

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

Bakalářská práce

**Vliv tloušťky nanokompozitních vrstev
Zr-Si-O na jejich mechanické
vlastnosti**

Vedoucí práce:

prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Konzultant:

Ing. Josef Sklenka

Autor:

Daniel Javdošňák

Plzeň, 2013

Prohlášení

Předkládám k posouzení a k obhajobě bakalářskou práci.

Prohlašuji, že jsem práci na téma:

„Vliv tloušťky nanokompozitních vrstev Zr-Si-O na jejich mechanické vlastnosti“

vypracoval samostatně za použití odborné literatury, vědeckých publikací a přednášek, jež jsou v práci citované a v seznamu na konci předkládané práce uvedené.

V Plzni, dne 31.7. 2013

.....

Daniel Javdošňák

Poděkování

Při této příležitosti bych chtěl rád v první řadě poděkovat své rodině, která mi byla oporou po celou dobu studia. Dále patří velké poděkování mému školiteli a konzultantovi Ing. Josefu Sklenkovi za jeho trpělivost a hlavně za cenné a odborné rady a připomínky. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. za jeho motivaci k práci, za jeho cenné vědecké publikace, opravu a korekci této práce.

Abstrakt

Tato práce se zabývá problematikou tenkých vrstev deponovaných reaktivním magnetronovým naprašováním. Řeší vliv tloušťky nanokompozitních vrstev Zr-Si-O na jejich mechanické vlastnosti. Práce se hlavně zaměřuje na vyšetření všech mechanických vlastností měřené mikrotvrdoměrem Fisherscope H100. Zkoumá závislost mezi zatížením a měřenými vlastnostmi jako jsou např. tvrdost, efektivní Youngův modul pružnosti, elastická vratnost materiálu a odolnost materiálu proti plastické deformaci. Dále práce zkoumá ovlivnění mechanických vlastností substrátem, vyhodnocuje specifická zatížení významně podílející se na odlišnosti výsledků, vyšetřuje měření s rozdílným počtem indentací („vpichů“) a s rozdílnou zatěžovací dobou. Práce se také zaměřuje na měření těchto mechanických vlastností na vrstvách s různou strukturou.

Abstract

This thesis deals with the issue of thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Solves the effect of thickness of nanocomposite films Zr-Si-O on their mechanical properties. This work is mainly focused on the identification of all mechanical properties measured by microhardness tester Fisherscope H100. It examines the relationship between the load and the measured properties such as hardness and effective Young's modulus, elastic recovery and resistance to plastic deformation. The thesis also examines the impact of substrate on the mechanical properties at high load film. The thesis evaluates a specific load, significantly contributing to the differences at the results. The thesis also investigates measurements with different number of indentation and different loading and unloading times. The work also focuses on measuring the mechanical properties of the films with different structures.

Obsah

1 ÚVOD	7
2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	8
2.1 Plazma.....	8
2.1.1 Definice plazmatu	8
2.1.2 Základní částice plazmatu.....	9
2.1.3 Interakce mezi částicemi plazmatu	9
2.1.4 Základní plazmatické parametry.....	10
2.1.5 Význam plazmatu	12
2.2 Tenké vrstvy	13
2.2.1 Způsoby přípravy tenké vrstvy	14
2.2.2 Nanokompozitní vrstvy.....	15
2.2.3 Nanokompozitní vrstvy se zvýšenou tvrdostí.....	16
2.2.4 Vrstvy na bázi Si-O.....	19
2.2.5 Vrstvy na bázi Zr-O	20
2.2.6 Vrstvy na bázi Zr-Si-O.....	21
2.2.7 Vrstvy na bázi Zr-Al-O.....	23
2.3 Naprašování tenkých vrstev - depozice	25
2.3.1 Konvenční diodové naprašování.....	25
2.3.2 Magnetronové naprašování.....	27
2.3.3 Reaktivní magnetronové naprašování.....	29
2.4 Tvrdost.....	31
2.4.1 Dělení zkoušek tvrdosti.....	31
2.4.2 Statické zkoušky vnikací - makrotvrdost.....	32
2.4.3 Statické zkoušky vnikací - mikrotvrdost.....	35
2.4.4 Statické zkoušky vnikací - nanotvrdost	37
3 CÍLE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE.....	38
4 METODY ZPRACOVÁNÍ	39

4.1	Depoziční zařízení.....	39
4.2	Substráty a jejich příprava před depozicí.....	41
4.3	Měření mikrotvrlosti materiálu	42
4.3.1	Vickersova metoda.....	42
4.3.2	Mikrotvrdoměr Fisherscope H100.....	45
4.4	RTG difrakční analýza (XRD)	46
4.5	RTG fluorescenční spektroskopie (XRF)	49
4.6	Stanovení tloušťky vrstvy	51
4.6.1	Profilometr Dektak 8.....	52
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
5.1	Tenké vrstvy na bázi Zr-Si-O	53
5.1.1	Depoziční podmínky.....	53
5.1.2	Struktura vrstev – XRD	54
5.1.3	Chemické složení vrstev - XRF.....	56
5.1.4	Podmínky měření mechanických vlastností.....	56
5.1.5	Mechanické vlastnosti 1. série vzorků.....	57
5.1.6	Mechanické vlastnosti 2. série vzorků.....	61
5.1.7	Shrnutí výsledků měření 1. a 2. série.....	65
6	ZÁVĚR.....	71
7	LITERATURA	73

1 Úvod

Mohu říci, že nejdůležitější a nejpodstatnější roli ve vývoji lidstva, jakožto po stránce technické a technologického zdokonalování, sehrály materiály. Bez nich by současný Svět, který „tak dobře známe“, nemohl existovat.

Každá doba v historii lidstva byla významná tím, který materiál se zrovna nejčastěji používal, ať už to byl kámen, bronz nebo železo. Vždy to byly technologie, které určovaly trend, do jaké míry lze tyto materiály zpracovávat, jakožto po stránce slévání, obrábění, tváření apod. a jejich uplatnění ve prospěch lidstva.

Minulé stolení ale i dnes z hlediska materiálů a technologií se ještě více pojí s využíváním a zpracováním barevných kovů. Kdežto nyní se technologie na základě fyziky a matematického modelování dostala na tak již vysokou úroveň, že jsme schopni vytvářet zcela nové materiály úpravou jejich (nano) struktur a takřka řídit uspořádání atomů a molekul v látce. Takto vzniklé nové materiály označujeme jako nanomateriály popřípadě nanokompozitní materiály. Může se buďto jednat o zcela nový druh materiálu se speciálními vlastnosti jakožto např. materiály z uhlíkové struktury jako je fuleren, grafen, uhlíkové nanotrubičky (volně přeloženo z „*carbon nanotubes*“), nanovlákná apod., nebo se může jednat o nanosenou tenkou vrstvu (film) o tloušťce několika desítek až stovek nanometrů, popřípadě jednotek mikrometrů na jiném materiálu. Tato nanosená tenká vrstva obohatí původní materiál o zcela nové unikátní mechanické a fyzikální vlastnosti, mezi které patří např. supertvrdomost, vysoká ořezová síla, nízký koeficient tření, elasticita, stabilita za vysokých teplot - tepelný štít, antiadhezní vlastnosti, antibakteriální účinky, požadované optické a elektrické vlastnosti.

Uplatnění tenkých vrstev lze snadno nalézt v širokém spektru aplikací, ať už v jakémkoliv průmyslu: strojírenství, jaderné energetice, elektrotechnice (výroba integrovaných obvodů), kosmonautice, lékařství (jakožto na povlaky uměle vytvořených orgánů, implantátů nebo cév), tak i ve spotřebních produktech užívané běžnými lidmi v každodenním životě.

Jak už bylo lehce nastíněno v předchozích odstavcích. Tato bakalářská práce se zabývá problematikou tenkých vrstev, základní problematikou jejich nanášení, čili aplikace reaktivního magnetronového naprašování. Práce se hlavně zaměřuje na zkoumání vrstev s prvkovým složením Zr-Si-O a řešení vlivu jejich tloušťky na mechanických vlastnostech.

2 Současný stav problematiky

V této kapitole jsou uvedeny základní informace o tenkých vrstvách a metodách, kterými se tyto vrstvy nanášejí. První část této kapitoly se zabývá plazmatem, její definicí, parametry a významem plazmové technologie pro vytváření tenkých vrstev. Další část kapitoly rozkrývá problematiku tenkých vrstev, způsoby nanášení, využití a příklady nanokompozitních oxidových tenkých vrstev včetně vrstvy Zr-Si-O zabývající se tato bakalářská práce. Třetí část této kapitoly se věnuje vývoji a výhodám naprašování vrstev od klasického diodového, po reaktivní magnetronové naprašování. Poslední část kapitoly je věnována problematice měření tvrdosti, jejím základním rozdělením a měření pod různým zatížením.

2.1 PLAZMA

2.1.1 DEFINICE PLAZMATU

Plazma je ionizovaný kvazineutrální plyn obsahující dostatečně velký a stejný počet kladně nabitých (iontů) a záporně nabitých (elektronů), a neutrálních částic (atomů a molekul), které vykazují kolektivní chování a navenek se jeví jako elektroneutrální [1].

Kvazineutralita plazmatu vyjadřuje určitou rovnost mezi koncentrací kladně nabitých iontů a záporně nabitých elektronů. Díky přítomnosti volných nabitých částic se v objemu plazmatu vytváří prostorový náboj a elektrostatické pole, které zpětně silově působí na nabitě částice. Výsledkem je kompenzace fluktuací hustoty náboje a plazma se ve větším měřítku jeví jako celek elektricky neutrální.

Kolektivní chování znamená, že nezávisí pouze na lokálních podmínkách plazmatu, ale také na stavu plazmatu ve vzdálenějších oblastech. Tzn., že změny elektrického pole (které bylo vytvořeno nabitými částicemi) v jednom místě plazmatu vyvolají změny i v ostatních nabitých částicích ve vzdálených místech. Tato vzdálenost se označuje jako *Debyeova délka* (viz kap. 2.1.4.2). Ve větších vzdálenostech je pole dostatečně odstíněno, tak už neuvažujeme jeho působení. Vložení vnějšího náboje do plazmatického výboje dojde k lokálnímu vyvážení (odstínění) elektrického potenciálu, přiblížením se opačně nabitých částic a odpuzením částic stejného náboje plazmatu vně *Debyeovy sféry* (koule o

poloměru Debyeovy délky). Tento jev se nazývá *Debyeovo stínění* a je jedním z projevů již zmíněného kolektivního chování částic v plazmatu.

Z výskytu volných nosičů náboje plyne i silná interakce plazmatu s magnetickým a elektrickým polem a jeho elektrická vodivost. Tyto vlastnosti jsou jedny z hlavních rozdílů mezi plazmatem a plynem.

Plazma nejčastěji vzniká při ohřátí příslušné látky na teploty potřebné k narušení atomární vazby a její rozpadem na částice (záporně nabitě elektrony a kladné ionty, atd.), tedy na teploty větší než 10 000°C.

Výskyt plazmatu ve vesmíru se odhaduje až na 99% celkové vesmírné hmoty. Jedná se hlavně o hvězdy, které jsou masami vysokoteplotního plazmatu, mezihvězdný prostor, mlhoviny a galaxie. Na Zemi se plazma v dlouhodobé formě nevyskytuje, jelikož má vysoké energetické nároky, jako je vysoká teplota, tlak, záření apod. Nejčastěji se plazmatem můžeme setkat například ve formě blesku, polární záře, uvnitř zářivek nebo ve formě elektrického oblouku.

2.1.2 ZÁKLADNÍ ČÁSTICE PLAZMATU

V plazmatu a částečně ionizovaných plynech se mohou vyskytovat [2]:

- *Elektrony*, které jsou také bez vnitřní struktury, kde energie volného elektronu závisí na jeho translační rychlosti.
- *Kladný iont* (atomový nebo molekulový), který může být jednou i vícekrát ionizovaný, může být v základním nebo v excitovaném stavu.
- *Záporný iont* (atomový nebo molekulární), který vzniká zachycením elektronu některými atomy nebo molekulami.
- *Fotony*, které nemají vnitřní strukturu a nabývají libovolných energií.
- *Atomy* nebo *molekuly* v základním nebo excitovaném stavu (molekula je tvořena atomy, z nichž alespoň u jednoho byl elektron vybuzen ze základního stavu).

2.1.3 INTERAKCE MEZI ČÁSTICEMI PLAZMATU

Nabitě částice jsou ovlivňovány elektromagnetickým polem. Neutrální částice jsou ovlivňovány srážkami s nabytými částicemi. Avšak síly působící mezi neutrálními částicemi jsou velmi krátkého dosahu, takže ve většině případů se předpokládá, že neutrální částice na sebe nijak nepůsobí (pokud nedojde ke vzájemné srážce). Naproti

tomu, každá nabitá částice generuje „pole velkého dosahu“, které ovlivňuje mnoho dalších částic na dlouhé vzdálenosti.

2.1.4 ZÁKLADNÍ PLAZMATICKÉ PARAMETRY

Plazmatické parametry jsou veličiny, které plazma charakterizují a umožňují jeho popis a rozdělení. Jsou to také kritéria, která musí být splněna, aby se dal ionizovaný plyn pokládat za plazma.

2.1.4.1 *Stupeň ionizace*

Udává poměr počtu ionizovaných částic n_i vůči celkovému počtu částic n_n v daném systému. Je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Závisí především na teplotě a lze ho v prvním přiblížení odhadnout ze Sahovy rovnice pro jedenkrát ionizované plazma v termodynamické rovnováze:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} \frac{\sqrt{T^3}}{n_i} e^{\frac{-U_i}{kT}}, \quad (2.1)$$

kde T je teplota plynu v K, k je Boltzmanova konstanta a U_i ionizační energie plynu (energie, která se musí atomu dodat, aby došlo k uvolnění valenčního elektronu – tedy k ionizaci). [3]

Podle stupně ionizace rozlišujeme *slabě ionizované plazma* a *silně ionizované plazma*. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic.

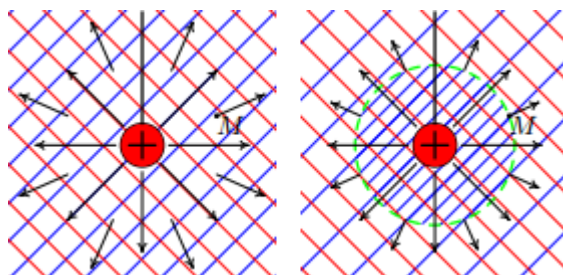
2.1.4.2 *Debyeova délka*

Do homogenního plazmatu vložíme nepohyblivý náboj q . Částice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované, s nesouhlasným přitahované. Plazma se proto polarizuje a elektrické pole vloženého náboje se tím pádem odstíní. Odstíněním klesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na $1/e$ ve vzdálenosti zvané *Debyeova stínící délka*.

Debyeova délka je tedy poloměr koule zobrazený na Obr. 2.1, který udává vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu vnímány jako nestíněné a je definována vztahem:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T}{n e^2}}, \quad (2.2)$$

kde n je hustota stejně nabitých částic, e je náboj elektronu, k je Boltzmannova konstanta, T je teplota elektronů a ε_0 permitivita vakua.



Obr. 2.1: Zobrazení vykompenzovaného kladného náboje záporně nabitými elektrony - modré šrafování, obrázek vpravo. Červené šrafování představuje rovnoměrné rozložení kladně nabitých iontů a bod M představuje vektor elektrického pole [3].

Na Obr. 2.1 vpravo je zobrazeno, jak dochází k oslabení elektrického pole, znázorněné vektorem M vlivem vykompenzování, respektive odstínění vloženého kladného náboje (viz Obr. 2.1 vlevo). Odstínění náboje je zde zobrazeno jako zmenšení vektoru M .

2.1.4.3 Plazmatický parametr

Mechanismus Debyeova stínění platí za předpokladu, je-li stínících částic dostatečné množství. Jsou-li v oblasti stínící vrstvy přítomny např. jenom dvě nabitě částice, není pojem Debyeovo stínění statisticky platný. Ionizovaný plyn může být nazýván plazmatem jenom tehdy, pokud počet částic N_D v Debyeově sféře je mnohem větší než jedna, tedy:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 \gg 1, \quad (2.3)$$

kde n je hustota nabitých částic, λ_D je poloměr Debyeovy sféry.

2.1.4.4 Plazmová frekvence

Jednotlivé částice v plazmatu oscilují přirozeným způsobem na tzv. plazmové frekvenci. Nejtypičtější je plazmová frekvence elektronů, která často nabývá rozsahu radiových nebo optických frekvencí. Tato frekvence také souvisí s definicí plazmatu. Aby se plyn choval spíše jako plazma než jako neutrální plyn, musí být násobek frekvence

přirozených oscilací ω a střední doby mezi srážkami s neutrálními atomy τ větší než jedna $\omega\tau > 1$. Samotnou plazmovou frekvenci lze přiblížit pomocí následující rovnosti:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \quad (2.4)$$

kde n je koncentrace nosičů náboje, e je náboj elektronu, ε_0 je permitivita vakua a m_e hmotnost elektronu.

Ze vztahu (2.4) snadno vidíme, že s rostoucí plazmovou koncentrací nosičů náboje n , roste plazmová frekvence.

2.1.4.5 Teplota

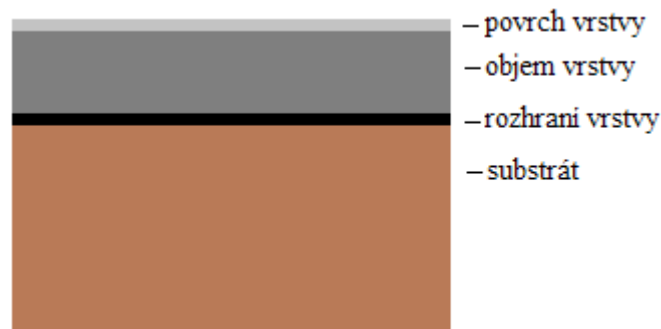
Podle teploty se rozlišují 2 druhy plazmatu. Je to *vysokoteplotní* a *nízkoteplotní* plazma. Vysokoteplotní plazma má střední energii nabitých částic větší než 100 eV, což odpovídá řádově 10^6 K. Vysokoteplotní plazma, se vyskytuje ve hvězdách a při experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Nízkoteplotní plazma se vyskytuje např. v zářivkách a výbojkách, také v elektrickém oblouku.

2.1.5 VÝZNAM PLAZMATU

Význam plazmatu lze především nalézt v úpravě materiálů, zejména jejich povrchů. V *nízkotlakém plazmatu* (volně přeloženo z „LPP = low-pressure plasma processing“) obvykle vytvořené doutnavými DC, RF a mikrovlnnými výboji za tlaku $\leq 10^2 Pa$ lze vytvářet tenké vrstvy požadovaných vlastností (např.: tvrdé, otěru-vzdorné, odolné proti korozi, optické vlastnosti, atd.). Kdežto *vysokotlakého plazmatu* (volně přeloženo z „HPP = high-pressure plasma processing“), obvykle vytvořený obloukovým výbojem za atmosférického tlaku se v metalurgii využívá pro svařování a řezání materiálu, zpracování šrotu, tavení rud a znovuzískání kovů z odpadu. Plazma se dále využívá ve vysokoteplotní chemii např. výroba acetylénu ze zemního plynu, detoxikace PCB (deska plošného spoje), plazmový nástřik nových materiálů (odolné keramické nebo kovo-keramické vrstvy), atd. [2].

2.2 TENKÉ VRSTVY

Tenkou vrstvou rozumíme materiál nanesený na daném povrchu (substrátu), jehož tloušťka se pohybuje v rozmezí desítek nanometrů až desítek mikrometrů. Podle druhu použití vrstvy se odvíjí její tloušťka. Vrstvy použité v mikroelektronice nebo v optice mají typickou tloušťku 10 nm až 1 μm . Naproti tomu vrstvy použité jako ochranné povlaky materiálů např. ve strojírenství, kosmickém průmyslu, v armádě atd. mohou mít tloušťku mnohonásobně větší, až desítky mikrometrů [3].



Obr. 2.2: Systém tenké vrstvy se substrátem.

Tenká vrstva spolu se substrátem tvoří systém popsaný v Obr. 2.2. V podstatě se jedná o kompozitní materiál, který dosahuje specifických vlastností a chování. Systém substrát – vrstva lze rozdělit na 4 složky. Každá z těchto složek systému zajišťuje jinou funkci.

Povrch vrstvy přicházející ke kontaktu s okolím zajišťuje ochranné vlastnosti vrstvy, jako například otěru-vzdornost, odolnost proti opotřebení, redukci tření, odolnost proti korozi, difúzní bariéru, tepelnou bariéru, optickou reflexivitu apod.

Objemová část vrstvy rozhoduje o mechanických a fyzikálních vlastnostech jako například křehkost, tvrdost, pevnost, elektrická a tepelná vodivost, teplotní stabilita. Vlastnosti objemové části vrstvy jsou dány především chemickým a fázovým složením, její mikrostrukturou a pnutím ve vrstvě, které lze ovlivňovat nastavením vhodných depozičních podmínek. Jelikož samotný proces depozice není triviální záležitost, tudíž určení a nastavení parametrů depozice pro finální vrstvu je velmi problematické.

Rozhraní systému substrát – tenká vrstva rozhoduje především o adhezi vytvářené vrstvy, tvoří jakou si bariéru rozvoje trhlin a kompenzuje dilatace a pnutí obou částí systému. Adheze neboli přilnutí tenké vrstvy k substrátu je velmi důležitou vlastností a je zásadní pro technické aplikace. Bez kvalitního adhezního spojení dochází k degradaci

systemu, a tudíž velice záleží na předdepoziční přípravě povrchu (čistota, morfologie a chemické složení povrchu) [3] [4].

2.2.1 ZPŮSOBY PŘÍPRAVY TENKÉ VRSTVY

Existuje několik metod používaných pro přípravu tenkých vrstev. Dle způsobu nanášení je lze dělit do dvou základních kategorií včetně jejich kombinace. Dosud nejrozšířenější je metoda chemického nanášení CVD (Chemical Vapour Deposition) a po ní metoda fyzikálního nanášení PVD (Physical Vapour Deposition). Kombinace těchto metod je označovaná, jako fyzikálně chemické nanášení, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

2.2.1.1 Metoda CVD

Tato metoda využívá chemických procesů probíhající v objemu plynu přímo na rozhraní povrchu substrátu. Do komory je vpuštěn deponovaný materiál ve formě těkavých plynů, tzv. prekurzor, který za vysoké teploty reaguje heterogenně a vytváří na povrchu substrátu tenkou vrstvu.

CVD metody mají uplatnění ve velice různorodých odvětvích, jako například povlakování kontaktů elektronických součástek, kuličkových ložisek, řezných nástrojů, komponent raketových motorů a jaderných zařízení. Touto metodou lze připravit velice rozmanité vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin buď v krystalickém či amorfním stavu, které jsou vysoce čisté a mají požadované vlastnosti [5] [6].

Výhody metody CVD je vysoká odolnost proti opotřebení, vysoká adheze vrstvy k substrátu, není třeba vysokého vakua (stačí jednotky Pa) a také je ekonomicky nejvýhodnější - náklady na zařízení a řízení provozu jsou velmi nízké. Mezi nevýhody patří vysoká teplota při deponování (950 – 1050°C, tím pádem je omezena volba substrátu) a je ekologicky nešetrný - využívá toxických látek. Nevýhodou je také fakt, že při povlakování se zaoblují hrany materiálu.

2.2.1.2 Metoda PECVD

Částečným řešením jak snížit teplotu při deponování, je využitím plazmatického výboje k ionizaci plynů v komoře a vyvolání jejich chemických reakcí. Při použití stejných prekurzorů je možné deponovat již při teplotě 250°C. Nevýhodou metody je fakt, že se obtížně povlakuje dutiny a drážky materiálů [5] [6].

2.2.1.3 Metoda PVD

Fyzikálních metod existuje několik, například naprašování, napařování, iontové plátování, plazmatický nástřik, laserová depozice apod. Nejčastěji používaná fyzikální metoda je naprašování založena na rozprašování materiálu terče energetickými ionty v plazmatickém výboji a kondenzací těchto částic odprašovaného materiálu na substrátu. Podrobněji se tím zabývá kapitola 2.3.

PVD metody mají široké spektrum uplatnění. Mohou být použity pro vytváření tenkých vrstev nejen na nástrojích a součástích užívaných ve strojírenství a v různých průmyslových odvětvích, ale také na součástích z vodivých i nevodivých materiálů různých tloušťek. Příklady nevodivých materiálů mohou být plastové fólie, jakékoliv plastové povrchy, povrchy na bázi křemíku apod. [5] [7].

