zabývající se zlepšením houževnatosti a únavové pevnosti kovových skel při pokojové teplotě ukazují, že přidáním inkluzí do struktury, nebo provedením povrchových úprav dochází k blokování hlavního smykového pásu a k homogennější distribuci smykových pásů. Navíc použití těchto přístupů zachovává amorfní strukturu a vysokou tvrdost objemových kovových skel [52]. Další způsob jak redukovat tvorbu smykových pásů, je připravovat kovová skla ve formě tenkých vrstev [55,56].

Kovová skla jsou speciálním případem amorfních kovových slitin, jež se vyznačují skelným přechodem. Při zahřívání kovových skel tedy nedochází rovnou ke krystalizaci, jako je tomu u amorfních kovových slitin, ale v určitém teplotním rozsahu ΔT (oblast přechlazené kapaliny)

dochází nejprve ke změknutí materiálu a ke krystalizaci dojde až při dalším zvyšování teploty [2]. Obr. 2.6 schematicky ukazuje rozdíl mezi chováním amorfních pevných látek a kovových skel během jejich žihání. Oblast přechlazené kapaliny ΔT je ohraničena teplotou skelného přechodu T_g a teplotou krystalizace T_c .



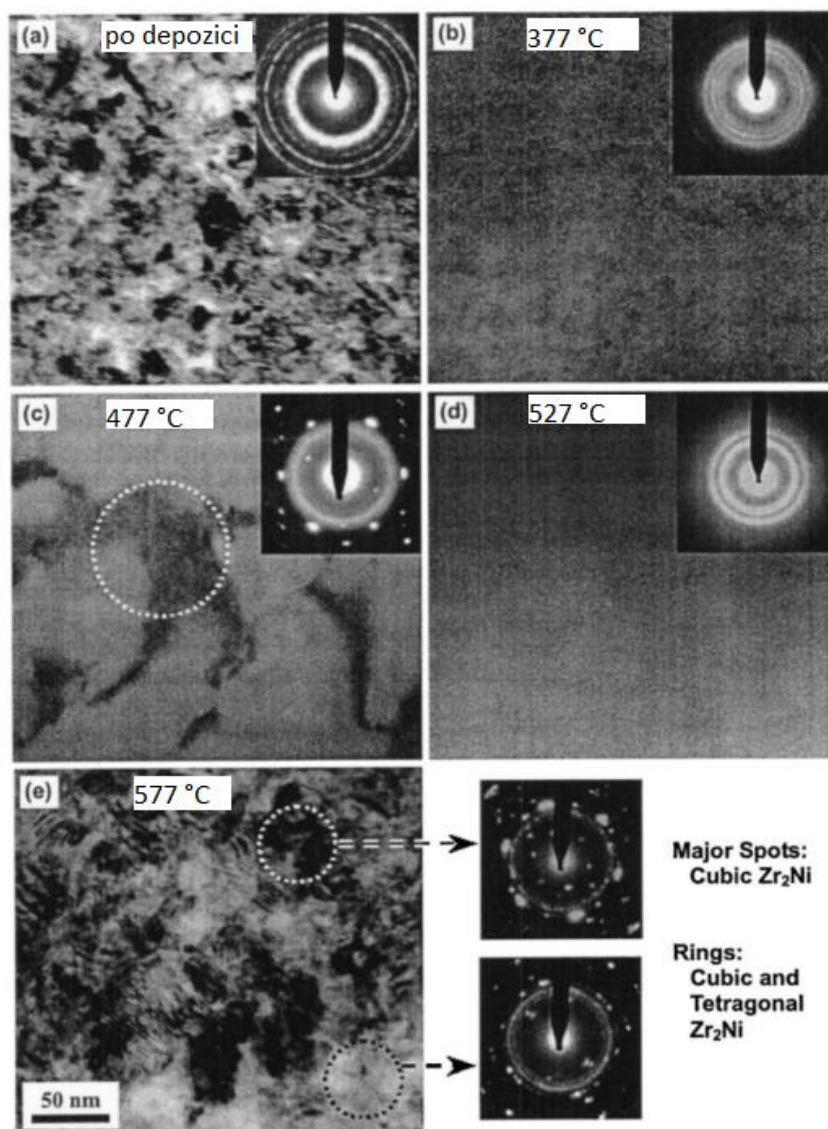
Obr. 2.6 Schéma strukturních přechodů amorfní pevné látky a kovového skla během jejich zahřívání. Převzato z [57], upraveno dle [58].

V oblasti přechlazené kapaliny se zásadně mění například tvrdost a měrný elektrický odpor, stejně tak zkrystalizovaný materiál může mít jiné vlastnosti než původní kovové sklo, proto je důležité uvážit, v jakém teplotním rozsahu se dané kovové sklo používá [59].

2.2.3.3 Tenkovrstvá kovová skla

O kovová skla ve formě tenkých vrstev vrostl zájem v 80. a 90. letech, kdy se výzkum soustředil především na binární nemísitelné systémy. Jako například Cu–W, Cu–Ta vytvářená napařováním [60] nebo Cu–Zr [61], Al–Fe, Bi–Fe, Bi–Ti [60] vytvářená napařováním. Na konci 90. let byla připravena ternární tenkovrstvá kovová skla Pd–Cu–Si a Zr–Cu–Al vhodná k použití v mikroelektronicko-mechanických systémech a bylo zjištěno, že podobně jako v případě objemových kovových skel, víceprvkové složení tenkovrstvých kovových skel (TFMG) má pozitivní vliv na dosažení amorfní struktury. V pracích [62–64] bylo pro systémy na bázi Fe, Zr, Cu a Zr, Cu, Al, Ni ukázáno, že další možností dosažení vyššího stupně amorfizace, je žihání vytvořených TFMG při teplotách v oblasti ΔT . Toto chování je demonstrováno na Obr. 2.7 z transmisní elektronové mikroskopie (TEM) společně s obrazem z rentgenové difrakce – velmi užitečnými a běžně používanými technikami pro krystalografickou a mikrostrukturní analýzu. Na Obr. 2.7 je pro příklad TFMG na bázi Zr ukázáno, jak vypadala mikrostruktura při žihání na konkrétní teplotě. Bez žihání se ve stavu po deposici v amorfní matici kovového skla vyskytuje i určité množství nanokrystalků. Žihání při teplotě 377 °C nejdříve vede ke zvětšování počtu nanokrystalků, ale zmenšování jejich velikosti

v amorfni matrici. Žihání až do teploty skelného přechodu (v tomto případě 477 °C) vede s rostoucí teplotou k dalšímu zvětšování počtu, ale tentokrát i velikosti nanokrystalků v amorfni matrici. V oblasti přechlazené kapaliny (477-530 °C) dochází k rozpuštění nanokrystalické fáze ve struktuře, a tedy k úplné amorfizaci vrstvy. Při dalším zvyšování teploty až nad teplotu krystalizace (577 °C) začne docházet ke krystalizaci a růstu zrn.

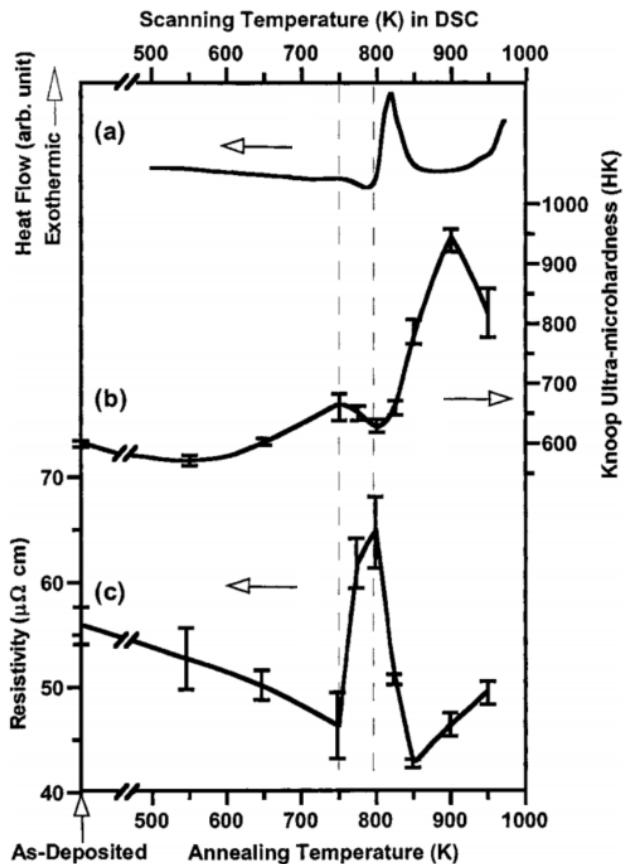


Obr. 2.7 TEM snímky s rentgenovými difraktogramy zobrazující změny v mikrostruktuře kovového skla na bázi Fe během žihání. Upraveno, převzato z [64].

Amorfizace a změna struktury TFMG během žihání obecně může vést k podstatným změnám vlastností, jež zahrnují např. termoplastické chování. Toho lze využít k opravě drobných škrábanců a trhlin, v oblasti ΔT tedy mohou mizet defekty v měřítku několika mikrometrů. To bylo v [48] ukázáno na zmenšení hloubky vrypu z nanoindentační zkoušky, jež se po jedné

minutě žihání v oblasti ΔT zmenšila o 13,8 %. Zároveň amorfizace způsobená žiháním v oblasti ΔT vede ke snížení drsnosti povrchu materiálu.

Mezi další vlastnosti měnící se v souvislosti s žiháním patří například tvrdost a měrný elektrický odpor. To je ukázáno na Obr. 2.8 pro konkrétní materiál $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$. Oblast přechlazené kapaliny ΔT je na obrázku vymezena přerušovanými čarami. Vlivem toho, že v oblasti ΔT dochází k přeměně krystalické fáze v amorfni matici na čistě amorfni strukturu, lze v této oblasti pozorovat pokles tvrdosti. Při dalším zahřívání až nad teplotu krystalizace T_c naopak dochází k růstu tvrdosti a maxima dosahuje při 630 °C. Změny ve struktuře během žihání mají vliv také na měrný elektrický odpor. Amorfizace žiháním v oblasti ΔT vedla k prudkému nárůstu měrného elektrického odporu, zatímco při žihání za teplot těsně před a těsně za oblastí ΔT byly naměřeny relativně nízké hodnoty měrného elektrického odporu. Křivka na Obr. 2.8 (a) pořízená diferenciální skenovací kalorimetrií, ukazuje typické tepelné chování kovového skla během zahřívání. Z Obr. 2.8 je vidět, že v oblasti přechlazené kapaliny dochází k poklesu tepelného toku před začátkem exotermického krystalizačního píku [48].



Obr. 2.8 Průběhy (a) DSC křivky, (b) ultramikrotvrdoosti dle Knoopa, (c) měrného elektrického odporu během žihání kovového skla $Zr_{47}Cu_{31}Al_{13}Ni_9$. Oblast přechlazené kapaliny ΔT je ohraničena přerušovanými čarami.

2.2.4 Vysokoteplotní fáze (stabilní za pokojové teploty)

Materiál s heterogenní strukturou (tj. tvořený alespoň dvěma různými fázemi) může mít nové unikátní vlastnosti ve srovnání s homostrukturním (jednofázovým) materiálem stejného prvkového složení. Proto může být výhodné vytvářet materiály obsahující i fáze, které se tvoří (a obvykle jsou stabilní jen) za vysokých teplot. Vysokoteplotní fáze se od nízkoteplotní fáze ve většině případů liší typem krystalické mřížky. K tvorbě vysokoteplotní fáze v tenké vrstvě, která je stabilní za pokojové teploty, jsou nezbytné dvě základní podmínky: 1) materiál vytvářené vrstvy musí být zahřát na vysoké teploty ležící v oblastech fázových diagramů slitin a sloučenin, kde je vysokoteplotní fáze slitiny nebo sloučeniny termodynamicky stabilní (viz žlutá oblast na Obr. 2.9) a 2) vytvářená vrstva s vysokoteplotní fází (dále označováno β -fází, která je vysokoteplotní fází dále zmiňovaných sloučenin) musí být velmi rychle ochlazená na pokojovou teplotu, aniž by došlo k přeměně vysokoteplotní β -fáze na nízkoteplotní α -fázi [65]. Tyto dva požadavky lze dobře splnit pomocí magnetronového naprašování.

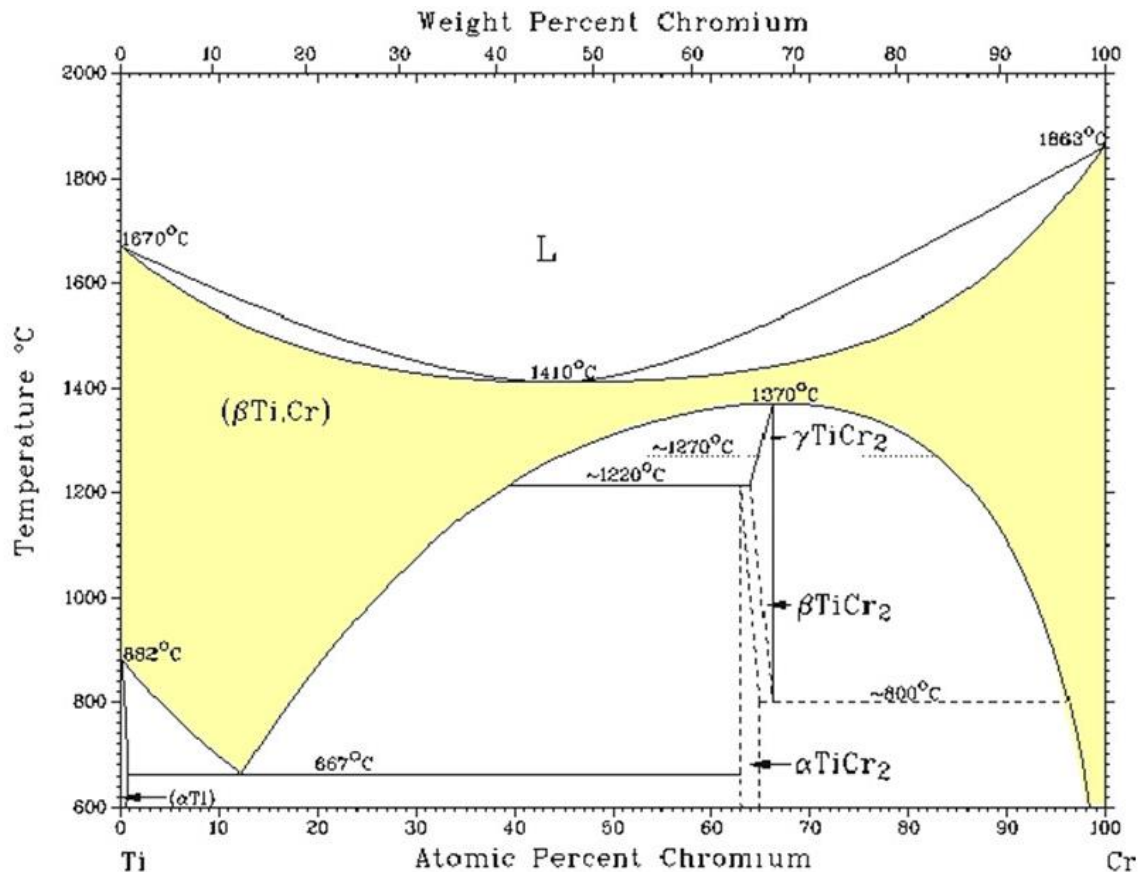
2.2.4.1 Role struktury prvku

Existuje několik článků o tvorbě tenkovrstvých slitin s β -fází připravených magnetronovým naprašováním, z nichž všechny referují o tzv. „stabilizačních prvcích.“ Tyto prvky jsou voleny na základě binárních fázových diagramů daných slitin a umožňují tvorbu tenkých vrstev se stabilní β -fází. Například práce [66] a [67] ukazují, že Nb, Ni, jsou β -stabilizačními prvky ve slitinách titanu. Musil a kol. v práci [65] objasnili, proč pouze některé prvky stabilizují vysokoteplotní β -fázi. Dosavadní výsledky naznačují, že v případě dvouprvkových kovových slitin je to dáno rozdílným typem krystalické mřížky daných prvků. Např. v [65] bylo ukázáno, že přidáním 10 at. % Cr nebo 12 at. % W s kubickou prostorově centrovanou mřížkou do Ti s hexagonální strukturou vede při použití metody magnetronového naprašování k formování stabilní vysokoteplotní β -fáze. Tento předpoklad potvrzují i práce [66] a [67]. Naopak v případě, kdy mají oba kovy stejnou krystalickou mřížku, β -fáze v tenké vrstvě nevzniká – demonstrováno na systému Zr – Ti [68].

2.2.4.2 Role metody přípravy

Hlavní problém při přípravě vysokoteplotní β -fáze tkví v nestabilitě této fáze během procesu ochlazování z vysokých teplot (ve žlutých oblastech na Obr. 2.9) na pokojovou teplotu, kdy dochází k přeměně vysokoteplotní β -fáze na nízkoteplotní α -fázi. Pro vytvoření β -fáze stabilní i za pokojové teploty je nutné tzv. zamrznutí β -fáze, tedy rychlé ochlazení materiálu.

K zamrznutí β -fáze dojde, pokud doba chladnutí je kratší než mezní doba, po kterou β -fáze nevykazuje žádnou přeměnu na nízkoteplotní α -fázi. V případě, kdy je chlazení pomalejší, vzniká dvoufázová struktura obsahující vysoko i nízkoteplotní fázi. Obsah nízkoteplotní fáze narůstá s rostoucí dobou chlazení, během které se β -fáze částečně přeměňuje ve fázi α s odlišným typem krystalické mřížky.



Obr. 2.9 Fázový diagram slitin Ti–Cr se žlutě vyznačenou oblastí kde se může tvořit vysokoteplotní β -fáze s bcc strukturou. Převzato z [65].

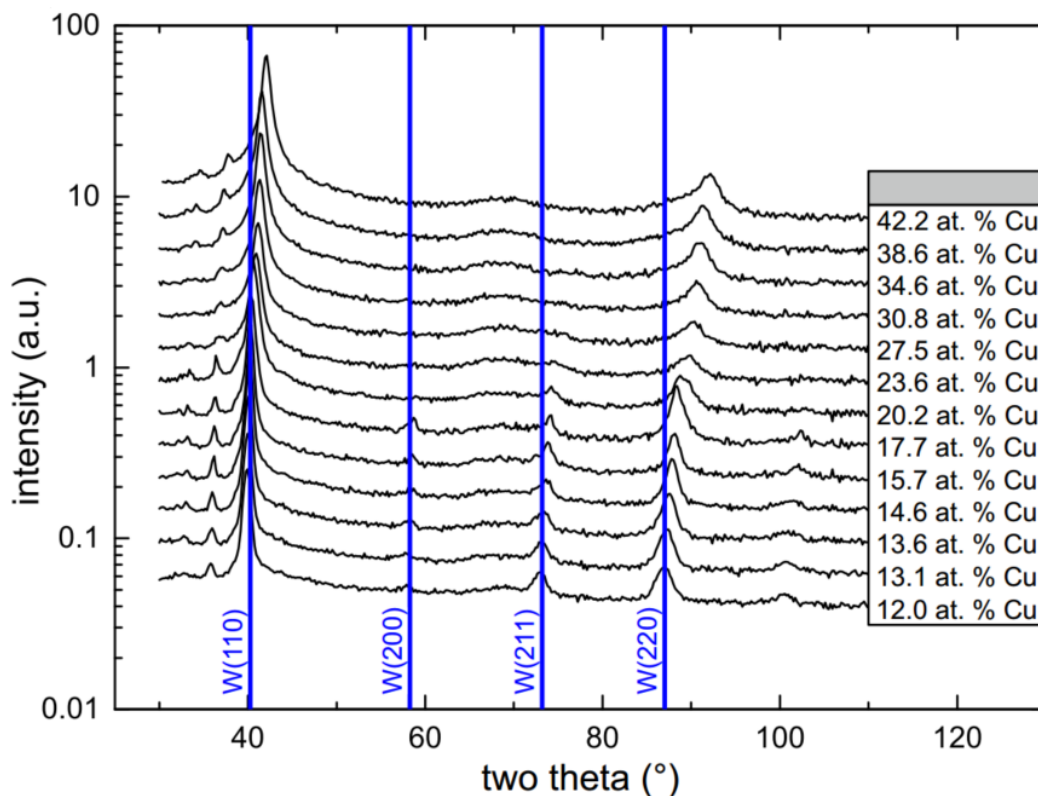
Pomalé ochlazování je příčinou, proč jsou většinou slitiny vzniklé z taveniny dvou kovů složené jak z α -fáze, tak z β -fáze. Z výše uvedených důvodů je pro vytváření vysokoteplotních vrstev velmi výhodné použít metodu magnetronového naprašování – nerovnovážného procesu, při kterém dochází: 1) k extrémně rychlému ohřátí slitiny na atomární úrovni, 2) k extrémně rychlému ochlazení vytvářeného materiálu na pokojovou teplotu, protože je energie dodávána jen do velmi malé oblasti rostoucí vrstvy a je velice rychle rozptýlena přes okolní atomy [69,70]. Tím jsou splněny obě nutné podmínky pro tvorbu β -fáze. I tenké vrstvy obvykle však obsahují směs α a β fáze, protože dosažení 100% zamrznutí β -fáze je velmi obtížné [65].

2.2.5 Tenkovrstvé slitiny na bázi wolframu

Wolfram je kov, jehož teplota tání 3422 °C je nejvyšší mezi čistými kovy. Mezi vynikající vlastnosti W patří například nízký tlak sytých par (za vysokých teplot) v porovnání s ostatními kovy, vysoká pevnost v tahu i za vysokých teplot, dobrá tepelná vodivost a vysoká odolnost proti tečení. Nevýhodou W je jeho křehkost při nízkých teplotách, které se ovšem lze částečně zbavit přidáním legur. Slitiny W pak nacházejí uplatnění například jako elektronické kontakty vystavené vysokým teplotám, vlákna žárovek, elektrody pro obloukové svařování nebo štíty pro stínění radiace. Tvrdost W a jeho vysoká hustota také umožňují aplikace v armádním průmyslu. Dále je možné se sloučeninami W setkat jako s průmyslovými katalyzátory.

