

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Tenkvrstvé povlaky na bázi kovových skel Zr–Hf–Cu

Hutsalo Kseniia

Diplomová práce

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení diplomovou práci zpracovanou na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

V Plzni dne 31.5.2018

.....

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D., za důsledné vedení a poskytnutí cenných rad při vedení této práce. Dále bych chtěla také poděkovat mému konzultantovi Ing. Michalu Zítkovi za jeho trpělivost a podnětné konzultace při zpracování této práce. V neposlední řadě chci také poděkovat své rodině a manželovi za jejich podporu během celého mého studia.

Abstrakt

V rámci diplomové práce byly připraveny tři série vrstev Zr–Hf–Cu, které jsou deponovány vysokovýkonovým pulzním magnetronovým nazprašováním HiPIMS v depoziční komoře. Depozice byly prováděny v atmosféře argonu. Základní tlak před každým ukládáním byl nižší než 5×10^{-5} Pa. První série byla s obsahem 46 at.% Cu, zatímco druhá série byla s 59 at.% Cu a třetí byla s 68 at.% Cu. Cílem bylo zhodnotit vliv poměru Hf/(Hf+Zr) na strukturu, tepelné chování, mechanické a povrchové vlastnosti vrstev.

Klíčová slova: Kovová skla, magnetronové nazprašování, Zr–Hf–Cu, HiPIMS

Abstract

As part of the diploma thesis were prepared three series of Zr-Hf-Cu layers, applied by highly efficient HiPIMS pulse magnetron sputtering in the deposition chamber. The depositions were performed in an atmosphere of argon. The basic pressure before each depositing was less than 5×10^{-5} Pa. The first series contained 46 at.% Cu, while the second series had 59 at.% Cu and the third one – 68 at.% Cu. The aim was to evaluate the influence of the Hf/(Hf + Zr) ratio on the structure, thermal behavior, mechanical and surface properties of the layers.

Keywords: Metallic glass, magnetron sputtering, Zr–Hf–Cu, HiPIMS

Obsah

1 Úvod.....	8
2 Současný stav problematiky.....	9
2.1 Kovová skla v objemové formě	9
2.2 Tenkovrstvá kovová skla.....	10
2.3 Tenké vrstvy Zr–Cu	12
2.3.1 Struktura tenkých vrstev Zr–Cu	12
2.3.2 Mikrostruktura.....	16
2.3.3 Tepelné chování	18
2.3.4 Mechanické vlastnosti	19
2.4 Tenké vrstvy Hf–Cu	22
2.4.1 Struktura tenkých vrstev Hf–Cu.....	22
2.4.2 Tepelné chování	25
2.4.3 Mechanické vlastnosti	27
2.5 Tenké vrstvy Cu-Zr-Hf.....	28
2.5.1 Formování Cu–Zr–Hf.....	28
2.5.2 Experimentální Zr–Hf–Cu.....	29
3 Cíle diplomové práce	33
4 Způsoby přípravy	34
4.1 Depoziční zařízení.....	34
4.1.1 Magnetronové naprašování	34
4.1.2 Depoziční komora	36
4.2 Analýzy	37
4.2.1 Rentgenová difrakce.....	37
4.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie	37
4.2.3 Mechanické vlastnosti	39
4.2.4 Prvkové složení	41
4.2.5 Povrchové vlastnosti	41
4.2.6 Elektrická rezistivita.....	42
4.2.7 Měření tloušťky vrstev	42
4.2.8 Měření pnutí ve vrstvách.....	43
4.2.9 Kontaktní úhel WDCA.....	44
5 Výsledky a diskuze	45
5.1 Vliv poměru Hf/(Hf+Zr) ve vrstvách Zr–Hf–Cu	46
5.1.1 Prvkové složení	46

5.1.2 Struktura	47
5.1.4 Mechanické vlastnosti	56
5.1.5 Vlastnosti povrchu.....	57
5.1.6 Elektrická rezistivita.....	59
6 Závěr	61
7 Seznam použitých zkratek a symbolů	62
8 Literatura	65

1 Úvod

Kovová skla jsou nové inženýrské slitiny, které jsou předmětem zájmu vědeckého výzkumu a inženýrských aplikací po celá desetiletí. Kovová skla jsou unikátní a zajímavá především svými mechanickými vlastnostmi, včetně mimořádně vysoké meze kluzu, tvrdosti, odolnosti proti korozi a oxidaci v porovnání s krystalickými slitinami stejného prvkového složení.

V posledních letech byla vyvinuta objemová kovová skla (BMG – bulk metallic glasses) v mnoha víceprvkových systémech. Zvýšený zájem o vývoj a porozumění nové skupině materiálů také vedl k možnému zpracování tenkovrstvého kovového skla (TFMG – thin-film metallic glasses). Tloušťka tenké vrstvy je od několika desítek nanometrů (nm) až po několik mikrometrů (μm). Tenkovrstvé kovové sklo můžeme použít pro zlepšení materiálových vlastností jeho nanesením na povrch základního materiálu. Pro přípravu tenkých vrstev na materiál existuje mnoho technik. CVD (Chemical Vapor Deposition) a PVD (Physical Vapor Deposition) jsou dvě nejzákladnější metody.

V rámci této diplomové práce všechny vzorky vrstev Zr–Hf–Cu byly deponovány magnetronovým naprašováním HiPIMS v depoziční komoře.