Hlavní výhody metody PVD spočívají v ekologicky šetrném procesu vytváření vrstev a také v možnosti vytvářet velkého množství druhů vrstev přesně požadované tloušťky včetně malých tloušťek vrstev ve srovnání s CVD metodou. Dále jsou zde výhody, jako je vysoká odolnost a čistota vrstev, nízký koeficient tření vrstev a také poměrně nízká teplota deponování (150 - 500°C). Nevýhodou je horší adheze vrstev k substrátu a fakt vysokého vakua v systému ($10^{-2} - 10^{-5}$ Pa).

2.2.2 NANOKOMPOZITNÍ VRSTVY

Nanokompozitní vrstvy představují zcela novou a unikátní generaci materiálů. Ty se skládají z nejméně dvou oddělených fází a to buď s nanokrystalickou (nc-) nebo amorfni (a-) strukturou nebo jejich kombinací. Velmi důležitou roli ve vlastnostech nanokompozitních materiálech hraje velikost zrn. Velikost zrn d v současné době vyráběných materiálů, které se dají označit jako konvenční materiály a pohybuje se asi od 100 nm až několik centimetrů odpovídající monokrystalu. Kdežto u nanokompozitních materiálů se pohybuje velikost zrn do 100 nm, které jsou označovány jako tzv. nanokrystal. Jednotlivá zrna jsou oddělena hranicemi, kde je patrné, že počet atomů uvnitř zrna konvenčního materiálu výrazně převyšuje počet atomů na hranicích zrn. Z toho je patrné, že podstatnou roli na celkovou vlastnost materiálu právě mají procesy uvnitř zrn. V těchto procesech hraje dislokace (neboli čárová porucha krystalové mřížky) významnou roli. Proto je nutné zamezit vzniku dislokací uvnitř zrn a to snížením velikosti zrn na velikosti $d \leq 10 \text{ nm}$ zavedením nanokrystalů. Tím jsou získány zcela nové nanokrystalické materiály, u kterých se dramaticky snížil počet atomů uvnitř zrn ve

srovnání s počtem atomů na povrchu. Za těchto podmínek dislokace uvnitř zrna neexistují, protože hranice zrn zamezí jejich vzniku a tudíž hranice zrn mají rozhodující vliv při deformaci materiálu [8] [9].

Nové jedinečné, funkční a unikátní vlastnosti nanokompozitních povlaků jsou hlavní hnací silou rozvoje těchto materiálů [8]. Tyto materiály mohou být připraveny pouze způsobem, který zároveň zajišťuje vysokou míru nukleace a nízkou rychlost růstu zrn. V současnosti se vytvářejí několika metodami jako např. PVD, PECVD, apod. popsané v kapitole 2.2.1.

2.2.2.1 Tvorba nanokompozitních vrstev

Hlavním úkolem v rozvoji nanokompozitů je zvládnutí přípravy vrstev s nanokrystalickou strukturou. V současné době jsou obvykle používány dva základní procesy pro řízení velikosti zrna a krystalografické orientace zrn v rostoucím povlaku. Jsou to procesy *nízkoenergetického iontového bombardování* (volně přeloženo z anglického „*low-energy ion bombardment*“) a *mísící proces* (volně přeloženo z anglického „*mixing process*“) založený na začlenění přídatných prvků do základního materiálu. Výhodou mísícího procesu je, že není nutný předehřev vrstvy ani žádné předpětí na substrátu k tomu, aby bylo možno vytvořit nanokrystalickou strukturu [8].

2.2.3 NANOKOMPOZITNÍ VRSTVY SE ZVÝŠENOU TVRDOSTÍ

2.2.3.1 Klasifikace

Podle tvrdosti lze nanokompozitní povlaky rozdělit do tří skupin [8]:

- **tvrdé povlaky** s tvrdostí $H < 40 \text{ GPa}$
- **velmi tvrdé povlaky** s tvrdostí H mezi 40 a 80 GPa
- **ultra tvrdé povlaky** $H > 80 \text{ GPa}$

V současné době jsou známy dvě skupiny tvrdých a super tvrdých dvoufázových nanokompozitních vrstev [8]:

- nc-MeN / tvrdá fáze (např. a-Si₃N₄, a-TiB₂, atd.) - mají vysokou tvrdost, ale jsou hodně křehké
- nc-MeN / měkká fáze (např. Cu, Ni, Y, Ag, atd.) - vyznačují se vysokou houževnatostí

kde nc - (respektive a -) označuje nanokrystalické respektive (amorfní) fázi a zkratka Me představuje prvky kovu tvořící nitridy (Ti, Zr, W, Cr, Mo, Al, atd).

Tvrdość vrstev H obou skupin se může lišit o 10 GPa až v některých případech o 70 GPa. Záleží na zvolených podmínkách depozice [8].

2.2.3.2 *Mechanické vlastnosti*

Mechanické vlastnosti tvrdých nanokompozitních povlaků, jsou dobře charakterizovány jejich tvrdostí H , efektivním Youngovým modulem E^* dány rovnicí 2.5 a hodnotou elastické vratnosti W_e .

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (2.5)$$

kde E je Youngův modul pružnosti a ν je Poissonovo číslo.

Tyto hodnoty mohou být naměřeny např. pomocí mikrotvrdoměrů Fisherscope H100. Naměřené hodnoty H a E^* slouží k vypočtení poměru H^3 / E^{*2} , který udává informace o odporu materiálu vůči plastické deformaci. Pravděpodobnost plastické deformace je tedy potlačena u materiálů s vysokou tvrdostí a nízkým Youngovým modulem [8].

Mechanické vlastnosti nanokompozitních vrstev silně závisí na prvcích, které tvoří jednotlivé fáze a na jejich relativním obsahu v nanokompozitu, např. Youngův modul lze měnit nejen volbou prvků nanokompozitního materiálu, ale i volbou depozičních podmínkách, především energie dodané rostoucímu filmu, kondenzací a bombardovanými částicemi. Díky tomu je možné ovládat odolnost filmu vůči plastické deformaci a pro přesné přizpůsobení mechanických vlastností nanokompozitů pro danou aplikaci.

Vzhledem k tomu, že struktura tenké vrstvy závisí především na depozičních podmínkách a zároveň na chemickém složení vrstvy, není překvapující, že tvrdost H a elastický modul E nanokompozitních vrstev připravených pomocí metod PECVD a magnetronového naprašování jsou různé [9].

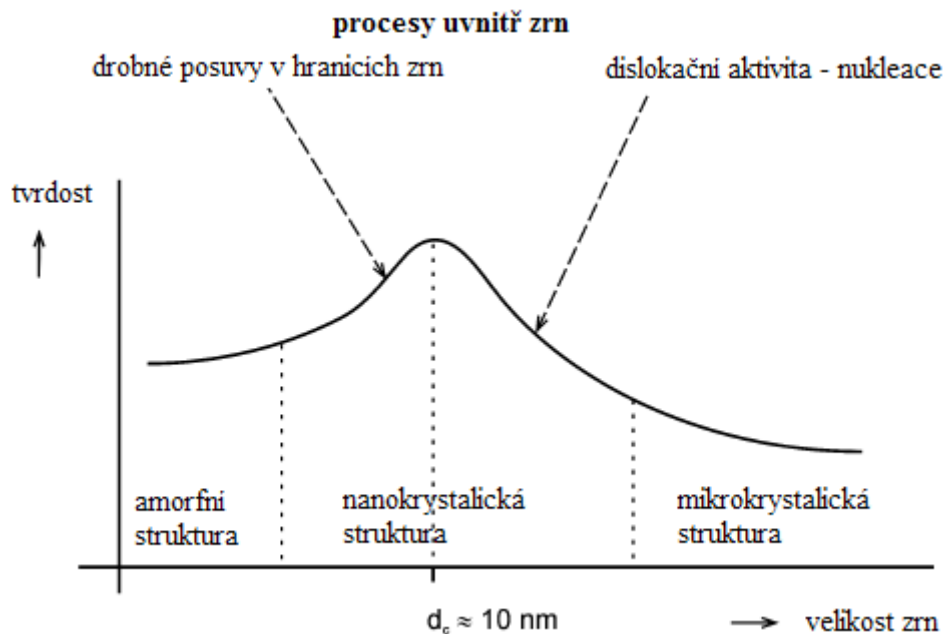
2.2.3.3 *Zvýšená tvrdost*

Mnoho experimentů jasně ukazují, že nanokrystalické materiály, které jsou složeny ze zrn o velikostí $d \leq 10 \text{ nm}$ vykazují vylepšené vlastnosti, jako jsou mechanické (tvrdost), tribologické (tření), fyzikální (tepelná vodivost, fotokatalytický efekt), optické, magnetické, elektrochemické atd. Tyto unikátní vlastnosti nastanou v případě, kdy hranice zrn začnou být srovnatelné vůči celým zrnům.

Následkem toho vlastnosti nanofázových materiálů nespĺňují pravidlo pro míšení. Například tvrdost dvofázového nanokompozitního povlaku H_n vypočítáme podle následující nerovnosti:

$$(2.6)$$

kde H_1 , H_2 , V_1 a V_2 jsou tvrdosti a objemové podíly jedné druhé fáze a V_n je celkový objem nanokompozitní vrstvy. Maximální hodnota vylepšené tvrdosti H_n může být dvakrát větší než nejtvrďší složky nanokompozitu. Hlavní mechanismy, které odpovídají za zvýšenou tvrdost materiálu, jsou plastické deformace dominující dislokacemi, soudržné síly (kohezní) mezi atomy a nanostruktura materiálu. Rozsah zvýšení tvrdosti závisí na procesech probíhající v materiálu v daném rozsahu při dané velikosti zrna d , viz Obr. 2.3. Na Obr. 2.3 je znázorněna kritická hodnota velikosti zrna $d_c \approx 10 \text{ nm}$, při které je dosažena maximální hodnota H . Oblasti kolem maximální tvrdosti H_{max} pro $d = d_c$ odpovídají kontinuálnímu přechodu od procesů uvnitř zrn (tzv. intergranuální procesy) při $d > d_c$, kdy převládá dislokační aktivita (nukleace) popsána Hall-Petchovým zákonem ($H \sim d^{-1/2}$), k procesům na hranicích zrn při $d < d_c$ převládají drobné posuvy v hranicích zrn, Obr. 2.3 [8].

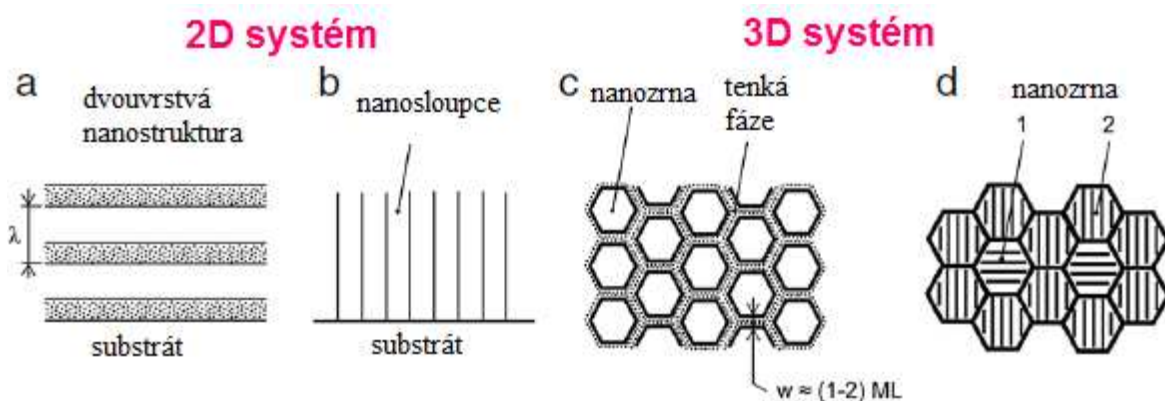


Obr. 2.3: Schematické znázornění vlivu velikostí zrna d na průběhu tvrdosti materiálu [8].

V materiálech složených z malých zrn velikosti $d \leq 10 \text{ nm}$ se množství atomů mezi zrna přibližuje k množství atomů v zrnech, dislokace se již nevytváří, a tak kromě chemické vazby začne mít nanostruktura dominantní roli.

Zvýšenou tvrdost nanokompozitů můžeme vysvětlit např. existencí směsí nejméně dvou odlišných druhů zrn. V současné době je velmi málo poznatků o takovýchto materiálech. Je to zejména z důvodu toho, že je někdy obtížné a v některých případech i nemožné vytvořit materiály průběžně měnící rozmezí tlouštěk zrn od 1 do 10 nm. Neznámé jsou nám také dosud vztahy mezi některými vlastnostmi materiálů a velikostí zrn. Celkově lze tedy shrnout, že vlastnosti nanokompozitních materiálů jsou silně závislé na velikosti zrn, jejich chemickém složení, krystalografické orientaci a na struktuře mřížky [8] [9] [10].

Objeveny byly nejméně čtyři typy nanostruktur [10], které vedou k větší tvrdosti nanokompozitních vrstev, zobrazené na Obr. 2.4 .

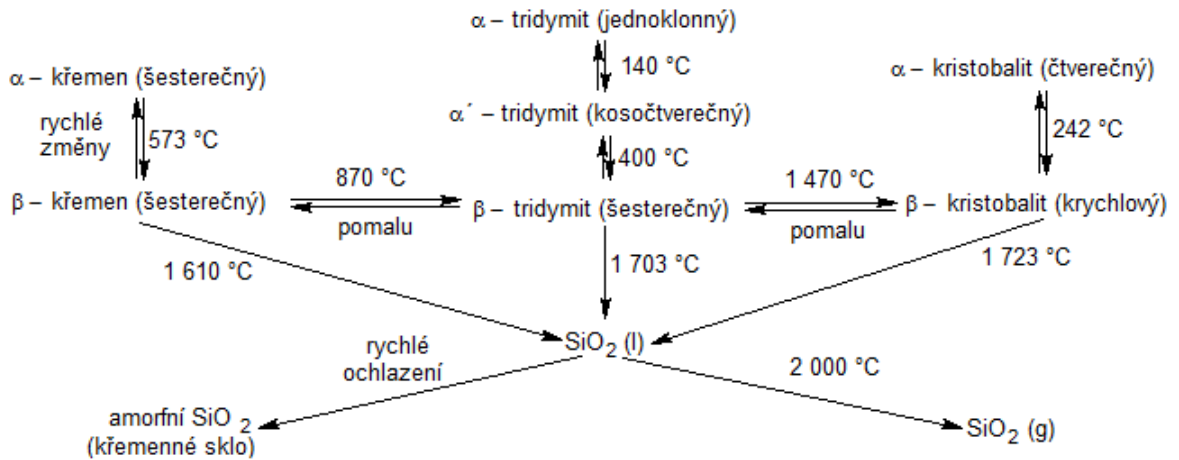


Obr. 2.4: Schematická ilustrace [10] čtyř nanostruktur z nanokompozitních materiálů se zvýšenou pevností: (a) dvouvrstvá nanostruktura s periodou λ , (b) sloupcová nanostruktura, (c) nanozrna obklopená tenkou (1 až 2 jednovrstvou) maticí a (d) směs nanozrn s rozdílnou krystalografickou orientací.

2.2.4 VRSTVY NA BÁZI SI-O

Oxid křemičitý (SiO_2) existuje v mnoha alotropických přeměnách, tvoří nejméně 22 fází a 12 polymorfních forem. Jednotlivé fázové přeměny jsou zobrazeny na Obr. 2.5. Je velmi odolný vůči kyselinám a hydroxidům, s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. V průmyslu se převážně používá α -křemen, křemenné sklo, silikagel, kouřový křemen a diatomit. V elektronice se využívá jeho piezoelektrických a polovodičových vlastností. Široké spektrum využití má i v kosmickém průmyslu. Křemenné sklo je výjimečně odolné vůči tepelným šokům, má vysokou tepelnou výdrž, má malou tepelnou roztažnost,

propouští záření v UV oblasti vlnových délek a patří mezi nejběžněji užívané vrstvy díky nízkému indexu lomu.



Obr. 2.5: Schematické znázornění fázových přeměn SiO_2 v závislosti na teplotě a její rychlosti [11].

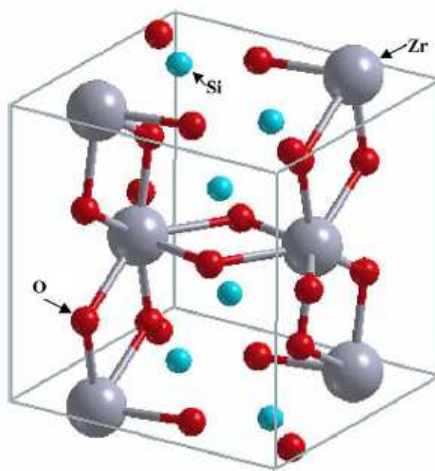
2.2.5 VRSTVY NA BÁZI ZR-O

Oxid zirkoničitý (ZrO_2) se vyskytuje ve třech termodynamicky stabilních fázích v různých teplotních rozsazích. Od pokojové teploty do 1170°C se vyskytuje jako monoklinická fáze ($m\text{-ZrO}_2$), která je termodynamicky stabilní. V teplotním rozsahu od 1750 do 2370°C se vyskytuje jako tetragonální fáze ($t\text{-ZrO}_2$) a v rozsahu teplot 2370 do 2700°C jako kubická fáze ($c\text{-ZrO}_2$). Nad teplotu větší jak 2700°C přechází do kapalného stavu (při normálním tlaku). Přejchod mezi fázemi z tetragonální do monoklinické je doprovázen zvýšením objemu, tudíž je čistý oxid zirkoničitý vysoce nestabilní. Aby nedošlo ke vzniku trhlin ve struktuře, snižuje se velikost zrna nebo se přidávají příměsi pro její stabilizaci. Nejčastěji se přidává: Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 atd [12]. Přidáním SiO_2 do ZrO_2 má za následek zvýšení hustoty, zvýšení indexu lomu, snížení optického lomu a snížení drsnosti povrchu. Přidáním Al_2O_3 do ZrO_2 dojde ke stabilizaci tetragonální fáze po vysokoteplotním žhání. Stabilizací kubické fáze příměsí MgO , CeO_2 a Gd_2O_3 je vhodné využití ZrO_2 jako tuhý elektrolyt v palivových článcích nebo kyslíkových senzorech [12,13].

Oxid zirkoničitý vyniká svou chemickou stabilitou, vysokou transparentí (ve viditelném spektru), vysokou dielektrickou konstantou, vysokou tepelnou odolností a nízkou tepelnou vodivostí. Díky tomu si našel uplatnění [12] jako ochranné tepelné bariéry, optické filtry, alternativní hradlo (gate) FETů, MOSFETů v mikroelektronice nebo senzor kyslíku.

2.2.6 VRSTVY NA BÁZI ZR-SI-O

Křemičitan zirkoničitý ($ZrSiO_4$), jehož krystalová struktura je zobrazena na Obr. 2.6, je všudypřítomný minerál, jeho přítomnost je v široké paletě sedimentárních, magmatických a přeměnných hornin. Přitahuje však pozornost materiálových inženýrů vzhledem k řadě fyzikálních vlastností, jako je zejména vysoký bod tání, vysoká tepelná vodivost, výborná chemická stabilita a schopnost přizpůsobení množství příměsí iontů. V důsledku toho si $ZrSiO_4$ najde uplatnění v jaderném průmyslu, v motorech jako tepelná bariéra nebo jako možný polovodičový materiál pro laser. Navíc má vysoký index lomu, světlou barvu jako keramické materiály a nízkou rozpustnost ve skle [14].



Obr. 2.7: Krystalová struktura $ZrSiO_4$ v zirkonové fázi [14].

2.2.6.1 Ochranná vrstva s teplotní stabilitou 1400°C

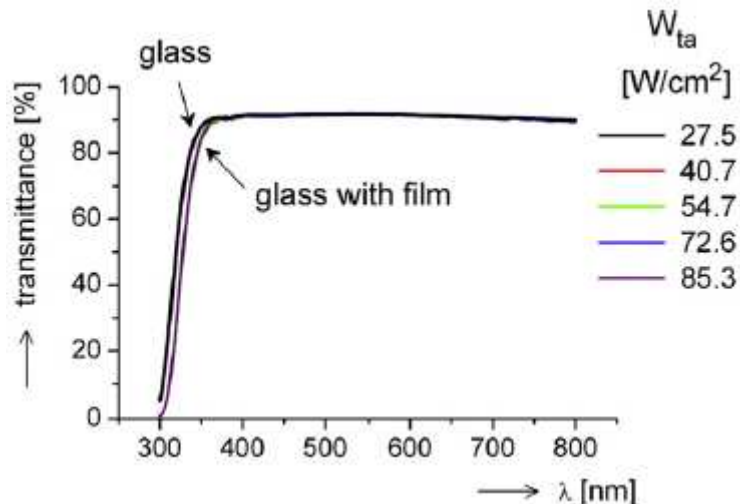
Ochranná vrstva ($Si_{31}Zr_5O_{64}$) s amorfní strukturou o tloušťce $d = 7 \mu m$ sloužící jako tepelná bariéra s teplotní stabilitou $T_{a\ max} = 1400^\circ C$, která nemění svojí strukturu a výrazně mechanické vlastnosti během tepelného cyklování do $1400^\circ C$ [15]. V Tab. 2.1 jsou vyobrazeny mechanické vlastnosti $Si_{31}Zr_5O_{64}$ v závislosti na zahřívání vzorku na teplotu T_a .

Tab. 2.2: Mechanické vlastnosti vrstvy $Si_{31}Zr_5O_{64}$ [15].

T_a max [°C]	Substrate	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H^3/E^{*2} [GPa]
As-deposited	Si(100)	7.8	80	57	0.075
900	Si(100)	8.7	78	62	0.109
1000	Si(100)	9.8	77	68	0.160
1150	Si(100)	10.2	79	70	0.172
1200	Si(100)	10.2	77	71	0.178
1300	Si(100)	10.1	78	70	0.172
As-deposited	Sapphire	8.1	81	58	0.081
1400	Sapphire	11.0	77	77	0.227

2.2.6.2 Vrstva s téměř 100 % optickou transmitancí

Dalším příkladem vrstvy na bázi Zr-Si-O je vrstva s téměř 100% optickou průhledností. Vrstva dosahuje tloušťky $d > 5 \mu m$, s přibližně $\sim 3 \%$ Zr. Vrstva nc-ZrO₂/a-SiO₂ (nc- označuje nanokrystickou a a- amorfni strukturu) má vysoký potenciál, dodává transparentnímu substrátu vysokou odolnost proti praskání zvláště dekorativním materiálům náchylné na poškození. Vrstva vykazuje tvrdost $H \approx 10 GPa$, vysokou elasticitu, odpor materiálu vůči plastické deformaci $H / E^* > 0.1$ a vysokou elastickou vratnost $W_e = 70 \%$ [16]. Na Obr. 2.8 je srovnána transmitance čistého skla a skla s nanosenou tenkou vrstvou.



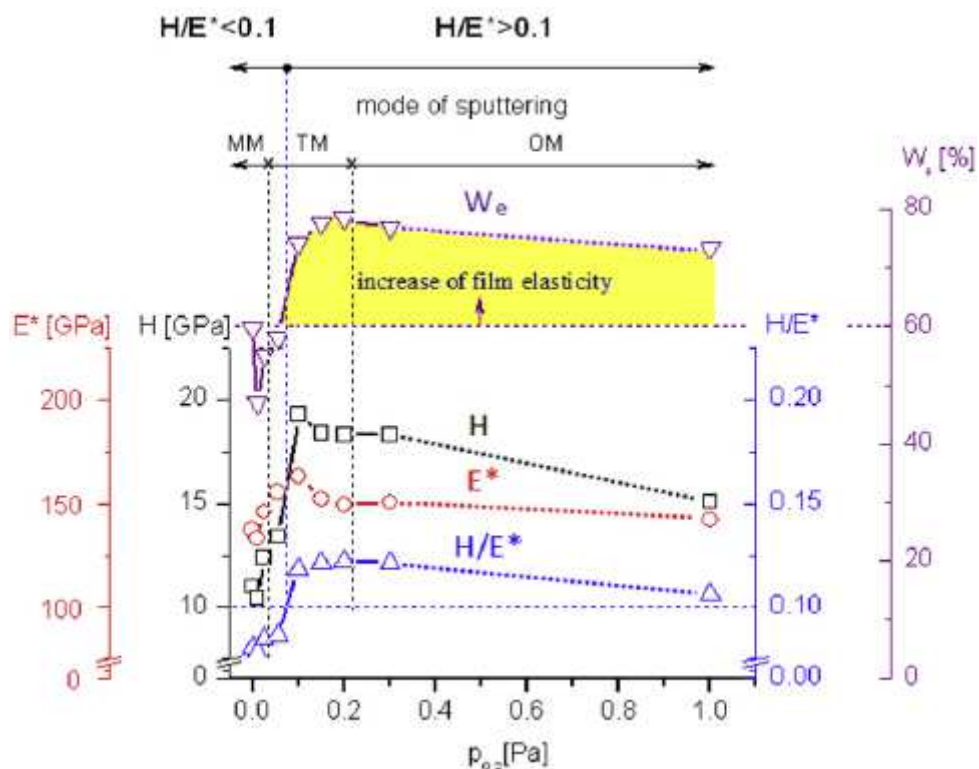
Obr. 2.9: Propustnost vrstvy Si-Zr-O rozprašované při různých hodnotách W_{ta} na mikroskopický skleněný substrát jako funkce vlnové délky [16].