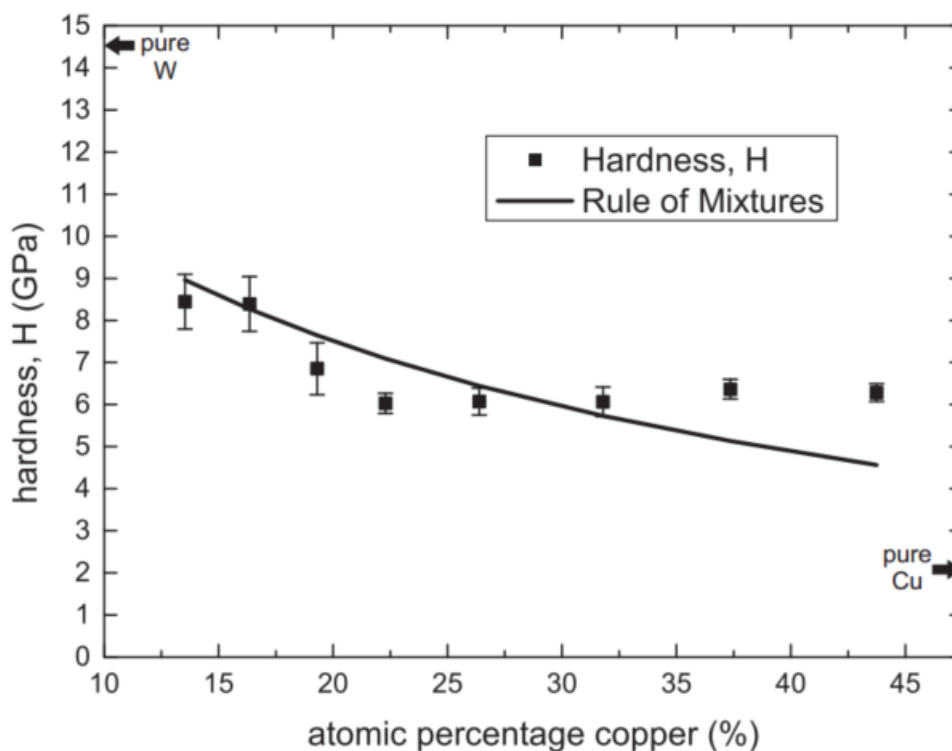
2.2.5.1 Systém W–Cu

V práci [71] byly pomocí magnetronového naprašování připraveny vrstvy W–Cu v poměrně úzkém rozsahu složení od 12 po 45 at. % Cu. V této práci se autoři zaměřili na zjištění struktury s fázovým složením a mechanických vlastností daných vrstev. Na Obr. 2.10 jsou ukázány difraktogramy těchto vrstev, kde je vidět, že všechny vrstvy mají nejintenzivnější reflexe od rovin W(111) a W(220) které odpovídají struktuře podobné bcc W, a naopak nejsou označeny žádné reflexe, odpovídající struktuře Cu, což odpovídá zabudování atomů Cu do mřížky W.



Obr. 2.10 Difraktogramy vrstev W–Cu s rozsahem od 12 do 42,2 at. % Cu. Převzato z [71].

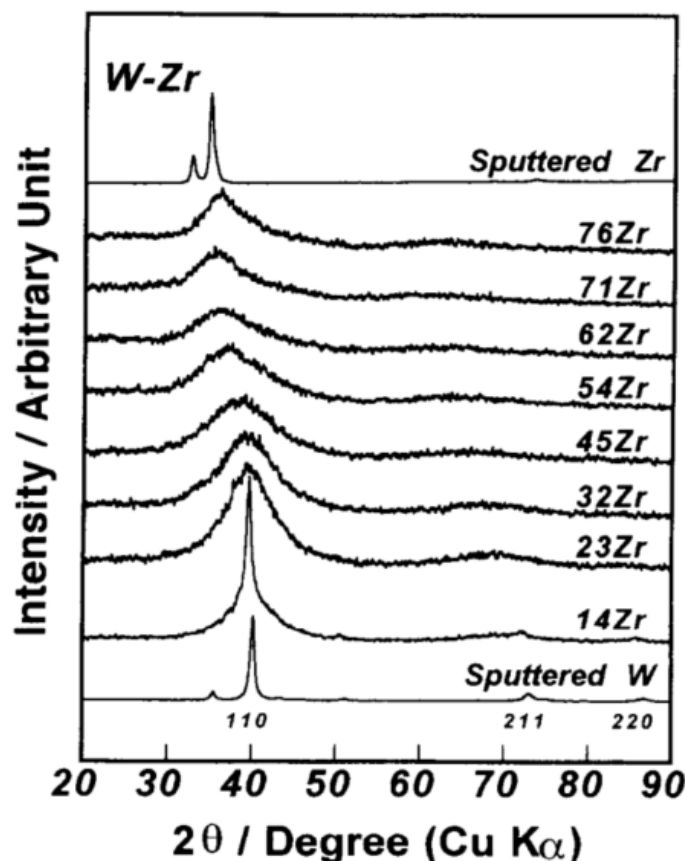
Na Obr. 2.11 je zobrazen vývoj tvrdosti vrstev W–Cu v závislosti na obsahu Cu, navíc je v obrázku plnou čarou vyznačen vývoj tvrdosti vypočtený dle pravidla směšování čistých kovů W a Cu a šipkami jsou naznačeny hodnoty odpovídající vrstvám čistého W, resp. Cu. Z Obr. 2.11 je vidět, že všechny naměřené hodnoty leží mezi hodnotami, které odpovídají vrstvám čistého W, resp. Cu a dosahují vždy vyšší hodnoty než pro vrstvu čisté Cu.



Obr. 2.11 Vývoj tvrdosti vrstev W–Cu v závislosti na obsahu Cu (čtverečky) spolu s vývojem tvrdosti vypočteným podle pravidla směšování čistého W a čisté Cu (plná čára). Šipkami jsou naznačeny hodnoty odpovídající vrstvám čistých kovů. Převzato z [71].

2.2.5.2 Systém W–Zr

V práci [72], kde bylo hlavním cílem připravit korozi odolné vrstvy, byla mimo jiné pomocí rentgenové difrakce vyšetřována struktura tenkých vrstev W–Zr. Bylo zjištěno, že vrstvy obsahující 23-76 at. % Zr mají amorfni strukturu reprezentovanou širokým amorfni píkem viz Obr. 2.12. Z Obr. 2.12 je vidět, že s rostoucím obsahem Zr dochází k posunu amorfniho píku směrem k nižším úhlům, což autoři vysvětlují zvětšující se charakteristickou meziatomovou vzdáleností amorfni slitin W–Zr.

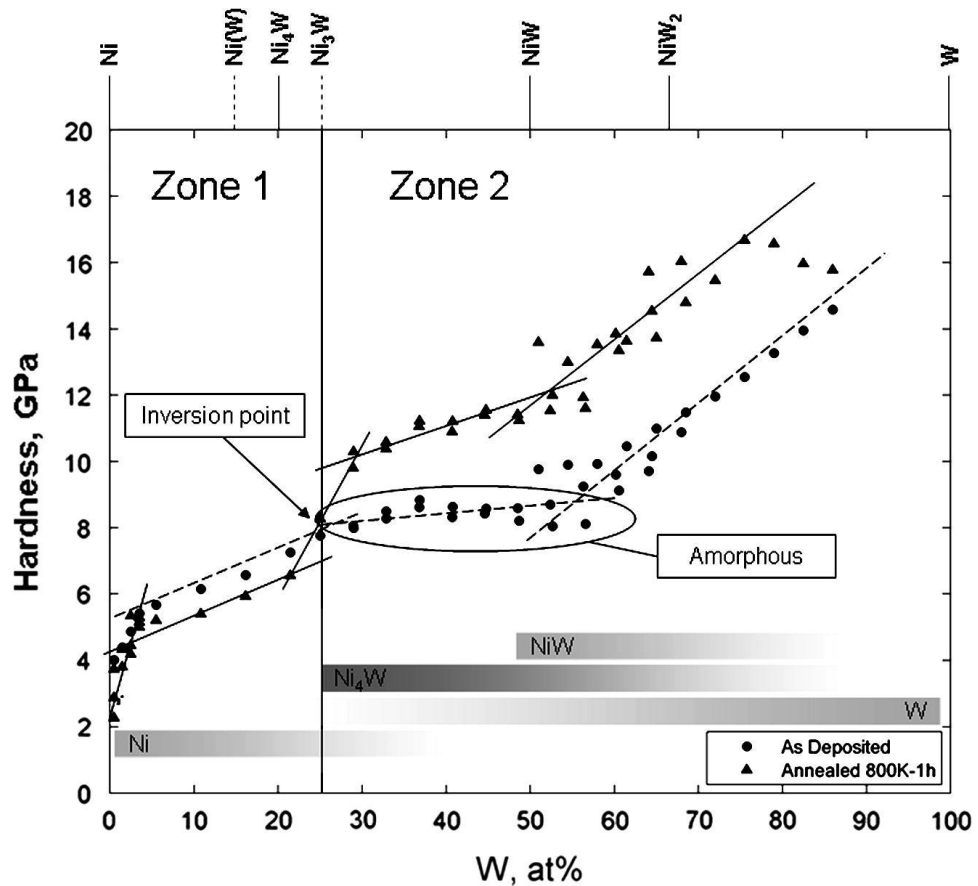


Obr. 2.12 Difraktogramy tenkých vrstev W–Zr a tenkých vrstev čistého W a Zr. Převzato z [72].

2.2.5.3 Systém W–Ni

V práci [73] byla vyšetřována tvrdost tenkovrstvých slitin W–Ni jak při pokojové teplotě, tak po hodinovém žíhání na teplotě 1073 °C. Zde bylo zjištěno, že v obou případech se tvrdost s rostoucím obsahem W zvyšuje, viz Obr. 2.13. Zvyšování tvrdosti je přisuzováno zmenšující se velikosti zrn případně meziatomové vzdálenosti. Dále je Obr. 2.13 na základě mikrostruktury a složení fází rozdělen na dvě části – „zónu 1“ a „zónu 2.“ V zóně 1 (< 25 at. % W) se vyskytuje převážně tuhý roztok W–Ni a rostoucí tvrdost je přisuzována především Hall–Petchovu efektu. Žíháním dochází v zóně 1 k poklesu tvrdosti pravděpodobně hlavně vlivem růstu zrn. V zóně 2 je elipsou označena oblast (25-60 at. % W) obsahující značné množství amorfni fáze, která může mít vliv na omezenou hodnotu tvrdosti. Navíc vzhledem k limitům Hall–Petchova efektu při velmi malých velikostech zrn, by u vrstev s větším obsahem než 40 at. % W došlo k omezení příspěvku vytvrzování segregací atomů na hranicích zrn. Prudký nárůst tvrdosti ve zbylém rozsahu složení je tak přisuzován rostoucímu podílu krystalické β -W fáze. Tento předpoklad je podpořen i tím, že v zóně 2 je průměrná velikost zrn žíhaných vrstev o řád větší než je tomu v zóně 1 a zvyšování tvrdosti tak může být přičítáno převážně rozdílnému fázovému složení než Hall–Petchovu jevu.

Při složení blízkém 75 at. % W lze ve výsledcích pozorovat opačný efekt změkčování/vytvrzování vlivem žíhání. To autoři vysvětlují tím, že při tomto složení dochází k převaze změkčování vlivem růstu zrn nad vytvrzováním, které způsobuje krystalizace částečně amorfni fáze a přesyceného tuhého roztoku.

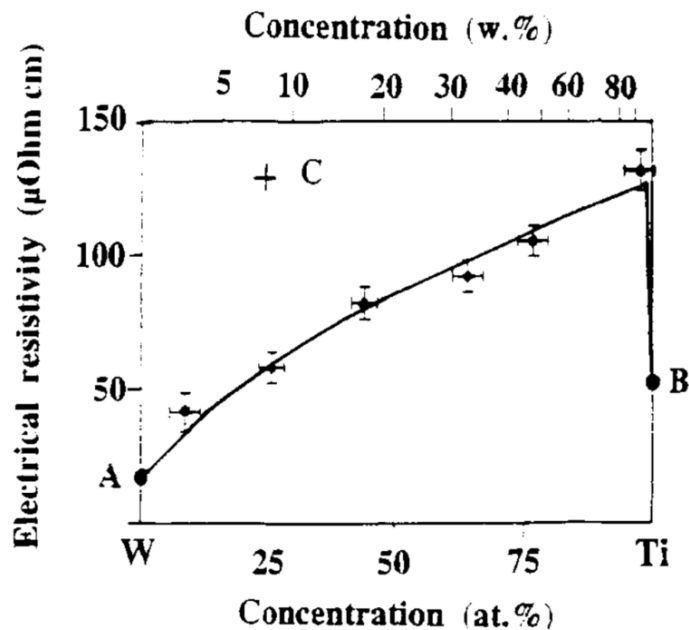


Obr. 2.13 Závislost tvrdosti vrstev W–Ni na obsahu W. Mikrostruktura a složení fází ideálně rozdělují diagram do dvou hlavních oblastí, nazvaných zóna 1 a 2. Ve spodní části grafu jsou pomocí stínovaných pruhů naznačeny fáze, které se ve vrstvách vyskytují. Jako vodítka jsou v horní části grafu uvedeny hranice existence stechiometrických fází v rovnovážném binárním diagramu W – Ni, avšak je třeba mít na paměti, že vrstvy jsou v nerovnovážném stavu.

2.2.5.4 Systém W–Ti

V práci [74] byla vyšetřována pouze elektrická rezistivita vrstev na bázi W–Ti. Z Obr. 2.14 je vidět, že s rostoucím obsahem Ti se rezistivita vrstev W–Ti zvětšuje a maxima dosahuje při obsahu přibližně 98 at. % Ti (rezistivita této slitiny má téměř 2,5x vyšší hodnotu než pro vrstvu čistého Ti). Vyšší hodnota rezistivity sloučenin oproti čistým kovům je způsobena například vlivem většího množství mřížových poruch souvisejících s rozdílnou krystalickou strukturou slučovaných kovů a rozdílnou velikostí W a Ti. Bod A označuje rezistivitu čistého wolframu, bod B čistého titanu. Téměř všechny vrstvy W–Ti byly vytvořeny magnetronovým napařováním ze dvou terčů (W a Ti), jen bod C zobrazuje rezistivitu vrstvy vytvořené

magnetronovým naprašováním ze slitinového terče W–Ti vytvořeného práškovou metalurgií. Což má dle autorů vliv na získané výsledky.



Obr. 2.14 Elektrická rezistivita vrstev W–Ti v závislosti na obsahu Ti. Body A a B odpovídají rezistivitě čistého wolframu, resp. titanu. Bod C odpovídá rezistivitě vrstvy připravené ze slitinového terče vytvořeného standardní práškovou metalurgií. Převzato z [74].

V současné době bohužel existuje pouze malé množství publikací zaměřených na binární slitiny wolframu připravované pomocí magnetronového naprašování. Navíc jsou tyto publikace ve většině případů zaměřeny pouze na velmi omezené množství materiálových vlastností daného systému. Proto v této kapitole nebyly porovnány výsledky z několika různých zdrojů. Na druhou stranu právě neprobádanost této oblasti zvyšuje důležitost předkládané diplomové práce, která si klade níže uvedené cíle.

3 Cíle diplomové práce

1. Prostudovat a shrnout současné poznatky v oblasti kovových slitin jako nanokrystalických materiálů, kovových skel a vysokoteplotních fází včetně slitin ze systémů W–Cu a W–Zr, případně podobných.
2. Zvládnout přípravu vrstev ze systémů W–Cu a W–Zr na depozičním zařízení metodou magnetronového naprašování a provést charakterizaci jejich struktury, složení a vlastností.
3. Vyhodnotit a interpretovat výsledky měření a nalézt korelace mezi depozičními parametry, strukturou, složením a vlastnostmi vrstev.

4 Metody zpracování

V této kapitole je popsán princip magnetronového naprašování, experimentální zařízení použité pro přípravu tenkých vrstev připravených v rámci této diplomové práce a analytické metody, kterými byly tyto vrstvy zkoumány.

4.1 Charakterizace depozičních procesů

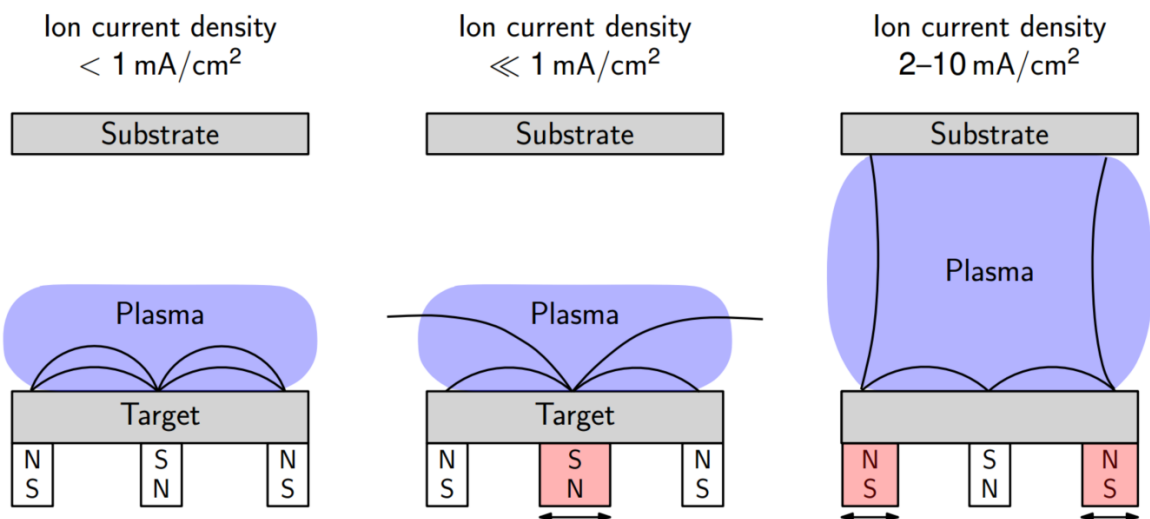
Tenké vrstvy ze systému W–Zr byly připraveny pomocí stejnosměrného magnetronového naprašování (z angl. DCMS – *direct current magnetron sputtering*) a tenké vrstvy ze systému W–Cu byly připraveny kombinací DCMS a vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (z angl. HiPIMS – *high power impulse magnetron sputtering*). Níže jsou popsány obě tyto metody.

4.1.1 Stejnosměrné magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování se řadí mezi PVD (*physical vapour deposition*) procesy založené na převedení materiálu/ů do plynné fáze a jejich následné kondenzaci na substrátu. Rozlišují se dva základní způsoby převádění materiálu do plynné fáze: napařování a naprašování.

Při magnetronovém naprašování dochází k rozprašování materiálu katody (terče) vysoce energetickými kladnými ionty pracovního plynu (velmi často Ar). Tyto ionty jsou ke katodě urychlovány vysokým záporným napětím v řádu stovek V. K tomu, aby mohlo dojít k ionizování pracovního plynu je potřeba, aby elektrony ve výboji získaly dostatečnou energii, tedy aby jejich střední volná dráha před srážkou s atomem pracovního plynu byla dostatečně veliká. Z tohoto důvodu je pracovní komora napuštěna pracovním plynem o tlaku řádově desetin až jednotek Pa. (Ovšem nejdříve je třeba komoru vyčerpat na nízký tlak $< 10^{-3}$ Pa, aby se v objemu vyskytovalo co nejméně částic jiných než částic následně napouštěného pracovního plynu.) Na tomto místě je vhodné zmínit, v čem spočívá výhoda magnetronového naprašování. Umístěním permanentních magnetů za terčovou elektrodou dochází vlivem působícího magnetického a elektrického pole k „zachycení“ elektronů v prostoru před katodou, díky tomu dochází k účinnější ionizaci atomů pracovního plynu, je dosahováno hustějšího plazmatu a tím i vyšší depoziční rychlosti. Díky účinnější ionizaci v porovnání s procesem bez použití permanentních magnetů je možné použít nižší tlak pracovního plynu, což má pozitivní vliv na energii částic dopadajících na substrátu.

K tomu, aby na substrátu rostla více denzifikovaná tenká vrstva, je dostatečná energie rozprašovaných částic důležitá. Jedním ze způsobů, jak do rostoucí tenké vrstvy dodat další energii, je použití nevyváženého magnetronu. V případě vyváženého magnetronu Obr. 4.1 vlevo je vnitřní i vnější magnetické pole stejně silné a magnetické siločáry jsou uzavřené, plazma je soustředěno jen v oblasti blízko terče a iontová proudová hustota na substrát je nízká. Pokud je vnitřní (Obr. 4.1 uprostřed) nebo vnější (Obr. 4.1 vpravo) magnetické pole silnější, jedná se o nevyvážený magnetron. V případě nevyváženého magnetronu 1. druhu směřují siločáry od substrátu, a proto je proudová hustota na substrát ještě nižší než v případě vyváženého magnetronu. V případě nevyváženého magnetronu 2. druhu směřují některé siločáry směrem k substrátu, a až k němu dosahuje i plazma. V takovém případě na substrát dopadá více iontů, které pomáhají s densifikací rostoucí vrstvy. Zmíněné výhody nevyváženého magnetronu 2. druhu jsou důvodem, proč je v dnešní době nejvíce používaným uspořádáním [75].

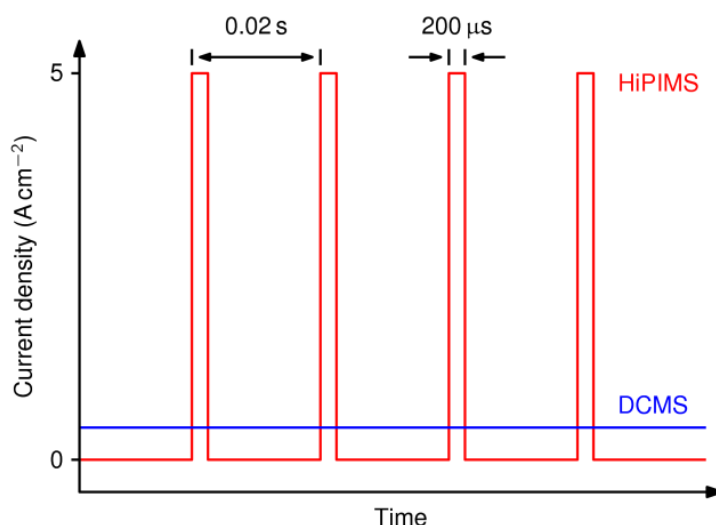


Obr. 4.1 Schématické znázornění magnetronu vyváženého – vlevo, nevyváženého 1. druhu – uprostřed a nevyváženého 2. druhu – vpravo. Převzato z [75].

4.1.2 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

Při klasickém DCMS je maximální výkon dodaný na substrát omezen ohříváním terče a možnostmi chlazení terče. Pro zvýšení výkonu dodávaného na terč je tedy výhodné nedodávat napětí na terčovou elektrodu kontinuálně, ale v obdélníkových pulzech s nízkou střídou (dobou zapnutí el. pole ku celé periodě). Střída nabývá hodnot menších než 5 % obvykle přibližně 1 %. Doba zapnutí pulzu v případě HiPIMS obvykle bývá v řádu desítek až stovek μs (50 – 500) s opakovací frekvencí menší než 1 kHz. Typické hodnoty proudové hustoty při HiPIMS výbojích jsou 3 – 5 A/cm^2 , při napětí 500 - 2000 V. Schéma průběhu proudové hustoty je

ukázáno na Obr. 4.2. Hustota výkonu v pulzu pak dosahuje hodnot v rozsahu 0,5 – 10 kW/cm², tím pádem se vytváří husté plazma [75,76].