2 Současný stav problematiky

2.1 Kovová skla v objemové formě

V posledních letech byla vyvinuta objemová kovová skla (BMG – bulk metallic glasses) v mnoha víceprvkových systémech s vynikající schopností tvoření skla (GFA – glass forming ability). Jako významná třída funkčních a konstrukčních materiálů s jedinečnými vlastnostmi přitahují intenzivní zájem vzhledem k jejich významu ve vědě a technologii [1].

První článek o kovových sklech je psaný v roce 1960 Klementem, Willensem a Duwezem. V posledních několika desetiletích existuje velké množství slitinových systémů v objemové formě [2]. Mezi příklady těchto materiálů patří dobře známé Pd–Cu–Ni–P, Zr–Ti–Al–TM–Pd (kde TM je tzv. přechodový kov, např. Zr, Cu, Co, Ni, Fe, ...). Kovová skla jsou unikátní a zajímavá především svými mechanickými vlastnostmi, včetně mimořádně vysoké meze kluzu, tvrdosti, odolnosti proti korozi a oxidaci v porovnání s krystalickými slitinami stejného prvkového složení.

Kovová skla v objemové formě mají amorfni strukturu. Vykazují jenom uspořádání na krátkou vzdálenost atomů. Příprava kovových skel je založena na rychlém ochlazení taveniny rychlostí 10^3 – 10^6 K/s [3].

Použití BMG jako konstrukčního materiálu je však značně omezené nízkou tažností, vnitřní křehkostí a nízkou odolností proti únavě při pokojové teplotě, což je způsobeno především tvorbou lokalizovaných smykových pásů, které rychle vedou ke katastrofickému lomu. Existuje několik přístupů ke zlepšení tvárnosti BMG při pokojové teplotě, včetně změn mikrostruktury přidáním rozptýlených inkluzí do matrice BMG a povrchových úprav BMG, které se snaží blokovat hlavní smykové pásy. Četné studie ukázaly, že povrchová modifikace může být dobrým přístupem ke zlepšení tažnosti a únavové odolnosti BMG při současném zachování jejich amorfni struktury a extrémně vysoké pevnosti [4].

Iniciační a růstové mechanismy únavových trhlin BMG jsou však zcela odlišné ve srovnání s krystalickými slitinami vzhledem k výrazným rozdílům v její atomové a nano struktuře. Doposud nebyl mechanismus poškození objemových kovových skel zdaleka pochopen. Nicméně široce přijímaný pohled na deformaci BMG je spojen s přítomností smykových pásů a plastických toků při zatížení. Tok materiálů je obvykle omezen na úzké oblasti (smykové pásy) BMG [4].

Fyzikální depozice (PVD – physical vapour deposition) z parní fáze a především magnetronové naprašování umožňuje syntézu materiálů, jejichž struktura může být zcela odlišná od krystalické struktury klasicky získané použitím běžných výrobních procesů hlavně kvůli vysokým rychlostem ochlazování spojených s kondenzací par na relativně studeném substrátu [5]. Depozice PVD je optimální technika pro přípravu kovových skel [6].

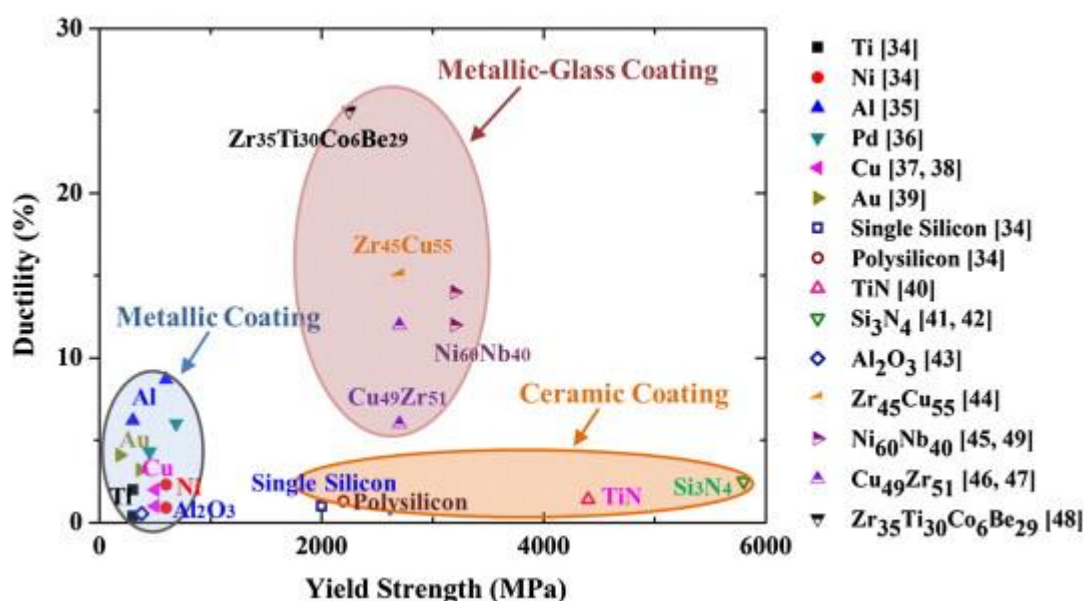
2.2 Tenkovrstvá kovová skla

V současné době se používají tenká kovová skla (TFMG – thin-film metallic glasses), která zlepšují únavové vlastnosti různých podkladových materiálů. Tloušťka tenké vrstvy je od několika desítek nanometrů (nm) až po několik mikrometrů (μm). [7].