2.2.7 VRSTVY NA BÁZI ZR-AL-O

Přidáním Al_2O_3 do struktury ZrO_2 dojde ke stabilizaci vysokoteplotní tetragonální fáze ($t\text{-ZrO}_2$), která může být dosažena za pokojové teploty. Tím získáme materiál, který dodá substrátu zcela nové výborné mechanické vlastnosti, jako je odolnost proti opotřebení, lepší koeficient tření, vyšší tvrdost a vysoké tepelné vlastnosti.

2.2.7.1 Vrstva se zvýšenou odolností proti praskání při ohýbání

Vrstva na bázi Zr-Al-O [16] je deponována na substrát z Si (100) se strukturou c- $\text{ZrO}_2/a\text{-Al}_2\text{O}_3$. Unikátní vlastnosti vrstvy záleží na poměru příměsí, tedy v tomto případě je $\text{Zr}/\text{Al} > 1$. Tvrdost vrstvy se pohybuje v rozmezí $H = 18 \div 20$ GPa, vysoká elastická vratnost $W_e \geq 70\%$ a s odporem materiálu vůči plastické deformaci splňující $H/E^* > 0.1$ a tloušťka vrstvy je $d = 3 \mu\text{m}$. Tyto mechanické vlastnosti jsou funkcí parciálního tlaku kyslíku v komoře, jehož závislost vidíme na Obr. 2.10.



Obr. 2.10 Mechanické vlastnosti vrstvy Zr-Al-O ve funkční na závislosti parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} .

2.2.7.2 Transparentní optická vrstva se zvýšenou ochranou proti praskání

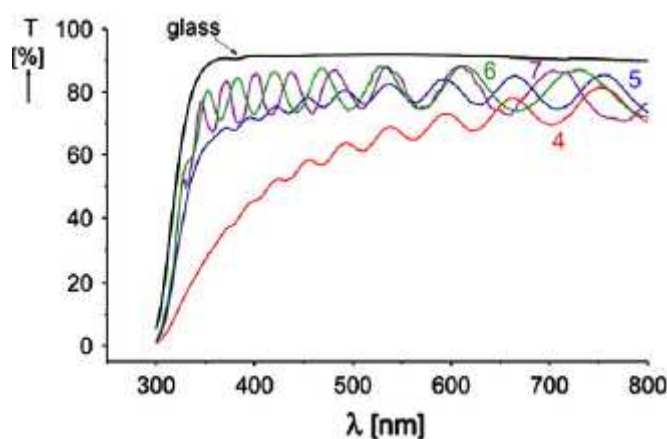
Vrstva na bázi Zr-Al-O je deponována se strukturou nc-t-ZrO₂/a-Al₂O₃ (*t*- označuje tetragonální strukturu, *nc*- označuje nanokrystlickou a *a*- amorfni strukturu). Tato vrstva byla deponována za depozičních podmínek vypsane v Tab. 2.3.

Tyto kompozitní filmy jsou vysoce elastické a vykazují vysokou odolnost vůči praskání.

Tab. 2.3: Depoziční podmínky užití při naprašování vrstvy Zr-Al-O [17].

Film no.	ϕ_{O_2} [sccm]	p_{O_2} [Pa]	Mode	P_{av} [kW]	a_D [nm/min]	a_D/P_{av} [nm/min kW]	t_D [min]	W_d [J]	h [nm]	Transparency
1	0.0	0.00	MM	2.22	208	94	6	13.3	1250	Opaque
2	6.0	0.01	MM	2.06	190	92	10	20.6	1900	Opaque
3	7.0	0.03	MM	2.02	190	94	10	20.2	1900	Opaque
4	6.3	0.06	TM	1.90	123	65	13	24.7	1600	Semi-transparent
5	5.5	0.10	TM	1.80	80	44	20	36.0	1600	Transparent
6	4.7	0.15	TM	1.62	37	23	30	48.6	1100	Transparent
7	4.4	0.20	TM	1.46	18	12	60	87.6	1100	Transparent
8	5.1	0.30	OM	1.35	4	3	120	162.0	1000	Transparent
9	13.1	1.00	OM	1.80	3	2	480	864.0	1350	Transparent

U jednotlivých vrstev byla měřena transmittance, tedy množství světla určité vlnové délky, které prošlo vzorkem zobrazené na Obr. 2.11. Dále byly u vzorků měřeny mechanické vlastnosti, prvkové složení a ohyb neboli „cracks“, které jsou vypsány v Tab. 2.4.



Obr. 2.12: Propustnost *T* vrstvy Zr-Al-O deponované s rozdílnými hodnotami na mikroskopickém skleněném substrátu. Čísla jednotlivých křivek jsou definovány v Tab. 2.3: [17].

Tab. 2.4: Mechanické vlastnosti vrstvy Zr-Al-O, kde ϕ_{O_2} udává průtok kyslíku, p_{O_2} tlak kyslíku v depoziční komoře, h tloušťka vrstvy, a_D rychlost depozice a α je ohyb vrstvy [17].

ϕ_{O_2} [sccm]	p_{O_2} [Pa]	Mode	h [nm]	a_D [nm/min]	Zr [at.%]	Al [at.%]	O [at.%]	H [GPa]	E^* [GPa]	H/E^*	W_e [%]	Cracks at α
0	0	MM	1250	208	51	37	12	11	137	0.08	60	35°
6	0.01	MM	1900	190	46	30	24	10.4	133	0.08	47	35°
7	0.025	MM	1900	190	32	18	50	12.4	146	0.085	55	40°
6.3	0.055	TM	1600	123	19	11	70	13.4	155	0.086	58	40°
5.5	0.1	TM	1600	80	19	10	71	19.3	163	0.118	74	No ^a
4.7	0.15	TM	1100	37	19	8	73	18.4	152	0.121	77	No ^a
4.4	0.2	TM	1100	18.3	20	7	73	18.3	150	0.122	78	No ^a
5.1	0.3	OM	1000	4.2	20	7	73	18.3	151	0.121	77	No ^a
13.1	1.0	OM	1350	2.8	24	1	75	15.1	142	0.106	73	No ^a

Výsledná vrstva dosahuje tloušťky $d = 1.6 \mu\text{m}$ a má tyto mechanické vlastnosti: tvrdost vrstvy $H = 18 - 19 \text{ GPa}$, nízký Youngův modul pružnosti E^* , který se zastavil na poměru $H/E^* > 0.1$ a vysoká hodnota elastické vratnosti $W_e > 70\%$ [17].

2.3 NAPRAŠOVÁNÍ TENKÝCH VRSTEV - DEPOZICE

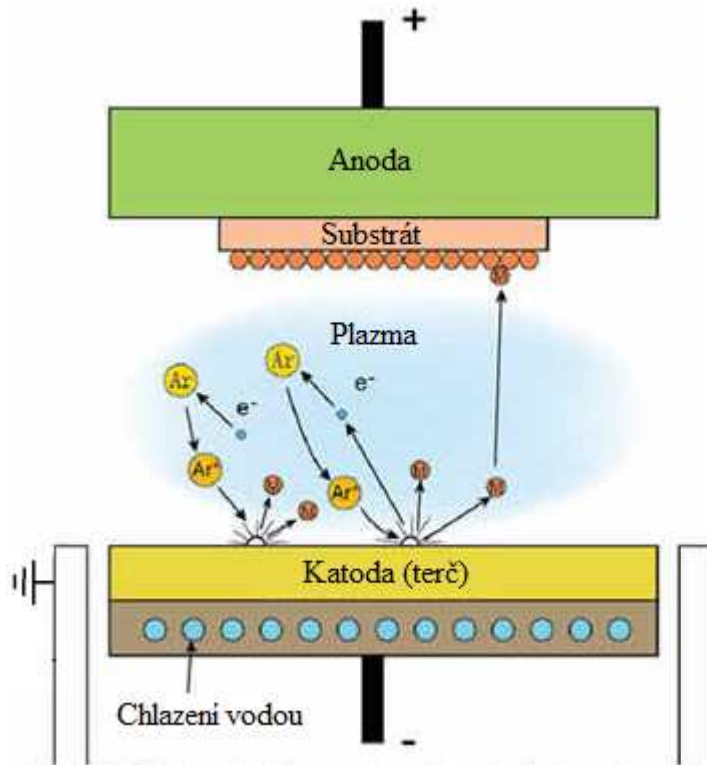
Jedním ze způsobů, jak připravovat tenkovrstvé materiály, je naprašování. Tato technologie patří mezi tzv. PVD techniky (viz. kap. 2.2.1.3). Použití této techniky je datováno již od 70. let 20. století. Jako výrobní technika převládalo spíše napařování a to kvůli větší depoziční rychlosti. Průlom nastal v roce 1974, kdy byl objeven planární magnetron [18]. Samotná technika se v průběhu let vyvíjela a rozšiřovala své pole působnosti. Její vývoj a zároveň vysvětlení principu, popřípadě kladů i záporů, jsou zachyceny v následujících podkapitolách.

2.3.1 KONVENČNÍ DIODOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ

Mezi nejjednodušší PVD techniky patří konvenční diodové naprašování, Obr. 2.12, Obr. 2. a).

Naprašování, je proces, při kterém se vytváří ze zdroje materiálu, neboli terče, vrstva na jiném námi požadovaném materiálu (substrátu). Tento děj se odehrává ve vakuové komoře napuštěné inertním plynem (např. Ar) při tlaku 1 až 10 Pa. Princip tohoto děje, který je zobrazený na Obr. 2. spočívá ve [7] [18] využití iontů k odprašování terčových částic, které následně dopadají na substrát. Terčem je nazývána elektroda spojená se

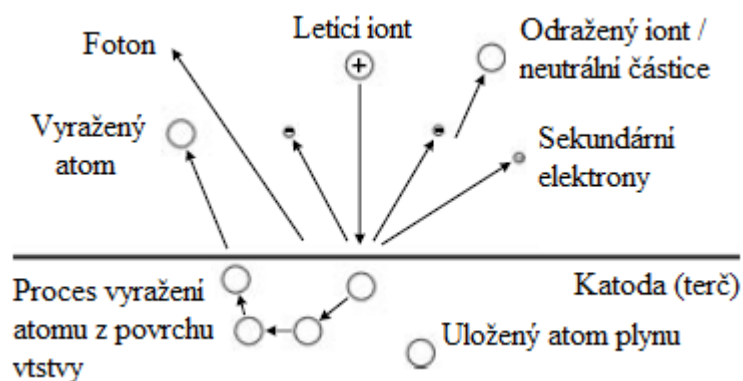
záporným pólem, neboli katoda. Substrát, na kterém se vytváří vrstva, je umístěn naproti terči. Na substrát je napojena elektroda s kladným pólem – anoda.



Obr. 2.13: Schematické znázornění DC naprašovacího systému.

Vakuová komora se ještě před napuštěním inertního plynu vyčerpá na tlak řádově $5 \cdot 10^{-5}$ až $5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Po naplnění komory inertním plynem se přivede stejnosměrné napětí mezi substrát a terč, řádově tisíce voltů. Tak dojde k vytvoření doutnavého výboje, který obsahuje ionty, elektrony, neutrálně nabitě částice a fotony. Ionty plynu argonu bombardující povrch terče mají různou energii, přičemž kladné ionty plynu z výboje bombardují záporný terč a svým dopadem vyrážejí částice z materiálu terče, čímž dochází k jeho rozprašování. Takto rozprašené částice procházejí výbojem a zachycují se na povrchu substrátu a vytváří tenkou vrstvu. Velkou roli zde hraje tlak. Pokud dojde ke zvýšení tlaku ve vakuové komoře, rozprašené částice podstoupí cestou k substrátu více srážek a tím se snižuje jejich energie, která pak nepostačuje k ionizaci.

Při dopadu iontů na terč [19] mají velký význam vzniklé sekundární elektrony a záporné ionty (viz. Obr. 2.). Záporné ionty jsou urychlovány elektrickým polem a dopadají na substrát a mohou ovlivňovat strukturu vrstvy. Sekundární elektrony jsou také urychleny elektrickým polem, ale směrem od katody do oblasti výboje. Tyto elektrony se podílí na ionizaci plynu, čímž napomáhají udržovat výboj.



Obr. 2.14: Schematické znázornění procesů probíhající při srážce iontu s povrchem terče.

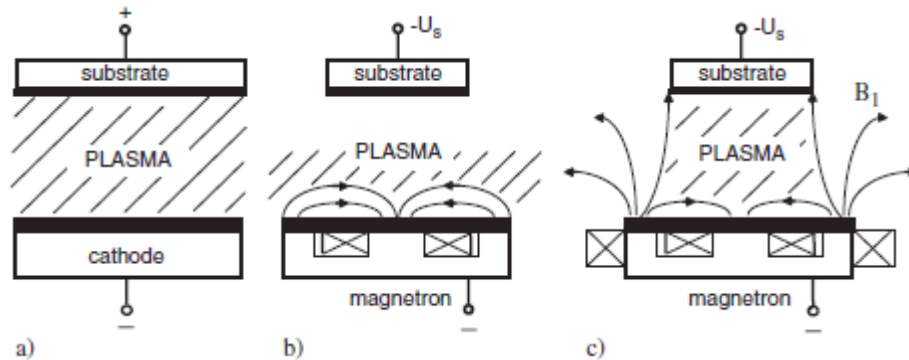
Dopad iontů na terč (viz. Obr. 2.) má ovšem i negativní výsledek. Tím je odpadní teplo, které se musí regulovat chlazením katody.

Nevýhoda diodového naprašování je že samotný proces probíhá celkem za vysokého pracovního tlaku ($> 1 \text{ Pa}$) a za vysokého napětí výboje v rozmezí okolo $1 - 5 \text{ kV}$. Nevýhodou je velmi nízká ionizace naprašovacího plynu ($\ll \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) a také že depoziční rychlost naprašování a_{D_s} [$\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$] je značně nižší než rychlost kondenzace vrstvy a_{D_e} . To jsou hlavní důvody, proč se diodové naprašování nerealizuje v průmyslové výrobě tenkých vrstev [18].

2.3.2 MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ

Klasické diodové naprašování bylo v minulosti velmi rozšířené, postupem času docházelo ke zdokonalení technologie a bylo nahrazeno magnetronovým naprašováním. Rozdíl spočívá v tom, že před terčem je vytvořeno magnetické pole definovaného tvaru elektromagnetem nebo permanentními magnety. Následkem toho elektrony, které při klasickém diodovém naprašování unikají z prostoru před terčem, jsou v tomto případě vlivem magnetického pole zachyceny a pohybují se v důsledku Lorentzovy síly po šroubovicích podél siločar v blízkosti katody. Prodlužuje se tak výrazně dráha letu elektronů v blízkosti terče, prodlužuje se i doba jejich setrvání v oblasti výboje a následkem toho se zvyšuje pravděpodobnost ionizace dalších atomů pracovního plynu, neboli zvyšuje se počet ionizačních srážek. Větší ionizace vede k většímu toku iontů na terč (intenzivnějšímu rozprašování), tedy i ke zvýšení depoziční rychlosti. Dále pak větší ionizace umožňuje udržovat výboj oproti diodovému naprašování i za nižších tlaků (až 10^{-2} Pa) a při výrazně nižším napětí (-500 V).

Výše popsaná katoda obsahující magnet, který má většinou podkovitý, tyčový nebo válcový tvar a bývá umístěný za terčem, se nejčastěji označuje jako magnetron. Rozeznáváme dva základní druhy magnetronů – vyvážený (volně přeloženo z anglického „*Conventional Magnetron - CM*“) a nevyvážený (volně přeloženo z anglického „*Unbalanced Magnetron - UM*“).

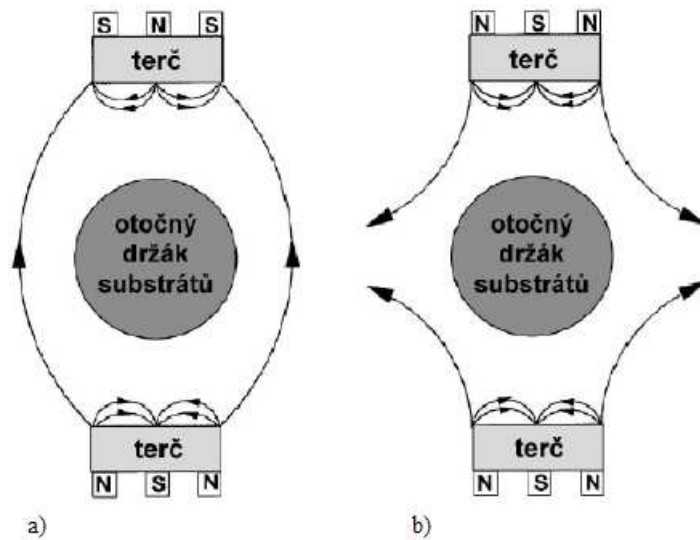


Obr. 2.15: Srovnání (a) diodového naprašovacího systému s (b) magnetronovým vyváženým a (c) nevyváženým systémem [18].

Hlavní rozdíl mezi vyváženým a nevyváženým magnetronem je pouze v uspořádání magnetického pole. U vyváženého magnetronu je magnetické pole zcela uzavřené, a proto je oblast hustého plazmatu silně vázána k terči a dosahuje šířky pouze několika centimetrů, obr. Obr. 2. b). Substrát tedy leží v oblasti řídkého plazmatu nebo zcela mimo plazma. V důsledku vysoce hustého plazmatu v blízkosti terče dosahuje depoziční rychlost až několik desetin mikrometrů za minutu [18].

U nevyváženého magnetronu se často užívá toho, že vnější magnet je silnější oproti vnitřnímu, čímž jsou některé magnetické siločáry nad terčem neuzavřeny a plazma tak není silně vázáno k terči. Oblast plazmatu tak není omezena pouze na oblast katody, ale je v celé oblasti mezi terčem a substrátem, obr. Obr. 2. c). To má za následek vyšší iontový tok na substrát, který hraje velmi důležitou roli při depozici tenkých vrstev. Výhodou nevyváženého magnetronu je možnost kontrolovat průběžné magnetické pole nad terčem a udržení konstantního napětí na magnetronu po celou dobu depozice [18].

Nevyvážených magnetronů existuje několik druhů, liší se hlavně uspořádáním magnetů. Jednotlivé typy vznikly na základě různých průmyslových aplikací a často za použití více magnetronů, např. duální magnetrony obsahující dva magnetrony, tj. dvě katody s magnety. Na obrázcích Obr. 2. a) a Obr. 2. b) jsou dvou-magnetronové systémy s uzavřeným, respektive zrcadlovým magnetickým polem. Pomocí nich lze rychle deponovat materiál na vnější stranu rotující součásti [20] [7].

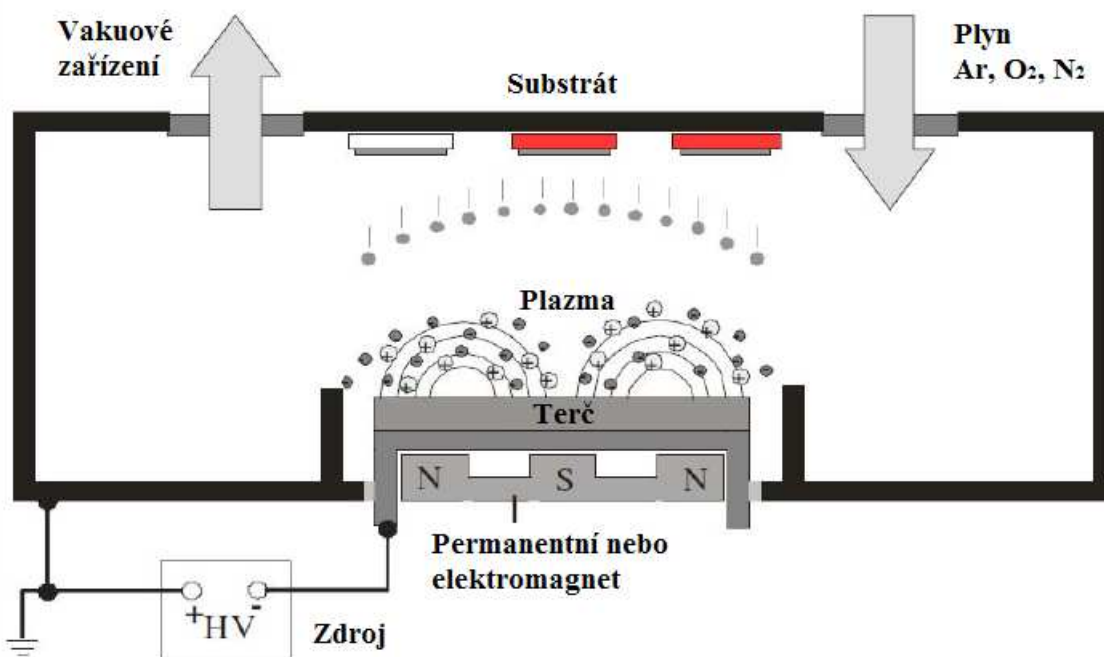


Obr. 2.16: Systém se dvěma nevyváženými magnetrony (a) s uzavřeným a (b) se zrcadlovým magnetickým polem [20].

Výhodou magnetonového naprašování je vysoká depoziční rychlost (ve srovnání s diodovými systémy až o několik desetin mikrometrů za minutu), vysoká hustota plazmatu (tedy snížení napětí, zvýšení intenzity rozprašování), nízký pracovní tlak při výboji, nízké tepelné zatěžování substrátu a možnost řízení energie dodané do vrstvy přivedením přepětí na substrát.

2.3.3 REAKTIVNÍ MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ

Reaktivní magnetronové naprašování můžeme popsat jako proces, při kterém se v depoziční komoře rozprašuje nejčastěji kovový terč za přítomnosti reaktivního plynu, který reaguje jak s rozprašovaným materiálem, tak i s terčem samotným (viz Obr. 2.). Jako reaktivní plyny mohou být použity např. kyslík, dusík, apod. Při reaktivním naprašování za použití vhodně zvolených terčů a reaktivního plynu, může vznikat široká škála prakticky využitelných komponent, sloučenin a slitin, jako jsou např. karbidy, nitridy, oxidy, fluoridy, arsenidy s velmi zajímavými mechanicko-fyzikálními vlastnostmi.



Obr. 2.17: Schematické znázornění reaktivního magnetronového naprašování.

Stechiometrie a prvkové složení vrstev lze velmi dobře řídit a lze je připravit při přijatelných depozičních rychlostech a to vše v průmyslovém měřítku. Výhodou je, že terče z jednorvkových materiálů jsou obvykle čistější a levnější a tedy výsledné povlaky mohou být vysoce čisté. Obvykle se takové terče i snadněji opracovávají a připevňují se snadněji k nosné desce na rozdíl od terčů keramických. V praxi, při použití kovového terče podstatná výhoda tkví v dobré vodivosti tepla, tudíž je jeho chlazení jednodušší a lze tak rozprašovat za vyšší výkonové hustoty neboli vyššího výkonu na jednotku plochy (zpravidla W/cm^2).

Spektrum takto vzniklých materiálů je opravdu ohromné. Svá uplatnění nalézá zejména při výrobě displejových zařízení, integrovaných obvodů, mikroprocesorů a ostatních polovodičových součástek.