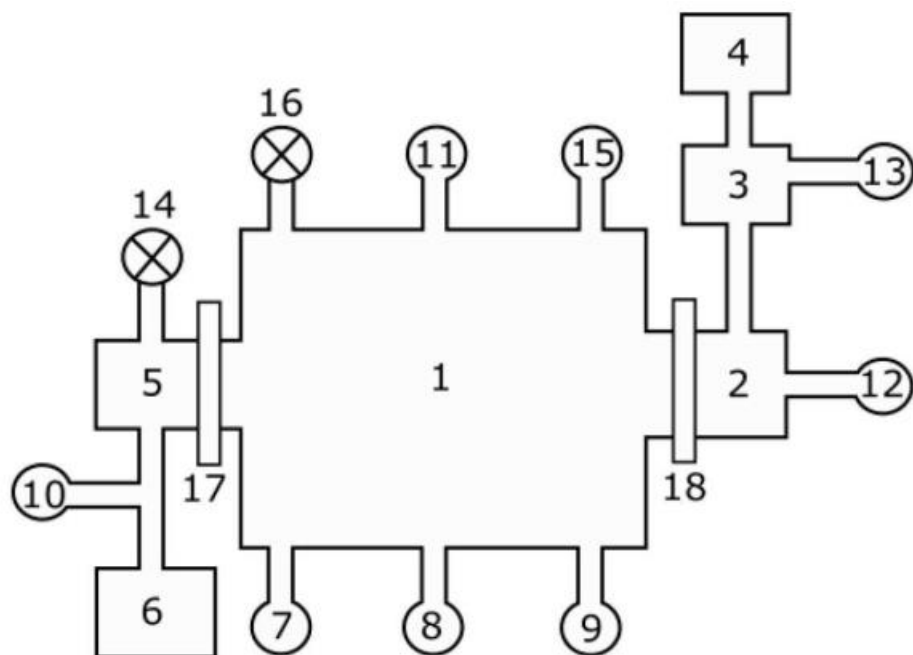


Obr. 4.2 Schéma vývoje proudové hustoty v čase pro DCMS a HiPIMS s označením doby pulzu a doby klidu. Převzato z [75].

Při HiPIMS navíc dochází k ionizaci značného množství rozprašovaných terčových atomů. To má za následek tři efekty: 1) lepší možnost kontroly vlastností rostoucí tenké vrstvy (např. adheze, drsnosti, mechanických vlastností), 2) samorozprašování terče ionty terčového materiálu a z toho plynoucí 3) nižší depoziční rychlost vlivem toho, že ionizované terčové částice se vracejí zpět k terči. Díky efektu samorozprašování je pro některé materiály možné, aby se výboj udržel jako samostatný, tedy bez přítomnosti Ar iontů (Ar ionty tedy slouží jen k zapálení výboje) a nedochází k jejich implantaci do substrátu v takové míře jako v případě DCMS [75].

4.2 Experimentální zařízení

Obě série tenkých vrstev byly připraveny na experimentálním zařízení AJA International ATC 2200-V, mezi jehož hlavní části patří depoziční komora, čtyři vodou nepřímo chlazené magnetrony s terči, vývěvy potřebné pro získání/udržení nízkého pracovního tlaku, tlakové měrky, load-lock a zdroje napětí. Na Obr. 4.3 je schematicky znázorněna depoziční aparatura.



Obr. 4.3 Schématické znázornění depoziční aparatury. 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, 7 - kapacitní manometr Baratron, 8 - Piraniho měrka, 9 - Bayard-Alpertův ionizační manometr, 10 a 12 - měrky QuadMag 974, 11 - vstup pracovního plynu, 13 - vstup dusíku sloužícího jako ochranná atmosféra load-locku, 15 - vstup reaktivního plynu, 14 a 16 - ventily zavzdušňovací, 17 a 18 - ventily deskové.

4.2.1 Depoziční komora

Depoziční komora je vyrobena z nerezové oceli a má válcový tvar. Ze spodní části komory vystupují čtyři nevyvážené magnetrony. Jeden z nich byl připojen k pulznímu vysokovýkonovému zdroji napětí, ostatní byly připojeny ke stejnosměrným zdrojům napětí. Zdroje a terče jsou popsány v následujících kapitolách. Seshora do komory vstupuje otočný stolek s nastavitelnou výškou, na který se připevňují substráty. Ten lze vyhřívat až do teploty 850 °C a to pomocí výkonných halogenových žárovek. Dále je možné přivést na stolek předpětí.

Pro depozice byla vzdálenost stolku od terčů nastavena na 140 mm. A použité magnetrony byly vůči svislé ose procházející středem stolku natočeny o 31,3°. Zbylé dva magnetrony byly během depozice zakryty clonkou. Stejně tak je možné zakrýt clonkou celý stolek, což je výhodné během nastavování depozičních parametrů.

Důležitou částí, která je s depoziční komorou spojena, je tzv. „load-lock.“ Jde o malou komůrku, která je od depoziční komory oddělena deskovým ventilem a umožňuje přes posuvník rychlou výměnu stolku držícího substráty. Díky tomu je celý před a po depoziční proces velice

urychlen, protože není potřeba čerpat případně zavzdušňovat celou – objemnou komoru, ale pouze malý objem load-locku.

4.2.2 Čerpací systém

Pro depozici je potřeba nejdříve depoziční komoru vyčerpat na základní tlak a poté ji napustit pracovním plynem o určitém pracovním tlaku. Při přípravě vrstev v rámci této diplomové práce, byla komora čerpána na základní tlak menší než 5×10^{-5} Pa. K tomuto účelu byla použita turbomolekulární vývěva HiPace 1200 firmy Pfeiffer Vacuum s čerpací rychlostí 1250 l/s. Ovšem pro použití turbomolekulární vývěvy je potřeba ji nejprve předčerpat. K předčerpání byla použita čtyřstupňová Rootsůva vývěva Aidixen ACP 28 firmy Alcatel Vacuum Technology s čerpací rychlostí 7,5 l/s.

K čerpání load-locku slouží menší turbomolekulární vývěva HiPace 80 předčerpávaná membránovou vývěvou MVP 070-3. Čerpací rychlost vývěvy HiPace 80 je 67 l/s a čerpací rychlost membránové vývěvy je 1,2 l/s.

K měření tlaku v depoziční komoře byly použity tři měřicí přístroje založené na různých principech měření tlaku: odporový Piraniho vakuoměr firmy MKS Instruments s rozsahem měřených tlaků řádově od 1×10^{-2} do $1,3 \times 10^5$ Pa, kapacitní měřka BARATRON firmy MKS Instruments s rozsahem měřených tlaků řádově od 1×10^{-1} Pa do 1×10^1 Pa a ionizační Bayard–Alpertova měřka společnosti Granville–Phillips s rozsahem měřených tlaků řádově od 1×10^{-8} Pa do 1×10^0 Pa. K měření tlaku během depozice byla použita kapacitní měřka BARATRON, jež je tzv. absolutním tlakoměrem – měří tlak nezávisle na druhu měřeného plynu.

4.2.3 Použité terče a substráty

Tenké vrstvy W–Cu a W–Zr byly připraveny z W, Cu a Zr terčů s tloušťkou 6 mm o průměru 50,8 mm s čistotou 99,95 % pro W, 99,99 % pro Cu a 99,7 % pro Zr. Chlazení terčů vodou bylo provedeno nepřímě (voda není v přímém kontaktu s terčem), což limituje maximální možný dodaný výkon na 250-400 W (dle konkrétního typu materiálu).

Pro každou depozici byly jako substráty použity: dvě Si destičky o rozměrech 20 x 20 mm, Si obdélník pro měření pnutí rozměru 40 x 5 mm a Mo obdélníkový proužek s rozměrem 20 x 65 mm, který se používá pro jednoduché získání samotné vrstvy (například pro termické analýzy) jejím sloupnutím. Před depozicí byly všechny substráty ponořeny do isopropylalkoholu a na 10 minut umístěny do ultrazvukové čističky.

4.2.4 Zdroje napětí

K přípravě tenkých vrstev byly v rámci této diplomové práce použity níže uvedené napájecí zdroje:

DC zdroj od firmy Trumpf Hüttinger – TruPlasma Highpulse Series 4002. Tento zdroj je vybaven DC napájecí jednotkou, pulzním generátorem a nízkovýkonovým adaptérem. Dále má zdroj implementovanou funkci pro detekci mikrooblouků. TruPlasma Highpulse Series 4002 je schopen generovat plasma o vysoké hustotě, a proto se hodí pro použití při HiPIMS metodě naprašování. Co se týče technických parametrů tohoto přístroje, tak maximální dodávaný průměrný výkon může být až 10 kW, frekvence pulzů v rozsahu 2-500 Hz a délka pulzů 1-200 μ s. Tento zdroj byl použit pro magnetron s terčem Cu.

DC zdroj Pinnacle plus+ 5 kW od firmy Advanced Energy. Technická specifikace tohoto zdroje: celkový průměrný výkon, který je možno dodávat, činí až 5 kW, dále má tento zdroj možnost pulzování s frekvencí 5-350 Hz (pro účely této práce byl využíván pouze v DC módu). Tento zdroj byl použitý pro magnetron s terčem W.

DC zdroj DCXS-750-4 od firmy AJA International. Jde o čistě DC zdroj, který dovoluje dodávat proud 30-1000 mA, napětí 160-1000 V a výkon až 750 W. Tento zdroj byl použit pro magnetron s terčem Zr.

4.3 Analýzy vrstev

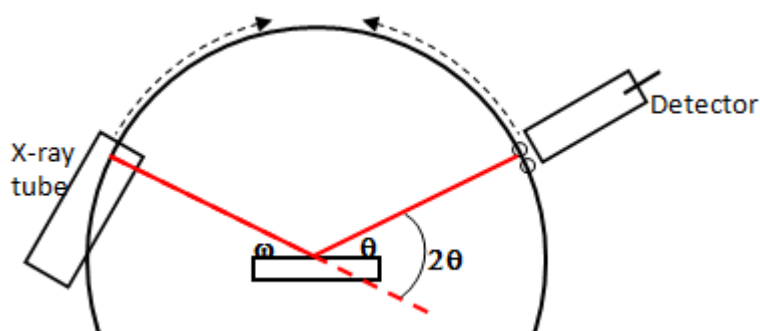
4.3.1 Struktura a fázové složení vrstev

Struktura vrstev byla vyšetřována pomocí rentgenové difrakce, zkráceně XRD (z angl. *X-ray diffraction*). Metoda XRD je založena na principu difrakce, tedy dopadá-li elektromagnetické záření s určitou vlnovou délkou λ na mřížku se srovnatelnou mezivrstevnou vzdáleností d (tedy $\lambda \sim d$), dochází k ohybu (difrakci) záření. V případě XRD tvoří difrakční mřížku krystalická mřížka pravidelně rozmístěných atomů. Elektronové obaly atomů slouží jako difrakční centra (dopadající rentgenové záření rozkmitá el. obal, který pak vyzařuje rentgenové záření o stejné vlnové délce). Interferencí záření z jednotlivých difrakčních center dochází k tomu, že v některých směrech je záření zesíleno (interferenční maxima). K zesílení záření dochází, pokud je splněna Braggova rovnice (4.1):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad (4.1)$$

kde n odpovídá řádu difrakce, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je mezivzrostová vzdálenost a θ je úhel paprsků dopadajících na vyšetřovaný vzorek [77,78].

K vyšetření struktury vrstev byl použit difraktometr PANalytical X'pert PRO používající Cu katodu s K_α zářením o vlnové délce $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$. Tento přístroj využívá Bragg-Brentanovo uspořádání se dvěma pohyblivými rameny. Obr. 4.4 schematicky znázorňuje toto uspořádání. Měření struktury a fázového složení bylo provedeno na vzorcích vrstev nadeponovaných na substrátu Si, nebo na práškových vzorcích bez substrátu v případě měření struktury po žihání.



Obr. 4.4 Schématické znázornění Bragg-Brentanovo uspořádání se dvěma pohyblivými rameny. Převzato z [78].

Z výsledků měření XRD (šířky píku v difraktogramu) byla pomocí Scherrerovy rovnice (4.2) pro nanokrystalické materiály stanovena velikost krystalových zrn:

$$p = K\varepsilon = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.2)$$

kde K je Scherrerova konstanta – korekce na tvar (pro výpočty bylo voleno $K = 0,9$), ε je zdánlivá velikost krystalů, λ je vlnová délka dopadajícího záření, β je šířka v polovině maxima vybraného píku (FWHM – *full width at half maximum*) v radiánech a θ je Braggův úhel dopadajících paprsků. Při počítání velikosti krystalických zrn byla zanedbána mikrodeformace.

4.3.2 Měření tloušťky vrstev

K měření tloušťky vrstev byl použit kontaktní profilometr Dektak-8 firmy Veeco Metrology Group. Měření na tomto přístroji probíhá tak, že počítačem řízený diamantový hrot přejíždí po povrchu vrstvy a zaznamenává její výškový profil. Ze zaznamenaného profilu je možné určit tloušťku vrstvy, její drsnost a průhyb, který je důležitý pro určení pnutí ve vrstvě.

Měření tloušťky probíhá přejetím hrotu přes ostré rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem bez vrstvy. Před deposicí se na substrát umístí čtvercový úlomek Si substrátu. Díky tomu se na daném místě vytvoří ostrý přechod – „schod“, jehož velikost je možné změřit. Pro zpřesnění výsledku se bere průměrná hodnota ze tří měření provedených na různých místech. Navíc pro minimalizaci chyby měření vlivem vibrací je celý měřicí systém umístěn na antivibračním vzduchovém stolku [79].

Na základě znalosti tloušťky vrstvy h a doby deposice t_D , lze určit depoziční rychlost z rovnice (4.3):

$$a_D = \frac{h}{t_D}. \quad (4.3)$$

4.3.3 Měření pnutí ve vrstvách

Tenké vrstvy ve stavu po deposici vykazují pnutí, které může značně ovlivňovat jejich mechanické a funkční vlastnosti. Pnutí, jež se projevuje v rozměrech větších než je velikost zrn, se nazývá makro-pnutí. Toto pnutí ve vrstvách vzniká během deposice, mimo jiné vlivem defektů ve struktuře, a také vlivem rozdílných teplotních roztažností materiálu substrátu a vznikající tenké vrstvy. Podle způsobu působení pnutí na substrát se rozlišuje pnutí tlakové (konkávní profil) a tahové (konvexní profil) viz Obr. 4.5.



Obr. 4.5 Schématické znázornění působení: a – tlakového pnutí, b – tahového pnutí. Upraveno, převzato z [75].

Velikost pnutí σ se udává v GPa a dosahuje hodnot v rozmezí desetin až jednotek GPa, záporná hodnota odpovídá tlakovému a kladná hodnota tahovému pnutí.

Měření pnutí bylo opět provedeno na přístroji Dektak-8. K měření pnutí se využívá obdélníkový Si substrát o rozměrech 40 x 5 mm. Pro účely měření pnutí je potřeba znát poloměr křivosti samotného substrátu (před deposicí) R_{pre} a poloměr křivosti substrátu s nadeponovanou

tenkou vrstvou R_{post} . Tyto hodnoty jsou zjištěny přjetím hrotu přístroje typicky alespoň přes 70 % délky vzorku.

Poté je pro známé materiálové parametry možné spočít velikost pnutí podle Stoneyho rovnice (4.4) [79]:

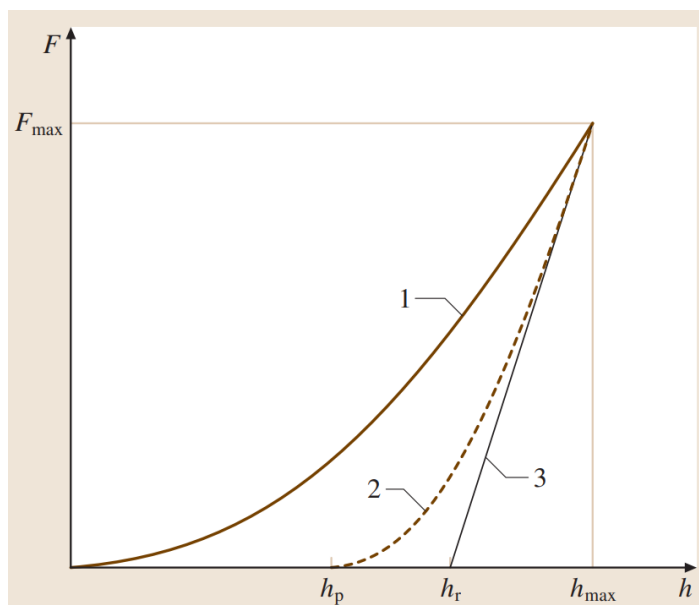
$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}} \right) \frac{E}{(1-\nu)} \frac{h_s^2}{h_f}, \quad (4.4)$$

kde E odpovídá Youngovu modulu pružnosti substrátu, ν je Poissonova konstanta substrátu, h_s je tloušťka substrátu a h_f je tloušťka nadeponované vrstvy.

4.3.4 Měření mechanických vlastností

Měření mechanických vlastností bylo provedeno na mikrotvrdoměru Fischerscope H100, jež disponuje diamantovým hrotem Vickersova typu ve tvaru čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° . K tomuto mikrotvrdoměru mimo jiné přísluší řídicí jednotka, počítač a optický mikroskop. Měření tvrdosti na tomto přístroji probíhá tak, že diamantový hrot je postupně narůstající silou F vtlačován do materiálu, až dokud síla nedosáhne definované maximální hodnoty F_{max} , poté je hrot postupně odlehčován. Maximální zatěžovací síla dosahuje v případě tenkých vrstev obvykle mnohem nižších hodnot, než je tomu pro běžné objemové materiály. To proto, aby nedošlo k ovlivnění měřené tvrdosti vrstvy tvrdostí substrátu pod vrstvou. Proto se používá termín mikrotvrdot vrstev.

V průběhu měření je počítačem neustále zaznamenávána zatěžovací síla F a hloubka vniku indentoru h . Z těchto hodnot je vytvořena indentační křivka sestávající ze zatěžovací a odlehčovací křivky, viz Obr. 4.6. Na Obr. 4.6 je zobrazena také tečna k odlehčovací křivce v bodě F_{max} .



Obr. 4.6 Indentační křivka zobrazující závislost zatěžovací síly F na hloubce vniku h . (1) zatěžovací křivka, (2) odlehčovací křivka a (3) tečna k odlehčovací křivce v bodě F_{\max} . Převzato z [80].

Z naměřených hodnot lze pomocí vztahu (4.5) vypočítat indentační tvrdost H :

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

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla, A_p je průmět plochy v průřezu kontaktu mezi indentorem a vzorkem a h_c je korigovaná hloubka vniku indentoru daná vztahem (4.6):

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

kde h_{\max} odpovídá maximální hloubce vniku indentoru, h_r je dána průsečíkem tečny k odlehčovací křivce s osou h a ε je korekční faktor na tvar indentoru (v tomto případě je $\varepsilon = 0,75$).

Dále je z naměřených dat možné pomocí vztahů (4.7) a (4.8) určit další významný materiálový parametr – efektivní Youngův modul pružnosti E^* :

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

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

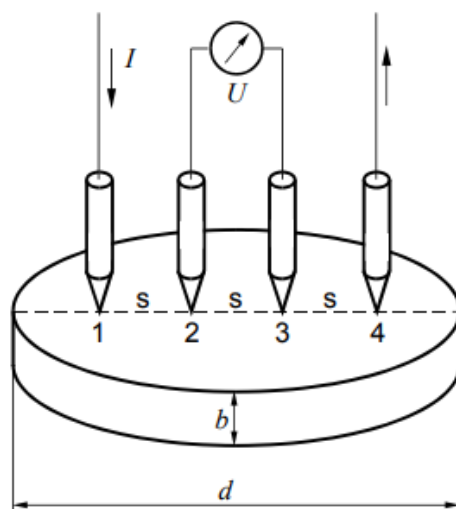
kde ν_i odpovídá Poissonově konstantě indentoru, E_r je redukovaný Youngův modul, E_i je Youngův modul indentoru, β je korekční faktor na tvar indentoru a C_s udává dh/dF při maximální zatěžovací síle [80].

Ze zaznamenaných křivek, resp. ploch pod křivkami na Obr. 4.6 je možné určit další významný materiálový parametr – elasticitou vratnost W_e , jež charakterizuje elasticitu daného materiálu. Elasticita je určena poměrem W_{el}/W_t , kde W_t odpovídá celkové práci vykonané během deformace a je dána plochou pod zatěžovací křivkou. W_t se skládá ze dvou složek: elasticke W_{el} , jež odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou a plastické složky W_{pl} , která odpovídá ploše vymezené zatěžovací a odlehčovací křivkou [80].

Mechanické vlastnosti byly měřeny u vrstev nadeponovaných na monokrystalickém Si (100) substrátu. Pro měření mechanických vlastností byla vytvořena matice o velikosti 5 x 5. Pro každou vrstvu tedy bylo provedeno 25 vpichů s postupně rostoucí silou až do hodnoty $F_{max} = 10$ mN, poté následovalo postupné odlehčování. Výsledkem bylo 25 indentačních křivek, ze kterých byly odstraněny hrubé chyby měření (např. křivky se špatným nárůstem, průběhem nebo tvarem nebo křivky s příliš velikou odchylkou od průměru), a pak byla stanovena průměrná hodnota zjišťovaných veličin.

4.3.5 Měření elektrické rezistivity vrstev

Elektrická rezistivita vrstev byla měřena pomocí čtyřbodové metody s využitím zdrojů a multimetrů Keithley a počítačového softwaru 4pp. Princip metody spočívá v tom, že je kolmo na vzorek přitlačena měřicí hlava se čtyřmi ostrými hroty ležícími na jedné přímce viz Obr. 4.7. Vzdálenost sousedících hrotů je vždy stejná. Mezi krajními hroty protéká měřeným vzorkem proud ze stejnosměrného zdroje Keithley 6220. Multimetrem Keithley 6514 je měřeno napětí mezi vnitřními hroty. Ovládání vstupního proudu a zobrazování hodnot je prováděno pomocí počítače v příslušném softwaru.



Obr. 4.7 Schéma principu čtyřbodové metody. Převzato z [81].