Tenkovrstvé povlaky se často používají v provozu za podmínek cyklického zatížení, kde zažívají opotřebení a korozi současně, například na řezacích pilách. [4]. S nárůstem tloušťky povlaku se může snížit adheze vrstvy k substrátu kvůli zvyšujícímu se zbytkovému pnutí. Z přehledu literatury vyplývá, že existují vlastnosti vrstvy, které by mohly ovlivnit odolnost proti vzniku trhlin na substrátu [8]:

- i) tvrdost,
- ii) tažnost,
- iii) zbytkové tlakové pnutí,
- iv) adheze vrstvy

Na základě výše uvedené analýzy a předběžných výsledků je zřejmé, že TFMG může být dobrým povrchovým materiálem, jelikož má jedinečné vlastnosti, jak je znázorněno na obr. 2.1.

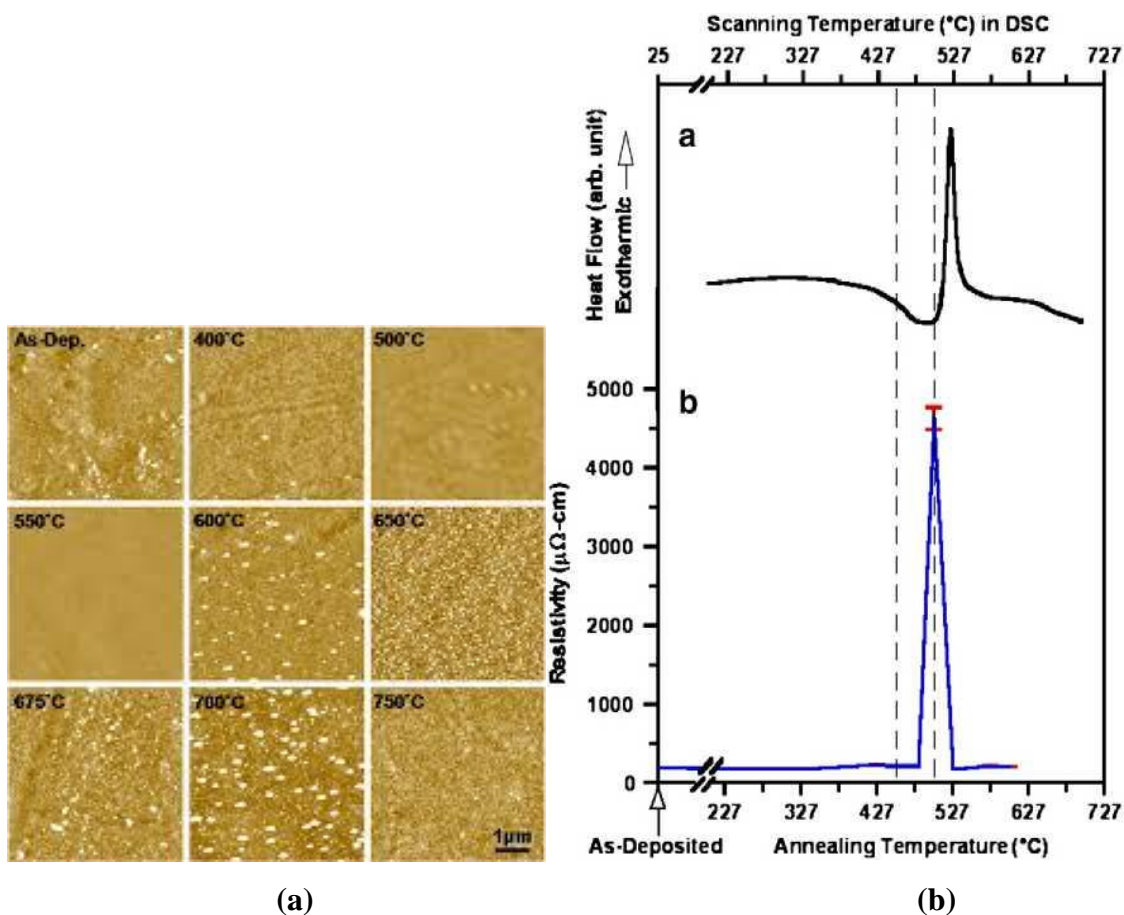


Obr. 2.1: Tažnost a mez kluzu různých druhů povlaků, včetně TFMG, kovových a keramických povlaků, aplikovaných pro zlepšení mechanických vlastností podkladových materiálů. Převzato z [4].

TFMG mají nižší mez kluzu než keramické povlaky. Současně kovové povlaky a TFMG mají větší tažnost než keramický povlak, což obvykle znamená lepší přilnavost k substrátu. Tenká kovová skla proto mají lepší pevnost a tažnost než krystalické kovové a keramické povlaky [4].

V mnoha TFMG byla zaznamenána amorfizace indukovaná žiháním v oblasti přechlazené kapaliny ΔT mezi teplotou skelného přechodu T_g (skelný přechod je přechod z tvrdého a relativně křehkého „sklovitého“ stavu do viskózního nebo gumového stavu, když je teplota zvýšena) a teplotou krystalizace T_x [4].