Reaktivním magnetronovým naprašováním můžeme rozprašovat terč i z nevodivých materiálů, jako jsou již zmíněné keramiky apod. Takový proces probíhá za klasických podmínek popsaných výše, pouze se použije RF zdroj s vysokofrekvenčním sinusovým signálem, jelikož by se při použití klasického zdroje na povrchu terče akumuloval elektrický náboj, který by zabraňoval dalšímu bombardování. Tak se během jedné půlperrody rozprašuje terč a během té druhé půlperrody vede opačná polarita k neutralizaci nahromaděného náboje dopadajícími ionty a opět je možný proces bombardování při následné změně polarit elektrického pole [18] [21].

2.4 TVRDOST

Tvrdot lze definovat jako odolnost materiálu (povrchu materiálu v měřené lokalitě) proti lokální deformaci vyvozené konkrétním zatěžovacím tělesem (tzv. vnikacím tělesem - indentorem) daného geometrického tvaru působením definovaného zatížení. Mírou tvrdosti je konkrétní velikost trvalé plastické deformace [22].

Tvrdot není možné charakterizovat jako jednoznačně definovanou fyzikální veličinu, protože výsledek měření tvrdosti závisí na celé řadě vlivů, např. na elastických vlastnostech měřeného materiálu, zejména na modulu pružnosti v tahu a ve smyku, dále na plastických vlastnostech zkoušeného materiálu, zejména na mezi kluzu a charakteru deformačního zpevnování a na velikosti působící síly na vnikající těleso [22].

Nicméně neméně významný je i vliv velikosti zrna (jemnozrnné materiály vykazují vyšší hodnoty tvrdosti v důsledku vyššího odporu hranic zrn vůči vnikání cizího tělesa), teplota (v důsledku vyšší teploty se vlivem roztažnosti se mohou stát vazby mezi atomy méně pevné), množství cizích příměsí (veškeré příměsi, zejména heterogenně, snižují schopnost materiálu se plasticky deformovat a zvyšují tak tvrdost) a vnitřní pnutí (způsobené např. tvářením za studena, nerovnoměrným ochlazováním součásti atd. zvyšují tvrdost).

2.4.1 DĚLENÍ ZKOUŠEK TVRDOSTI

Zkoušky tvrdosti [23] můžeme podle principu dělit na vrypové, vnikací, nárazové a odrazové. Nicméně, konvenčně lze zkoušky tvrdosti rozdělit podle způsobu zatěžování na statické a dynamické.

U statických zkoušek je těleso indentoru vtlačováno do povrchu zkušební vzorku monotónně se zvyšující silou do dosažení předepsaného zatížení, které může být udržováno na konstantní úrovni po určitou stanovenou dobu. Poté následuje odlehčení indentoru a vyhodnocení zkoušky. Rozeznáváme několik typů statických zkoušek, např. Brinell, Rockwell, Vickers a Knoop lišící se především v použití různého druhu indentoru. Některé z nich lze dále dělit podle působící síly, kterou indenter působí na zkoumaný materiál. Jmenovitě se jedná o dělení na zkoušky Makrotvrdoti (s rozsahem zatížení 10 až 1200 N), mikrotvrdoti (0.0981 až 9.81 N) a nanotvrdoti (řádově několik nN).

Zkoušky dynamické [23] jsou založeny principu rozdílu kinetické energie kuličky (vyrobené nejčastěji z wolfram-karbidu nebo diamantu) vystřelené proti povrchu měřeného

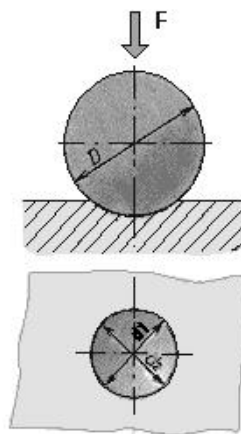
materiálu (měří se rychlost před a po dopadu). Předpokládá se, že rozdíl kinetických energií se přemění na deformační energii v místě dopadu. Tato metoda se především uplatňuje k měření tvrdosti hrubozrnných materiálů (odlitky, výkovky), protože nejsou takové nároky na kvalitu povrchu měřeného materiálu.

2.4.2 STATICKÉ ZKOUŠKY VNIKACÍ - MAKROTVRDOST

Jedny z nejpoužívanějších zkoušek tvrdost materiálu [23]. Principem této zkoušky je vtlačování vnikajícího tělesa (tzv. indentoru) přesně definovaného (jehlan, kužel nebo kulička) tvaru přesně definovanou silou do povrchu zkoušeného materiálu. Vnikající těleso přitom nesmí podléhat plastickým deformacím a musí proto vykazovat co nejvyšší tvrdost, modul a mez pružnosti (většinou je to diamant). Po vtlačení vnikajícího tělesa do povrchu materiálu vznikne trvalý vtisk v důsledku rozvoje plastických deformací v okolí tohoto tělesa. Při odlehčení zátěže se proměří geometrie vtisku. Poté se vypočte hodnota tvrdosti jako velikost trvalé deformace (plochy nebo hloubky vtisku) ve vztahu k působící zátěži.

2.4.2.1 Zkouška tvrdosti podle Brinella

Tvrdost podle Brinella [22] [23] [24] [25] zjišťujeme vtlačováním vnikajícího tělesa do povrchu zkušebního tělesa a změření průměru vtisku, který zůstane na povrchu zkušebního tělesa po odlehčení zatížení. Vnikající tělesem je ocelová kalená kulička (viz, Obr. 2.) nejčastěji o $\varnothing D = 1, 2.5, 5$ a 10 mm .



Obr. 2.18: Zkouška tvrdosti podle Brinella [24].

Zkušební zatížení směřuje kolmo k povrchu zkušebního tělesa bez rázů a chvění rovnoměrně stupňovanou silou $F = 300 \times D^2, 100 \times D^2, 50 \times D^2, 25 \times D^2 \text{ N}$, kde doba od počátku zatěžování do plné hodnoty zatížení musí být v rozmezí 2 až 8 sekund a doba

působení plného zatížení musí být od 10 do 15 sekund. Tvrdotost pak určíme podle průměru vtisku, kdy měříme dvakrát kolmo na sebe, abychom vyloučili chyby vzniklé nepřesností vtisku. Pro praktickou potřebu jsou sestaveny tabulky, ve kterých podle průměru vtisku D a velikosti použité síly F najdeme přímo odpovídající tvrdost, jinak se tvrdost určuje pomocí následující formule:

$$HB = 0.102 \frac{F}{S}, \quad (2.7)$$

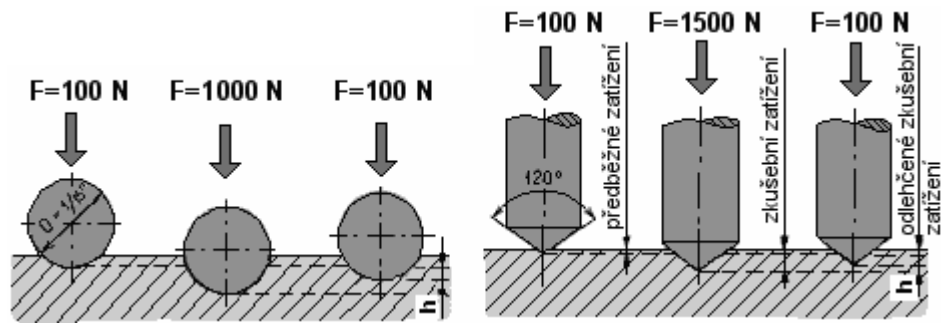
kde F je síla a S je povrch vtisku vytlačeného vrchlíku, který je považován za kulový.

Aby byla zkouška co nejvíce reprodukovatelná, musí být splněny následující požadavky. Průměr zkušební kuličky by měl být pokud možno co největší, pokud to tloušťka zkušebního tělesa dovolí. Dále pak Minimální tloušťka testovaného materiálu by měla být desetinásobek hloubky vtisku, jinak se může projevit tvrdost podložky. Využití této zkoušky lze proto nalézt u měření tvrdosti měkké oceli, šedé litiny, neželezných kovů (Cu, Sn, Pb, Al a jejich slitin).

2.4.2.2 Zkouška tvrdosti podle Rockwella

Tvrdotost podle Rockwella [22] [23] [24] [26] zajišťujeme vtlačněním diamantového kužele nebo ocelové kuličky do povrchu zkušebního tělesa a zjišťujeme rozdíl hloubky vtisku dvěma stupni zatížení (předběžného a celkového). Účelem předběžného zatížení je vyloučit z měřené hloubky nepřesnosti povrchových ploch. Předběžné zatížení činí 98 N, poté zvolna zvyšujeme zatěžovací sílu tak, abychom po době 6 sekund dosáhli zatížení předepsané normou (tj. 98 N + zkušební zatížení 1373 N). Celkové zatížení tedy činí 1471 N. Poté, snížíme zatěžovací sílu na 98 N. Po předběžném zatížení, změříme trvalou hloubku vtisku h .

Vnikajícím tělesem je ocelová kulička (viz. Obr. 2. - zleva) o $\varnothing D = 1.5875$ nebo 3.175 mm nebo diamantový kužel (viz. Obr. 2. - zprava) s vrcholovým úhlem 120° a poloměrem zaoblení na vrcholu 0.200 mm .



Obr. 2.19: Zkouška tvrdosti podle Rockwella: (zleva) HRB - tvrdost určena ocelovou kuličkou, (zprava) HRC - tvrdost určena diamantovým kuželem [24].

U měření tvrdosti podle Rockwella jsou normalizované tři zkoušky. HRA - tvrdost je určena diamantovým kuželem při celkovém zatížení 588 N. Pro křehké materiály a tenké povrchové vrstvy. HRB - tvrdost je určena kalenou ocelovou kuličkou (B = „ball“) při celkovém zatížení 980 N. Pro měkké kovy. HRC - tvrdost je určena diamantovým kuželem (C = „cone“) při celkovém zatížení 1471 N.

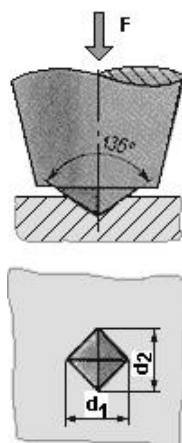
Aby byla zkouška co nejvíce reprodukovatelná, musí být splněny následující požadavky. Zkouška se provádí na povrchu, který je hladký a rovný, bez okujné vrstvy, cizích tělísek a bez mazadel. Tloušťka zkoušeného tělesa nebo vrstvy musí být alespoň desetkrát větší než trvalá hloubka vtisku kuželového vnikajícího tělesa a alespoň pětkrát větší než trvalá hloubka vtisku ocelové kuličky. Na protilehlé straně zkušební tělesa nesmí být po zkoušce patrné viditelné stopy deformace.

2.4.2.3 Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Podstatou zkoušky tvrdosti podle Vickerse [22] [23] [24] [27], je vlačování diamantového pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou s vrcholovým úhlem mezi protilehlými stěnami $\alpha = 136^\circ$ do povrchu zkušební tělesa. Vlivem zkušební rovnoměrného silového zatížení F působícího kolmo ke zkoušenému povrchu po stanovenou dobu, zůstanou na povrchu zkoušeného materiálu po odlehčení zkušební zatížení úhlopříčky vtisku. Úhlopříčky vtisku se poté proměří. Tvrdost dle Vickerse, je následně vyjádřena jako poměr zkušební zatížení k ploše vtisku:

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2}, \quad (2.8)$$

kde F je zkušební zatížení v jednotkách [N] a d je aritmetický průměr dvou délek úhlopříček (viz. Obr. 2.) d_1, d_2 v jednotkách [mm].



Obr. 2.19: Zkouška tvrdosti podle Vickerse [24].

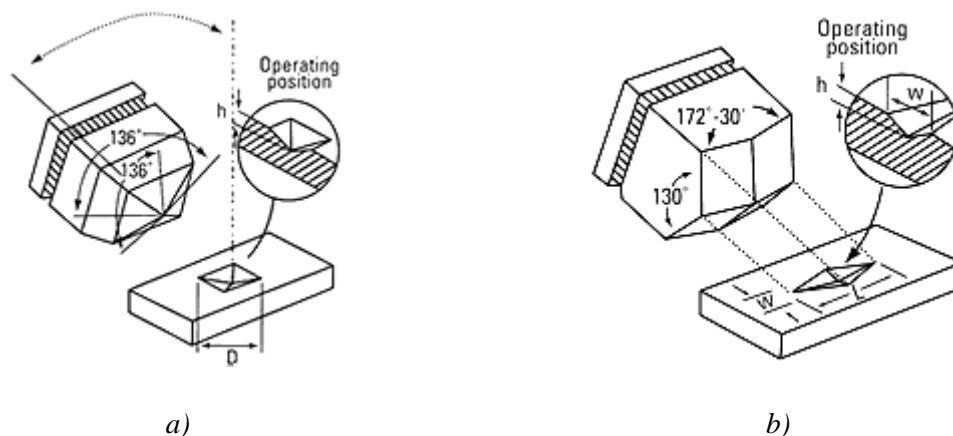
Zkouška tvrdosti podle Vickerse se dělí na tři typy, lišící se rozsahem použitého zkušebního zatížení:

- pro $HV 5 \div HV 100$ je zatížení $F = 49,03 \div 980,7 \text{ N}$ - měření při běžném zatížení
- pro $HV 0,2 \div HV 3$ je zatížení $F = 1,961 \div 29,42 \text{ N}$ - měření při nízkém zatížení
- pro $HV 0,01 \div HV 0,1$ je zatížení $F = 0,098 07 \div 0,980 7 \text{ N}$ - měření mikrotvrdosti.

Aby byla zkouška platná, musí být dodrženy tyto podmínky. Tloušťka zkoušeného tělesa nebo vrstvy musí být alespoň $1,5 \times d$ (d je aritmetický průměr dvou úhlopříček vtisku zobrazený na Obr. 2.). Na protilehlé straně zkušebního tělesa nesmí být po zkoušce patrné viditelné stopy deformace. Doba od počátku zatěžování do jeho plné hodnoty nesmí překročit 10 s. Rychlost vnikajícího tělesa při vtláčování do povrchu vzorku nesmí překročit $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Doba působení plného zkušebního zatížení musí být v rozmezí $10 \div 15$ s. Vzdálenost středu vtisků od okraje zkušebního tělesa a vzdálenosti středů dvou sousedních vtisků musí odpovídat normám [27] [28].

2.4.3 STATICKÉ ZKOUŠKY VNIKACÍ - MIKROTVRDOT

Měření mikrotvrdosti [22] [28] [29] je realizováno vtláčením diamantového tělesa tvaru Vickerse nebo Knoopova jehlanu (viz. Obr. 2.20) do povrchu měřeného tělesa. Princip zkoušky mikrotvrdosti je téměř totožný, jako je tomu u makrotvrdosti. Liší se použitými silami a to v rozsahu od $0,09807 \text{ N}$ do $0,9807 \text{ N}$ a také použitými přístroji.

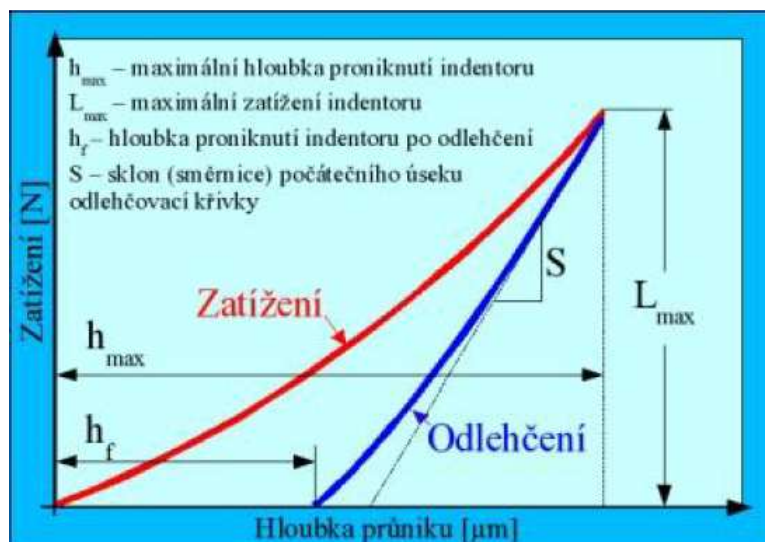


Obr. 2.20: Podstata a tvar vtisku zkoušky mikrotvrlosti (a) podle Vickerse a (b) podle Knoop [28].

Důvodem použití tak nízkých zátěžných sil spočívá v nutnosti měření mikrotvrlosti samotné vrstvy bez vlivu materiálu, na kterém je vrstva nanášena. Tato metoda je vhodná pro měření tvrdostí tenkých vrstev, galvanických povlaků, laků, strukturních složek, fází apod.

Přístrojů pro měření mikrotvrlosti existuje mnoho. Jedním takovým je např. *Fisherscope H100* (o kterém podrobněji pojednává kap. 4.3.2) využívající Vickersovu metodu pro měření mikrotvrlosti popsanou podrobněji v kap. 4.3.1. Hlavní výhodou mikrotvrdoměrů je měření tvrdosti v průběhu zatěžování, tj. měření průběhu zatížení a odlehčení indentoru. Výsledkem měření je pak nejen výsledné číslo odpovídající tvrdosti materiálu, ale i tvar zatěžovací a odlehčovací křivky, ze které je možné rozpoznat nejen nehomogenity ale i vměstky v různých hloubkách apod. Mezi hlavní výhody patří rozpoznání podílu elastické a plastické deformace.

Při vtlačení vnikajícího tělesa do materiálu vznikají jak elastické, tak plastické deformace a tvar vtisku je dán tvarem vnikajícího tělíska. Po odlehčení zůstanou jen nenávratné plastické deformace, což umožňuje rozlišit velikost elastických a plastických deformací. Závislost velikosti síly a deformace při instrumentované (indentační) zkoušce mikrotvrlosti je schematicky uvedena na Obr. 2.21.



Obr. 2.21: Závislost velikosti síly na hloubce průniku [22].

Při měření tvrdosti tenkých vrstev se mohou vyskytovat komplikace [30], způsobené křehkostí vzorku, rozdílnou tvrdostí substrátu a vrstvy a dalšími okolnostmi. Velmi často dochází k popraskání tenké vrstvy (vlivem zbytkového vnitřního napětí), vyskytují se efekty nakupení okraje (anglicky „pile up“) a vtažení okraje (anglicky „sinking in“). Těmto problémům se ne vždy dá vyhnout. Měření je dále komplikované faktem, že se obvykle pohybujeme v oblasti velmi malých hloubek a ploch vtisků, takže je nutné větší roli přikládat nedokonalé geometrii indentoru.

2.4.4 STATICKÉ ZKOUŠKY VNIKACÍ - NANOTVRDOST

Měření nanotvrdosti [29] se provádí při velmi malých zatížení, až 1 nN, kde hloubky vtisku se mohou pohybovat v hodnotách 0,1 nm.

Záznam závislosti zatížení a hloubky vtisku je využíván při měření velmi tenkých vrstev, povlaků, filmů, a také strukturních složek např. ve slitinách. V řadě případů je získaný záznam využíván k měření dalších mechanických veličin, např. základních mechanických vlastností včetně modulu pružnosti v tahu, lomové houževnatosti křehkých materiálů atd.

Jako vnikající těleso se přednostně používá trojboký jehlan (diamant) podle Berkoviche, který zachovává stejný poměr hloubky a plochy vtisku jako Vickersův jehlan. Oproti jehlanu podle Vickerse, který je zakončen krátkým (u nejlepších hrotů jen cca 0,5 mikronu dlouhým) příčným ostřím má výhodu v možnosti vybrousit jeho špičku do bodu a zachovat tak geometrickou podobnost různě velkých a tedy i těch nejmenších vtisků.

3 Cíle bakalářské práce

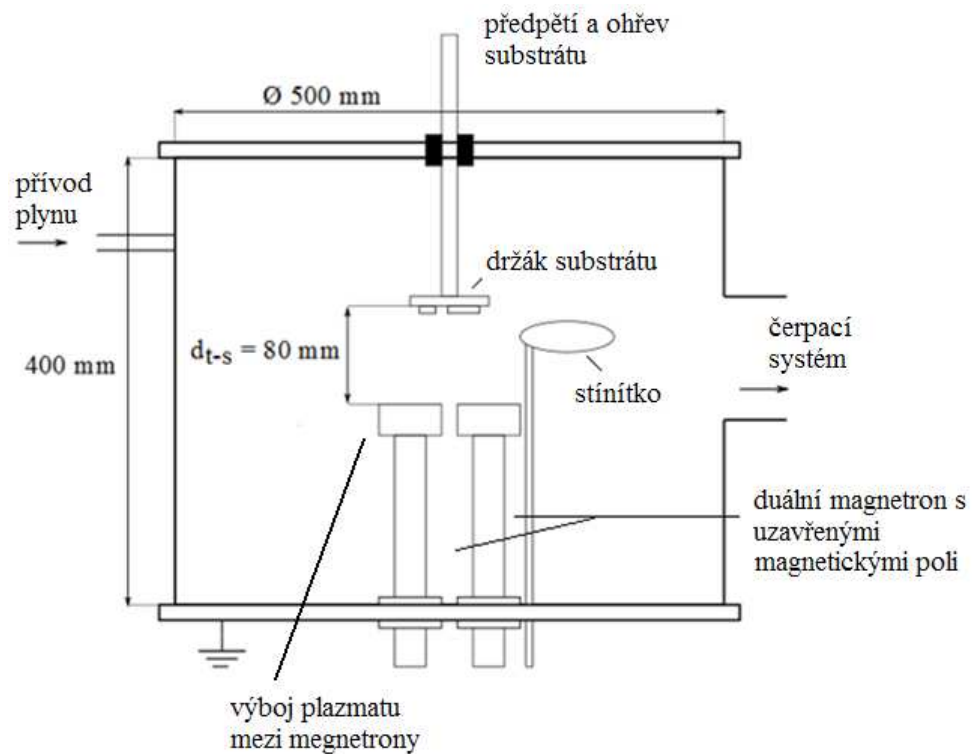
1. Prostudovat současný stav problematiky reaktivního magnetronového naprašování oxidových tenkých vrstev materiálů a vyšetření jejich mechanických vlastností.
2. Seznámit se s procesem reaktivního magnetronového naprašování a příslušnými analýzami tenkých vrstev.
3. Vyhodnotit vliv tloušťky na měřené mechanické vlastnosti vrstev Zr-Si-O připravené pomocí reaktivního magnetronového naprašování.

4 Metody zpracování

V této kapitole je popsáno experimentální depoziční zařízení, jež bylo použito k vytvoření tenkých vrstev na bázi Zr-Si-O, nanesené na substráty popsané v následující části této kapitoly. Dále jsou zde popsány jednotlivé metody a zařízení pro charakterizaci mechanických vlastností, povrchu, struktury a složení vrstev.

4.1 DEPOZIČNÍ ZAŘÍZENÍ

Obálka depozičního zařízení je tvořena válcovou komorou z nerezové oceli $\varnothing 500$ mm a výšky 400 mm elektricky odizolovanou viz Obr. 4.1. Základ depozičního zařízení tvoří duální magnetronový systém v uzavřené konfiguraci magnetického pole s možností měnit samotnou geometrii magnetronů (jejich vzájemný úhel s osou substrátu) a vzdálenost vůči držáku se substrátem. V naší konfiguraci jsou oba tyto magnetrony paralelně umístěny rovnoběžně s osou držáku, ve spodní části depozičního zařízení. Držák se substrátem je elektricky oddělen od samotné komory depozičního zařízení a může být na něj přivedeno předpětí stejné jako na duální magnetron (jako v našem případě $U_s = U_{fl}$). Substrát je možno předehtřívát až do teplot $T_s = 1000$ °C. Magnetrony jsou přímo chlazené vodou. K dispozici je zde také clona, kterou lze zakrýt substrát nebo k nastavení depozičních podmínek.