Elektrickou rezistivitu vrstev lze spočítat z poloempirického vztahu (4.9):

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (4.9)$$

kde U je napětí mezi vnitřními kontakty, I je proud tekoucí vzorkem mezi vnějšími kontakty, b je tloušťka vrstvy, F je korekce na tloušťku vrstvy, C je korekce na plošný rozměr vrstvy, K_s je korekce geometrických rozměrů hlavičky a K_t je korekce na teplotu v místnosti [81].

4.3.6 Měření fázových přeměn

Měření fázových přeměn se provádí například pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda založená na sledování tepelného toku z nebo do materiálu během jeho řízeného ohřevu. Tepelný tok se získává převodem rozdílných změn teploty měřené pro referenční vzorek (prázdný kalíšek) a sledovaný vzorek v kalíšku. Výstupem DSC měření je křivka závislosti tepelného toku na teplotě (pro dynamický přístup měření) nebo v závislosti na času výdrže na stanovené teplotě (v případě statického přístupu měření). Pro získání DSC křivky pro měřený materiál je potřeba odečíst pozadí, které se získá opakovaním měření za stejných parametrů s již jednou měřeným vzorkem. [82].

Měření fázových přeměn bylo provedeno pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru Labsys DSC 1600 vyrobeného firmou Setaram. Tento přístroj je možné vyčerpat a napustit konkrétním plynem (např. Ar). K měření byly použity fragmenty vrstev o hmotnosti 5,5 mg, získané sloupnutím a natrháním vrstvy z molybdenového proužku. Měření probíhalo

v atmosféře argonu s rychlostí ohřevu 40 °C/min. Po dosažení zvolené maximální teploty 800 °C následovalo řízené chlazení opět rychlostí 40 °C/min.

4.3.7 Měření oxidační odolnosti vrstev

Měření oxidační odolnosti se provádí například pomocí termogravimetrie. Termogravimetrie je metoda založená na sledování hmotnostních změn vzorku během jeho řízeného ohřívání. Pomocí termogravimetrie lze tedy sledovat procesy způsobující nárůst nebo pokles hmotnosti, jako např. oxidaci, absorpci (nárůst)/desorpci, dehydrataci (pokles). Výstupem termogravimetrického měření je křivka závislosti změny hmotnosti na teplotě (dynamický přístup) nebo době výdrže na dané teplotě (statický přístup). Pro získání korektní termogravimetrické křivky je opět potřeba provést druhé měření pro odečtení pozadí [82]. V případě termogravimetrie se k tomuto účelu nepoužívá již měřený vzorek, ale vzorek o stejné ploše substrátu (viz zvolené velikosti měřeného a referenčního vzorku níže).

Měření oxidační odolnosti bylo provedeno na termogravimetru Setaram TAG 2400. K měření byly použity čtvercové vzorky rozměru 10 x 10 mm s vrstvou nanesenou na Si. Pro odečtení pozadí byl použitý substrát Si bez vrstvy (neprošel depozičním procesem) o rozměru 10 x 5 mm. Měření probíhalo v atmosféře syntetického vzduchu s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Po dosažení zvolené maximální teploty 600 °C následovalo chlazení rychlostí 30 °C/min.

4.3.8 Měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu

4.3.8.1 Měření prvkového složení vrstev

Měření prvkového složení vrstev bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Hitachi SU-70 pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS).

Při měření na SEM dopadají na povrch vzorku elektrony s vysokou energií. Jedním z procesů, které se po dopadu urychleného elektronu dějí je, že může dojít k vyrazení elektronu z vnitřní slupky atomu vzorku. Tento děj je z hlediska EDS důležitý, neboť prázdné místo ve vnitřní slupce je rychle zaplněno elektronem z vyšší energetické hladiny a rozdíl energií je vyzářen ve formě rentgenového záření. Energie tohoto záření jsou charakteristické pro každý prvek. Pomocí EDS detektoru je možné zaznamenat spektrum četností záření o určité energii. Následným porovnáním naměřeného spektra se spektry standardů (čistých prvků, případně sloučenin o známém chemickém složení) je možné určit, v jakém množství se ve vzorku konkrétní prvek nachází.

Pro měření prvkového složení vrstev bylo použito urychlovací napětí 15 kV. Pro kvantitativní analýzu byly použity standardy W, Cu a Zr.

4.3.8.2 Snímky příčných řezů vrstev

Za pomoci SEM byly pořízeny i snímky příčného řezu vrstvou (CS z angl. *cross section*). K vytvoření vzorku pro CS je zapotřebí substrát s nanesenou vrstvou zlomit a daný úlomek z boku nalepit na držák SEM vzorků lomem nahoru – směrem ke svazku. Pro pořízení CS snímků bylo využito přímo SEM, kdy svazek dopadajících elektronů skenuje po vzorku přes zobrazovanou oblast. K vytvoření obrazu (kontrastu) dochází detekováním elektronů vyrážených ze vzorku nebo zpětně odražených od vzorku. Pro tuto diplomovou práci byly pořízené snímky tvořeny pomocí detektoru umístěného nad vzorkem, detekováním sekundárních elektronů vyrážených ze vzorku. Použité urychlovací napětí bylo 15 kV.

4.3.9 Měření morfologie povrchu

Morfologie povrchu a drsnost byly zjišťovány pomocí mikroskopie atomárních (AFM – *atomic force microscopy*), která se řadí mezi mikroskopické metody s rastrující sondou. V případě mikroskopie atomárních sil je sledován ohyb nosníku velmi ostrého hrotu. Tento ohyb je sledován pomocí laserového paprsku a je způsoben silovým působením mezi atomy (v nejideálnějším případě atomem) hrotu a atomy sledovaného povrchu. Přístroj Smart-SPM firmy AIST-NT, použitý pro měření v rámci této diplomové práce, disponuje křemíkovým hrotem s jmenovitým poloměrem 10 nm. Měření probíhalo v bezkontaktním módu a bylo provedeno na náhodně zvolené oblasti o velikosti 5x5 μm , ze které byla následně počítána i průměrná drsnost.

5 Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny a diskutovány výsledky měření a analýz dvou sérií tenkých vrstev, které byly připraveny v rámci této diplomové práce. Jednou sérií byly vrstvy ze systému W–Cu a druhou sérií vrstvy ze systému W–Zr. Vrstvy W–Cu byly připraveny kombinací stejnosměrného magnetronového naprašování (DCMS) a vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (HiPIMS). Vrstvy W–Zr byly připraveny pomocí DCMS. Obě série vrstev byly připraveny za stejných depozičních parametrů, uvedených v Tab. 5.1:

Tab. 5.1 Depoziční parametry všech vrstev v obou sériích.

Parametr	Hodnota
Typ pracovního plynu	Ar
Průtok pracovního plynu	50 sccm
Tlak během depozice	0,53 Pa
Rychlost otáčení stolku	40 ot/min

Tyto série byly připravovány s cílem vyšetřit strukturu a vlastnosti daných slitinových vrstev v širokém rozsahu složení, tj. od čistého W po čistou Cu, resp. Zr. Celkem bylo připraveno 18 vrstev W–Cu a 24 vrstev W–Zr. Složení vrstev bylo v případě DCMS řízeno pomocí výkonu dodávaného na terče, v případě HiPIMS pomocí opakovací frekvence pulzů. Výsledková část je dále rozdělena na dvě části dle těchto dvou sérií vrstev.

5.1 Výsledky série W–Cu

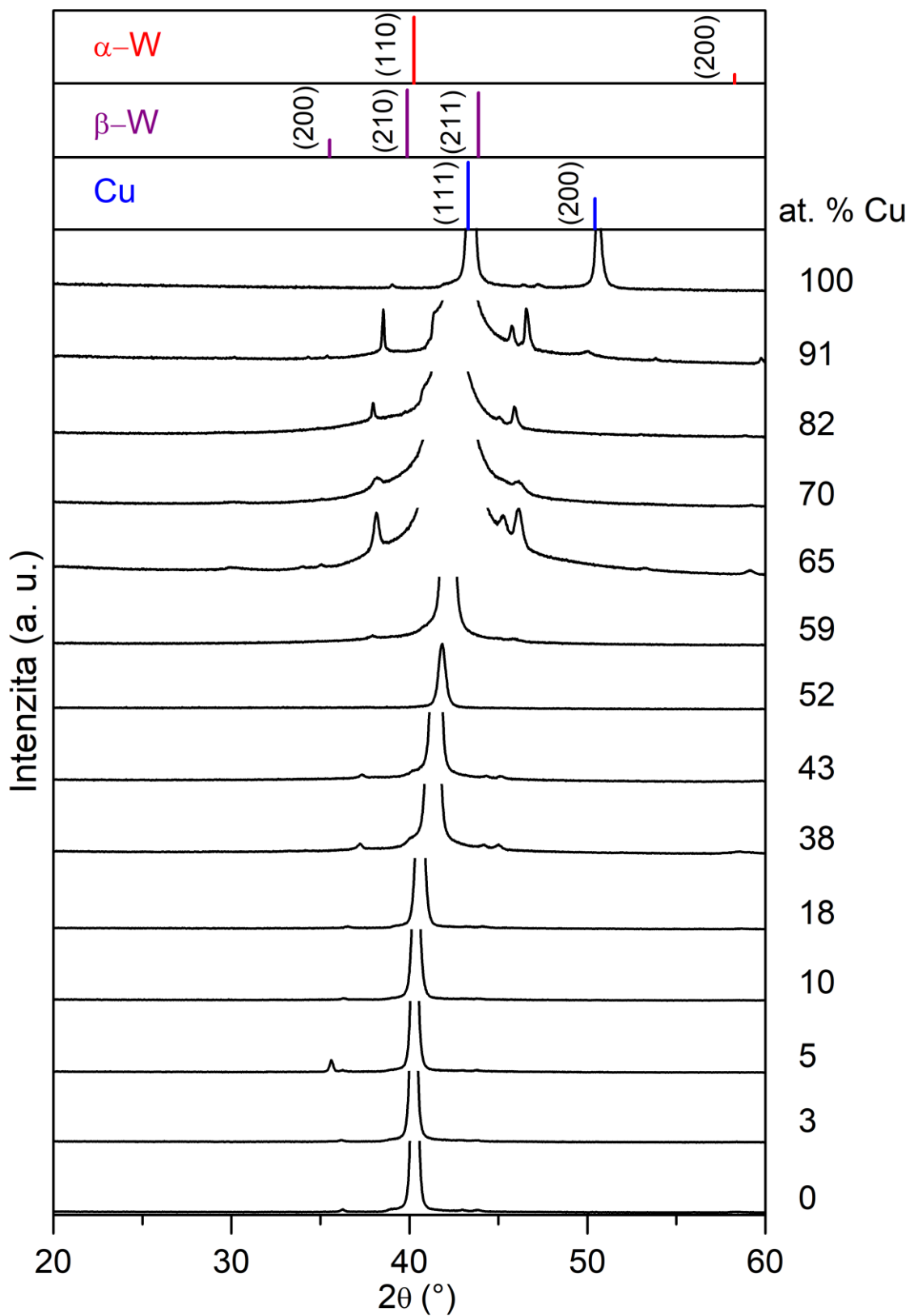
5.1.1 Struktura a fázové složení vrstev

Struktura vrstev včetně jejich fázového složení byla vyšetřována pomocí rentgenové difrakce (XRD) popsané v kapitole 4.3.1. Na Obr. 5.1 jsou zobrazeny difraktogramy vybraných vrstev W–Cu. Difraktogramy jsou řazeny odspodu nahoru dle obsahu Cu. Pro vrstvu čistého W (s 0 at. % Cu) byly pozorovány velmi intenzivní reflexe od roviny (110) a méně intenzivní od rovin (211), (220) a (310) odpovídající α -W, tedy kubické prostorově centrované mřížce (bcc). Pro vrstvu čisté Cu (100 at. % Cu) byly pozorovány velmi intenzivní reflexe od rovin (111) a (200) a méně intenzivní od rovin (220), (311) a (222) odpovídající kubické plošně centrované mřížce (fcc) Cu. Z difraktogramů na Obr. 5.1 je vidět, že s rostoucím obsahem Cu se až do 52 at. % Cu tvoří tuhý roztok W–Cu, který zachovává bcc α -W strukturu. V důsledku toho nejsou pozorovány reflexe odpovídající Cu a dochází k posunu píků k vyšším úhlům, tento výsledek je v souladu s výsledky práce [71], kde byli připraveny vrstvy se složením do 42 at. % Cu. Při

59 at. % Cu se začínají objevovat náznaky reflexe odpovídající struktuře fcc Cu a vrstva obsahuje kombinaci dvou tuhých roztoků: α -W(Cu) a Cu(W). Od 82 at. % Cu pak dochází k úplnému překlopení struktury do fcc Cu. Pro vrstvu s 5 at. % Cu byla ve struktuře navíc pozorována reflexe roviny (220) o malé intenzitě, odpovídající metastabilní vysokoteplotní β -W fázi.

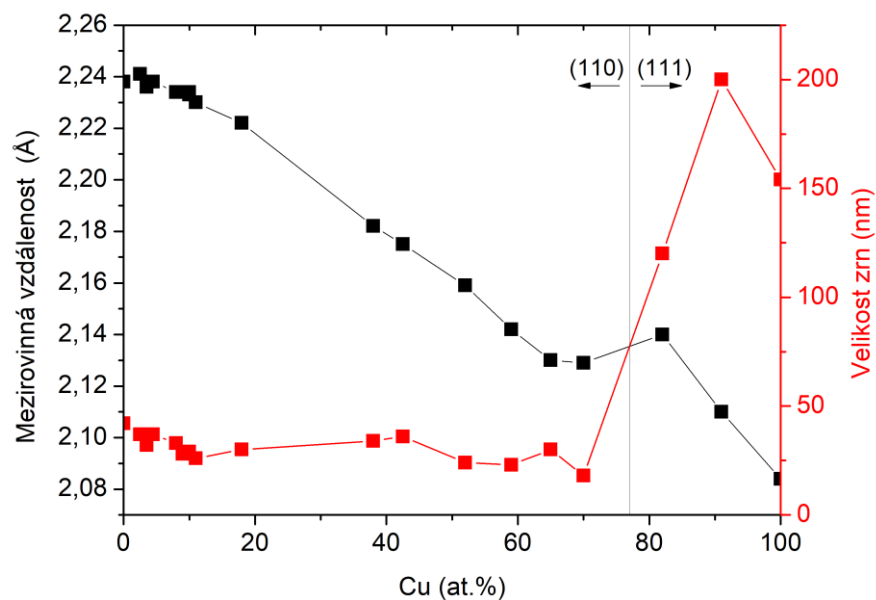
Vysokoteplotní β -W fáze se strukturou řadí k tzv. A-15 kubickým fázím, které obecně mají mřížku podobnou kubické plošně centrované s tím rozdílem, že v každé stěně se nacházejí dva atomy místo jednoho (více viz [83]). Metastabilní vysokoteplotní β -W fáze vykazuje např. vyšší hodnoty elektrické rezistivity než fáze α -W. Avšak stabilita čistě metastabilní β -W fáze je časově omezená a navíc silně závisí na tloušťce vrstvy [83,84].

Celkově lze říci, že všechny vrstvy W-Cu jsou krystalické (případně nanokrystalické) a v celém rozsahu složení se tvoří tuhý roztok W-Cu – do 70 at. % Cu se strukturou bcc W a při vyšším obsahu Cu se strukturou fcc Cu. Tato zjištění jsou v nesouladu s rovnovážným fázovým diagramem uvedeným v kapitole 2, který říká, že systém W-Cu je v celém rozsahu nemísitelný. Díky magnetronovému naprašování tak jsme schopni vytvořit unikátní materiál, který je běžnou cestou nedosažitelný.



Obr. 5.1 Difraktogramy vybraných vrstev W-Cu seřazené dle obsahu Cu.

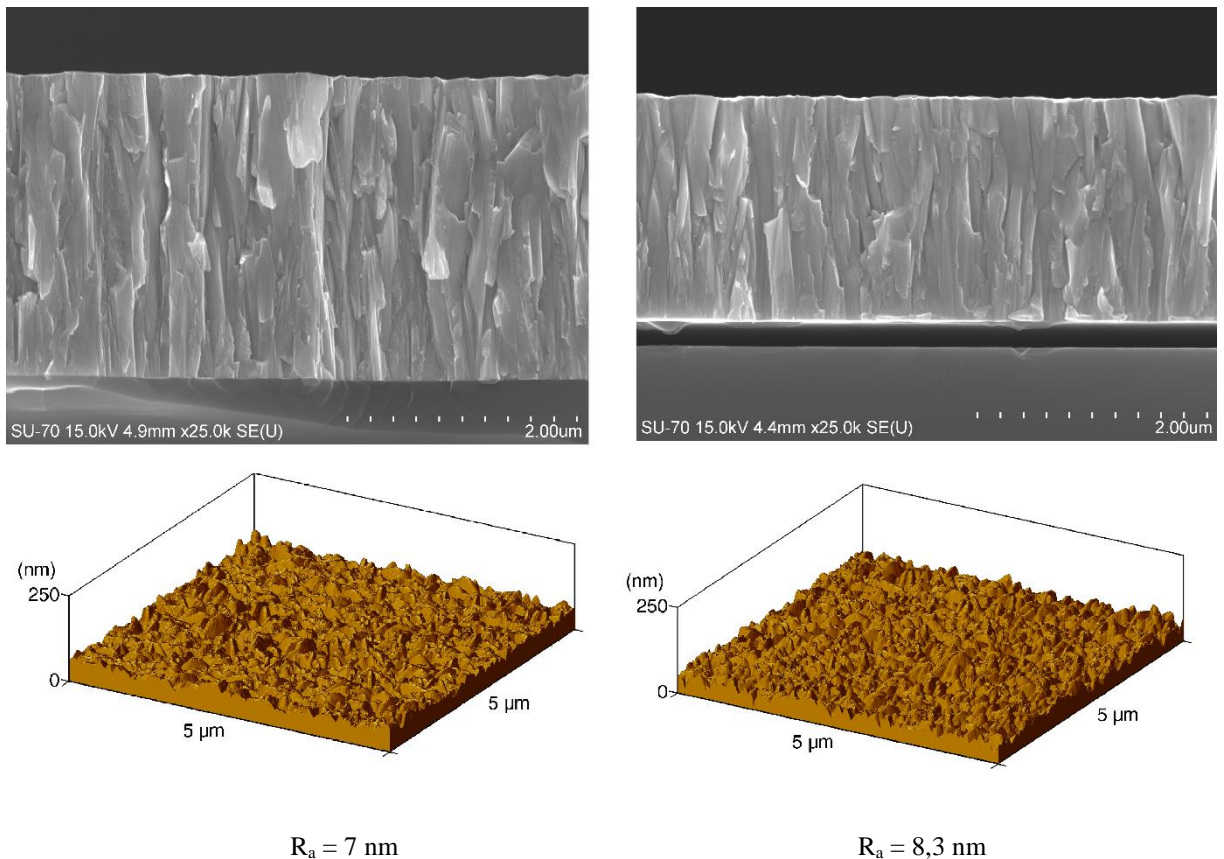
Z výše uvedených výsledků XRD měření byla určena mezirovinná vzdálenost – pro vrstvy s obsahem Cu od 0 do 70 at. % pro rovinu (110) odpovídající struktuře podobné bcc α -W a pro vrstvy s obsahem Cu od 82 do 100 at. % Cu pro rovinu (111) odpovídající struktuře podobné fcc Cu, viz schématické naznačení v Obr. 5.2. Dle rovnice (4.2) byla z nejintenzivnějších píků odpovídajících daným rovinám (opět viz schématické naznačení v Obr. 5.2) určena velikost krystalů, která byla počítána při zanedbání vlivu mikrodeformace. Závislost velikosti krystalů a mezirovinné vzdálenosti v závislosti na obsahu Cu je zobrazena na Obr. 5.2. Z tohoto obrázku je vidět, že mezirovinná vzdálenost lineárně klesá v celém rozsahu. Pokles se vyvíjí podle jedné směrnice až po 70 at. % Cu, kde dochází ke skokové změně, pak dochází k poklesu podle směrnice jiné. Tento vývoj koresponduje s výsledky XRD. K prvnímu lineárnímu poklesu dochází v důsledku zabudování menších atomů Cu do α -W mřížky W [85]. Skoková změna mezirovinné vzdálenosti pak souvisí se změnou krystalické mřížky na mřížku fcc Cu, kde s rostoucím obsahem Cu mezirovinná vzdálenost stále klesá, ale s rozdílnou směrnici. Ve velikosti zrn dochází při obsahu Cu nad 70 at. % také ke skokové změně. Nad 70 at. % Cu velikost zrn narůstá, pro vrstvu čisté Cu lehce klesne, ale stále je větší, než pro všechny vrstvy s obsahem Cu menším než 70 at. %.



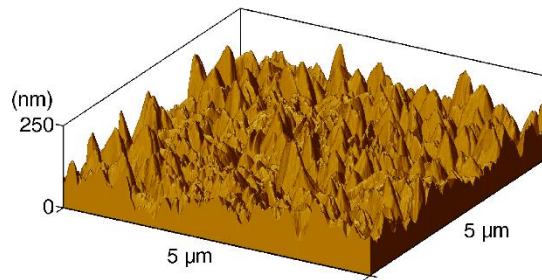
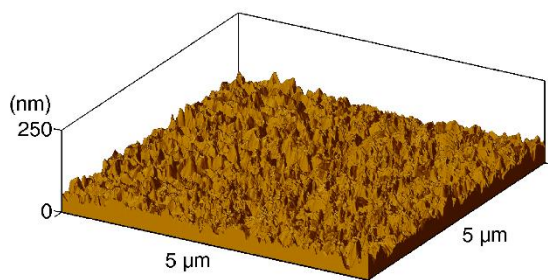
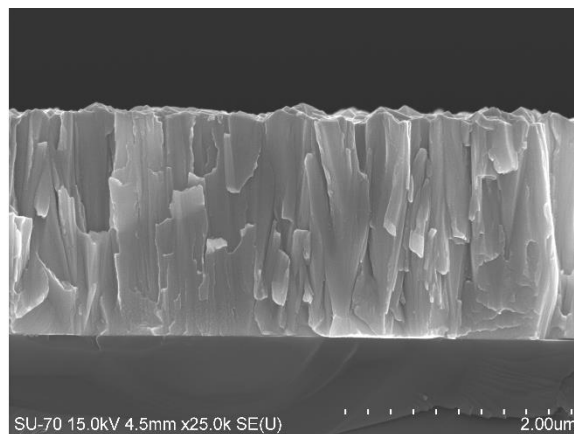
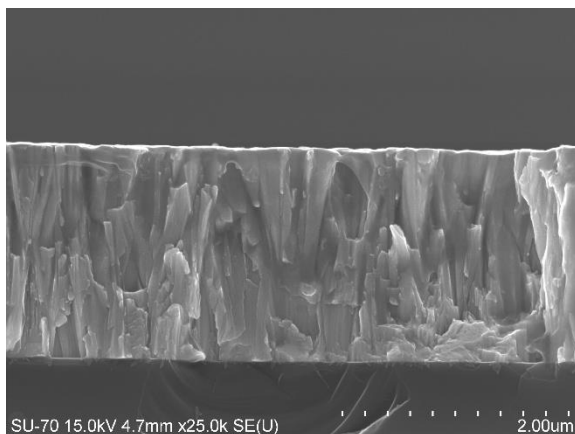
Obr. 5.2 Závislost mezirovinné vzdálenosti a vypočtené velikosti zrn na obsahu Cu. V obrázku je vyznačeno, pro které roviny byla určována mezirovinná vzdálenost.