Žihání do oblasti přechlazené kapaliny je obecně spojeno s významnými změnami ve vlastnostech vrstvy. Mezi změny vlastností, kromě snížení drsnosti, patří také pokles tvrdosti – viz obr. 2.2-a a zvýšení elektrického odporu - viz obr. 2.2-b. Pokles tvrdosti uvnitř ΔT je způsoben především přeměnou krystalické fáze ve srovnání s nanokompozitní strukturou sestávající z nanokrystalických fází v amorfnní matici při nižších teplotách než ΔT . Obecně se tvrdost vrstvy zvyšuje s teplotou žihání až na T_g . Změny elektrických vlastností v důsledku amorfizace v ΔT jsou znázorněny na obr. 2.2-b pro TFMG na bázi Cu ($\text{Cu}_{51} \text{Zr}_{42} \text{Al}_4 \text{Ti}_3$). Náhodná atomová struktura v amorfnní fázi má za následek zvýšení elektrického odporu uvnitř ΔT , zatímco přítomnost krystalických fází ve vrstvách žihaných při jiných teplotách než ΔT má za následek relativně nízký odpor. Významný nárůst ($\sim 25\times$) odporu v tomto případě může mít potenciál pro uplatnění v aplikacích, jako jsou bezpečnostní vypínače a spínače, v nichž se vyžaduje rychlá změna elektrického odporu s teplotou. V případě tenkovrstvých kovových skel je amorfizaci možné využít pro opravu drobných škrábanců a trhlin. Ještě jednou výhodou amorfizace způsobené žiháním v oblasti ΔT je snížení drsnosti povrchu materiálu [9].



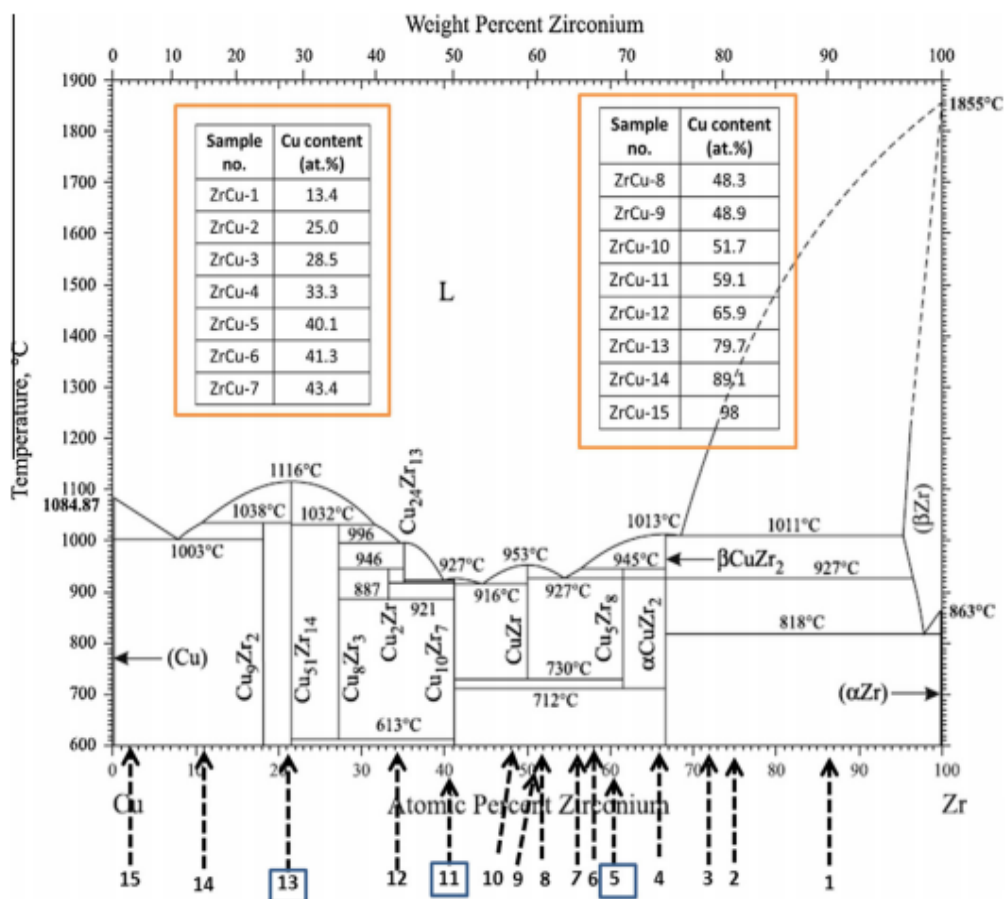
Obr. 2.2: *a) AFM snímky ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$, výšková stupnice = 50 nm) TFMG na bázi Fe žháných na danou teplotu po dobu 1 minuty. b) (a) DSC (Differential Scanning Calorimetry) a (b) elektrická rezistivita pro TFMG na bázi Cu během žihání. Převzato z [9].*

2.3 Tenké vrstvy Zr–Cu

Technologie PVD je účinný způsob deponování tenkovrstvého kovového skla Zr–Cu v širokém rozsahu složení. Následující podkapitoly se podrobně věnují vlastnostem tohoto materiálu.