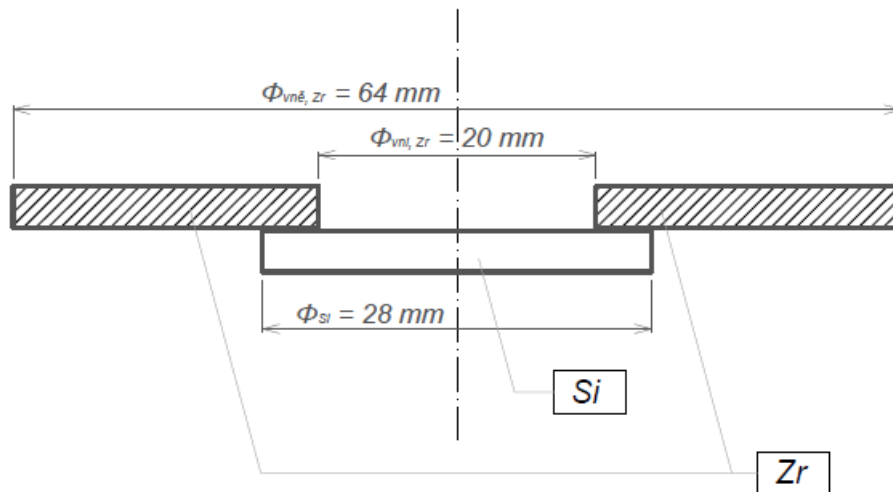


Obr. 4.1: Schematické znázornění depoziční komory [31]. Výboj plazmatu mezi magnetrony je vyfocen na Obr. 4.2.



Obr. 4.3: Výboj plazmatu mezi magnetrony [31].

Magnetické pole je na magnetronu vytvořeno středními a vnějšími magnety. Oba magnetrony jsou vybaveny kruhovými terči, které jsou znázorněny na Obr. 4.4. Terče se skládají ze dvou materiálů - zirkonového terče tvořící mezikruží s vnějším průměrem $\Phi_{vně, Zr} = 64 \text{ mm}$ a s vnitřním $\Phi_{vni, Zr} = 20 \text{ mm}$ a křemíkového terče o průměru $\Phi_{Si} = 28 \text{ mm}$. Vzdálenost terč-substrát se volí v závislosti na depoziční rychlosti a může nabývat různých vzdáleností $d_{s-t} = 80, 100$ nebo 120 mm . V našem případě je vzdálenost $d_{s-t} = 80 \text{ mm}$ a substrát zahříván na teplotu $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 4.4: Řez složeným terčem pro přípravu vrstvy Zr- Si-O.

Pro snížení tlaku na požadovanou hodnotu je k depozičnímu zařízení pomocí přírub připojena čerpací soustava, která je vybavena rotační vývěvou a difúzní vývěvou. K před čerpání komory a k dosažení primárního stupně vakua velikosti řádově 10 Pa slouží rotační vývěva. Poté čerpací systém přepne na difúzní vývěvu, která vyčerpá vzduch v komoře pro dosažení základního tlaku, tedy vysokého vakua přibližně $p = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Tlak v depoziční komoře je měřen několika měrkami - *Penningovo* (umožňuje měřit tlak až do 10^{-5} Pa), *Piraniho* a *kapacitní měrkou*. Pro nastavení pracovního tlaku se využívá kapacitní měrka, díky které lze detekovat malé změny tlaku.

Průtok pracovního plynu (Ar , O_2) je z tlakových láhví ovládán průtokovými ventily spojené s řídicí jednotkou v rozsahu pro O_2 0-100 sccm a pro Ar 0-20 sccm. Pracovní tlak plynu v komoře je parciálním tlakem pracovního plynu – argonu a parciálním tlakem reaktivního plynu – kyslíku. Poté celkový tlak plynu v komoře činí $p_T = p_{\text{Ar}} + p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Pa}$.

O napájení magnetronů se stará AC pulzní zdroj *DORA MSS-10* s maximálním výkonem 10 kW , frekvencí pulzů $f_r = 2 \text{ kHz}$ a s frekvencí uvnitř pulzu 56 kHz .

4.2 SUBSTRÁTY A JEJICH PŘÍPRAVA PŘED DEPOZICÍ

Náš výzkum byl zaměřen na depozici vrstev výhradně na substrát z křemíkové destičky s krystalografickou orientací Si (100).

Adheze deponovaných vrstev k substrátu je základním požadavkem při depozici vrstev. Hlavními faktory ovlivňující adhezi vrstvy k substrátu je čistota a hladkost povrchu

substrátu. Proto byl povrch před deponováním zbaven hrubých nečistot izopropylalkoholem a následně čištěn ultrazvukové pračce v acetonové lázni.

4.3 MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI MATERIÁLU

Mikrotvrdość (viz kap. 2.4.3) je jedna ze základních hodnot charakterizující mechanické vlastnosti materiálu. Je určena zejména pro tenké vrstvy a její definice je stejná jako u makrotvrdości, tedy odpor materiálu proti lokální plastické deformaci, která je vyvolána zatěžováním indentoru. Hlavní rozdíl spočívá ve velikosti maximální zátěže (řádově několik desítek mN).

4.3.1 VICKERSOVA METODA

Samotný proces měření probíhá tak, že se indentor vtlačí do zkoumaného materiálu, kde v daném místě zanechá otisk [32] [33] [34]. Z plochy otisku zanechaného indentorem a působícího zatížení na zkoumaný materiál se spočítá tvrdost H , která je dána vztahem:

$$H = \frac{F_{max}}{A(h)}, \quad (4.1)$$

kde F_{max} je maximální zatěžovací síla a $A(h)$ je plocha otisku zanechaná indentorem, která je funkcí hloubky h .

Výhodou měření mikrotvrdości je to, že nám poskytuje informace o elastickém i plastickém chování materiálu v lokálním objemu tj. v objemu tenké vrstvy. Na Obr. 4.5: I je zachycena indentační křivka vzniká zatížením vrstvy indentorem a následným odlehčením, z které vyplývají všechny důležité hodnoty. Jedná se tedy o závislost hloubky vniku indentoru h na působící síle F , tj. velikosti zatížení.

V první fázi dochází k postupnému zvyšování zatížení indentorem, který vniká do testovaného materiálu až do velikosti F_{max} ve které setrvá po dobu t (zatěžovací doba), poté se začne zatížení snižovat, tzn. odlehčovat. Nedostaneme se ovšem zpět na počáteční hodnotu zatěžování, ale budeme se pohybovat po odlehčovací křivce až do stavu h_{min} , který představuje trvalou (plastickou) deformaci. Na Obr. 4.5: I je obsah plochy pod zatěžovací křivkou roven celkové práci W_{total} , která je potřebná na vytvoření vtisku, a obsah pod odlehčovací křivkou je roven elastické práci W_{elast} , kterou získáme po odlehčení. Rozdíl

mezi prací pod zatěžovací a odlehčovací křivkou, je roven plastické práci $W_{plast} = W_{total} - W_{elast}$. [32] [34].

Mezi nejčastěji uváděné hodnoty mikrotvrdoosti patří tzv. plastická tvrdost, která vychází z hloubky h_f průniku po odlehčení (viz Obr. 4.4), tj. po odeznění elastických složek. Dříve se často užívala hodnota mikrotvrdoosti zahrnující i hodnoty elastických složek sil H_U neboli univerzální (Martenzova) tvrdost, která vychází z hloubky indentoru po odlehčení odpovídající odlehčovací tečně v 80% maximální hloubky průniku. Dnes se používá indentační (Instrumentovaná) tvrdost H_{IT} , která zahrnuje pouze plastickou deformaci, a vypočte se ze vztahu (4.2) [32].

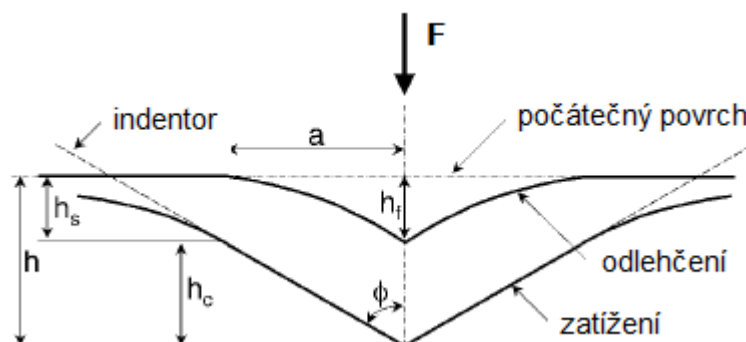
$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} = \frac{F_{max}}{26,43 \cdot h_c^2} \quad (4.2)$$

kde A_p označuje průmět kontaktní plochy indentoru do hloubky vtisku h_c (viz Obr. 4.4), které se dosáhne působením zatěžovací síly F_{max} .

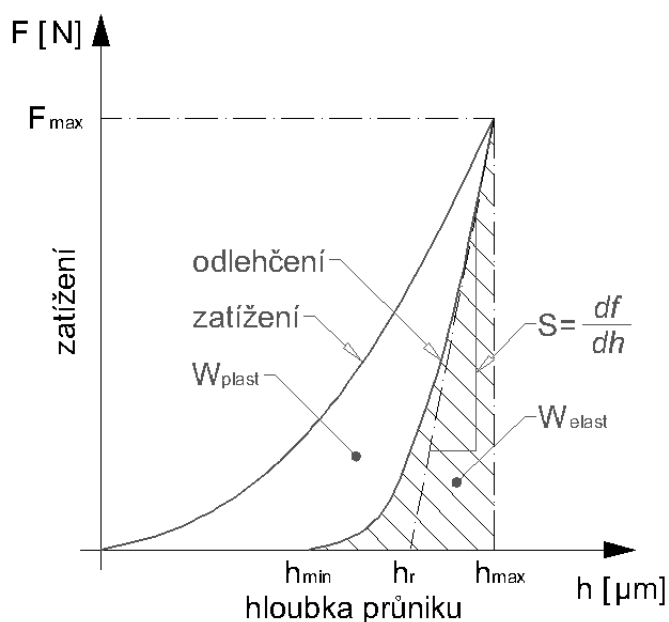
Hloubku vtisku h_c vzniklou průmětem kontaktní plochy vypočteme ze vztahu [32]:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{F_{max}}{\frac{dF}{dh}} = h_{max} - \epsilon(h_{max} - h_r), \quad (4.3)$$

kde ϵ je parametr korigující geometrii vickersova indentoru $\epsilon = 0,75$, $\frac{dF}{dh}$ vyjadřuje parametr S , který udává sklon počátečního úseku odlehčovací křivky (tzv. kontaktní tuhost), h_r je tečna k odlehčovací křivce v místech s maximálním zatížením (viz Obr. 4.5: I).



Obr. 4.4: Schématické znázornění proniknutí indentoru do materiálu a jejich parametry při zatížení a odlehčení. Kde h_f udává plastickou hloubku [32].



Obr. 4.5: Indentační křivka elasticko-plastického materiálu F_{max} je maximální zatížení hrotu, h_{max} je hloubka proniknutí hrotu při maximálním zatížení, h_{min} je hloubka proniknutí hrotu po odlehčení, h_r je fiktivní hloubka vtisku, je to tečna k odlehčovací křivce v místech s maximálním zatížením, S je sklon počátečního úseku odlehčovací křivky (tzv. kontaktní tuhost).

Další velmi důležitou hodnotou je indentační Youngův modul E_{IT} , jehož hodnota zahrnuje informaci o elastickém chování tenké vrstvy. E_{IT} není korigován na Poissonovo číslo ν , které u vrstev není známo, a proto měříme efektivní Youngův modul E^* , který je dán vztahem:

$$E_{IT}; E^* = \frac{E}{1 - \nu_S^2}, \quad (4.6)$$

kde E je Youngův modul pružnosti.

Z hodnot měření lze určit i elastickou vratnost materiálu W_e označovanou také η_{IT} , která se vypočte jako podíl elastické a celkové práce vynaložené na vtisk, tedy:

$$\eta_{IT}; W_e = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \cdot 100 [\%], \quad (4.7)$$

Elastická vratnost udává plasticitu materiálu, tedy schopnost vrátit se do původního stavu.

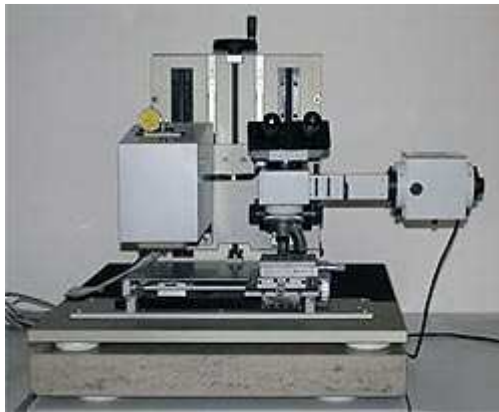
Při měření by hloubka průniku neměla přesáhnout 10 % tloušťky analyzované vrstvy. Tuto podmínku lze splnit pouze při použití velmi malých zátěžných sil (pod 100 mN) a poté bude zajištěno, že hodnota tvrdosti nebude ovlivněna substrátem. Přesnost

dosažených hodnot je výrazně ovlivněna drsností povrchu. Z tohoto důvodu se provádí minimálně 30 měření, přičemž hodnoty a průběhy indentačních křivek, které se neshodují s ostatními, se anulují [34].

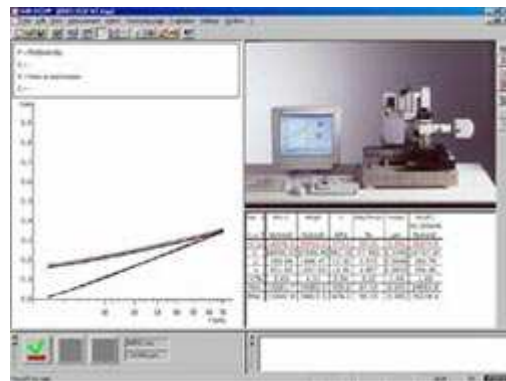
4.3.2 MIKROTVRDOMĚR FISHERSCOPE H100

Pro zjištění mechanických vlastností vzorků tenkých vrstev, byl použit mikrotvrdoměr Fisherscope H100. Přístroj pracuje s těmito parametry: *indentor* - diamantový hrot dle Vickerse (pyramida s vrcholovým úhlem 136°), *měřená tvrdost* 0,4 – 1000 mN, respektive 1 – 1000 mN, *minimální (užitelná) hloubka vtisku* > 200 nm, *maximální hloubka vtisku* 700 μm , *přesnost měření hloubky vtisku* ± 2 nm, *přesnost měření zátěžné síly* $\pm 0,2$ μN , *přesnost vybroušení hrotu* (velikost fazety) 0,1 μm .

FisherScope H100 je interferometricky kalibrovaný od desítek nanometrů do 700 μm . Součástí měřicího přístroje je také optický systém – metalografický mikroskop s kamerou a také joystickem ovládaný posuvný podstavec vzorku, který slouží k předdefinování míst měření pro statistické vyhodnocení. Nejčastěji se využívá maticového rozpoložení vpichů na vzorku např. 6×6 , tedy 36 měření.



a)



b)

Obr. 4.6: Náhled na (a) mikrotvrdoměr Fisherscope H100 a (b) software pro zhodnocení tvrdosti.

Měření probíhalo následovně – vzorek se umístil na manipulovatelný podstavec, optickým systémem se vybralo vhodné místo měření (dál od okraje – z důvodu možných nehomogenit materiálu), vytyčili se body matice měřeného pole s ohlednutím na jejich vlastní vzdálenost měření. Poté se zadaly parametry měření, jako jsou zátěžová síla, doba zatížení a systém se uvedl do chodu. Součástí každého měření systém automaticky provádí kalibraci a určení nulového bodu, tzn. bodu, od kterého začne načítat hloubku vpichu, proto indentační křivka nemá počátek v nule.

Po dokončení měření software vyhodnotí a vypočte hodnotu mikrotvrlosti H , efektivní Youngův modul E^* , elastickou vratnost W_e , plastickou práci W_{plast} a elastickou práci W_{elast} . Z hodnoty mikrotvrlosti H a Youngova modulu E^* se vypočte odpor materiálu vůči plastické deformaci H/E^* .

Pro naši aplikaci, měření tenkých vrstev je třeba dodržet následujících parametrů [34]:

- *maximální hloubka vtisku* - nesmí překročit 10% tloušťky vrstvy, kvůli ovlivnění měření vlastnostmi substrátu,
- *minimální hloubka vtisku* - musí být větší jak 200 nm, aby měření nebylo ovlivňováno drsností povrchu a také nedokonalostí hrotu indentoru,
- *minimální vzdálenost jednotlivých vtisků* - musí být větší jak úhlopříčka jednoho vtisku a to po obou osách, neboť každý průnik indentoru vyvolá ve svém bezprostředním okolí deformaci, způsobující lokální zpevnění a pokud budeme druhé měření provádět v takto zasažené oblasti, může se to pak negativně projevit na výsledcích např. zvýšením pevnosti,
- *doba zatížení* - by měla být alespoň 20 s, z důvodu dosažení plastické rovnováhy.

4.4 RTG DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) [35] je univerzální nedestruktivní analytická technika používaná ke kvalitativní a kvantitativní strukturní a fázové analýze krystalických látek (fází) v práškových či pevných vzorcích. V závislosti na konfiguraci rentgenového difraktometru dále umožňuje měřit přednostní orientaci (texturu) materiálu, deformaci a velikost „zrn“ materiálu či charakterizovat materiály ve formě tenkých vrstev [35].

Struktura zkoumaného materiálu je založena na analýze interakce elektromagnetického záření s elektrony atomů ve vzorku. Objekty velikosti atomů (jednotky 10^{-10} m) interagují s elektromagnetickým spektrem rentgenového záření o vlnové délce $\lambda \cong 10 \div 0,01$ nm, které je pro tyto účely nejčastěji používané [36].

Rentgenové záření [36] (RTG, X-ray) je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického spektra. RTG svazek si lze představit jako proud energetických částic – fotonů s energií E , nebo jako elektromagnetické pole definované vlnovou délkou λ a frekvencí ν . Vztah mezi energií a vlnovou délkou RTG záření je definován jako $E = hc/\lambda$,

po vložení odpovídajících hodnot dostaneme: $E = 12\,398 / \lambda$, kde energie E je v keV, vlnová délka λ v Å, h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) a c je rychlost světla ve vakuu $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

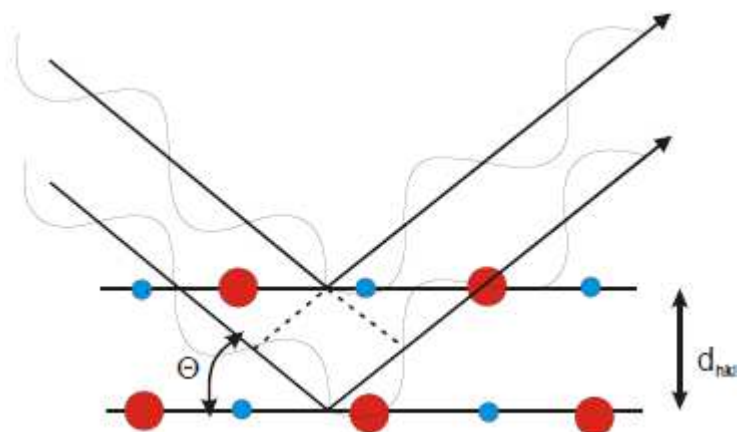
Rentgenové záření [36] vzniká při dopadu fotonu s dostatečnou energií na atomy určitého prvku. Na vnitřních elektronových hladinách (zpravidla K a L) dojde k vyražení elektronu a k okamžitému zaplnění této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny, což je nutně provázeno vyzářením energetického kvanta ve formě rentgenového záření. Nejintenzivnější v charakteristickém spektru jsou α čáry (vznikají při přeskoky elektronu z hladiny L do K), méně intenzivní jsou pak β čáry. K „výrobě“ RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatodami zhotovenými nejčastěji z Cu, Co, Fe a W.

Interakce RTG [36] [37] záření s hmotou je mnohostranný děj, který lze rozdělit přibližně do tří procesů: Comptonův jev¹, pohlcení fotonu atomem (RTG fluorescence viz kap. 4.5) a pružný rozptyl. Pružný rozptyl nastává tehdy, kdy dopadající fotony rentgenového záření rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomů a ty se stávají zdrojem sekundárního elektromagnetického záření, které má stejnou vlnovou délku jako dopadající záření (Thomsonův rozptyl na volném elektronu). Pružný rozptyl je tedy pro difrakci podstatný. Rentgenovou difrakci si můžeme představit jako konstruktivní interferenci sekundárních vln po ohybu primárního rentgenového záření na elektronech atomu (viz Obr. 4.7). Dochází k ní pouze při splnění přesně definovaných podmínek, které představuje Braggův zákon:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta , \quad (4.8)$$

kde n je celé číslo, které představuje řád difrakce, λ je vlnová délka použitého rentgenového záření, d_{hkl} je mezivzrost vzdálenosti a θ představuje úhel dopadu a úhel difrakce.

¹ je fyzikální děj, při kterém se po srážce elektromagnetického záření s atomy pevné látky mění vlnová délka záření v důsledku předání části své energie atomům nebo jejich elektronům [41].



Obr. 4.7: Primární a sekundární paprsky, dopadající resp. odražené od krystalových rovin vzorku.

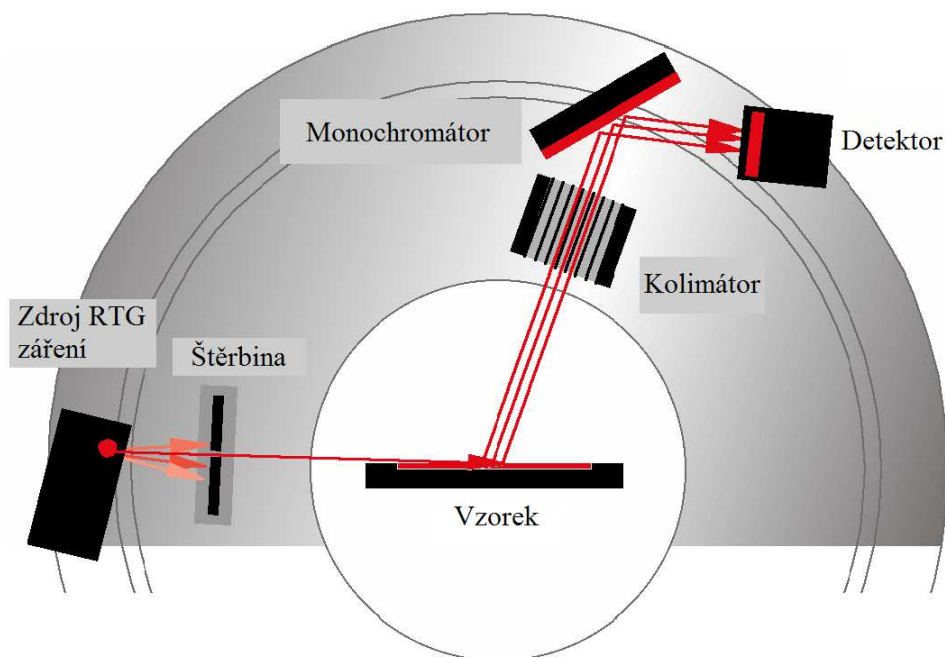
Aby nastala difrakce, musí být dráhový rozdíl $2d_{hkl} \sin \theta$ roven celočíselnému násobku n vlnové délky λ použitého rentgenové záření.

Pokud je struktura vzorku krystalická, pak sekundární záření na krystalových rovinách spolu konstruktivně interferují a vytváří reflexe (maxima). Poloha, intenzita a tvar těchto reflexí určují z jakých druhů atomů respektive fází je vzorek složen a zapisují se do tzv. difraktogramu. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat.

Rentgenový difrakční záznam (difraktogram) udává závislost intenzity difraktovaného záření na poloze detektoru. Poloha detektoru na ose x je vyjádřena ve stupních 2θ , intenzita difraktovaného záření na ose y obvykle počtu pulsů za vteřinu nebo absolutním počtem detekovaných pulsů.

Rentgenové záření [38] je typické tím, že má vysokou pronikavost záření do materiálu. Proto, abychom mohli měřit velmi tenké vrstvy je třeba při měření využívat malých úhlů (viz Obr. 4.8). Svazek takto dopadajících paprsků svírá s povrchem vzorku velmi malý úhel ($0,3^\circ$ až 3°), čímž se zvětšuje délka RTG paprsku pronikajícího tenkou vrstvou. To má za následek zvýšení intenzity difrakčních píků z analyzované vrstvy.

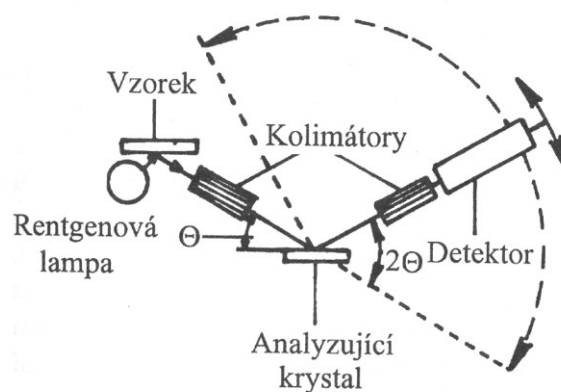
RTG difrakční analýza byla provedena na přístroji *X'Pert Pro MPD* od firmy *PANalytical*.