5.1.2 Morfologie povrchu a vnitřní struktura

K pořízení snímků vrstev v příčném řezu (CS) byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a k pořízení snímků drsnosti povrchu vrstev byla použita mikroskopie atomárních sil (AFM). Níže jsou ukázány snímky vybraných vrstev s hodnotou drsnosti povrchu R_a vypočtenou ze zobrazené oblasti $5 \times 5 \mu\text{m}$. Z CS snímků níže je vidět, že všechny vrstvy mají poměrně denzifikovanou kolumnární strukturu, kde nejsou vidět žádné porézní útvary. Kolumnární strukturu potvrzují i snímky z AFM, kde jsou vidět útvary odpovídající zakončení sloupců pozorovaných na CS snímcích. Z AFM snímků a vypočtených hodnot drsnosti povrchu je vidět, že do 18 at. % Cu vykazují vrstvy podobnou drsnost s hodnotou od 7 do 9 nm – rostoucí s obsahem Cu, viz Obr. 5.3 a Obr. 5.4 vlevo. Vrstvy s 38 a 52 at. % Cu (Obr. 5.4 vpravo a Obr. 5.5 vlevo) vykazují větší drsnost 23,4 respektive 20 nm. Všechny tyto vrstvy měly α -W (bcc) strukturu. Vrstva s 82 at. % Cu má strukturu Cu (fcc). Se změnou struktury dochází k prudkému poklesu drsnosti na hodnotu 3,8 nm viz Obr. 5.5 vpravo.



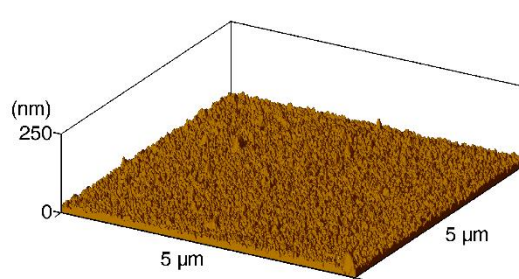
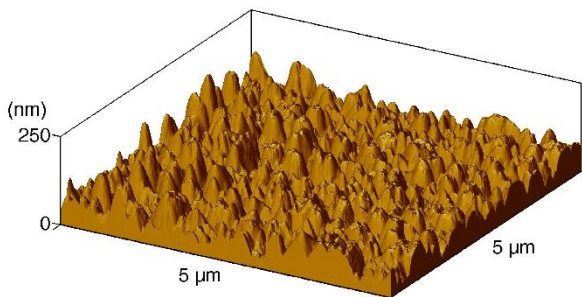
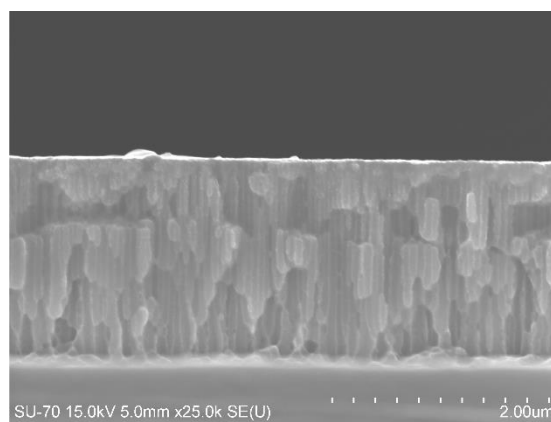
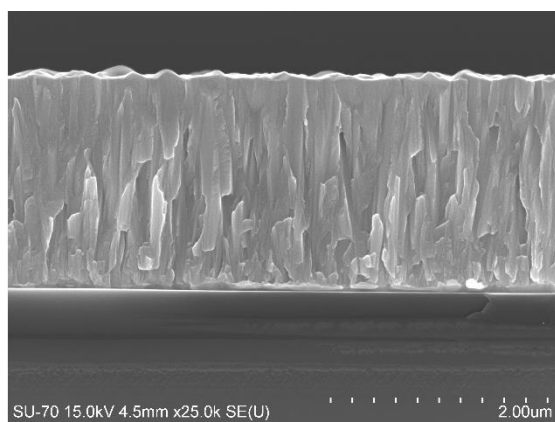
Obr. 5.3 Snímky ze SEM a AFM vrstev s 0 (vlevo) a 10 (vpravo) at. % Cu. Pro obě vrstvy je vyznačena hodnota drsnosti R_a vypočtená z AFM snímku.



$R_a = 9 \text{ nm}$

$R_a = 23,4 \text{ nm}$

Obr. 5.4 Snímky ze SEM a AFM vrstev s 18 (vlevo) a 38 (vpravo) at. % Cu. Pro obě vrstvy je vyznačena hodnota drsnosti R_a vypočtená z AFM snímku.



$R_a = 20 \text{ nm}$

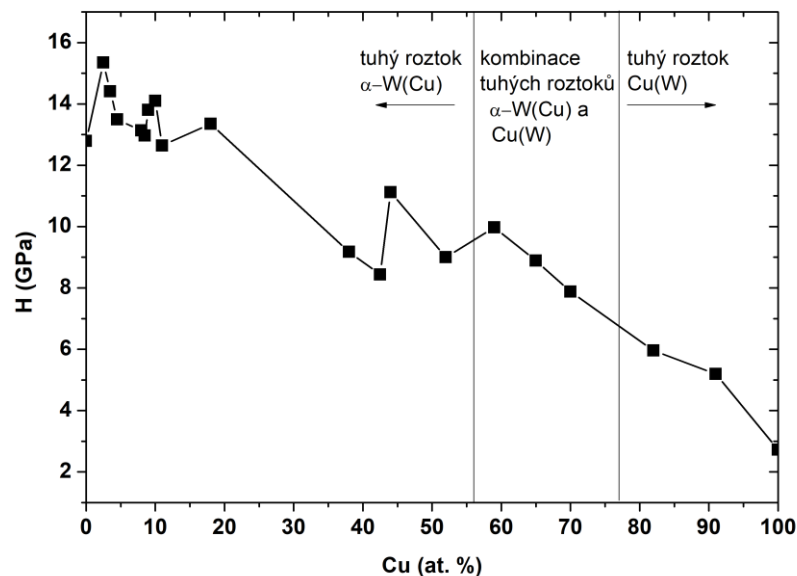
$R_a = 3,8 \text{ nm}$

Obr. 5.5 Snímky ze SEM a AFM vrstev s 52 (vlevo) a 82 (vpravo) at. % Cu. Pro obě vrstvy je vyznačena hodnota drsnosti R_a vypočtená z AFM snímku.

5.1.3 Mechanické vlastnosti vrstev ve stavu po depozici

Mechanické vlastnosti vrstev byly vyšetřovány mikroindentační zkouškou. Pro všechny vrstvy byla dodržena podmínka, že hloubka vniku indentoru nesmí přesáhnout 10 % tloušťky vrstvy, aby nedošlo k ovlivnění naměřených hodnot vlastnostmi substrátu.

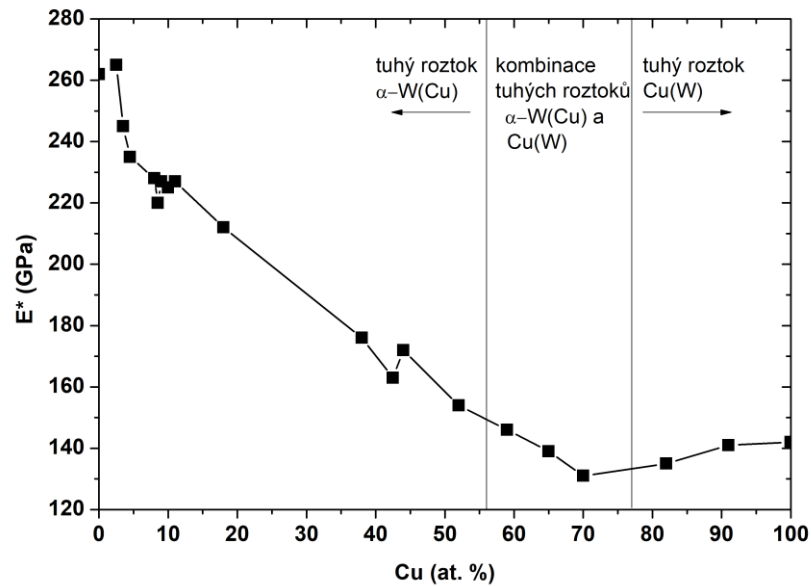
Výsledky měření tvrdosti vrstev W–Cu jsou ukázány na Obr. 5.6. Pro vrstvu čistého W dosahuje tvrdost hodnoty 12,8 GPa. Přidáním 2,5 at. % Cu dochází k nárůstu tvrdosti na maximální hodnotu 15,4 GPa. Pro vrstvy s obsahem Cu do 20 at. % je hodnota tvrdosti vyšší než pro vrstvu čistého W (kromě vrstvy s 11 at. % Cu). Dále je z Obr. 5.6 vidět, že s přibývajícím obsahem Cu tvrdost vrstev W–Cu klesá až pro vrstvu čisté Cu dosahuje nejnižší hodnoty 2,7 GPa. Z těchto výsledků lze říci, že až do 20 at. % Cu mají slitinové vrstvy W–Cu větší tvrdost než čistá vrstva W. Pro vrstvu čisté Cu dochází s přidáváním W až do 18 at. % W k nárůstu tvrdosti při současném zachování fcc mřížky Cu (v Obr. 5.6 označeno popiskem a šipkou). Porovnáním těchto výsledků s výsledky práce [71] lze říci, že v daném rozsahu složení je trend vývoje tvrdosti přibližně odpovídající. Rozdílné hodnoty jsou pravděpodobně způsobeny použitím rozdílných měřících přístrojů – v práci [71] byla tvrdost měřena příronem Hysitron Ubi Nanoindenter, který používá hrot typu Berkovitch.



Obr. 5.6 Závislost tvrdosti H vrstev W–Cu na obsahu Cu.

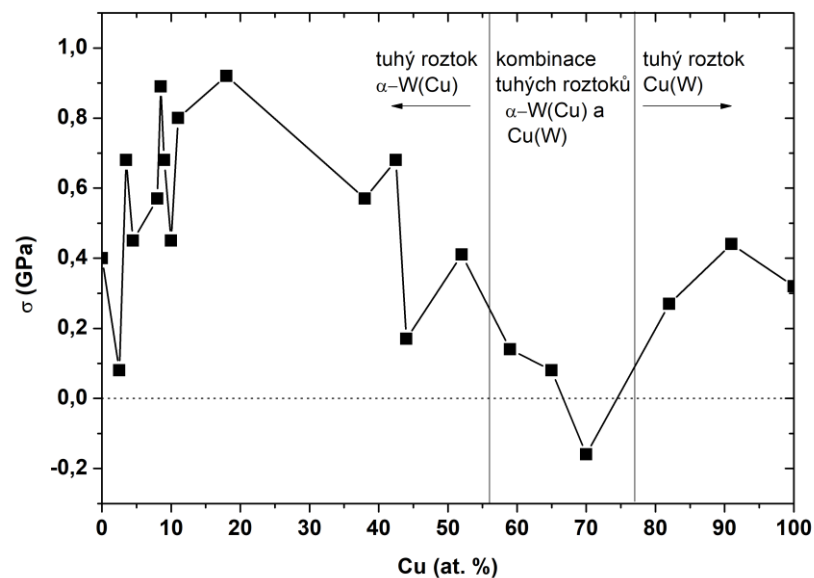
Obr. 5.7 ukazuje závislost efektivního Youngova modulu pružnosti E^* na obsahu Cu. Z Obr. 5.7 je vidět, že pro vrstvu s 2,5 at. % Cu se E^* nejdříve lehce zvýší z 262 GPa (pro čistý W) na 265 GPa, a pak téměř monotónně klesá až do 70 at. % Cu, kde dosahuje nejnižší hodnoty 131

GPa. S dalším zvyšováním obsahu Cu dochází k růstu E^* až k hodnotě 141 GPa pro vrstvu čisté Cu.



Obr. 5.7 Vývoj efektivního Youngova modulu pružnosti E^* vrstev W–Cu v závislosti na obsahu Cu.

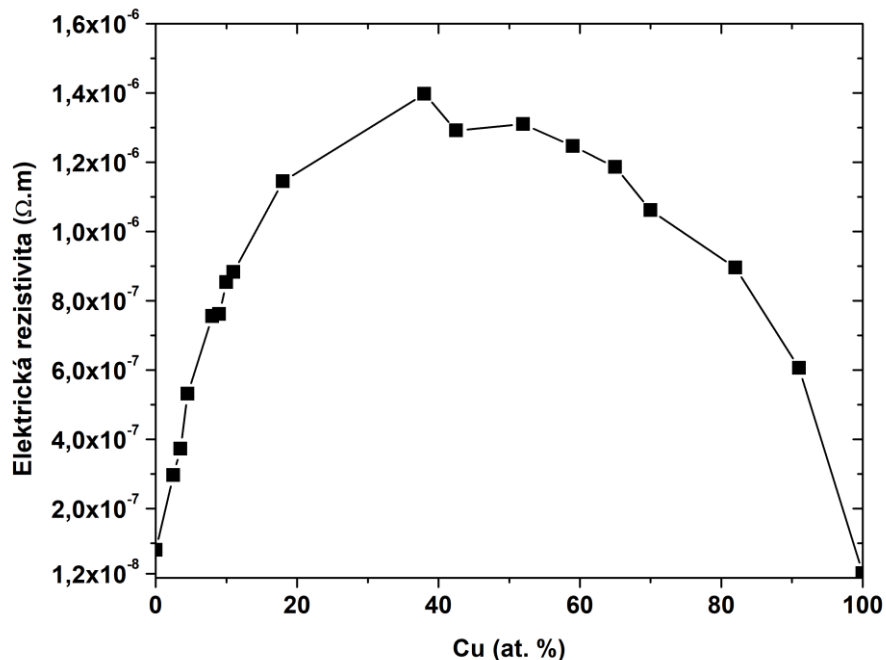
Na Obr. 5.8 je zobrazena závislost zbytkového pnutí σ na obsahu Cu. Většina vrstev vykazuje tahové pnutí. Do 50 at. % Cu se vyskytují spíše vyšší hodnoty zbytkového pnutí, od 50 at. % Cu spíše nižší.



Obr. 5.8 Vývoj zbytkového pnutí σ vrstev W–Cu v závislosti na obsahu Cu.

5.1.4 Elektrická rezistivita

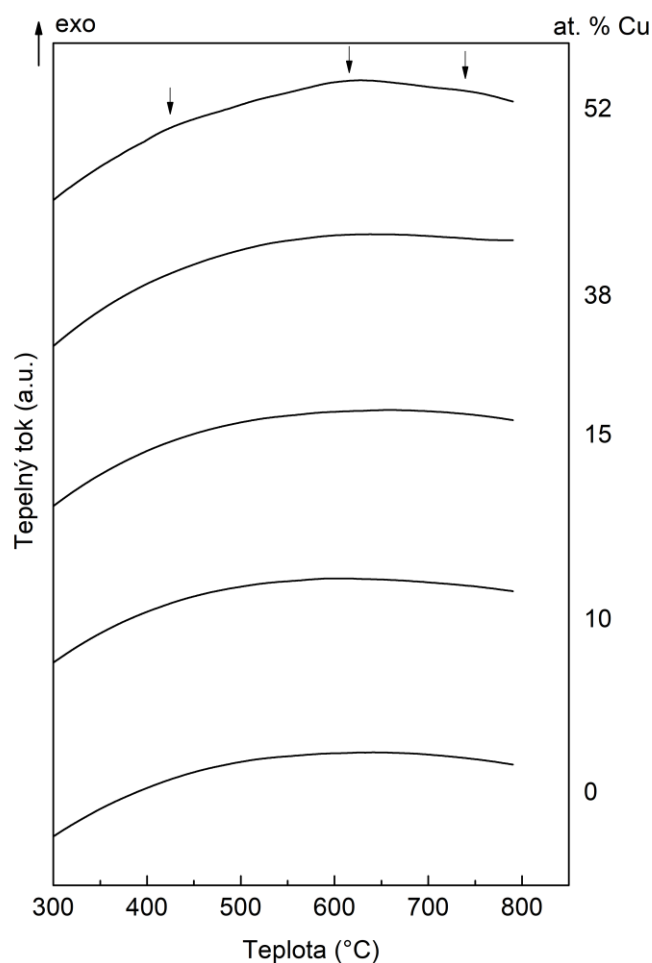
Elektrická (el.) rezistivita vrstev byla zjišťována pomocí čtyřbodové metody. Na Obr. 5.9 je zobrazen vývoj el. rezistivity vrstev W–Cu v závislosti na obsahu Cu. Pro vrstvu čistého W byla naměřena hodnota el. rezistivity $8,0 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$. S rostoucím obsahem Cu el. rezistivita vrstev narůstá až do obsahu 43 at. % Cu, kde dosahuje maximální hodnoty $1,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Dále s rostoucím obsahem Cu el. rezistivita klesá. Nejnižší hodnota el. rezistivity, odpovídající $1,2 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, byla naměřena pro vrstvu čisté Cu. Obecně je z vývoje el. rezistivity v závislosti na obsahu Cu vidět, že el. rezistivita všech slitin W–Cu je větší než el. rezistivita čistých kovů. To je pravděpodobně způsobeno vlivem rozdílných atomových parametrů, díky kterým se ve struktuře může vyskytovat větší množství defektů.



Obr. 5.9 Vývoj elektrické rezistivity vrstev W–Cu v závislosti na obsahu Cu.

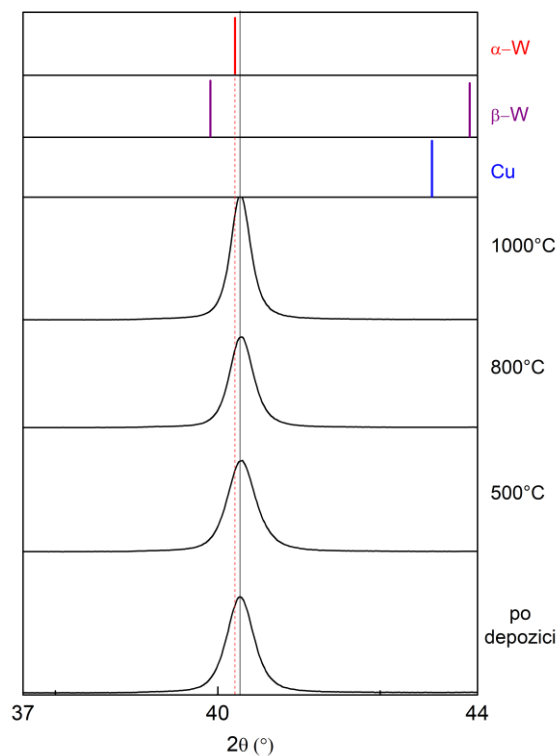
5.1.5 Měření fázových přeměn

Měření fázových přeměn ve vrstvách bylo provedeno pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Výsledné křivky vrstev s 0, 10 a 15 at. % Cu nevykazují žádné endotermické ani exotermické píky. Pro vrstvu s obsahem 52 at. % Cu se začíná objevovat náznak exotermických píků (v Obr. 5.10 označeno šipkami).

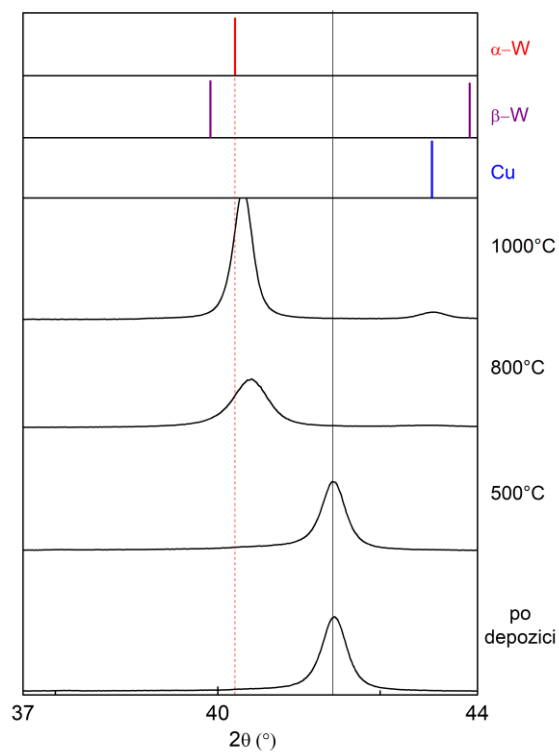


Obr. 5.10 DSC křivky vybraných vrstev W–Cu, seřazené dle obsahu Cu. Pro vrstvu s 52 at. % Cu jsou šípkami naznačeny náznaky exotermických píků.

Protože výsledky DSC měření nedaly jednoznačné informace o fázových přeměnách, byla provedena ještě XRD měření pro vybrané vrstvy, žíhané do teplot 500, 800 a 1000 °C. Výsledky těchto měření jsou ukázány na Obr. 5.11 pro vrstvu s 10 at. % Cu a na Obr. 5.12 pro vrstvu s 52 at. % Cu. Z Obr. 5.11 je vidět, že s rostoucí teplotou nedochází ke změně fázového složení ani posunu píků a při všech teplotách jsou výrazné pouze reflexe odpovídající α -W, což indikuje vysokou teplotní stabilitu tuhého roztoku α -W(Cu). Naproti tomu v případě vrstvy s 52 at. % Cu je z Obr. 5.12 vidět, že po ohřevu na 800 °C dochází k posunu majoritního píku směrem k pozici odpovídající α -W(110), tedy k nižším úhlům. Po ohřevu na 1000 °C lze pozorovat náznaky reflexí Cu, což odpovídá tomu, že dochází k částečnému vylučování atomů Cu z tuhého roztoku α -W(Cu). Z těchto výsledků lze vyvodit, že s rostoucím podílem Cu ve vrstvách klesá jejich teplotní odolnost vůči fázovým změnám. Avšak ani v případě vrstvy s 52 at. % Cu nedochází k úplnému vyloučení všech atomů Cu z tuhého roztoku α -W(Cu), protože píky odpovídající bcc α -W fázi jsou oproti standardu stále posunuté (viz Obr. 5.12 s detailem na pík α -W(110)).