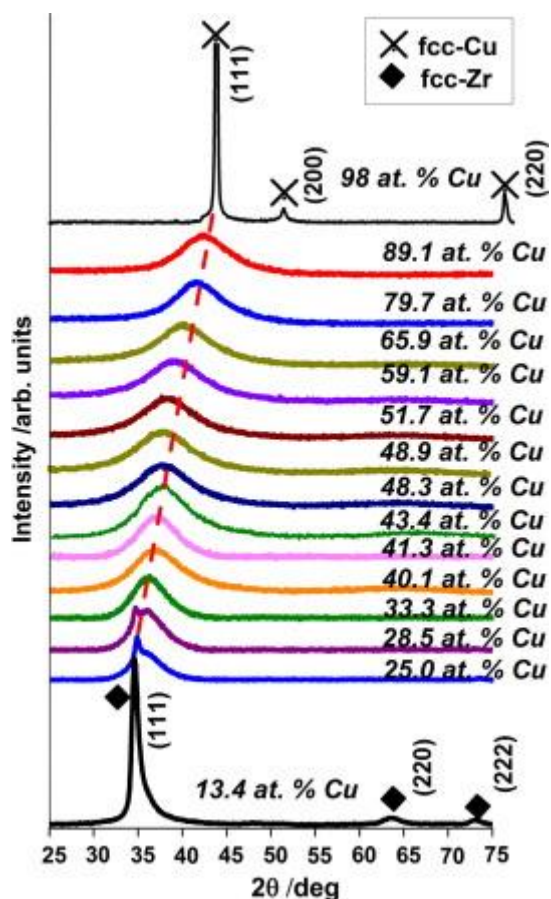
2.3.1 Struktura tenkých vrstev Zr–Cu

Kovové slitiny jsou běžně vyráběny jako krystalické materiály poměrně pomalým chlazením taveniny. Rychlost chlazení je dostatečně vysoká (10^3 – 10^6 K/s). Takové slitiny jsou charakterizované velmi pravidelným, dobře definovaným uspořádáním atomů na trojrozměrné mřížce. Struktura těchto slitin je pak charakterizována pouze uspořádáním atomů na krátkou vzdálenost. [3].



Obr. 2.3: Fázový diagram Zr-Cu s vyznačenými zkoumanými vrstvami Zr-Cu pro 13,4 – 98 at. % Cu. Převzato z [5].

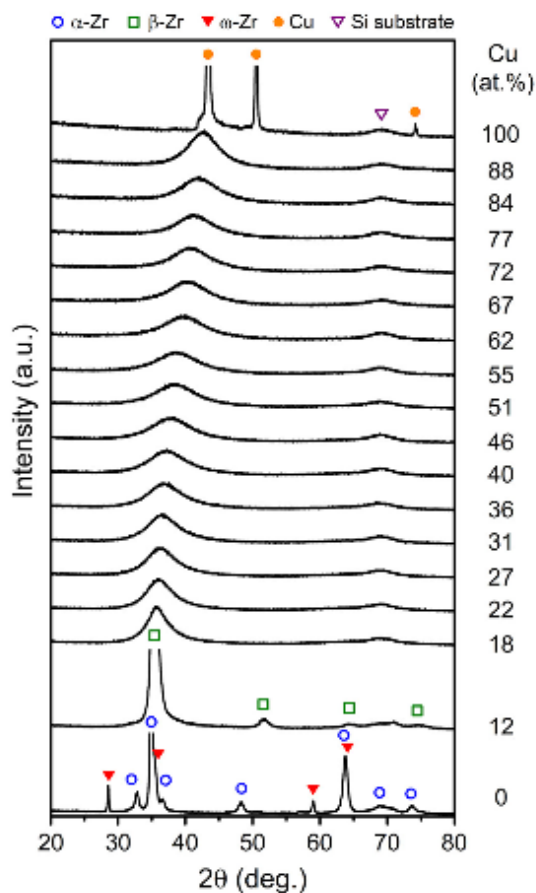
Apreutesei a kol. se zabývali přípravou tenkých vrstev Zr-Cu, které byly připraveny metodou magnetronového naprašování na Si, SiO₂ a skelnou destičku při tlaku pracovního plynu Ar 0,5 Pa [5].



Obr. 2.4: Difraktogramy vrstev ZrCu v závislosti na obsahu Cu. Převzato z [5].

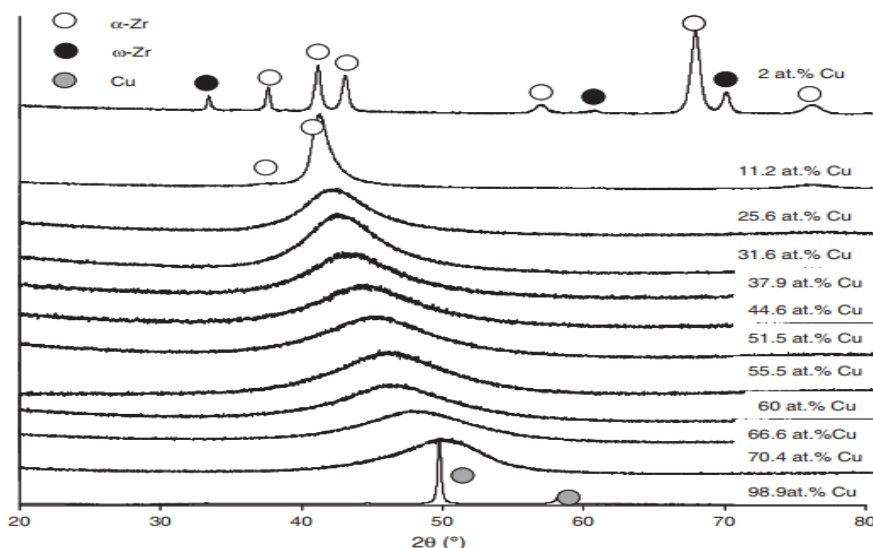
Rozsah složení byl od 13,4 do 98 at. % Cu. Studovali vliv chemického složení TFMG na strukturu Zr–Cu. Obr. 2.4 shromažďuje difraktogramy připravených vrstev. Tyto vrstvy vykazují amorfní strukturu v rozmezí od 33,2 do 89,1 at. % Cu bez krystalických píků. Obě vrstvy s nejvyšším obsahem Zr– a Cu– (Zr – 13,4 a Zr - 98 at. % Cu) jsou zřetelně krystalické s kubickou, plošně centrovanou mřížkou s přednostní orientací fcc {111} [5]. Vrstvy Zr–Cu s 25,0 a 28,5 at. % Cu vykazovaly částečně kubickou, plošně centrovanou mřížku Zr, která byla označena malým píkem vloženým do širokého amorfního píku. TFMG vykazují pouze široký pík v rozmezí 30° až 45° úhlu 2θ bez dalších píků [5].