Obr. 4.8: Schematické znázornění funkce XRD – měření pod malými úhly [38].

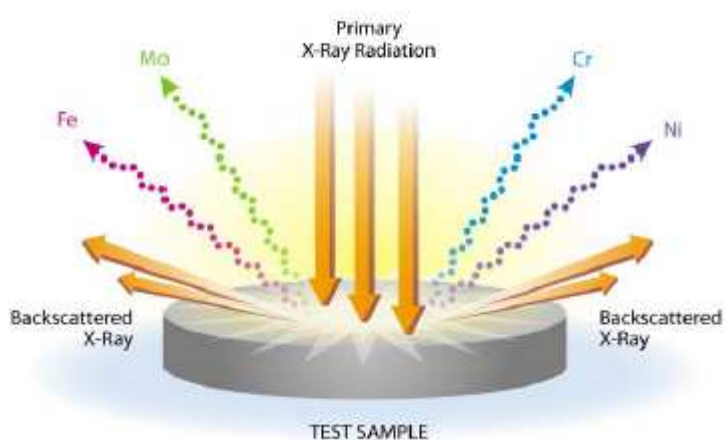
4.5 RTG FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE (XRF)

Vlnově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie (WD-XRF) [35], jež je schematicky znázorněna na Obr. 4.9 je nedestruktivní analytická technika používaná ke kvalitativní a kvantitativní prvkové analýze (identifikování a určení obsahu) chemických prvků v pevných, práškových a kapalných vzorcích. WD-XRF principiálně umožňuje měření prakticky všech prvků v rozsahu od beryllia po uran a to v koncentračním rozsahu daných prvků od 1 ppm až do 100 hmotnostních %. S pomocí speciálního software FP-Multi je možné analyzovat i tenké vrstvy materiálů.



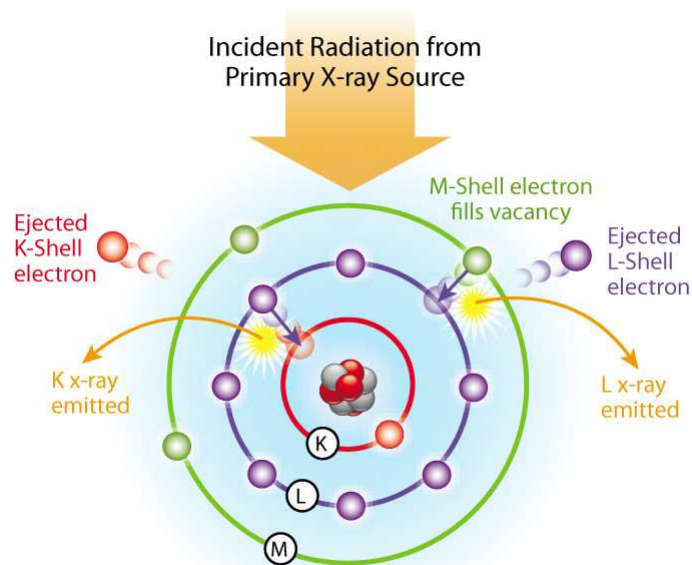
Obr. 4.9: Schéma rentgenového fluorescenčního spektrometru [39].

Při interakci RTG záření [36] [37] [39] se zkoumaným materiálem, dojde k pohlcení fotonu atomem (viz Obr. 4.10), kdy energie fotonu je předána elektronu v hluboké slupce atomového obalu. Elektron se uvolní a tím se zvětší počet volných elektronů v látce a pozorujeme tzv. fotovodivost. Na uvolněné místo v hluboké slupce přejde elektron z vyšší slupky (tzv. deexcituje viz Obr. 4.11) a jeho přebytek energie se uvolní ve formě fotonu sekundárního rentgenového záření (tzv. rtg fluorescence). Tato uvolnění energie je nižší, než energie primárního fotonu. Elektrony mohou deexcitovat kaskádovitě, takže se může objevit spektrum různých fotonů (absorpční hrany) a právě toto fluorescenční spektrum se používá k identifikaci atomu.



Obr. 4.10: Princip XRF metody [40].

Každý prvek je charakterizován souborem K, L, M emisních linií (viz. Obr. 4.11), které mají definovanou energii a intenzitu. Na základě poloh (energií) jednotlivých čar ve vyzářeném spektru můžeme určit prvky obsažené ve studovaném materiálu a analýzou intenzit charakteristických linií jsme schopni stanovit kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků. Citlivost metody umožňuje stanovení většiny prvků s přesností v ppm. Výhodou je také možnost analyzovat velké série vzorků plně automaticky.



Obr. 4.11: Schematické znázornění působení RTG záření na atom prvku [40].

Fluorescenční spektrometry dělíme na dva základní typy - vlnově dispersní a energiově disperzní. Zatímco u vlnově dispersních spektrometrů dochází k separaci RTG záření na krystalu na základě různých vlnových délek, u energiově disperzních spektrometrů dochází k detekci na základě různých energií fotonů sekundárního RTG záření.

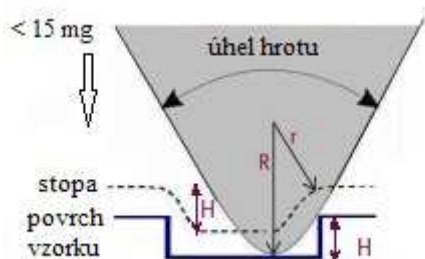
RTG fluorescenční spektroskopie byla provedena na přístroji *MagiX Pro* od firmy *PANalytical*.

4.6 STANOVENÍ TLOUŠŤKY VRSTVY

Pro měření tloušťky vrstvy [35] se využívá „schodu“, který tvoří na substrátu jakési rozhraní mezi nanesenou vrstvou a místem bez vrstvy. Takový to schod většinou vznikne na místech, kde byl vzorek uchycen při deponování vrstvy. Výška schodu udává tloušťku vrstvy. Měření probíhá mechanicky, kde kolmo umístěný diamantový hrot vůči povrchu, zatížený určitou silou, posunující se přes rozhraní vrstva-substrát, zaznamenává profil povrchu s přesností na desetiny nanometru a s pomocí elektromagnetických pulzů vyhodnocuje profil povrchu (viz Obr. 4.12). Tedy jeho tloušťku h . Jedná se tedy o nedestruktivní zkoušku. Při známé tloušťce vrstvy h a času depozice t_D , lze stanovit rychlost depozice, která je dána vztahem:

$$a_D = \frac{h}{t_D}, \quad (4.9)$$

kde tloušťka vrstvy h je v [nm] a doba depozice t_D v [min].



Obr. 4.12: Schematické zobrazení diamantového hrotu.

4.6.1 PROFILOMETR DEKTAK 8

Přístroj Dektak 8 [35] od firmy Veeco se využívá k měření tloušťky, drsnosti, zakřivení povrchu a pnutí v tenkých vrstvách. Přístroj je umístěn na "plovoucím" stolku, který minimalizuje vliv vibrační podlahy. Měření probíhá mechanicky – diamantový hrot (viz Obr. 4.12), zatížený určenou silou, kopíruje profil zkoumaného vzorku po zvolené dráze. Hrot je spojen s jádrem LVDT (Linear Variable Differential Transformer), které na základě vertikální polohy vytvoří odpovídající signál.

Přístroj pracuje s těmito parametry: *zatížení* do 15 mg, *vertikální rozsah* 6,5 μm až 1 mm, *přesnost* 1 až 40 \AA (podle rozsahu).

5 Výsledky a diskuze

5.1 TENKÉ VRSTVY NA BÁZI ZR-SI-O

V této práci byly připraveny vzorky deponované na substráty popsané v kap. 4.2 v zařízení popsané v kap. 4.1 pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Množství *Zr* a *Si* bylo prakticky dáno velikostí a geometrickým uspořádáním složeného terče (zobrazeného na Obr. 4.4), tedy velikostí *Zr* kroužku v poměru s *Si* středem.

5.1.1 DEPOZIČNÍ PODMÍNKY

Jako substráty vzorků byly použity křemíkové destičky ($20 \times 20 \times 0,6 \text{ mm}$) *Si* (100). Destičky před deponováním byly pečlivě zbaveny nečistot, jak popisuje kap. 4.2. a pomocí reaktivního magnetronového naprašování byla nanášena vrstva. Na straně katody tedy terče, byly použity magnetrony zapojené v duálním režimu, jež pracovaly s frekvencí pulzu $f_r = 2 \text{ kHz}$ a s výbojovým proudem $I_{da} = 1 \text{ A}$. Magnetrony byly umístěné rovnoběžně s osou vzorku. Složení a velikost terče je zobrazeno na Obr. 4.4. Vzdálenost substrát - terč byla nastavena na $d_{s-t} = 80 \text{ mm}$. Pracovní tlak v depoziční komoře byl složen z parciálního tlaku reaktivního plynu – kyslíku p_{O_2} a z parciálního tlaku inertního plynu – argonu p_{Ar} . Celkový tlak respektive pracovní tlak byl udržován na konstantní hodnotě a činil $p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1 \text{ Pa}$. Vrstvy byly deponovány na předehřátý substrát o teplotě $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ a bez použití předpětí U_S na substrátu. Vzorky byly na tzv. plovoucím potenciálu. Všechny tyto parametry jsou přehledně vypsány v Tab. 5.1:

Tab. 5.1: Konstantní depoziční parametry.

frekvence pulzu zdroje	$f_r = 2 \text{ kHz}$
výbojový proud	$I_{da} = 1 \text{ A}$
předpětí na substrátu	<i>plovoucí potenciál</i>
vzdálenost substrát - terč	$d_{s-t} = 80 \text{ mm}$
teplota substrátu	$T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
pracovní tlak	$p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1 \text{ Pa}$

Připraveny byly dvě série vzorků. Pro první sérii jsme připravili 3 vzorky tenkých vrstev, jejichž základní parametry jsou vypsány v Tab. 5.2. Tato série se hlavně vyznačuje tím, že vzorky mají větší tloušťku vrstvy. Kdežto pro druhou sérii byly připraveny 2 vzorky s menší tloušťkou vrstvy, jejichž parametry jsou vypsány v Tab. 5.3.

Tab. 5.2: Depoziční podmínky a parametry 1. série vzorků. Kde p_{O_2} je parciální tlak kyslíku v depoziční komoře, t_D je doba depozice, a_D rychlost depozice, h tloušťka vrstvy a R_a drsnost povrchu.

číslo vzorku	označení vrstvy	p_{O_2} [Pa]	t_D [min]	h [nm]	a_D [nm/min]	R_a [nm]
1	JS322629	0,15	240	14200	59	111
2	JS322630	0,10	120	8000	67	3
3	JS322835	0,15	540	6500	12	2

Tab. 5.3: Depoziční podmínky a parametry 2. série vzorků.

číslo vzorku	označení vrstvy	p_{O_2} [Pa]	t_D [min]	h [nm]	a_D [nm/min]	R_a [nm]
4	JS322402	0,10	60	2000	33	15
5	JS322826	0,15	180	2600	14	5

Rychlost depozice a_D , byla vypočtena ze vztahu (4.9). Údaje jako tloušťka vrstvy h a drsnost povrchu R_a byly změřeny pomocí profilometru Dektak 8, jehož metoda je popsána v kap. 4.6. Měření drsnosti bylo prováděno na vzorku v úseku dlouhém 500 μm a to vždy 10x.

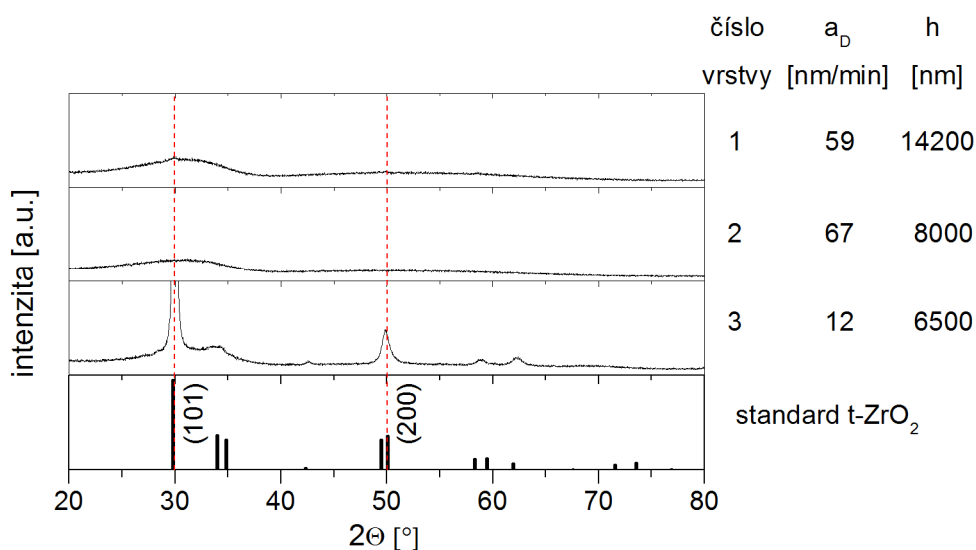
5.1.2 STRUKTURA VRSTEV – XRD

Pro analýzu fázového složení a struktury vrstev byla použita rentgenová difrakce (XRD), jejíž princip je popsán v kapitole 4.4.

Struktura nanosené vrstvy Zr-Si-O silně závisí na elementárním fázovém složení, poměru Zr/Si a parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} užitým při depozici vrstev.

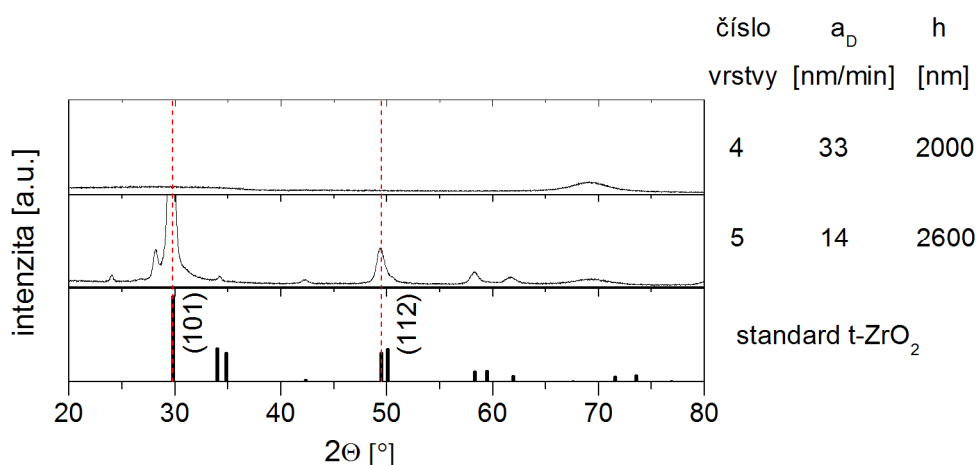
Na Obr. 5.1 jsou znázorněny difraktogramy 1. série zkoumaných 3 vzorků. U vrstvy číslo 3 jsou na pozicích $2\theta \approx 30^\circ$ a 50° zřejmé reflexe odpovídající rovinám (101) a (200). Došlo zde k vytvoření krystalické tetragonální ZrO_2 fáze, tedy t- ZrO_2 , vlivem vyšší koncentrace Zr, respektive poměrem $Zr/Si \gg 1$. Naproti tomu u vrstev číslo 1 a 2 vlivem

větší koncentrace Si, který potlačil vznik krystalické fáze, jsou vrstvy RTG amorfni struktury.



Obr. 5.1: Struktura Zr-Si-O vrstev pro 1. sérii vzorků.

V difraktogramech na Obr. 5.2 je zobrazena struktura vrstev pro 2. sérii vzorků. Vrstva číslo 4 vlivem větší koncentrace Si, který potlačil vznik krystalické fáze, vykazuje zcela hladký průběh bez reflexí a tudíž je struktury RTG amorfni. U vrstvy, číslo 5 jsou na pozicích $2\theta \approx 30^\circ$ a $49,5^\circ$ zřejmé reflexe odpovídající rovinám (101) a (112). Došlo zde k vytvoření tetragonální ZrO_2 fáze, opět vlivem dominantního obsahu Zr ve struktuře, tedy $Zr/Si \gg 1$.



Obr. 5.2: Struktura Zr-Si-O vrstev pro 2. sérii vzorků.

5.1.3 CHEMICKÉ SLOŽENÍ VRSTEV - XRF

Měřením na vlnově disperzním rentgenovém fluorescenčním spektroskopu (WD-XRF) jsme získali následující prvkové složení vrstev a jejich množství vyjádřené v atomárních %, které jsou vypsané v Tab. 5.4 pro 1. sérii vzorků a v Tab. 5.5 pro 2. sérii vzorků. Princip metody je popsán v kapitole 4.5 .

Tab. 5.4: Chemické složení deponovaných vrstev (atomární koncentrace) pro 1. sérii vzorků.

číslo vzorku	Zr [atm. %]	Si [atm. %]	O ₂ [atm. %]
1	23	11	66
2	18	19	63
3	24	7	69

Tab. 5.5: Chemické složení deponovaných vrstev (atomární koncentrace) pro 2. sérii vzorků.

číslo vzorku	Zr [atm. %]	Si [atm. %]	O ₂ [atm. %]
4	8	28	64
5	30	1	70

Vrstvy s větším obsahem Si (viz Tab. 5.4 a 5.5) dosahují větších hodnot depoziční rychlosti (viz Tab. 5.2 a 5.3), jež je patrné u vrstvy číslo 1 při srovnání s 3, deponované za stejného parciálního tlaku kyslíku $p_{O_2} = 0,15 Pa$. Depozicí vrstev při této koncentraci p_{O_2} dochází ke vzniku oxidových fází ZrO₂ a SiO₂ na povrchu terče. Dochází tak k otrávení terče. Rozprašovací výtěžek je pro čisté Si menší, respektive čisté Zr se rozprašuje lépe než Si, ale pro jejich oxidové fáze (SiO₂ a ZrO₂) je tomu naopak.

5.1.4 PODMÍNKY MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Pro správnost výsledků se striktně vycházelo z následujících podmínek:

- *vliv povrchu a jeho drsnosti* - hloubka vtisku $h_{min} > 200 nm$, jelikož je hrot kalibrován s velikostí fazety $100 nm$. Poté při úvaze na přesnost měření $2 nm$ činí celková přesnost $< 1 \%$.
- *vliv substrátu* - maximální hloubka vtisku by neměla být větší jak 10% tloušťky deponované vrstvy, tedy $h_{max} \leq 0,1 \cdot h_{vrstvy}$, z důvodu ovlivnění měření substrátem.

- počet vtisků s ohledem na rozložení - vtisky musí být dostatečně daleko od sebe, tak aby nedošlo k jejich vzájemnému ovlivnění a také z důvodu deponování vrstev duálním magnetronem (ve statické poloze) dochází ke značným lokálním nehomogenitám, např. v prvkovém složení, struktuře a v tloušťce vrstvy.

5.1.5 MECHANICKÉ VLASTNOSTI 1. SÉRIE VZORKŮ

Měření mechanických vlastností tenkých vrstev probíhalo na přístroji Fisherscope H100. Podrobný postup měření s vysvětlením jednotlivých veličin je obsažen v kap. 4.3.2. Pro měření mechanických vlastností na mikrotvrdoměru u 1. série vzorků, byly nastaveny následující parametry:

- zatěžovací síla F_{max} v intervalu od 5 mN do 60 mN popřípadě 100 mN
- doba zatěžování a odlehčování $t = 20$ s
- počet vpichů standardně $n = 16$, u některých měření i $n = 36$

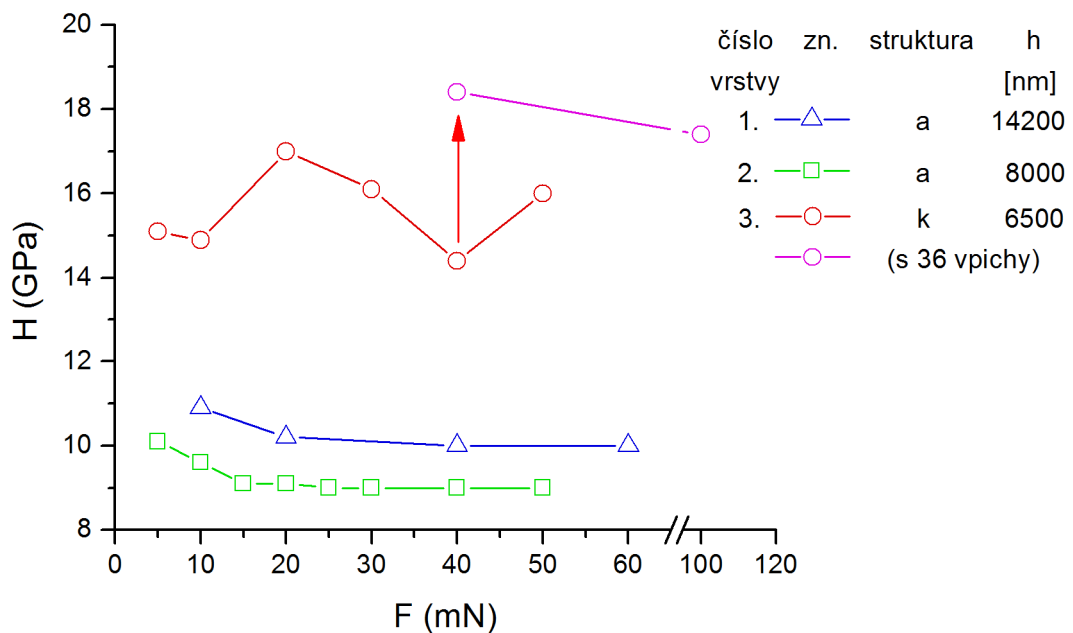
Tato část měření se hlavně zaměřuje na zkoumání vlivu struktury a prvkového složení v závislosti na počtu vpichů měření. Dále se také zaměřuje na případ, kdy je zatížení větší tedy $F_{max} = 100$ mN a vyhodnocuje, zdali nedojde již při takovém zatížení k ovlivnění mechanických vlastností substrátem. Měření probíhá na vzorcích s větší tloušťkou vrstvy h , kde byly zvoleny 3 reprezentativní vzorky o tloušťkách 6500 nm, 8000 nm a 14200 nm.

5.1.5.1 Měření mikrotvrdoti

Výsledky z měření mikrotvrdoti jsou vyobrazeny na Obr. 5.3. Jejich číselné hodnoty jednotlivých vpichů jsou shrnuty v Tab. 5.6 až 5.9. Z Obr. 5.3 je jasně patrná závislost hodnoty tvrdosti na struktuře a prvkovém složení. Vrstva číslo 3 vykazovala krystalickou tetragonální ZrO_2 fázi (viz. kap 5.1.2), jež vedla k rapidnímu zvýšení tvrdosti oproti vrstvám amorfním (vrstvy číslo 1 a 2). Zde je zřejmý vliv obsahu Si (viz. kap. 5.1.3), jenž ve větších koncentracích potlačuje krystalické fáze ve vrstvě. Dále pak je zde zřejmá hladkost závislosti tvrdosti na zvoleném zatížení pro amorfní strukturu oproti krystalické. To může být způsobeno např. velikostí krystalů a s tím spojenými hranicemi zrn (u krystalických látek), které mohou ovlivnit průběh tvrdosti z důvodů jiného fázového a prvkového složení, jež se na hranici zrn může vyskytovat. Z Obr. 5.3 je ovšem i zřejmá problematika nízkého zatížení, tedy pro nižší hodnoty zatížení se indenter nedostane do

dostatečné hloubky, a proto je silně ovlivněn povrchem vrstvy. Následným zvýšením zatížení se tvrdost vrstev s amorfni strukturou nemění a je téměř nezávislá na zvoleném zatížení. To ovšem neplatí pro vrstvu s krystalickou strukturou, která je silně závislá na zvoleném zatížení.