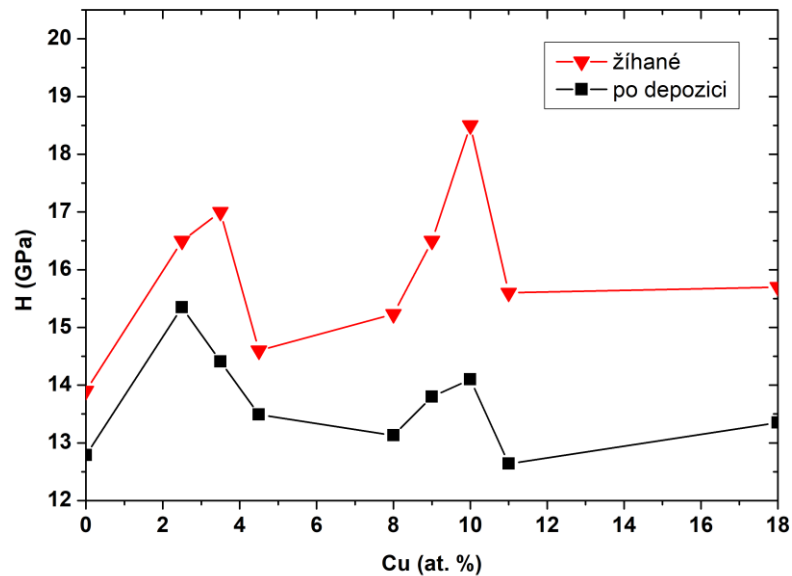
Obr. 5.11 Difraktogramy žíhaných fragmentů vrstvy W–Cu s 10 at. % Cu v práškové formě. Červená přímka označuje polohu standardu, černá polohu maxima píku.



Obr. 5.12 Difraktogramy žíhaných fragmentů vrstvy W–Cu s 52 at. % Cu v práškové formě. Červená přímka označuje polohu standardu, černá polohu maxima píku.

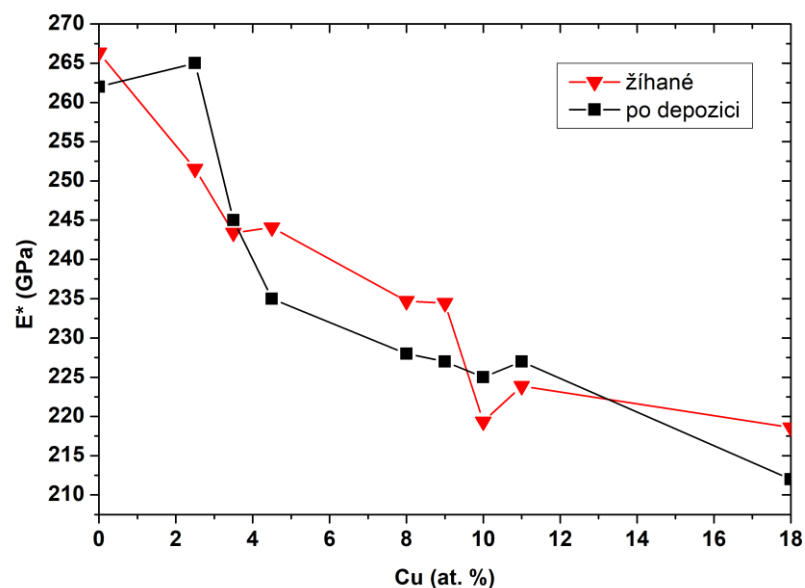
5.1.6 Mechanické vlastnosti žíhaných vrstev

V sérii vrstev W–Cu, byly mechanické vlastnosti zjišťovány i pro vybrané žíhané vrstvy. Na Obr. 5.13 jsou zobrazeny výsledky měření tvrdosti daných vybraných vrstev ve stavu po depozici a po ohřevu ve vakuu (s mezním tlakem 2×10^{-3} Pa) do teploty $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z Obr. 5.13 je na první pohled patrné, že tvrdost vyhřátých vrstev dosahuje vyšší hodnoty než tvrdost daných vrstev ve stavu po depozici. Konkrétně pro vrstvu čistého W došlo k nárůstu tvrdosti z 12,8 GPa na 14,0 GPa. K největšímu nárůstu tvrdosti došlo pro vrstvu s 10 at. % Cu, kde tvrdost narostla z 14,1 GPa na 18,5 GPa, tato vrstva po ohřevu vykazuje vůbec nejvyšší hodnotu tvrdosti.



Obr. 5.13 Vývoj tvrdosti H vybraných vrstev W–Cu ve stavu po depozici a po žíhání do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ v závislosti na obsahu Cu.

Na Obr. 5.14 jsou zobrazeny výsledky měření efektivního Youngova modulu pružnosti vybraných vrstev ve stavu po depozici a po ohřevu ve vakuu (s mezním tlakem 2×10^{-3} Pa) do teploty $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z Obr. 5.14 je vidět, že pro vrstvu čistého W se hodnota efektivního Youngova modulu zvýšila, konkrétně z 262 GPa na 266 GPa. Do obsahu 3,5 at. % Cu je hodnota E^* žíhaných vrstev nižší než hodnota pro vrstvy ve stavu po depozici, od 4,5 do 9 at. % Cu je tomu naopak. Žíhané vrstvy s 10 a 11 at. % Cu mají nižší hodnoty E^* než vrstvy ve stavu po depozici, u vrstvy s 18 at. % Cu je tomu opět naopak.

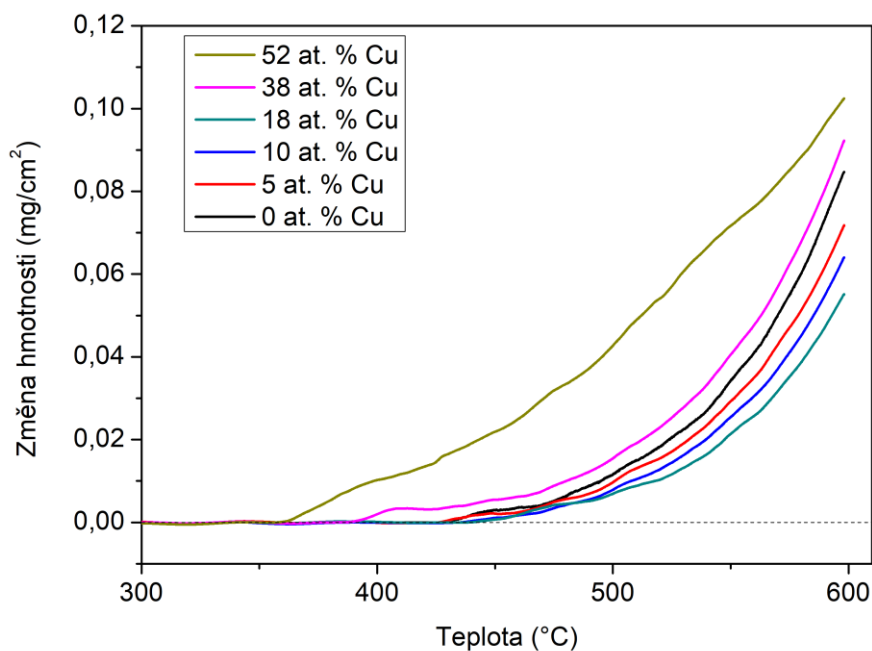


Obr. 5.14 Vývoj efektivního Youngova modulu pružnosti E^* vybraných vrstev W–Cu ve stavu po depozici. a po žíhání do 600 °C v závislosti na obsahu Cu.

5.1.7 Oxidační odolnost vrstev

K vyšetření oxidačního chování bylo u vybraných vrstev W–Cu provedeno termogravimetrické měření v atmosféře syntetického vzduchu s ohřevem do teploty 600 °C, jehož výsledky jsou ukázány na Obr. 5.15. Z výsledných křivek je na první pohled zřejmé, že přidání Cu má vliv na oxidační odolnost vrstev W–Cu. Pro vrstvy s obsahem Cu do 18 at. % lze říci, že až do teploty 430 °C nedochází k žádným změnám hmotnosti v důsledku oxidace, pak s rostoucí teplotou dochází k nárůstu hmotnosti. Konečný nárůst hmotnosti při 600 °C s rostoucím obsahem Cu nejdříve klesá, což naznačuje zlepšující se oxidační odolnost. Přidávání Cu až do obsahu 18 at. % Cu tedy zlepšuje oxidační odolnost. Dále od obsahu 38 at. % Cu lze pozorovat, že oxidační proces s rostoucím obsahem Cu začíná naopak při nižších teplotách a konečný nárůst hmotnosti při 600 °C je vyšší u vrstev W–Cu oproti čisté vrstvě W. Pro vyšší obsah Cu (38 a 52 at. % Cu) tedy dochází naopak k poklesu oxidační odolnosti vrstev W–Cu.

Tyto výsledky byly později podpořeny i měřením tloušťky zoxidované vrstvy pomocí spektroskopické elipsometrie a elektronové mikroskopie.



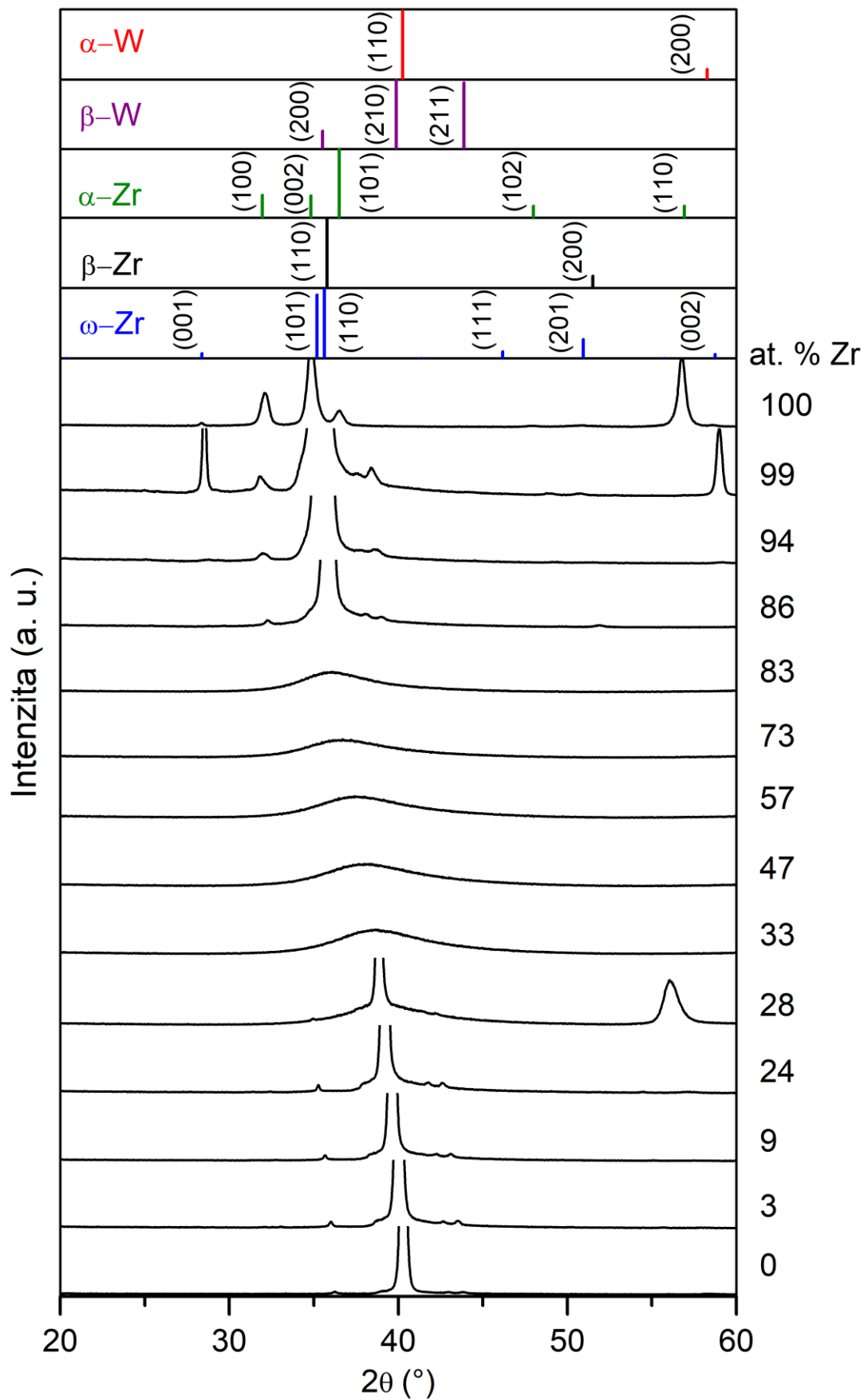
Obr. 5.15 Termogravimetrické křivky vybraných vrstev W–Cu.

5.2 Výsledky série W–Zr

5.2.1 Struktura a fázové složení vrstev

Struktura vrstev W–Zr včetně jejich fázového složení byla vyšetřována pomocí rentgenové difrakce (XRD). Na Obr. 5.16 jsou zobrazeny difraktogramy vybraných vrstev W–Zr. Difraktogramy jsou řazeny odspodu nahoru dle obsahu Zr. Pro vrstvu čistého W (s 0 at. % Zr) byl detailnější popis struktury již uveden v kapitole 5.2.1 (jedná se o stejnou vrstvu). Pro vrstvu čistého Zr (100 at. % Zr) byly pozorovány reflexe od rovin (100), (002), (101), (110), odpovídající fázi α -Zr s hexagonální těsně uspořádanou mřížkou (hcp) a minoritně také reflexe od roviny (001) odpovídající vysokotlaké fázi ω -Zr také s hcp mřížkou. Z difraktogramů na Obr. 5.16 je vidět, že s rostoucím obsahem Zr se až do 24 at % Zr tvoří tuhý roztok W–Zr, který zachovává α -W strukturu – Zr se zabudovává do bcc mřížky W. V důsledku toho nejsou pozorovány reflexe odpovídající Zr a dochází k posunu píků k nižším úhlům. Při 28 at. % Zr se objevuje široký pík odpovídající amorfnní fázi, na kterém je superponovaný ještě krystalický pík, odpovídající struktuře α -W. Zároveň je na difraktogramu pozorována další (posunutá) reflexe od roviny (200) odpovídající α -W s bcc mřížkou. Od 33 do 83 at. % Zr mají vrstvy W–Zr amorfnní strukturu. Při pohledu z druhého konce rozsahu složení se v difraktogramu v rozsahu od 0 do 14 at. % W objevují reflexe odpovídající strukturám Zr. Od 0 do 1 at. % W se ve struktuře vyskytují fáze α -Zr a ω -Zr. Při 4 at. % W se v difraktogramu objevuje reflexe odpovídající vysokotlaké ω -Zr a při 6 at. % W se v difraktogramu objevuje reflexe

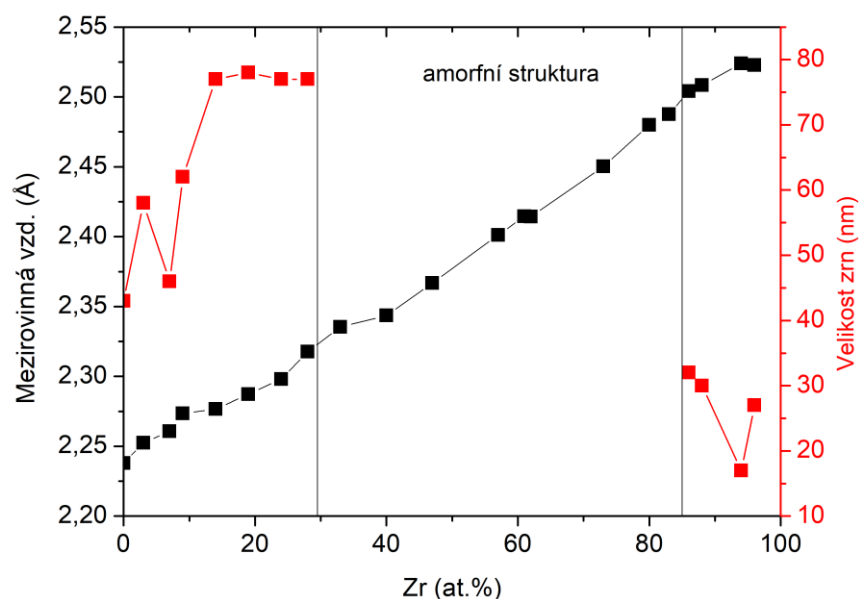
odpovídající vysokotlaké ω -Zr fázi společně s metastabilní, vysokoteplotní β -Zr fází. Při obsahu 12 a 14 at. % W dochází ke stabilizaci vysokoteplotní β -Zr fáze, jejíž reflexe se tak stává jedinou zřetelnou.



Obr. 5.16 Difraktogramy vybraných vrstev W-Zr seřazené dle obsahu Zr.

Z provedených XRD měření byla dále určena mezivrstevná vzdálenost, pro vrstvy s obsahem Zr do 28 at. % pro rovinu (110) odpovídající struktuře podobné bcc α -W, pro vrstvy s vyšším obsahem Zr byla mezivrstevná vzdálenost určena pro rovinu (002) odpovídající struktuře podobné hcp α -Zr nebo pro rovinu (110) odpovídající struktuře podobné bcc β -Zr, případně pro rovinu (101) odpovídající struktuře hcp ω -Zr dle intenzity píků od daných rovin. Pro vrstvy s amorfni strukturou byla „mezivrstevná vzdálenost“ vypočtena pomocí rovnice (4.1) z polohy amorfniho píku a neodpovídá konkrétní rovině, ale spíše střední vzdálenosti shluků atomů. Z nejintenzivnějších píků byla dle rovnice (4.2) určena velikost krystalů, která byla počítána při zanedbání vlivu mikrodeformace. Vývoj mezivrstevné vzdálenosti a velikosti zrn je na Obr. 5.17 zobrazen v závislosti na obsahu Zr. Z Obr. 5.17 je vidět lineární nárůst mezivrstevné vzdálenosti s rostoucím obsahem Zr. Velikost zrn vrstev tvořících ve struktuře tuhý roztok W-Zr (tedy od 3 do 24 + částečně 28 at. % Zr) je vždy větší než zrna vrstvy čistého W. V rozsahu od 14 do 29 at. % Zr je velikost zrn téměř konstantní. Pak následuje amorfni oblast, za kterou velikost zrn klesá až do obsahu 24 at. % Zr. Pro vrstvy s vysokým obsahem Zr nebyly vypočítány hodnoty mezivrstevné vzdálenosti ani velikosti zrn, neboť tyto vrstvy obsahují více různých fází.

Porovnáním Obr. 5.2 pro vrstvy W-Cu s Obr. 5.17 je vidět opačný vývoj mezivrstevné vzdálenosti vrstev W-Zr, která se zvětšuje, a naopak velikost zrn vrstev W-Zr se s rostoucím obsahem Zr snižuje na rozdíl od Cu, kde nad 70 at. % Cu dochází k nárůstu velikosti zrn.

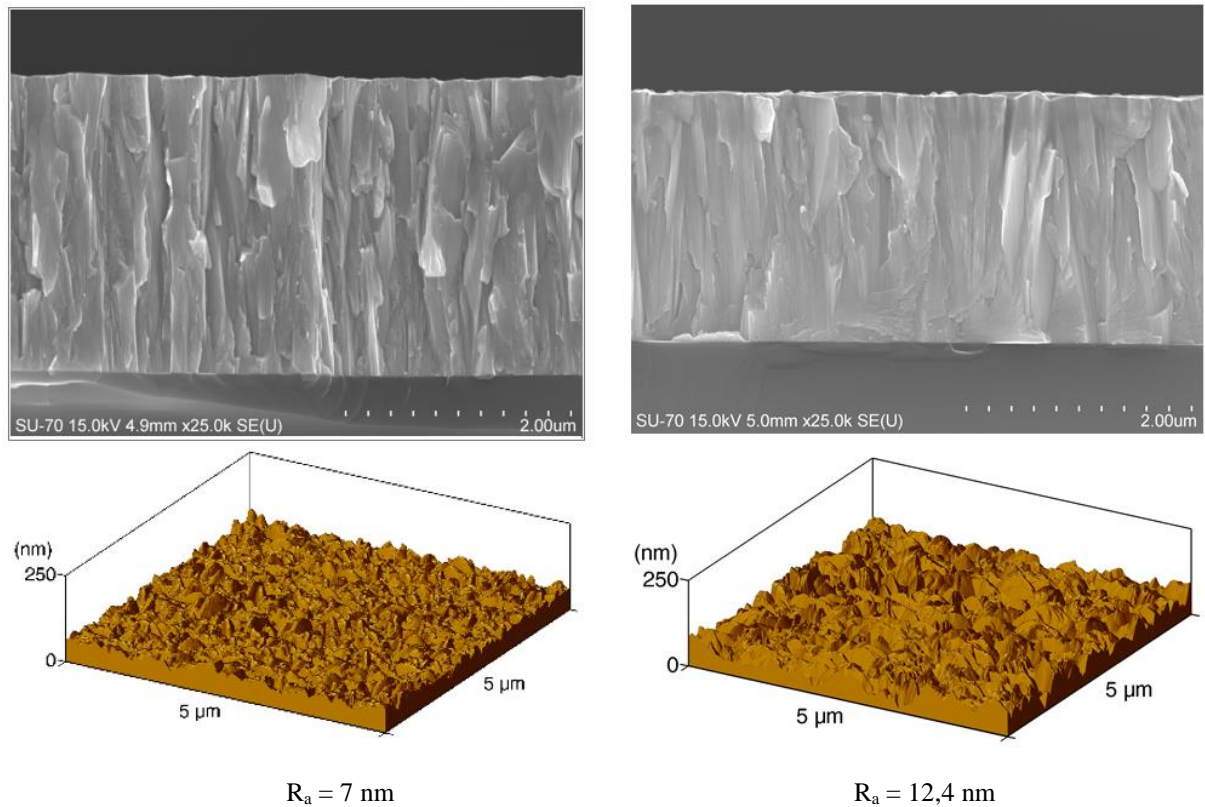


Obr. 5.17 Závislost mezirovinné vzdálenosti a vypočtené velikosti zrn na obsahu Zr.