Zeman a kol. se ve svém článku zabývali přípravou tenkých vrstev Zr–Cu nereaktivním konvenčním stejnosměrným a impulsním magnetronovým naprašováním. Vrstvy Zr–Cu byly uloženy za podmínek LD (low density) s obsahem Cu v rozsahu 18 - 88 %. Jak je zřejmé, pouze vrstvy připraveny s 0,12 a 100 at. % Cu vykazují píky ostré difrakce, což naznačuje jejich krystalickou strukturu. Vliv elementární kompozice, reprezentované obsahem Cu, na strukturu zkoumanou XRD (X-ray Diffraction) je uveden pro vrstvy uloženy v podmínkách LD na obr. 2.5 [3].



Obr. 2.5: XRD difraktogramy získané z vrstvy Zr–Cu uložené v podmínkách LD na substrátech Si (100). Hlavní difrakční píky α -Zr, β -Zr, ω -Zr, Cu a Si substraty jsou označeny. Převzato z [3].

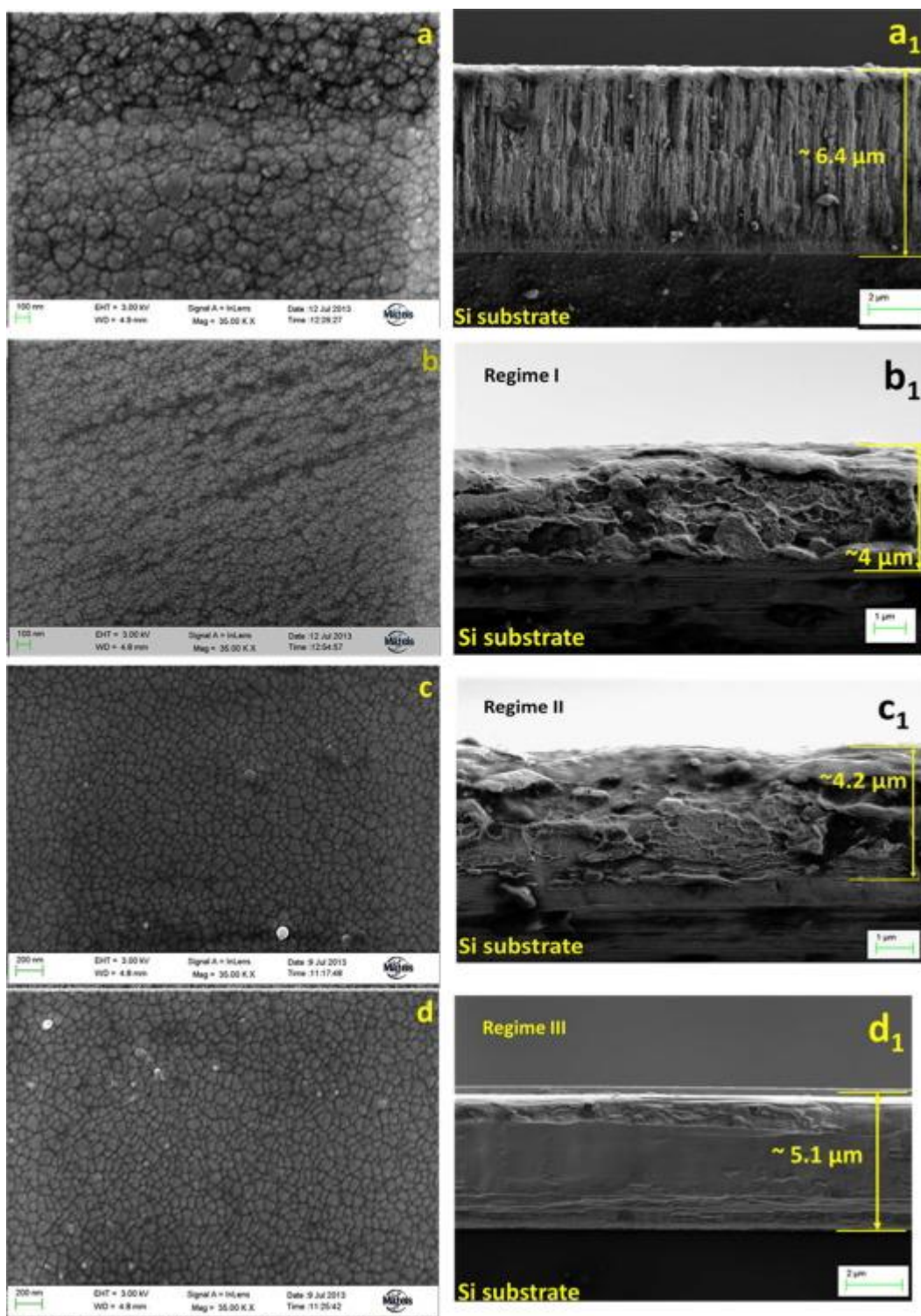
Ale Coddet a kol. ve svém článku pozorovali plně amorfní vrstvy Zr–Cu v rozmezí 25,6–70,4 at. % Cu. Na obr. 2.6 jsou znázorněny rentgenové difraktogramy deponované jako Zr–Cu binární slitiny. 2% Cu vrstva se skládá ze směsi stabilních α -Zr a metastabilních fází ω -Zr. Tato poslední fáze byla již pozorována u kalených binárních slitin na bázi zirkonia s legujícími prvky přechodných kovů (V, Cr, Ni nebo Cu) [10]. Pro nejvyšší obsah Cu se vrstva sestává z metastabilního přesyceného pevného roztoku Zr ve fcc-Cu [6]. Zdá se také, že tyto usazeniny zaujímají amorfní strukturu v širokém rozmezí obsahu mědi, který je v souladu s dobrou schopností tvorby skla (GFA), dříve pozorovanou u slitin Zr–Cu [11, 12].