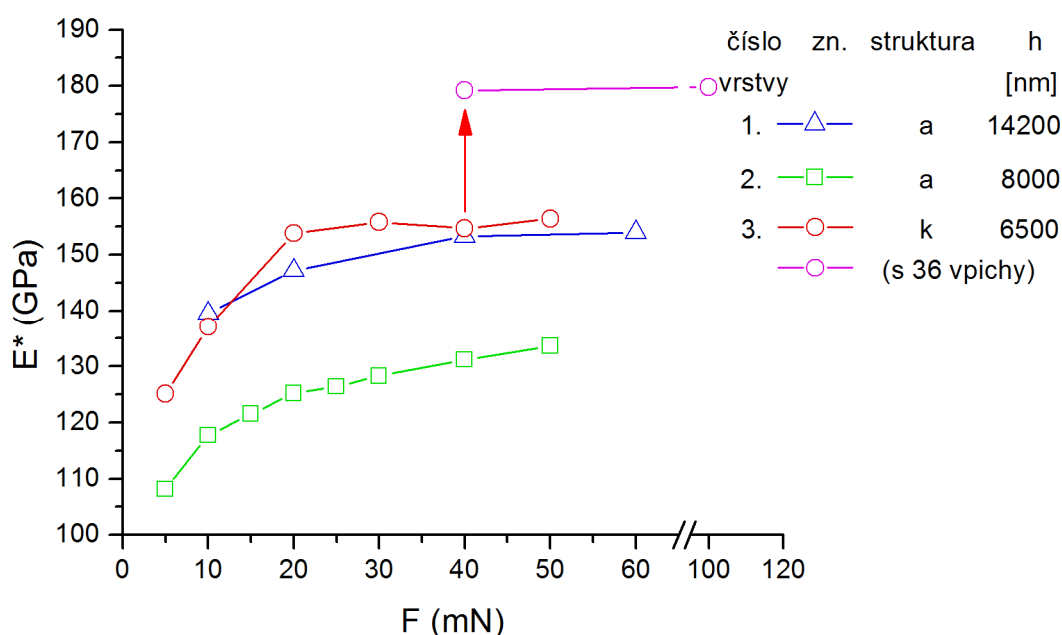
Na Obr. 5.3 je patrné, jak se mění tvrdost vrstvy číslo 3 navýšením počtu vpichů z 16 na 36 při zatížení $F_{max} = 40 \text{ mN}$. Nižší hodnota tvrdosti může být pravděpodobně způsobena statisticky nižším počtem měření ovlivněné nehomogenitou vrstvy např. rozdílnou velikostí zrn nebo hranicí zrn, které mají jiné prvkové nebo fázové složení. Nehomogenita struktury vrstvy je také spojena se zvolenou terčovou konfigurací a vzdáleností terč - substrát, která vede ke gradientnímu prvkovému složení i ke změnám struktury. To má tedy za následek ovlivnění mechanických vlastností. Dále je zde patrné měření s 36 vpichy a s aplikovanou větší zátěží tedy $F_{max} = 100 \text{ mN}$, při které se tvrdost nikterak výrazně nelišila od původního trendu vrstvy číslo 3. Z toho plyne, že při této zátěži nedošlo k ovlivnění tvrdosti substrátem a tudíž toto ovlivnění lze vyloučit i u ostatních vrstev.



Obr. 5.3: Závislost zatěžovací síly F na mikrotvrdosti vrstvy H .

5.1.5.2 Měření Youngova modulu pružnosti

V charakteristice výsledků měření Youngova modulu pružnosti vyobrazené na Obr. 5.4 je patrné, že trend průběhů v závislosti na zatěžovací síle je shodný pro všechny vrstvy, tedy s rostoucím zatížením se zvyšuje Youngův modul pružnosti. Číselné hodnoty tohoto měření jsou shrnuty v Tab. 5.6 až 5.9. Na Obr. 5.4 je patrná hladkost trendů závislosti Youngova modulu pružnosti na zvoleném zatížení a s nimi spojena struktura vrstev. U vrstev číslo 1 a 2 s amorfní strukturou je průběh trendů hladší. Naproti tomu u vrstvy číslo 3 s krystalickou strukturou je průběh trendu silně ovlivněn její nehomogenitou které se při rozdílném zatížení mění trend v důsledku dosažení rozdílné hloubky. Příčina nehomogenit je popsána na měření mikrotvrdosti v kapitole 5.1.5.1. I zde je také patrná problematika nízkého zatížení, respektive dosažené malé hloubky vpichu, která má za následek pokles pružnosti a to jak u vrstev s amorfní, tak i s krystalickou strukturou vlivem povrchu vrstvy. Na Obr. 5.4 je patrné, že došlo k nárůstu hodnot efektivního Youngova modulu pružnosti vlivem zvýšení počtu vpichů.

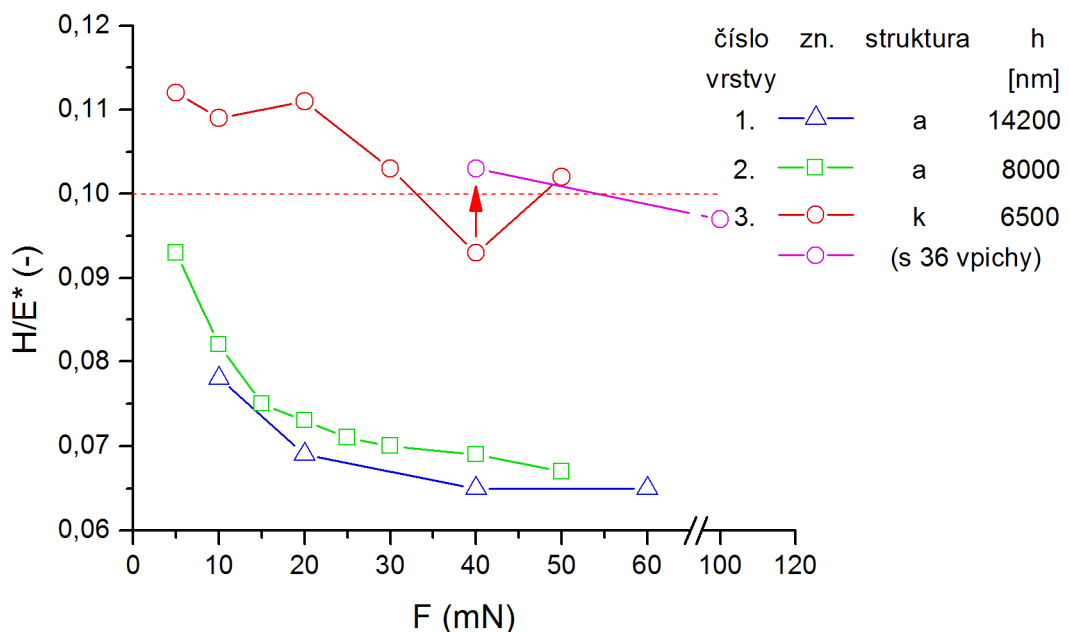


Obr. 5.4: Závislost zatěžovací síly F na efektivním Youngově modulu pružnosti E^* .

5.1.5.3 Měření odolnosti materiálu proti plastické deformaci

Výsledky měření závislosti $F = f(H/E^*)$ jsou vyobrazeny na Obr. 5.5. Číselné hodnoty tohoto měření jsou shrnuty v Tab. 5.6 až 5.9. Na Obr. 5.5 je patrné, že se u látek s amorfní strukturou opět výrazně projevila problematika nízkého zatížení, kde se indenter nedostal do dostatečné hloubky a vtisk byl výrazně ovlivněn elasticitou povrchu, jež se

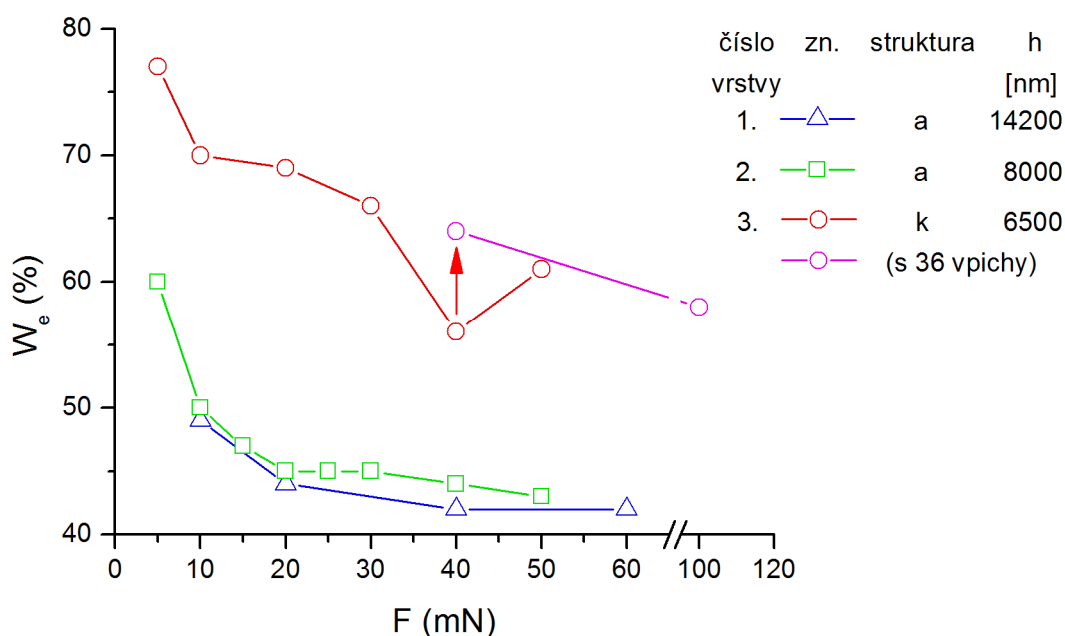
projevovala zvýšenou odolností vůči plastické deformaci. Z Obr. 5.5 je opět patrný vliv struktury jednotlivých vrstev. Pro amorfni vrstvy 1 a 2 se závislost odolnosti proti plastické deformaci jeví hladší než pro krystalickou vrstvu 3. Projevuje se zde také větší tvrdost krystalové struktury, která má za následek zvýšení odolnosti vůči plastické deformaci, jejíž hodnota se pohybuje průměrně nad koeficientem $H/E^* \geq 0,1$. Na Obr. 5.5 je patrné zvýšení hodnot koeficientu H/E^* pro zatížení $F_{max} = 40 \text{ mN}$ vlivem většího počtu měření s 36 vpichy z původních 16. Pokles koeficientu H/E^* je pravděpodobně způsoben statisticky nižším počtem měření ovlivněné nehomogenitou vrstvy např. rozdílnou velikostí zrn nebo hranic zrn, které mají jiné prvkové nebo fázové složení. Dále je na Obr. 5.5 patrné, že při dosažení zatížení $F_{max} = 100 \text{ mN}$ klesne koeficient H/E^* pod hranici 0,1 a tudíž klesá i plasticita vrstvy. Při indentaci vrstvy 3 vykazující větší tvrdost dochází převážně k elastické deformaci. Na této závislosti s měřením s 36 vpichy je patrné, že vyskytující se nehomogenity (zmíněné v kapitole 5.1.5.1 měření mikrotvrdosti) nemají značný vliv na průběh trendu s měřením s 16 vpichy, tak jako tomu bylo u předešlých charakteristik, kde docházelo k významnému navýšení hodnot mechanických vlastností. Je to dáno tím, že zvýšené hodnoty H a E^* jsou v poměru a nemají na koeficient H/E^* významný vliv.



Obr. 5.5: Závislost zatěžovací síly F na odolnosti materiálu proti plastické deformaci označované koeficientem H/E^* .

5.1.5.4 Měření elastické vratnosti

Měření elastické vratnosti je vyobrazeno na Obr. 5.6, jejíž číselné hodnoty měření jsou shrnuty v Tab. 5.6 až 5.9. Z charakteristiky na Obr. 5.6 je patrné, že při vzrůstajícím zatížení klesá elastická vratnost vrstvy. Vrstvy s amorfni strukturou (číslo 1 a 2), jež jsou výrazně ovlivněny obsahem Si, který značně ovlivňuje elasticitu vrstvy, jsou výrazně křehčí. Opět zde vyniká malá hloubka vpichu, respektive nízká zatěžovací síla způsobující nárůst elastické vratnosti vlivem zvýšené elasticity na povrchu vrstvy. Na Obr. 5.6 je jasně patrné, že měření s počtem 36 vpichů u vrstvy číslo 3 krystalové struktury vykazuje "korektnější" hodnoty, než tomu je u měření s 16 vpichy. Patrně je to způsobeno tím, že při nižším počtu vpichů narůstá chyba vlivem nehomogenity krystalové struktury (popsané v kapitole 5.1.5.1 měření mikrotvrdosti).



Obr. 5.6: Závislost zatěžovací síly F na elastické vratnosti W_e .

5.1.6 MECHANICKÉ VLASTNOSTI 2. SÉRIE VZORKŮ

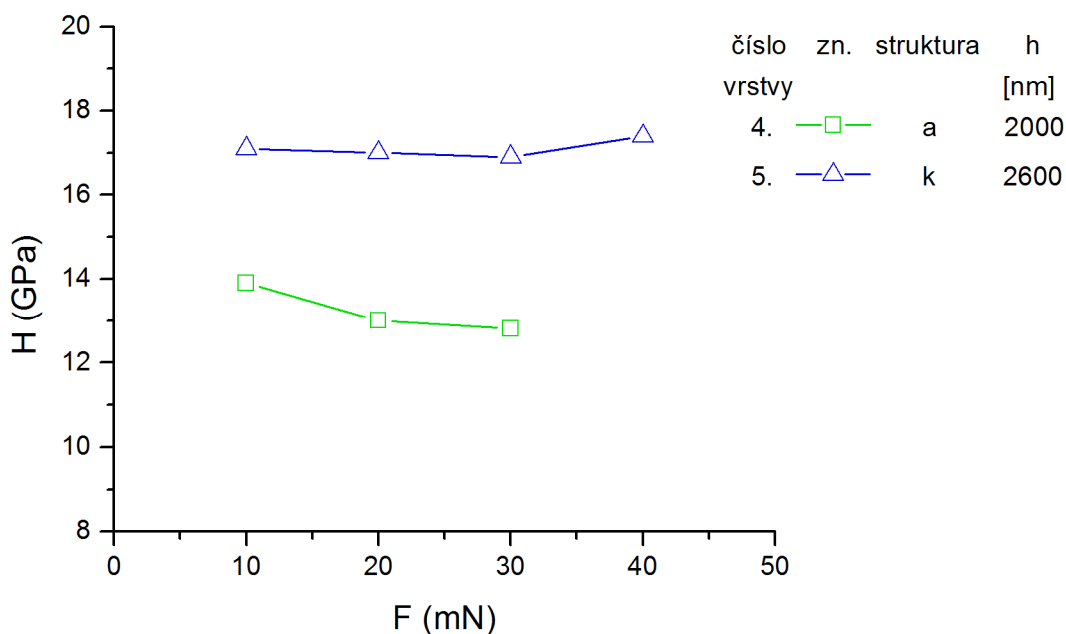
Pro měření mechanických vlastností na mikrotvrdoměru u 2. sérii vzorků, byly nastaveny tyto parametry:

- zatěžovací síla F_{max} je v intervalu od 10 mN do 40 mN
- doba zatěžování a odlehčování $t = 10$ s
- počet vpichů $n = 36$ (větší počet byl zvolen na základně výsledku první části, kde je zřejmé ovlivnění měření mechanických vlastností nehomogenitou vrstvy)

Tato část měření se hlavně zaměřuje na zkoumání vlivu nižší tloušťky vrstev na mechanické vlastnosti a také zdali nedochází k ovlivnění mechanických vlastností substrátem. Tloušťky vrstev h byly voleny dvě a to 2000 nm a 2600 nm.

5.1.6.1 Měření mikrotvrdoti

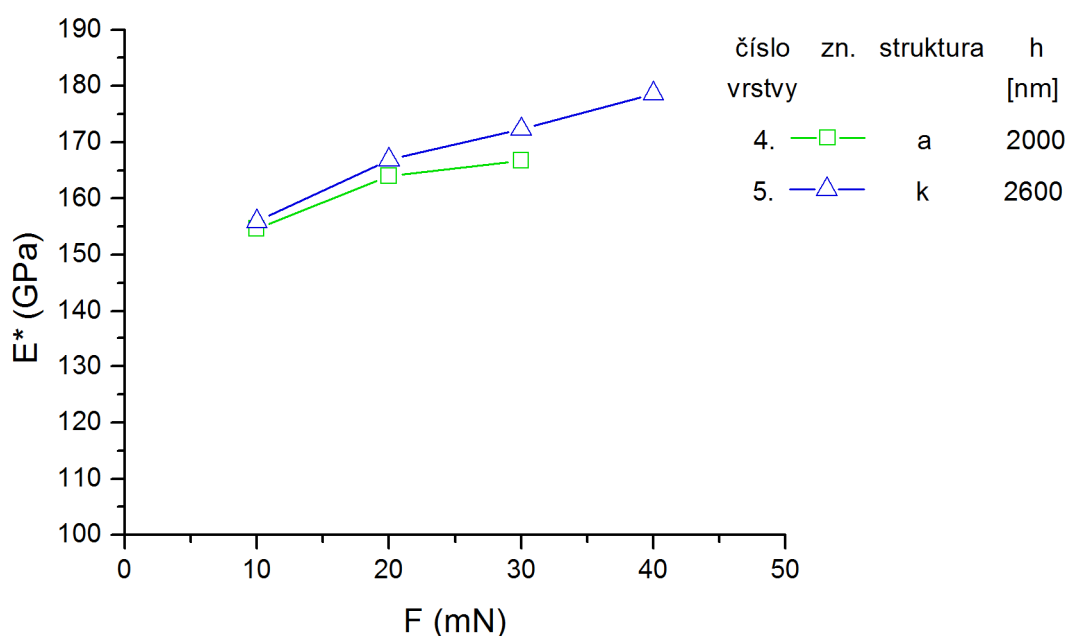
Výsledky měření mikrotvrdoti pro 2. sérii vzorků jsou vyobrazeny na Obr. 5.7. Jejich číselné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 5.11 a 5.11. Na Obr. 5.7 je patrné, že vrstva číslo 5 vykazuje větší hodnotu tvrdosti, vlivem dominantního obsahu Zr ve struktuře, respektive $Zr/Si \gg 1$, při kterém došlo ke vzniku tetragonální ZrO_2 fáze (viz kapitola 5.1.3 Tab. 5.5). Naproti tomu, vrstva číslo 4 obsahuje větší koncentraci Si, jež vedla k potlačení ZrO_2 fáze, a tedy i ke snížení tvrdosti. Z měření na Obr. 5.7 je také patrné, že nedošlo při zvolených zatížení k ovlivnění měření tvrdosti substrátem, jelikož nebyl nikde zaznamenán prudký pokles tvrdosti vlivem nižší tvrdosti Si substrátu. Zvýšení tvrdosti došlo tím, že se měření 2. série vzorků provádělo s nižší zatěžovací a odlehčovací dobou vpichu $t = 10$ s. To znamená, že při kratší době t dochází ke zvýšení mikrotvrdoti pravděpodobně vlivem působení povrchové elasticity vrstvy, respektive povrchového napětí na indentor, které se nestihne za tak krátkou dobu ustálit.



Obr. 5.7: Závislost zatěžovací síly F na mikrotvrdoti vrstvy H .

5.1.6.2 Měření Youngova modulu pružnosti

Závislost Youngova modulu pružnosti na zatěžovací síle je znázorněna na Obr. 5.8, jejíž hodnoty z měření jsou shrnuty v Tab. 5.11 a 5.11. Trend závislosti zatížení na Youngově modulu pružnosti je rostoucí se zatížením. Průběhy těchto charakteristik se mírně liší od 1. série vzorků. Při srovnání 5. vrstvy s 3. vrstvou s 36 vpichy z 1. série je patrné, že při zatížení $F_{max} = 40 \text{ mN}$ jsou hodnoty Youngova modulu pružnosti takřka totožné. Je to dáno pravděpodobně podobnými mechanickými vlastnostmi stejné krystalové fáze obou vrstev. Z Obr. 5.8 jsou patrné vysoké hodnoty E^* u vrstev 4 a 5 s nižší tloušťkou, než tomu je u vrstev v 1. sérii. Tyto vrstvy tedy vykazují větší odolnost vůči deformaci.

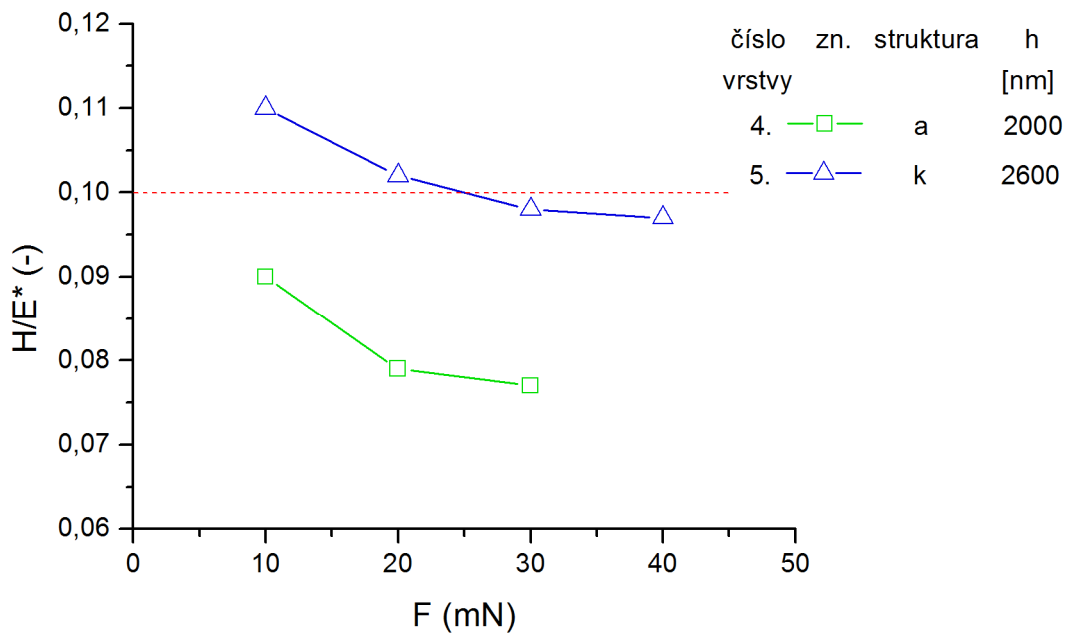


Obr. 5.8: Závislost zatěžovací síly F na efektivním Youngově modulu pružnosti E^* .

5.1.6.3 Měření odolnosti materiálu proti plastické deformaci

Měření odolnosti materiálu vůči plastické deformaci je zobrazeno na Obr. 5.9, hodnoty měření jsou vyneseny v Tab. 5.11 a 5.11. Průběhy charakteristik na Obr. 5.9 jsou s rostoucím zatížením klesající, jsou tedy podobné jako v 1. sérii. Patrné je, že při nižší tloušťce vrstvy narůstá odolnost proti plastické deformaci. To je zřejmě způsobeno povrchem vrstvy, kdy se indenter nedostane do dostatečné hloubky a je ovlivněn povrchovými elastickými silami. Z charakteristiky na Obr. 5.9 můžeme také pozorovat u vrstvy číslo 4, vyznačující se větším obsahem Si a amorfni strukturou, nižší odolnost materiálu proti plastické deformaci, tedy s koeficientem $H/E^* < 1$. To je způsobeno nižší

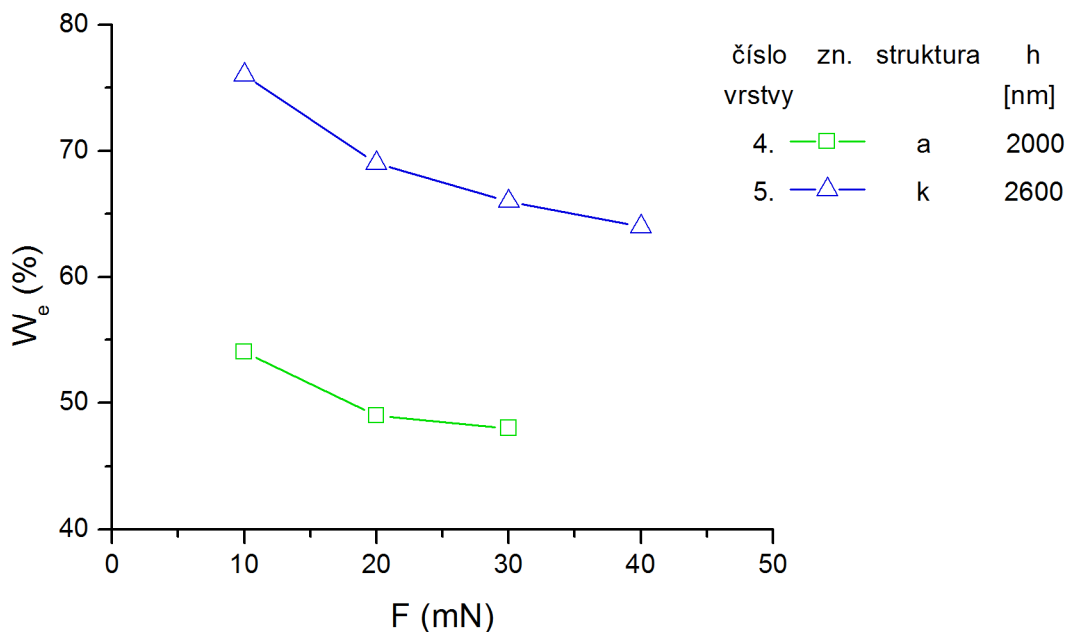
tvrdostí vrstvy. Koeficient $H/E^* \cong 1$ u vrstvy číslo 5 je způsobený větší tvrdostí, jež odpovídá krystalické struktuře tvořenou ZrO_2 fází.