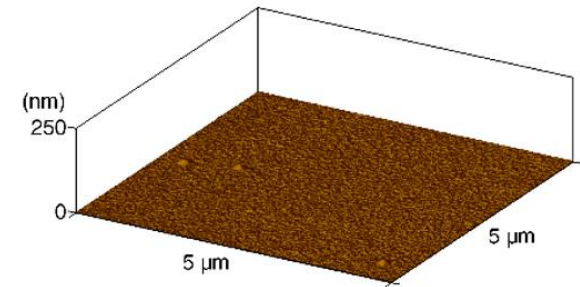
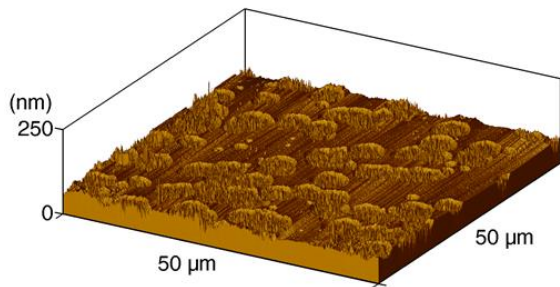
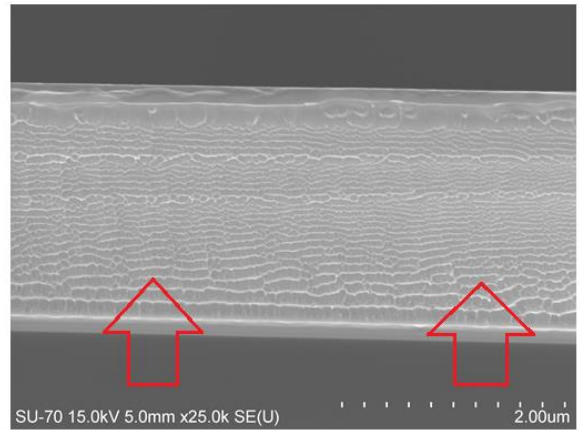
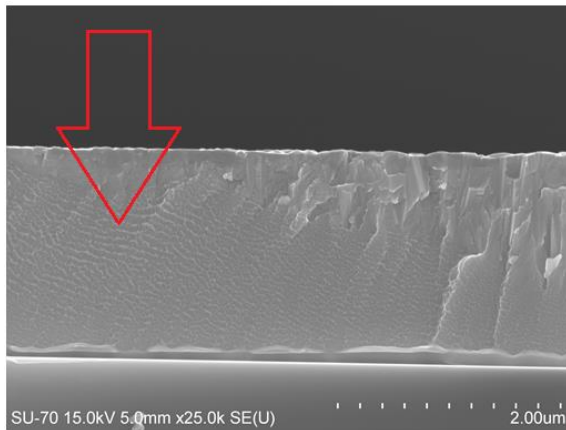
5.2.2 Morfologie povrchu a vnitřní struktura

K pořízení snímků průřezu vrstvou (CS) byla využita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a k pořízení snímků drsnosti povrchu vrstev byla použita mikroskopie atomárních sil (AFM). Níže jsou ukázány snímky vybraných vrstev s hodnotou drsnosti povrchu R_a vypočtenou z oblasti $5 \times 5 \mu\text{m}$. Ze snímků níže je vidět, že do 24 at. % Zr se vytváří vrstvy s kolumnární, krystalickou strukturou a s rostoucím obsahem Zr roste povrchová drsnost vrstev, viz oba Obr. 5.18. Pro vrstvu s 28 at. % Zr se vytváří velmi zajímavá struktura, která bude blíže popsána později. Nyní lze říci, že pro vrstvy s 28 a 86 at. % Zr je na CS snímcích (Obr. 5.19 vlevo a Obr. 5.20 vlevo) vidět, že tyto vrstvy mají nehomogenní strukturu tvořenou částečně fází amorfní spolu s fází krystalickou. Z Obr. 5.19 je vidět, že s amorfní fází se skokově snižuje drsnost až na extrémní hodnotu $R_a = 0,2 \text{ nm}$ (ve srovnání s krystalickými vrstvami). Vrstva s obsahem 62 at. % Zr vykazuje plně amorfní strukturu s drsností $R_a = 0,3 \text{ nm}$. Z Obr. 5.19 vpravo je na CS snímku vidět, že během lámání vrstvy došlo k vytvoření smykových pásů (*shear-bandů*) typických pro kovová skla. Smykové pásy lze pozorovat i na CS snímcích vrstev s 28 a 86 at. % Zr (Obr. 5.19 vlevo a Obr. 5.20 vpravo), jež odpovídají vrstvám s určitým podílem amorfní fáze. V případě vrstvy s 86 at. % Zr smykové pásy navíc vytváří tzv. žilnaté obrazce (*vein pattern*), které jsou pro kovová skla také typické [86,87]. Z toho lze soudit, že všechny vrstvy W–Zr s amorfní fází by mohly být kovovými skly, avšak aby bylo možné s jistotou prohlásit, že všechny tyto vrstvy jsou kovovými skly, bylo by potřeba pro všechny

provést ještě další analýzy (např. DSC). Dle Obr. 5.19 vlevo, Obr. 5.20 vlevo a výsledků XRD, tak vrstvy s 28 a 82 at. % Zr tvoří možné rozhraní kovových skel a krystalických vrstev. Pro vrstvu s 94 at. % Zr je z Obr. 5.20 vpravo vidět, že vrstva už má opět kolumnární, krystalickou strukturu a má největší povrchovou drsnost $R_a = 15,2$ nm.



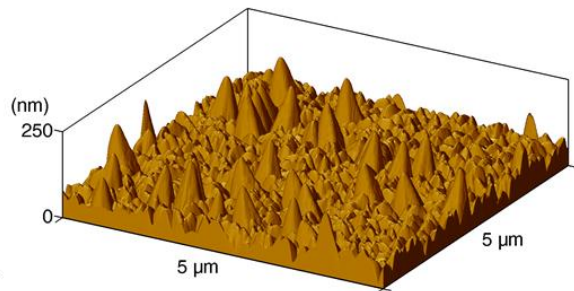
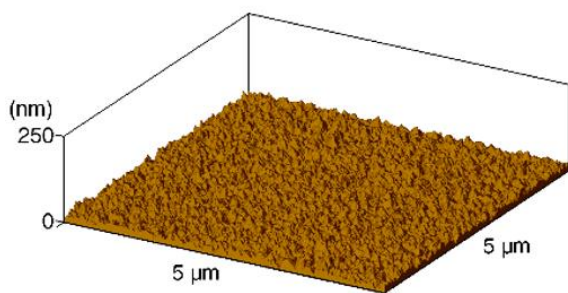
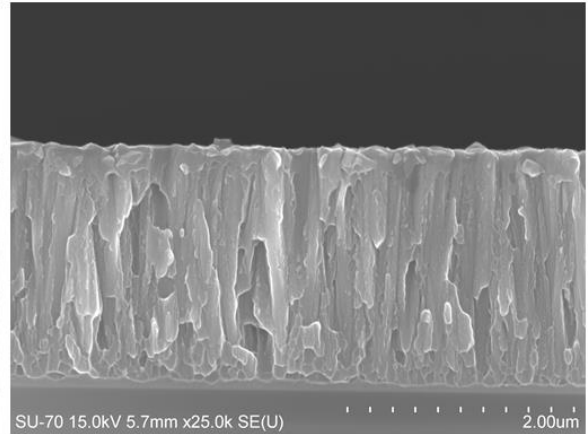
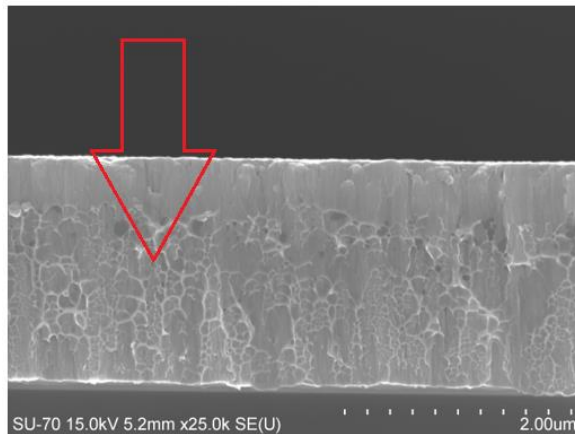
Obr. 5.18 Snímky ze SEM a AFM vrstev s 0 (vlevo) a 24 (vpravo) at. % Zr. Pro obě vrstvy je vyznačena hodnota drsnosti R_a vypočtená z AFM snímku.



$R_a = 0,2 \text{ nm}$ (mimo kruhové útvary)

$R_a = 0,3 \text{ nm}$

Obr. 5.19 Snímky ze SEM a AFM vrstev s 28 (vlevo) a 62 (vpravo) at. % Zr. Pro obě vrstvy je vyznačena hodnota drsnosti R_a vypočtená z AFM snímku. Červené šipky označují smykové pásy, typické pro kovová skla.

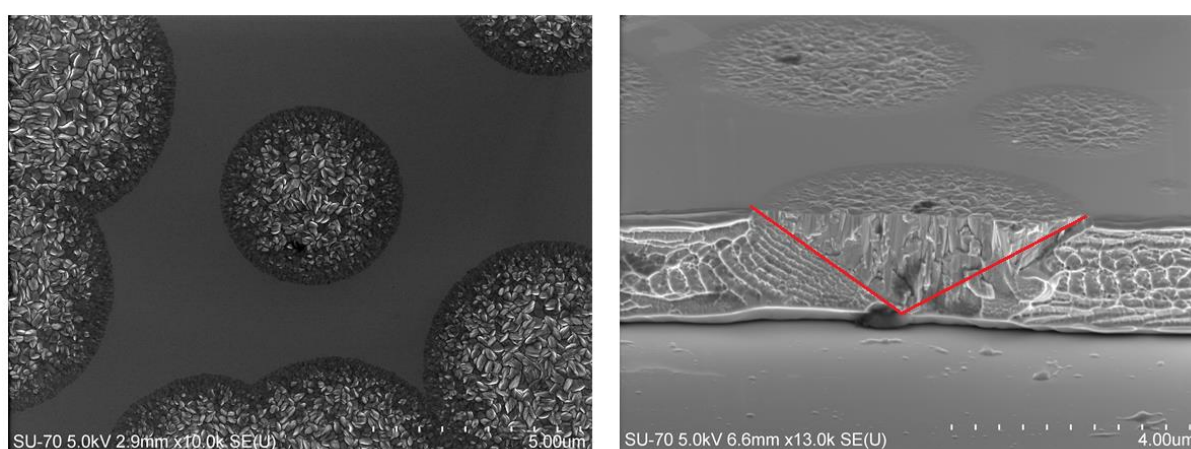


$R_a = 4,7 \text{ nm}$

$R_a = 15,2 \text{ nm}$

Obr. 5.20 Snímky ze SEM a AFM vrstev s 86 (vlevo) a 94 (vpravo) at. % Zr. Pro obě vrstvy je vyznačena hodnota drsnosti R_a vypočtená z AFM snímku. Červená šipka označuje „žilnatou strukturu“ ze smykových pásů.

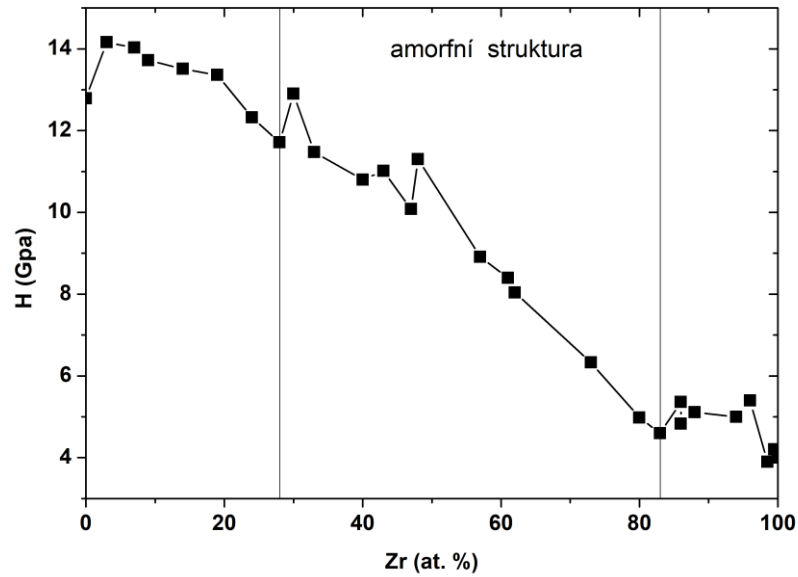
Obr. 5.21 ukazují detailněji zajímavou strukturu vrstvy s 28 at. % Zr. Na Obr. 5.21 je zobrazen SEM snímek s detailem povrchu s kruhovými útvary v amorfni matrici (vlevo) a SEM snímek lomu tímto útvarem při pohledu šikmo na povrch a lom (vpravo). Z dosavadních měření bylo zjištěno, že struktura vrstvy je tvořena amorfni fází s krystalickými kužely, které mají kolumnární mikrostrukturu viz Obr. 5.21. Největší krystalické kužely dle AFM snímku (Obr. 5.19 vlevo) dosahují v maximu velikosti až 5 μm (průměr na povrchu) a dle CS snímku na Obr. 5.21 prorůstají celou vrstvou. Menší krystalické kužely neprorůstají celou tloušťkou vrstvy, ale začínají někde v objemu vrstvy – podle toho, jak velké jsou na povrchu. Struktura této vrstvy bude dále podrobněji vyšetřována. Prozatím byly jen pořízeny snímky na Obr. 5.21.



Obr. 5.21 SEM snímek povrchu s kruhovými útvary v amorfni matrici (vlevo) a CS snímek lomu kruhovitým útvarem (kuželem naznačeným červeně) při pohledu šikmo na povrch a lom (vpravo).

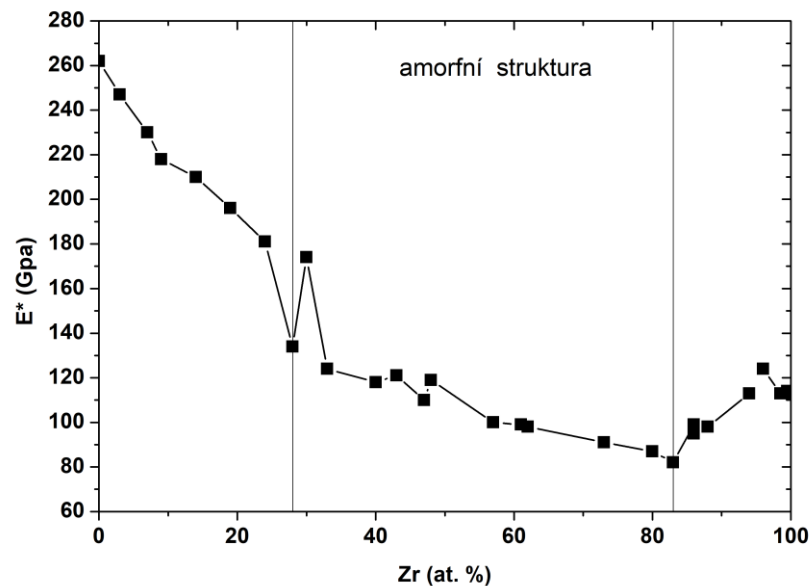
5.2.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti vrstev byly vyšetřovány mikroindentační zkouškou. Pro všechny vrstvy byla dodržena podmínka, že hloubka vniku indentoru nesmí přesáhnout 10 % tloušťky vrstvy, aby nedošlo k ovlivnění naměřených hodnot vlastnostmi substrátu. Výsledky měření tvrdosti vrstev W–Zr jsou ukázány na Obr. 5.22. Tvrdost vrstvy čistého wolframu dosahuje hodnoty 12,8 GPa. Z Obr. 5.22 je vidět, že přidáním Zr dochází pro vrstvy v rozsahu od 3 do 19 at. % Zr ke zvýšení tvrdosti nad hodnotu čistého W. Maximální hodnoty tvrdosti 14,2 GPa dosahuje vrstva se 3 at. % Zr, poté tvrdost téměř lineárně klesá až k hodnotě 4,6 GPa odpovídající vrstvě s 83 at. % Zr. S rostoucím obsahem Zr se tvrdost opět lehce zvyšuje a pro vrstvy s obsahem od 86 do 96 at. % Zr má téměř konstantní hodnotu cca 5 GPa. Zvýšení tvrdosti koresponduje s tím, že při 86 at. % Zr se amorfni struktura mění na krystalickou. Při pohledu z druhé strany rozsahu lze říci, že vrstvy W–Zr s obsahem W do 4 at. % vykazují vyšší tvrdost než vrstva čistého Zr.



Obr. 5.22 Vývoj tvrdosti H vrstev W–Zr v závislosti na obsahu Zr.

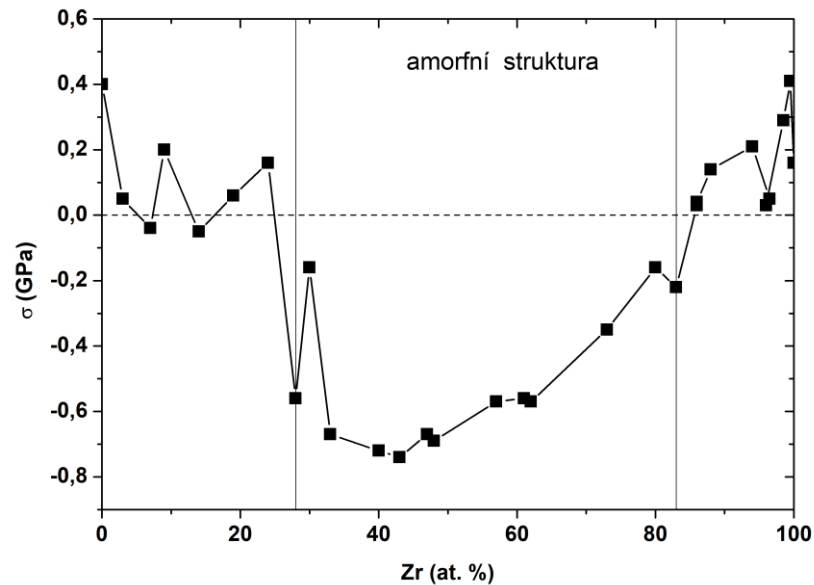
Na Obr. 5.23 je znázorněn vývoj efektivního Youngova modulu v závislosti na obsahu Zr. Nejvyšší hodnotu efektivního Youngova modulu E^* vykazuje vrstva čistého W, konkrétně 262 GPa, s rostoucím obsahem Zr ve vrstvách se pak hodnota E^* téměř monotónně snižuje, až při obsahu 83 at. % Zr dosahuje minimální hodnoty 82 GPa. Při pohledu od vrstvy čistého Zr s hodnotou E^* odpovídající 113 GPa dochází při přidání 4 at. % W ke zvýšení E^* na hodnotu 124 GPa. Dále pak s klesajícím obsahem Zr hodnota E^* klesá až k již zmíněnému minimu.



Obr. 5.23 Vývoj efektivního Youngova modulu pružnosti E^* vrstev W–Zr v závislosti na obsahu Zr.

Na Obr. 5.24 je zobrazen vývoj zbytkového pnutí vrstev W–Zr v závislosti na obsahu Zr. Největší hodnotu pnutí (0,41 GPa) vykazuje vrstva s 99,5 at. % Zr, druhou nejvyšší (0,4 GPa)

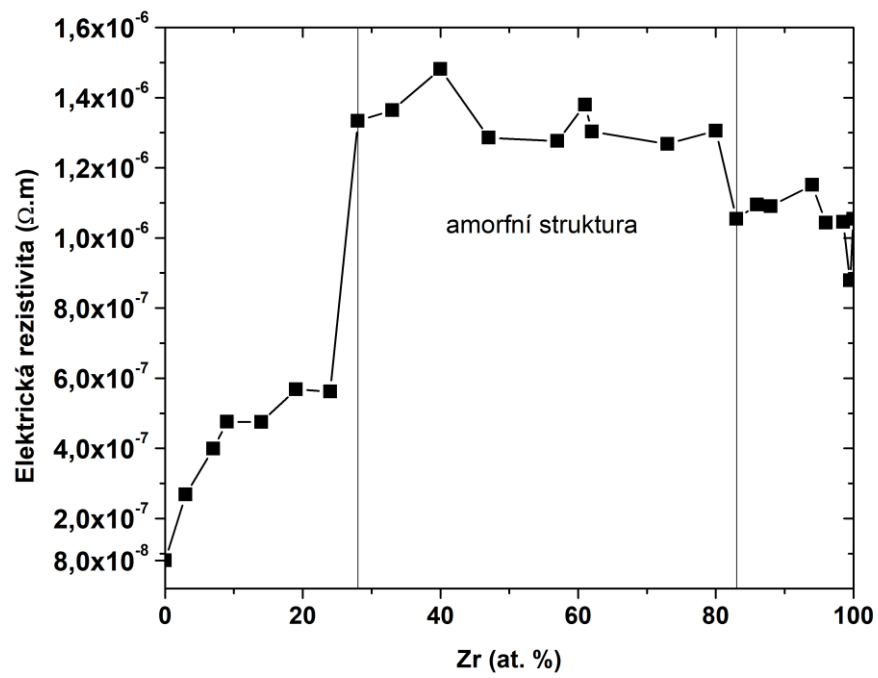
pak vrstva čistého W. Z Obr. 5.24 je vidět, že většina vrstev s krystalickou strukturou vykazuje tahové pnutí, výjimku tvoří vrstvy s 7 a 14 at. % Zr, které vykazují malé tlakové pnutí (-0,04 a -0,05 GPa). Naopak všechny vrstvy s amorfni strukturou vykazují tlakové pnutí, které dosahuje největší záporné hodnoty -0,74 GPa pro vrstvu s 43 at. % Zr.



Obr. 5.24 Vývoj zbytkového pnutí σ vrstev W–Zr v závislosti na obsahu Zr.

5.2.4 Elektrická rezistivita

Elektrická rezistivita vrstev W–Zr byla zjišťována pomocí čtyřbodové metody. Na Obr. 5.25 je zobrazen vývoj el. rezistivity vrstev W–Zr v závislosti na obsahu Zr. Pro vrstvu čistého W byla naměřena hodnota el. rezistivity $8,0 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$. S rostoucím obsahem Zr el. rezistivita vrstev pozvolna narůstá až do obsahu 24 at. % Zr. Při 28 at. % Zr dochází ke změně krystalické struktury na amorfni strukturu a el. rezistivita skokově narůstá. Maximální hodnoty $1,5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ dosahuje el. rezistivita při 40 at. % Zr. Dále s rostoucím obsahem Zr el. rezistivita klesá. V rozsahu od 40 at. % Zr dosahuje nejnižší hodnota el. rezistivity $8,8 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$, a to pro vrstvu s 99,5 at. % Zr. Pro vrstvu čistého Zr byla naměřena hodnota $1,1 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Přidáním malého množství W (max 4 at. %) do Zr lze tedy snížit el. rezistivitu téměř čisté vrstvy Zr. Obecně je však el. rezistivita slitin W–Zr větší než el. rezistivita čistých kovů vlivem rozdílných atomových parametrů, díky kterým se ve struktuře může vyskytovat větší množství defektů.