Obr. 2.6: Rentgenové difrakční modely binárních slitin Zr–Cu. Převzato z [6].

2.3.2 Mikrostruktura

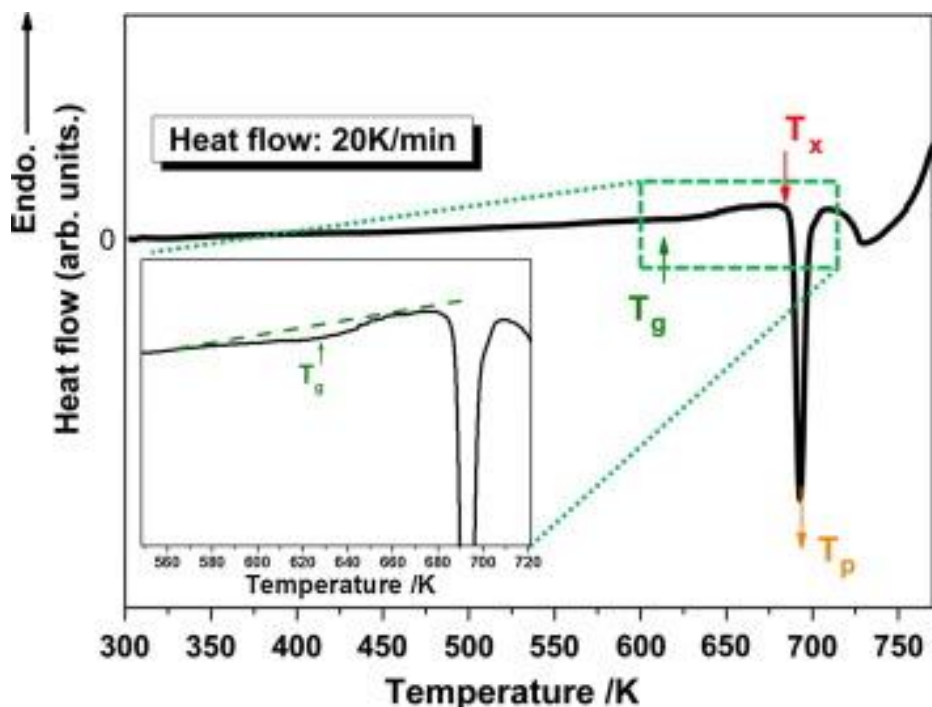
Obr. 2.7 znázorňuje SEM půdorys (a-d) a mikrofotografie průřezu (a₁-d₁) pro nejrychlejší vrstvu Zr a tři reprezentativní amorfní vrstvy, což potvrzuje vliv zvýšení Cu na mikrostrukturu vrstvy. U krystalické vrstvy (obr. 2.7 a) jsou velmi jemná zrna shromážděna v poměrně hrubé podstruktuře stovek nanometrů. V průřezu vrstvy vykazuje charakteristický růst ve tvaru sloupce (obr. 2.7 a₁), který může být spojen s jeho krystalizovanou strukturou. Pro vyšší obsah mědi je pozorována relativně homogenní tloušťka. V těchto kompozicích se TFMG vyvíjejí hladký povrch s jemnou a hustou mikrostrukturou (obr. 2.7 b-d). Vrstvy vykazují typickou mikrogranulární morfologii s homogenní velikostí zrna v rozmezí 25 nm až 100 nm od režimu I až III. Pro naše Zr-Cu TFMG režimů I a II (obr. 2.7 b₁-c₁). Pro třetí režim se zdá, že jemné žilové sítě zmizely a vrstva Zr - 79,7 at.% Cu spíše vykazoval bezvýznamný růst [5].



Obr. 2.7: Změna mikrostruktury a morfologie Zr–Cu vrstev při změně obsahu Cu (levý sloupec odpovídá pohledu z vrchu, pravý sloupec pohledu z boku): (a, a1) Zr - 13 at. % Cu, (b, b1) Zr - 40 at. % Cu, (c, c1) Zr - 59,1 at. % Cu, (d, d1) Zr - 79,7 at. % Cu. Převzato z [5].

2.3.3 Tepelné chování

Na obr. 2.8 je znázorněn DSC termogram Zr–Cu TFMG, přičemž jsou uvedeny hlavní parametry krystalizace. Tab. 1 shrnuje tyto tepelné parametry získané pro vybrané vrstvy a porovnává se s ekvivalentními BMG. Nejdůležitější parametry související se skelným chováním jsou teplota skelného přechodu T_g a teplota krystalizace T_x se shromáždily do parametru ΔT ($T_x - T_g$). Pro všechny TFMG zkoumané DSC rozšíření přechlazené oblasti bylo kolem 50 K. Je důležité zdůraznit, že stabilita Zr–Cu TFMG musí být vyšší než stabilita podobných binárních povlaků [5]. Například rozprašované Mg–Cu TFMG krystalizují při teplotách $T_g = 428$ K, $T_x = 460$ K [13]. Ještě více, získané krystalizační teploty jsou blízké těm komplexnějším systémům, jako je Zr–Ni–Al–Si–O–N ($T_g = 515$ K, $T_x = 788$ K) [14].