Obr. 5.9: Závislost zatěžovací síly F na odolnosti materiálu proti plastické deformaci H/E^* .

5.1.6.4 Měření elastické vratnosti

Výsledky měření elastické vratnosti jsou zobrazeny na Obr. 5.10, kde všechny naměřené hodnoty jsou vyneseny v Tab. 5.11. Trend charakteristik na Obr. 5.10 je totožný jako v předchozí sérii měření (v kap. 5.1.5.4), tedy s rostoucí zátěží je trend klesající. Vrstva číslo 4 s amorfni strukturou vykazuje nižší elastickou vratnost, a tudíž je i křehčí. Pravděpodobně je to opět ovlivněno větší koncentrací Si (kap. 5.1.3, Tab. 5.5) ve struktuře, která má za následek snížení elasticity vrstvy. Naproti tomu vrstva číslo 5 vykazuje vysoké hodnoty elastické vratnosti vlivem krystalické struktury s dominantním obsahem Zr.



Obr. 5.10: Závislost zatěžovací síly F na elastické vratnosti W_e .

5.1.7 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ 1. A 2. SÉRIE

Na vzorcích byla měřena mikrotvrdomost, redukovaný Youngův modul pružnosti, elastická vratnost a odolnost materiálu proti plastické deformaci (faktor H/E^*). Výsledky měření pro 1. sérii vzorků jsou zobrazeny v tabulkách Tab. 5.6 až 5.9 a pro 2. sérii vzorků v tabulkách Tab. 5.10 a Tab. 5.11. Kromě měřených veličin, je zde uvedena i maximální hloubka vpichu h_{max} , která slouží pro kontrolu, zdali měření vyhovuje podmínce pro $h_{min} > 200 \text{ nm}$, a podmínce pro $h_{max} \leq 0,1 \cdot h_{vrstvy}$.

Z výsledných naměřených dat byly sestaveny závislosti zatěžovací síly F na měřených veličinách H , E^* , W_e , H/E^* , které jsou vyneseny na Obr. 5.4 až Obr. 5.6 pro 1. sérii vzorků a 2. sérii vzorků na Obr. 5.7 až Obr. 5.10. V grafech jsou zobrazeny trendy jednotlivých vrstev popsané podle jejich tloušťek a struktur.

5.1.7.1 Shrnutí pro 1. sérii vzorků

Tab. 5.6: Naměřené hodnoty mechanických veličin pro vrstvu č. 1.

číslo vzorku	F_{max} [mN]	h_{max} [μm]	$\frac{h_{max}}{h_{vrstvy}}$	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^* [-]
1	10	0,25	0,018	10,9	139,5	49	0,078
	20	0,36	0,025	10,2	147,2	44	0,069
	40	0,50	0,035	10,0	153,3	42	0,065
	60	0,61	0,043	10,0	154,0	42	0,065

Tab. 5.7: Naměřené hodnoty mechanických veličin pro vrstvu č. 2.

číslo vzorku	F_{max} [mN]	h_{max} [μm]	$\frac{h_{max}}{h_{vrstvy}}$	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^* [-]
2	5	0,19	0,024	10,1	108,1	60	0,093
	10	0,26	0,033	9,6	117,7	50	0,082
	15	0,33	0,041	9,1	121,5	47	0,075
	20	0,38	0,048	9,1	125,2	45	0,073
	25	0,42	0,053	9,0	126,4	45	0,071
	30	0,46	0,058	9,0	128,3	45	0,070
	40	0,53	0,066	9,0	131,2	44	0,069
	50	0,59	0,074	9,0	133,6	43	0,067

Tab. 5.8: Naměřené hodnoty mechanických veličin pro vrstvu č. 3.

číslo vzorku	F_{max} [mN]	h_{max} [μm]	$\frac{h_{max}}{h_{vrstvy}}$	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^* [-]
3	5	0,17	0,026	15,1	125,1	77	0,112
	10	0,23	0,035	14,9	137,1	70	0,109
	20	0,31	0,048	17,0	153,8	69	0,111
	30	0,38	0,058	16,1	155,8	66	0,103
	40	0,46	0,071	14,4	154,7	56	0,093
	50	0,49	0,075	16,0	156,4	61	0,102

Tab. 5.9: Přeměřené hodnoty pro vrstvu č. 3 s větším počtem vpichů, tedy 36.

číslo vzorku	F_{max} [mN]	h_{max} [μm]	$\frac{h_{max}}{h_{vrstvy}}$	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^* [-]
3	40	0,41	0,063	18,4	179,2	64	0,103
	100	0,66	0,102	17,4	179,8	58	0,097

kde h_{max} je maximální hloubka vpichu při maximálním zatížení F_{max} a poměr $h_{max}/h_{vrstvy} \leq 0,1$, slouží pro kontrolu podmínky pro maximální hloubku vpichu.

U vrstvy číslo 3 došlo při větší koncentraci Zr ve struktuře, respektive při poměru $Zr/Si \gg 1$ k vytvoření krystalické struktury, tedy vzniku fáze t-ZrO₂ a z toho důvodu tato vrstva vykazuje větší tvrdost než vrstvy amorfni struktury.

U některých vrstev při měření mechanických veličin pomocí Fisherscope H100 docházelo k velkému rozptylu výsledných hodnot, které se museli ručně korigovat eliminací měření značně odchylovající se od předpokládaného průběhu zatěžovací křivky (např. v důsledku nerovnosti povrchu, popřípadě rozdílnou velikostí krystalů nebo

strukturní nehomogenitou), tedy od průběhu s většinovým výskytem podobných hodnot měření.

S ohlédnutím na průběhy závislostí mechanických vlastností zobrazených na Obr. 5.4 až Obr. 5.6, je patrné, že u vrstvy číslo 3 při zatížení $F_{max} = 40 \text{ mN}$ dochází k značným odchylkám. Např. při měření hodnot mikrotvrdoosti se odchylka pohybovala v rozmezí 12 % od střední hodnoty $H = 14,4 \text{ GPa}$, což je poměrně nevyhovující. Proto se provedlo korekční měření se zátěží $F_{max} = 40 \text{ mN}$ a s větším počtem vpichů, tedy s 36 vpichy oproti 16, z důvodu vyloučení chyb měření. Výsledné rozdíly v hodnotě mechanických vlastností jsou pravděpodobně dány tím, že se při tomto zatížení dosáhlo hloubky s výskytem strukturních nehomogenit s rozdílnou velikostí krystalů popřípadě výskytem hranic zrn, kde je odlišné fázové nebo prvkové složení, které má rozdílné mechanické vlastnosti, nebo se dosáhlo takové hloubky, kde působí v materiálu vnitřní pnutí (tahové), které má výrazný vliv na výsledky měření. Nehomogenita struktury vrstvy je také spojena se zvolenou terčovou konfigurací a vzdáleností terč - substrát, která vede ke gradientnímu prvkovému složení i ke změnám struktury. To má tedy za následek ovlivnění mechanických vlastností.

Měřením při větším zatížení, tedy se zatěžovací silou $F_{max} = 100 \text{ mN}$ jsme u vrstvy číslo 3 měřené v 1. sérii vzorků s 36 vpichy nezjistili významné ovlivnění mechanických vlastností substrátem, jevící se jako např. prudký pokles tvrdosti na hodnoty, které vykazuje Si substrát. Měření se nikterak výrazně nelišilo od průběhu trendu s hodnotami měřené se zatížením nižším. To je patrné z Tab. 5.7 až 5.9 z koeficientu $h_{max}/h_{vrstvy} \leq 0,1$, který potvrzuje dodržení podmínky pro maximální hloubku vpichu. Z toho vyplývá, že žádná z měření 1. série vzorků nebyla významně ovlivněna mechanickými vlastnostmi substrátu.

Při nízké zatěžovací síle do 5 mN , někdy až do 10 mN , respektive při malé hloubce vpichu se indenter nedostal do dostatečné hloubky vrstvy a měření byla značně ovlivněna např. elasticitou povrchu vrstvy, oxidací povrchu nebo deformačním zpevněním materiálu, které vzniká na rozhraní místa deformace. Tyto jevy ovlivňující mechanické vlastnosti jsou patrné jak u vrstev s amorfni, tak i s krystalickou strukturou. Proto se doporučuje provádět měření pro taková zatížení, kdy platí podmínka $h_{min} > 200 \text{ nm}$.

5.1.7.2 Shrnutí pro 2. sérii vzorků

Tab. 5.10: Naměřené hodnoty mechanických veličin pro vrstvu č. 4.

číslo vzorku	F_{max} [mN]	h_{max} [μm]	$\frac{h_{max}}{h_{vrstvy}}$	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^* [-]
4	10	0,23	0,115	13,9	154,6	54	0,090
	20	0,32	0,160	13,0	164,0	49	0,079
	30	0,40	0,200	12,8	166,7	48	0,077

Tab. 5.11: Naměřené hodnoty mechanických veličin pro vrstvu č. 5.

číslo vzorku	F_{max} [mN]	h_{max} [μm]	$\frac{h_{max}}{h_{vrstvy}}$	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^* [-]
5	10	0,22	0,085	17,1	155,9	76	0,110
	20	0,30	0,115	17,0	166,9	69	0,102
	30	0,37	0,142	16,9	172,3	66	0,098
	40	0,42	0,162	17,4	178,6	64	0,097

kde h_{max} je maximální hloubka vpichu při maximálním zatížení F_{max} a poměr $h_{max}/h_{vrstvy} \leq 0,1$, slouží pro kontrolu podmínky pro maximální hloubku vpichu.

Měření mechanických vlastností 2. série vzorků ve srovnání s 1. sérií bylo ovlivněno nižší zatěžovací a odlehčovací dobou, která byla stanovena na hodnotu $t = 10$ s. Při kratší době t dochází k ovlivnění mechanických vlastností působením elasticity vrstvy, respektive napětím působícím na indenter, které se nestihne při kratší době ustálit. Může to vést např. ke zvýšení tvrdosti.

Důležitou roli na rozdílných mechanických vlastnostech vrstev 4 a 5 sehrála jejich struktura, dále rozdílné fázové a prvkové složení vrstev, velikost krystalů, atd.

Vlivem větší koncentrace Zr, respektive poměrem $Zr/Si \gg 1$ ve vrstvě číslo 5 můžeme pozorovat vznik krystalické tetragonální fáze ZrO_2 , který se projevuje např. zvýšením tvrdosti. Obsahem větší koncentrace Si u vrstvy číslo 4. vedlo k potlačení ZrO_2 krystalické fáze a tudíž i k změně mechanických vlastností např. snížení její tvrdosti ve srovnání s vrstvou číslo 5.

Obsahem tetragonální ZrO_2 fáze a také v důsledku stejných depozičních podmínek ve vrstvách 3 a 5 vede k měření obdobných mechanických vlastností, kde např. při zatížení $F_{max} = 40$ mN jsou hodnoty Youngova modulu pružnosti pro obě vrstvy takřka totožné, apod.

Z měření na Obr. 5.7 je patrné, že nedošlo při zvolených zatížení k ovlivnění měření tvrdosti substrátem, jelikož nebyl nikde zaznamenán prudký pokles tvrdosti, na hodnoty, které jsou pro Si význačné a to i přesto, že docházelo k překročení hloubky vpichu o více jak 10% hloubky vrstvy. To je patrné z Tab. 5.10 a 5.11 z koeficientu $h_{max}/h_{vrstvy} \leq 0,1$, kde u vrstvy 4 došlo k jeho překročení až o 10 % a u vrstvy 5 o 6 %.

Tab. 5.12: Porovnání mechanických vlastností vrstev, respektive procentuální vyjádření rozdílu amorfních vrstev 2 od 4, vytvořené za stejných depozičních podmínek $p_{O_2} = 0,10 \text{ Pa}$.

F_{max} [mN]	rozdíl H [%]	rozdíl E^* [%]	rozdíl W_e [%]	rozdíl H/E^* [%]
10	-31	-24	-7	-9
20	-30	-24	-8	-8
30	-30	-23	-6	-9

Z Tab. 5.12 je patrné, že při snížení tloušťky vrstvy 4 z 8000 nm na 2000 nm vrstvy 2, došlo k navýšení hodnot mechanických vlastností, respektive tvrdost H vzrostla o 30%, redukovaný Youngův modul E^* o 24%, elastická vratnost W_e o 7% a parametr H/E^* o 9%. Je to dáno především rozdílnou stechiometrií obou vrstev, respektive obě vrstvy (2 a 4) mají jiné prvkové složení. Strukturu mají rtg amorfni, tudíž nelze z ní nic usuzovat. Další důvod odlišnosti vrstev může být jejich vnitřní pnutí, na které se tato práce podrobněji nezaměřuje. Platí, že čím větší pnutí, tím větší tvrdost vrstva vykazuje. Tento fakt byl ověřen, a vnitřní pnutí amorfních vrstev 2 a 4 je stejný, cca $\sigma = 0,1 \text{ GPa}$. Taky je známo, že se vzrůstající tloušťkou zbytkové pnutí ve vrstvách vzrůstá.

Tab. 5.13: Porovnání mechanických vlastností vrstev, respektive procentuální vyjádření rozdílu krystalické vrstvy 3 od 5, vytvořené za stejných depozičních podmínek $p_{O_2} = 0,15 \text{ Pa}$.

F_{max} [mN]	rozdíl H [%]	rozdíl E^* [%]	rozdíl W_e [%]	rozdíl H/E^* [%]
10	-13	-12	-8	-1
20	0	-8	0	9
30	-5	-10	0	5
40	6	0	0	6

Z Tab. 5.13 je patrné, že krystalické vrstvy 3 a 5 deponované za stejných depozičních podmínek jsou téměř totožné, liší se pouze v jednotkách procent, a tudíž změna tloušťky vrstvy nemá podstatný vliv na mechanické vlastnosti. Stejně jako v případě předchozí tabulky porovnání, obě vrstvy mají jiné prvkové složení. Strukturálně jsou si vrstvy dost

podobné, tudíž lze říci, že v tomto případě mohou být podobné mechanické vlastnosti. Důvodem odlišnosti vrstev může být např. rozdílný počet vpichů (3. vrstva s 16 a 5. s 36 vpichy), tedy problém v jejich nehomogenitě. Tedy čím více vpichů, tím více se nehomogenita vrstev potlačuje. To neplatí u vrstev s vysokou tloušťkou, kde hloubka vpichů pro použité zatížení je poměrně nízká i přes to, že se měřilo při vysokém zatížení $F_{max} = 100 \text{ mN}$ se nemusí dostat indentor dost hluboko tak, aby došlo výrazně ke změně mechanických vlastností. Navíc indentor nemusí být pro velkou hloubku vpichu kalibrován. Stejně jako v předchozím porovnání vrstev, záleží na jejich vnitřním pnutí. Opět platí, že čím větší pnutí, tím větší tvrdost vrstva vykazuje. Tento fakt byl ověřen, a vnitřní pnutí krystalických vrstev 3 a 5 je stejný, cca $\sigma = 1,0 \text{ GPa}$.

Všechny vyhodnocené mechanické veličiny v této práci jako je tvrdost, Youngův modul pružnosti, elastická vratnost a odolnost materiálu proti plastické deformaci byly měřeny mikrotvrdoměrem, který je vyhodnocuje pouze v určité hloubce materiálu danou zatížením. Tím pádem měření není zcela objektivní a je obtížné stanovit přesné mechanické vlastnosti a ovlivnění těchto vlastností tloušťkou vrstvy.

6 Závěr

Tato bakalářská práce klade důraz na tři hlavní cíle. Teoretická část – prostudovat současný stav problematiky reaktivního magnetronového naprašování oxidových tenkých vrstev na bázi Zr – Si – O, který je shrnut v 2. kapitole. Praktická část – seznámit se se zařízením pro reaktivní magnetronové naprašování a se zařízením vyhodnocující fyzikální a mechanické vlastnosti vrstev, tedy s profilometrem Dektark 8 a mikrotvrdoměrem Fisherscope H100. Tato část byla vykonávána v průběhu roku při získávání a vyhodnocování vzorků pod odborným dozorem Ing. Josefa Sklenky na katedře fyziky. Vyhodnocovací část – zkoumání závislosti vlivu tloušťky vrstvy na mechanických vlastnostech je vypracováno a s pomocí tabulek a grafů znázorněno v 5. kapitole včetně příslušných popisů a odůvodnění.

Výsledky lze shrnout do následujících hlavních bodů:

- 1) Metodou reaktivního magnetronového naprašování byly připraveny dvě série nanokompozitních vzorků Zr – Si – O.
 - První série se zaměřuje na zkoumání vlivu struktury, prvkového složení a počtu vpichů měření na mechanické vlastnosti. Měření probíhalo na třech vzorcích o tloušťkách 6500 nm, 8000 nm a 14200 nm.
 - Druhá série se zaměřuje na vliv nižší tloušťky vrstvy na mechanické vlastnosti a také zdůrazňuje vliv její struktury. Tloušťky vrstev byly voleny dvě a to 2000 nm a 2600 nm.
 - Obě série vyhodnocují ovlivnění měření mechanických vlastností substrátem a také vliv zatížení, respektive hloubky vpichu na mechanické vlastnosti.
- 2) Zkoumáním mechanických vlastností vzorků Zr-Si-O vrstev bylo pozorováno, že:
 - Nedochází při zvolených zatížení k ovlivnění substrátem.
 - Tvrdost u vrstev s amorfni strukturou (1, 2 a 4) byla konstantní při zvoleném rozsahu zatížení, naproti tomu, hloubka vpichu u vrstev s krystalickou strukturou (3 a 5) ovlivňuje tvrdost, která závisí na struktuře a na fyzikálních a chemických vlastnostech jednotlivých krystalů.

- Při nízkém zatížení, $F_{max} = 5 \text{ mN}$ docházelo ke značnému ovlivnění měření povrchovou elasticitou vrstvy popřípadě strukturou povrchu.
- Na 1. sérii vzorků bylo zjištěno, že silně záleží na počtu měření, které mohou podstatně ovlivnit jeho přesnost hlavně u vrstev s krystalickou strukturou.
- U vrstev (2 a 4) s amorfni strukturou byla pozorována závislost mechanických vlastností na tloušťce. Vrstva číslo 4 o tloušťce $h = 2000 \text{ nm}$ vykazovala větší hodnoty mechanických vlastností, např. tvrdost byla o 30 % větší jak u vrstvy 2 s tloušťkou $h = 8000 \text{ nm}$. Ovšem tyto rozdíly mohou být především způsobeny rozdílným prvkovým složením.
- Vrstvy, s krystalickou strukturou (3 a 5) nejevily výraznou závislost mechanických vlastností na jejich tloušťce vlivem podobné strukturu.

7 Literatura

- [1] Z. Horová. Plazma. [Online]. http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf
- [2] J. Vlček, "Fyzika plazmatu," ZČU, Přednášky 2004.
- [3] Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu. [Online]. <http://ufmi.ft.utb.cz/>
- [4] V. Odnok, "Vytváření tvrdých nanokrystalických Zr-Ni-N vrstev metodou reaktivního magnetronového naprašování," Diplomová práce 2004.
- [5] Tenké vrstvy. [Online]. <http://ateam.zcu.cz>
- [6] O. Ekrt. Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory. [Online]. <http://fchi.vscht.cz/>
- [7] E. Wallin, Alumina Thin Film Growth: Experiments and Modeling., 2007.
- [8] J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering., 2004.
- [9] J. Musil, Hard and superhard nanocomposite coatings., 2000.
- [10] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness., 2012.
- [11] Wikipedia. (2013) Oxid křemičitý. [Online]. http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_křemičitý
- [12] C.H. Chien, C.H. Huang D.H. Kuo, Zirconia and zirconia–silica thin films deposited by magnetron sputtering., 2002.
- [13] V. Šatava, "Reaktivní magnetronová depozice vybraných oxidových vrstev a jejich vlastnosti," Dizertační práce 2011.
- [14] G. Bertrand, H. Aourag R. Terki, Full potential investigations of structural and electronic properties of ZrSiO₄., 2005.
- [15] V. Šatava, P. Zeman, R. Čerstvý J. Musil, Protective Zr-containing SiO₂ coatings resistant to thermal cycling in air up to 1400 °C., 2008.
- [16] P. Baroch J. Musil, High-rate pulsed reactive magnetron sputtering of oxide nanocomposite coatings., 2012.
- [17] J. Sklenka, R. Čerstvý J. Musil, Transparent Zr–Al–O oxide coatings with enhanced resistance to cracking., 2011.

- [18] J. Vlček, P. Baroch J. Musil, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, 3rd ed., 2006, vol. Chapter 3.
- [19] V. Sirotek, "Reaktivní magnetronové naprašování keramických vrstev na bázi SiO₂," Bakalářská práce 2010.
- [20] R.D. Arnell P.J. Kelly, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications., 1999.
- [21] P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han J. Musil, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends., 2005.
- [22] Z. Soukup, "Měření mikrotvrdosti podle Vickerse na mikrotvrdoměru Fisherscope H100," Přednáška 2012.
- [23] V. Benedikt, R. Kovařík J. Skálová, Základní zkoušky kovových materiálů., 2000.
- [24] B. Driml. Základní vlastnosti materiálů a jejich zkoušení. [Online].
http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky_mat.pdf
- [25] J. Dokoupil, "Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Brinella," Česká norma ICS 77.040.10, 1997.
- [26] J. Dokoupil, "ČSN EN 10 109 Kovové materiály - Zkoušky tvrdosti podle Rockwella," Česká norma ICS: 77.040.10, 1997.
- [27] J. Wozniak, "ČSN EN ISO 6507 Kovové materiály – Zkouška tvrdosti podle Vickerse," Česká norma ICS 77.040.10, 2006.
- [28] N. Bednářová, "ČSN EN ISO 4516 Kovové a jiné anorganické povlaky - Zkoušky mikrotvrdosti podle Vickerse a podle Knoopu," Česká norma ISO 4516:2002, 2003.
- [29] P. Doležal B. Pacal, Hodnocení mikrotvrdosti struktur materiálů.: VUT v Brně, 2007.
- [30] M. Černá, "Tvrdost a mikrotvrdost pevných látek," Brno, Bakalářská práce 2011.
- [31] J. Sklenka, Zr-Si-O film with enhanced resistance to cracking in bending., 2013.
- [32] G.M. Pharr W.C. Oliver, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology., 2003.
- [33] G. Michalzik, Determination of the Hardness and Other Characteristic Materials Parameters Using the Instrumented Indentation Test.
- [34] R. Čerstvý, Audiovizuální přednáška měření mikrotvrdosti. Plzeň, 2012.
- [35] Web katedry fyziky ZČU. [Online].

- http://www.kfy.zcu.cz/Vyzkum/vv_cinnost/Analyzy.html
- [36] Z. Losos V. Vávra. Metody výzkumu struktur minerálů. [Online].
<http://mineralogie.sci.muni.cz>
- [37] P. Čapková, RTG Difrakce v materiálovém výzkumu., 2011.
- [38] Bruker axs. (2004) X-Ray Characterization of Thin Layers, Introduction to Grazing Incidence Diffraction. [Online]. <http://mmlab.dlut.edu.cn/training/gid.pdf>
- [39] L. Čermáková, P. Rychlovský I. Němcová, Spektroskopické analytické metody I. Praha, 1997.
- [40] How XRF works. [Online]. <http://tawadascientific.com/main.php?page=how-xrf-works>
- [41] R. Kuchta, "Fyzika pro aplikované vědy 3," Přednášky 2012.