Obr. 5.25 Vývoj elektrické rezistivity vrstev W–Zr v závislosti na obsahu Zr.

6 Závěr

V rámci této diplomové práce byly pomocí nerovnovážného procesu magnetronového naprašování připraveny dvě série vrstev. Série W–Cu připravená kombinací stejnosměrného magnetronového naprašování a vysokovýkonového magnetronového naprašování a série W–Zr připravená pomocí stejnosměrného magnetronového naprašování. Hlavním cílem bylo vyšetřit strukturu a vlastnosti připravených slitinových vrstev v širokém rozsahu složení a ukázat zda-li v nemísitelném systému W–Cu a mísitelném systému W–Zr (obojí platí za rovnovážných podmínek), lze metodou magnetronového naprašování připravit vrstvy s metastabilní strukturou, jako jsou nerovnovážné tuhé roztoky, vysokoteplotní fáze či kovová skla. Tyto znalosti jsou důležité pro budoucí výzkum ternárních vrstev W–Zr–Cu, který je však nad rámec této diplomové práce.

Hlavní výsledky lze shrnout následovně:

V případě vrstev W–Cu bylo pomocí rentgenové difrakce zjištěno, že všechny vrstvy W–Cu připravené v rámci této diplomové práce jsou tvořeny tuhým roztokem (případně kombinací dvou tuhých roztoků). Až do 52 at. % Cu se atomy Cu zabudovávají do bcc mřížky α -W a pro vyšší obsah mědi se naopak zabudovávají atomy W do fcc mřížky Cu. Na přechodu mezi oběma těmito tuhými roztoky nelze však vyloučit přítomnost obou dvou. Pro obsah 10 at. % Cu vykazoval tuhý roztok α -W(Cu) vysokou teplotní stabilitu proti fázovým změnám (až do teploty 1000 °C), zatímco při vyšším obsahu Cu (52 at. % Cu) byl tuhý roztok α -W(Cu) stabilní do teploty 500 °C a za vysokých teplot nad 800 °C dochází k částečnému vylučování Cu z tuhého roztoku a struktura se začíná rozpadat do dvou fází bcc α -W a fcc Cu. Z toho vyplývá, že příprava vrstev pomocí nerovnovážného procesu magnetronového naprašování může vést k mísitelnosti i u systémů, které podle rovnovážného diagramu jsou zcela nemísitelné, a navíc jak se ukázalo, tyto vrstvy pak mohou vykazovat i vysokou teplotní stabilitu.

Z mechanických vlastností lze jako hlavní výsledek uvést, že tenkovrstvé slitiny W–Cu až do obsahu 20 at. % Cu vykazují větší tvrdost (max. 15,4 GPa při 2,5 at. % Cu) než vrstva čistého W (12,8 GPa). Stejně tak přidání W do Cu má pozitivní vliv na velikost tvrdosti, konkrétně došlo k nárůstu z 2,7 GPa pro vrstvu čisté Cu na 5,9 GPa pro vrstvu s 18 at. % W. Žíhání vrstev (zkoumány pouze vrstvy do 18 at. % Cu) ve vakuu do 600 °C vedlo k dalšímu nárůstu tvrdosti.

Dále bylo zjištěno, že se s rostoucím obsahem Cu zvyšuje oxidační odolnost slitinových vrstev W–Cu a to až do obsahu 18 at. % Cu.

Pro vývoj elektrické rezistivity byl naměřen očekávatelný trend, tedy že nejnižší hodnotu rezistivity vykazují vrstvy čistých kovů bez příměsí (W $1,7 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ a Cu $1,2 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) a s rostoucím obsahem příměsí rezistivita z obou stran rozsahu stoupá.

V případě vrstev W–Zr bylo pomocí rentgenové difrakce zjištěno, že do obsahu 24 at. % Zr se ve struktuře vytváří tuhý roztok W–Zr se strukturou α -W. Od obsahu 33 do 83 at. % Zr se vytváří amorfni struktura, kde z mikrostruktury některých z těchto vrstev lze usuzovat, že se s největší pravděpodobností jedná o kovová skla. Vrstvy s 28 a 86 at. % Zr, tvoří jakési rozhraní mezi vrstvami s amorfni (skelnou) a krystalickou strukturou, neboť v určitém množství obsahují obě fáze. Od obsahu 88 do 96 at. % Zr se ve struktuře vytváří tuhý roztok se strukturou odpovídající vysokoteplotní β -Zr fázi, při vyšším obsahu Zr se ve struktuře vytváří kombinace tuhých roztoků se strukturou odpovídající vysokotlaké ω -Zr, vysokoteplotní β -Zr a α -Zr fázi. Z hlediska struktury za zmínku stojí vrstva s 28 at. % Zr, kde se v amorfni matici vytváří kolumnární mikrokrytalické „ostrůvky“ ve tvaru kužele se špičkou ve vrstvě. Tato vrstva bude předmětem dalšího zkoumání.

Z mechanických vlastností lze jako hlavní výsledek uvést, že tenkovrstvé slitiny W–Zr až do obsahu 19 at. % Zr vykazují větší tvrdost (max. 14,2 GPa při 3 at. % Zr) než vrstva čistého W (12,8 GPa). Z druhé strany rozsahu lze z obecného hlediska říci, že stejně tak přidání W do Zr má pozitivní vliv na hodnotu tvrdosti vrstev W–Zr ve srovnání s tvrdostí samotného Zr. Co se týče zbytkového pnutí, vrstvy s krystalickou strukturou vykazují spíše tahové pnutí a vrstvy s amorfni strukturou spíše tlakové pnutí.

Pro vývoj elektrické rezistivity lze říci, že nejnižší hodnoty dosahuje pro vrstvu čistého W, s rostoucím obsahem Zr pozvolna narůstá a s přechodem krystalické struktury na amorfni strukturu elektrická rezistivita skokově narůstá. V oblasti amorfni struktury dosahuje nejvyšší hodnoty. Dále s rostoucím obsahem Zr dochází k pozvolnému poklesu hodnoty elektrické rezistivity.

7 Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] J. William D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, 9th ed., John Wiley & sons, 2013.
- [2] J. Houška, *Fyzika pevných látek 2, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2018/2019)*, (n.d.).
- [3] P. Duchek, *Materiály nekovové, přednáškový kurz FST ZČU Plzeň (zimní semestr 2019/2020)*, (n.d.).
- [4] H. Czichos, *Materials and Their Characteristics: Overview*, Springer Handb. Mater. Meas. Methods. (2006) 95–102.
- [5] P. Yu, H.Y. Bai, M.B. Tang, W.L. Wang, Excellent glass-forming ability in simple Cu₅₀Zr₅₀-based alloys, 351 (2005) 1328–1332. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.012.
- [6] P. Ryš, *Nauka o materiálu I*, 3. vydání, VŠSE, Plzeň, 1978.
- [7] E. Dorazil, *Nauka o materiálu I*, Ediční středisko VUT Brno, Brno, 1979.
- [8] H. Ibach, H. Luth, *Solid-State Physics, an introduction to principles of material science.*, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [9] L. Brewer, A most striking confirmation of the Engel metallic correlation, *Acta Metall.* 15 (1967) 553–556. doi:10.1016/0001-6160(67)90088-0.
- [10] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., Scott Pub., 1990.
- [11] H. Ren, X. Liu, J. Ning, Microstructure and mechanical properties of W-Zr reactive materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 660 (2016) 205–212. doi:10.1016/j.msea.2016.02.009.
- [12] R.F. Domagala, D.J. McPherson, M. Hansen, Systems Zirconium-Molybdenum and Zirconium-Wolfram, *JOM.* 5 (1953) 73–79. doi:10.1007/BF03397454.
- [13] P. Franke, D. Neuschütz, W-Zr (Tungsten - Zirconium), in: 2007: pp. 1–4. doi:10.1007/978-3-540-45280-5_105.
- [14] W. Hume-Rothery, *Phase stability in metals and alloys*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- [15] A.R. Miedema, Simple Model for Alloys., *Philips Tech. Rev.* 33 (1973) 149–160.
- [16] J.T. Waber, K. Gschneidner Jr., A.C. Larson, M.Y. Prince, *Trans. Metall. Soc., AIME.* (1963) 717.
- [17] R.F. Zhang, X.F. Kong, H.T. Wang, S.H. Zhang, D. Legut, S.H. Sheng, S. Srinivasan, K. Rajan, T.C. Germann, An informatics guided classification of miscible and immiscible binary alloy systems, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–12. doi:10.1038/s41598-017-09704-1.

- [18] P.J. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to Materials Science*, Elsevier, 2002. doi:10.1016/C2009-0-29148-3.
- [19] C. Suryanarayana, F.H. Froes, *Metall. Trans.*, 23A (1992) 1071–1081.
- [20] C. Suryanarayana, C.C. Koch, *Nanocrystalline materials – Current research and future directions*, *Hyperfine Interact.* 130 (2000) 5–44. doi:10.1023/A:1011026900989.
- [21] C. Suryanarayana, *Nanocrystalline materials*, *Int. Mater. Rev.* 40 (1995).
- [22] J. Zrník, L. Kraus, T. Prnka, Š. Karel, *Příprava ultrajemnozrných a nanokrystalických materiálů extrémní plastikou deformací a jejich vlastnosti*, 1st ed., Repronis Ostrava, Ostrava, 2007. <http://www.nanotechnologie.cz/storage/strategie4.pdf>.
- [23] S.C. Tjong, H. Chen, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 45 (2004) 1–88. doi:10.1016/j.mser.2004.07.001.
- [24] D. Vojtěch, *Kovové materiály*, 1st ed., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006. http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-600-1/pdf/048.pdf.
- [25] G.W. Nieman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd*, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1012–1027. doi:10.1557/JMR.1991.1012.
- [26] R.W. Siegel, G.E. Fougere, *Mechanical properties of nanophase metals*, *Nanostructured Mater.* 6 (1995) 205–216. doi:10.1016/0965-9773(95)00044-5.
- [27] J. Horváth, R. Birringer, H. Gleiter, *Diffusion in nanocrystalline material*, *Solid State Commun.* 62 (1987) 319–322. doi:10.1016/0038-1098(87)90989-6.
- [28] S. Schumacher, R. Birringer, R. Strauß, H. Gleiter, *Diffusion of silver in nanocrystalline copper between 303 and 373 K*, *Acta Metall.* 37 (1989) 2485–2488. doi:10.1016/0001-6160(89)90046-1.
- [29] U. Herr, J. Jing, U. Gonser, H. Gleiter, *Alloy effects in consolidated binary mixtures of nanometer-sized crystals investigated by Mössbauer spectroscopy*, *Solid State Commun.* 76 (1990) 197–202. doi:10.1016/0038-1098(90)90542-J.
- [30] R. Birringer, H.T. Hahn, H.J. Höfler, J. Karch, H. Gleiter, *Diffusion and Low Temperature Deformation by Diffusional Creep of Nanocrystalline Materials*, *Defect Diffus. Forum.* 59 (1991) 17–32. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.59.17.
- [31] V.Y. Gertsman, R. Birringer, *On the room-temperature grain growth in nanocrystalline copper*, 30 (1994) 577–581. doi:https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90432-4.
- [32] T. Chookajorn, H.A. Murdoch, C.A. Schuh, *Design of Stable Nanocrystalline Alloys*, 337 (2012) 951–955.
- [33] P.C. Millett, R.P. Selvam, A. Saxena, *Stabilizing nanocrystalline materials with dopants*, *Acta Mater.* 55 (2007) 2329–2336. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.028.
- [34] A. DETOR, C. SCHUH, *Grain boundary segregation, chemical ordering and stability of nanocrystalline alloys: Atomistic computer simulations in the Ni–W system*, *Acta*

- Mater. 55 (2007) 4221–4232. doi:10.1016/j.actamat.2007.03.024.
- [35] K.A. Darling, R.N. Chan, P.Z. Wong, J.E. Semones, R.O. Scattergood, C.C. Koch, Grain-size stabilization in nanocrystalline FeZr alloys, *Scr. Mater.* 59 (2008) 530–533. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.04.045.
- [36] M. Thuvander, M. Abraham, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron–nickel alloys, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 961–970. doi:10.1179/026708301101510799.
- [37] J. Weissmüller, Alloy effects in nanostructures, *Nanostructured Mater.* 3 (1993) 261–272. doi:10.1016/0965-9773(93)90088-S.
- [38] R. KIRCHHEIM, Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background, *Acta Mater.* 55 (2007) 5129–5138. doi:10.1016/j.actamat.2007.05.047.
- [39] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, R. Kirchheim, Phosphorus segregation in nanocrystalline Ni–3.6 at.% P alloy investigated with the tomographic atom probe (TAP), *Acta Mater.* 48 (2000) 789–796. doi:10.1016/S1359-6454(99)00397-3.
- [40] H.A. Murdoch, C.A. Schuh, Stability of binary nanocrystalline alloys against grain growth and phase separation, *Acta Mater.* 61 (2013) 2121–2132. doi:10.1016/j.actamat.2012.12.033.
- [41] J.R. Trelewicz, C.A. Schuh, Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 094112. doi:10.1103/PhysRevB.79.094112.
- [42] T. Chookajorn, C.A. Schuh, Nanoscale segregation behavior and high-temperature stability of nanocrystalline W-20 at.% Ti, *Acta Mater.* 73 (2014) 128–138. doi:10.1016/j.actamat.2014.03.039.
- [43] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys, *Nature.* 187 (1960) 869–870. doi:10.1038/187869b0.
- [44] H.S. Chen, Glass Temperature, Formation and Stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt Based Glasses, *Mater. Sci. Eng.* 23 (1976) 151–154. doi:10.1016/0025-5416(76)90185-3.
- [45] H.S. Chen, Glassy metals, *Reports Prog. Phys.* 43 (1980) 353–432. doi:10.1088/0034-4885/43/4/001.
- [46] A. Inoue, A. Takeuchi, Recent development and application products of bulk glassy alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 2243–2267. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.027.
- [47] M. Telford, The case for bulk metallic glass, *Mater. Today.* 7 (2004) 36–43. doi:10.1016/S1369-7021(04)00124-5.
- [48] J.P. Chu, J.S.C. Jang, J.C. Huang, H.S. Chou, Y. Yang, J.C. Ye, Y.C. Wang, J.W. Lee, F.X. Liu, P.K. Liaw, Y.C. Chen, C.M. Lee, C.L. Li, C. Rullyani, Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 5097–5122. doi:10.1016/j.tsf.2012.03.092.

- [49] A.L. Greer, E. Ma, *Bulk Metallic Glasses: At the Cutting Edge of Metals Research*, MRS Bull. 32 (2007) 611–619. doi:10.1557/mrs2007.121.
- [50] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306. doi:10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
- [51] W. Kai, Y.-H. Wu, W.S. Chen, R.-T. Huang, H. Jia, P.K. Liaw, T. Zhang, Air-Oxidation Behavior of a [(Co₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆)_{97.5}Er_{2.5}]₉₃Fe₇ Bulk-Metallic Glass at 873 K to 973 K (600 °C to 700 °C), *Metall. Mater. Trans. A.* 43 (2012) 2721–2728. doi:10.1007/s11661-012-1243-0.
- [52] H. Jia, F. Liu, Z. An, W. Li, G. Wang, J.P. Chu, J.S.C. Jang, Y. Gao, P.K. Liaw, Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements, *Thin Solid Films.* 561 (2014) 2–27. doi:10.1016/j.tsf.2013.12.024.
- [53] Z.F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz, Fatigue and Fracture Behavior of Bulk Metallic Glass, *Metall. Mater. Trans. A.* 35 (2004) 3489–3498. doi:DOI 10.1007/s11661-004-0186-5.
- [54] R.D. Conner, W.L. Johnson, N.E. Paton, W.D. Nix, Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 904–911. doi:10.1063/1.1582555.
- [55] D. Jang, J.R. Greer, Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses, *Nat. Mater.* 9 (2010) 215–219. doi:10.1038/nmatnmat2622.
- [56] J.P. Chu, J.E. Greene, J.S.C. Jang, J.C. Huang, Y.-L. Shen, P.K. Liaw, Y. Yokoyama, A. Inoue, T.G. Nieh, Bendable bulk metallic glass: Effects of a thin, adhesive, strong, and ductile coating, *Acta Mater.* 60 (2012) 3226–3238. doi:10.1016/j.actamat.2012.02.037.
- [57] M. Kotrlová, *Magnetronově naprašovaná tenkovrstvá kovová skla a jejich charakterizace*, Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd, Plzeň, 2016.
- [58] L.A. Davis, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 10A (1979) 235.
- [59] J.P. Chu, J.C. Huang, J.S.C. Jang, Y.C. Wang, P.K. Liaw, Thin film metallic glasses: Preparations, properties, and applications, *Jom.* 62 (2010) 19–24. doi:10.1007/s11837-010-0053-3.
- [60] M. Nastasi, F.W. Saris, L.S. Hung, J.W. Mayer, Stability of amorphous Cu/Ta and Cu/W alloys, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 3052–3058. doi:10.1063/1.335855.
- [61] J.M. Frigerio, M. Harmelin, A. Quivy, Y. Calvayrac, J. Bigot, Preparation of Cu-Zr metallic glasses by sputtering and their thermal stability, electrical and optical properties, *Electronics.* 89 (1982) 323–327.
- [62] J.P. Chu, C.T. Lo, Y.K. Fang, B.S. Han, On annealing-induced amorphization and anisotropy in a ferromagnetic Fe-based film: A magnetic and property study, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 6–9. doi:10.1063/1.2161938.

- [63] J.P. Chu, C.T. Liu, T. Mahalingam, S.F. Wang, M.J. O'keefe, B. Johnson, C.H. Kuo, Annealing-induced full amorphization in a multicomponent metallic film, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.69.113410.
- [64] J.P. Chu, Annealing-induced amorphization in a glass-forming thin film, *Jom.* 61 (2009) 72–75. doi:10.1007/s11837-009-0014-x.
- [65] J. Musil, Kos, S. Zenkin, Z. Číperová, D. Javdošňák, R. Čerstvý, β - (Me1, Me2) and MeNx films deposited by magnetron sputtering: Novel heterostructural alloy and compound films, *Surf. Coatings Technol.* 337 (2018) 75–81. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.12.057.
- [66] D. Photiou, N.T. Panagiotopoulos, L. Koutsokeras, G.A. Evangelakis, G. Constantinides, Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti – Nb films, *Surf. Coatings Technol.* 302 (2016) 310–319. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.06.014.
- [67] E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente, Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 34 (2016) 021511. doi:10.1116/1.4940753.
- [68] J. Musil, S. Zenkin, R. Čerstvý, S. Haviar, Z. Číperová, (Zr,Ti,O) alloy films with enhanced hardness and resistance to cracking prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 322 (2017) 86–91. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.006.
- [69] N.A. Marks, Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 2441–2446. doi:10.1103/PhysRevB.56.2441.
- [70] J. Houska, M.M.M. Bilek, O. Warschkow, D.R. McKenzie, J. Vlcek, Ab initio simulations of nitrogen evolution in quenched C N x and SiBCN amorphous materials, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 054204. doi:10.1103/PhysRevB.72.054204.
- [71] K. Thomas, A.A. Taylor, R. Raghavan, V. Chawla, R. Spolenak, J. Michler, Microstructure and mechanical properties of metastable solid solution copper - tungsten films, *Thin Solid Films.* 642 (2017) 82–89. doi:10.1016/j.tsf.2017.09.007.
- [72] J. Bhattarai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Electrochemical and xps studies of the corrosion behavior of sputter-deposited amorphous W-Zr alloys in 6 and 12 M HCl solutions, *Corros. Sci.* 39 (1997) 355–375. doi:10.1016/S0010-938X(97)83351-3.
- [73] C. Borgia, T. Scharowsky, A. Furrer, C. Solenthaler, R. Spolenak, A combinatorial study on the influence of elemental composition and heat treatment on the phase composition, microstructure and mechanical properties of Ni–W alloy thin films, *Acta Mater.* 59 (2011) 386–399. doi:10.1016/j.actamat.2010.09.045.
- [74] V.G. Glebovsky, V.Y. Yaschak, V.V. Baranov, E.L. Sackovich, Properties of titanium-tungsten thin films obtained by magnetron sputtering of composite cast targets, *Thin Solid Films.* 257 (1995) 1–6. doi:10.1016/0040-6090(94)06326-5.
- [75] J. Čapek, Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev 1, přednáškový kurz

FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2019/2020), n.d.

- [76] J.T. Gudmundsson, D. Lundin, High Power Impulse Magnetron Sputtering, Mathew Deans, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, Netherlands The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, United Kingdom 50 Hampshire Street, 5th Floor, Cambridge, MA 02139, United States, 2020.
doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812454-3.00006-1>.
- [77] J. Fiala, Inženýrství pevných látek, Plzeň: Západočeská univerzita, 2001.
- [78] S. Haviar, Experimentální metody analýzy látek, přednáškový kurz FAV ZČU (zimní semestr), (2019) / (2020).
- [79] M. Zecchino, T. Cunningham, Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers, Veeco Instruments Inc. (2004) 2–5. https://cdn2.hubspot.net/hub/63951/file-15362970-pdf/docs/an516_stressmeasurement.pdf.
- [80] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, Springer Handbook of Materials Measurement Methods, Springer, 2006.
- [81] T. Tölg a kol., Fyzikální praktikum, Západočeská univerzita, Plzeň, 2002.
- [82] P. Gabbot, Principles and Applications of Thermal Analysis, 1st ed., Blackwell Publishing Ltd, New Delhi, 2008.
- [83] W.R. Morcom, W.L. Worrell, H.G. Sell, H.I. Kaplan, The preparation and characterization of beta-tungsten, a metastable tungsten phase, Metall. Trans. 5 (1974) 155–161. doi:10.1007/BF02642939.
- [84] S.M. Rosnagel, I.C. Noyan, C. Cabral, Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 20 (2002) 2047–2051. doi:10.1116/1.1506905.
- [85] MASHIMO TSUTOMU, X. HUANG, S. TASHIRO, Non-equilibrium W-Cu system alloy powder and bulk body prepared by mechanical alloying and shock compression, Entomol. Exp. Appl. 103 (1997) 5. doi:10.1023/A.
- [86] M. Apreutesei, P. Steyer, L. Joly-Pottuz, A. Billard, J. Qiao, S. Cardinal, F. Sanchette, J.M.M. Pelletier, C. Esnouf, Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr–Cu thin film metallic glasses, Thin Solid Films. 561 (2014) 53–59. doi:10.1016/j.tsf.2013.05.177.
- [87] F.H. Dalla Torre, A. Dubach, J. Schällibaum, J.F. Löffler, Shear striations and deformation kinetics in highly deformed Zr-based bulk metallic glasses, Acta Mater. 56 (2008) 4635–4646. doi:10.1016/j.actamat.2008.05.021.