Obr. 2.8: Příklad DSC termogramu Zr–Cu TFMG. Převzato z [5].

Slitiny	Druh	T_g (K)(± 3)	T_x (K)(± 3)	ΔT (K)(± 3)
Zr–40.1 at. % Cu	TFMG	627	683	56
Zr–59.1 at. % Cu	TFMG	672	724	52
Zr–80 at.% Cu	TFMG	723	771	52
Zr ₆₀ Cu ₄₀	BMG	634	679	45
Zr ₄₀ Cu ₆₀	BMG	711	750	36
Zr ₁₀ Cu ₇₀	BMG	–	770	–

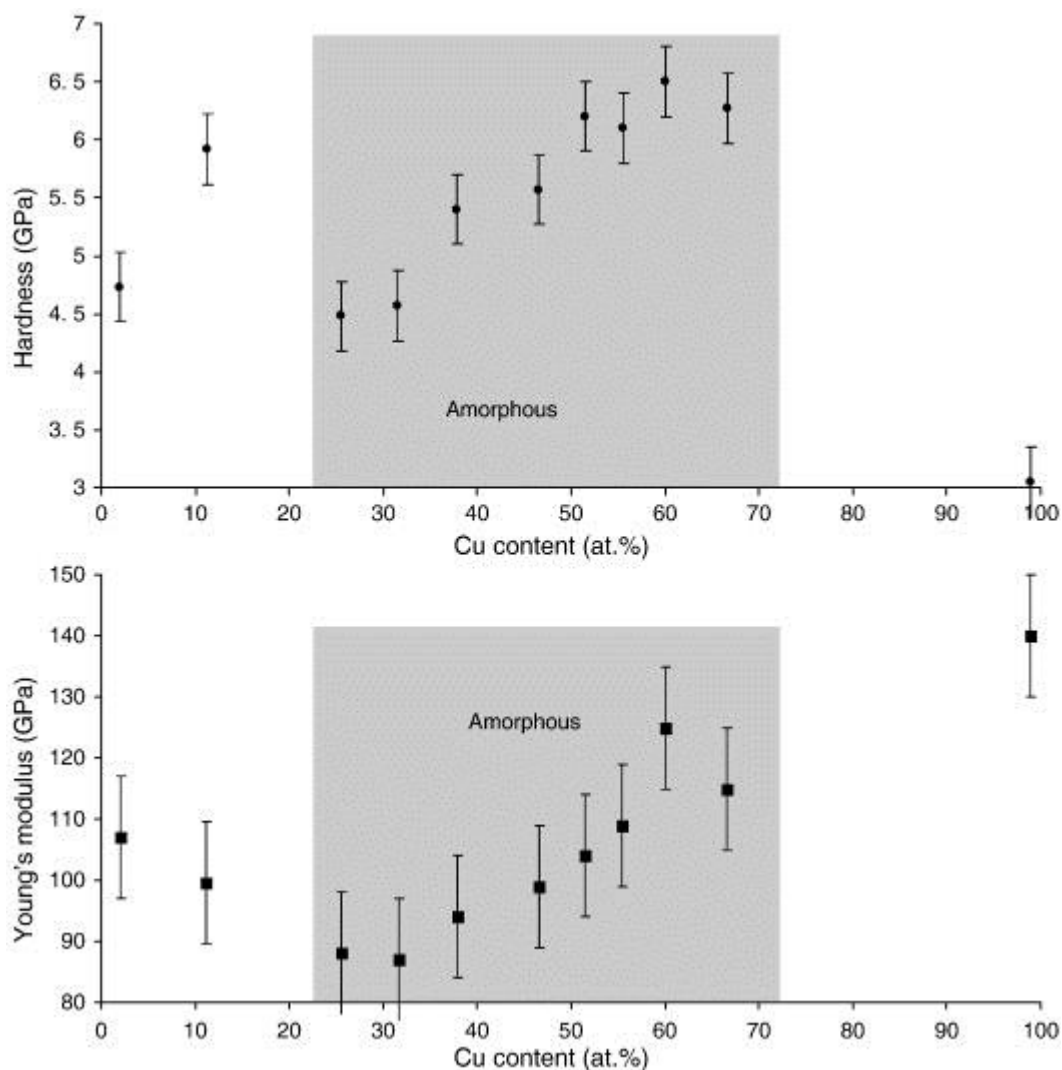
Tab. 2.1: *Tepelné parametry TFMG podle DSC ve srovnání s výsledky zaznamenanými BMG při rychlosti ohřevu 20 K / min. Převzato z [5].*

2.3.4 Mechanické vlastnosti

Coddet a kol. se zabývali přípravou tenkých kovových skel Zr–Cu metodou magnetronového naprašování z terče Cu a Zr [6]. Zejména zkoumali vliv změny obsahu Cu ve vrstvách Zr–Cu na hodnotu tvrdosti a Youngova modulu těchto vrstev.

Vývoj tvrdosti a Youngova modulu s obsahem Cu (obr. 2.9) vykazuje rozdíly, když se struktura změní z amorfni na částečně nebo úplně krystalickou. Zvýšení tvrdosti slitin na bázi Zr s obsahem Cu mezi 2 a 11,2 % lze vysvětlit kombinovaným účinkem pevného roztoku a zjemnění zrnitosti, ale je velmi obtížné vysvětlit, proč se Youngův modul snižuje současně; další zkoumání bude nutné k přesné identifikaci struktury slitiny s 11,2 % Cu. Pokud se jedná o amorfni vrstvě, zhruba získané pro obsah mědi v rozmezí od 25 do 75 %, její tvrdost a Youngův modul se zvyšují s obsahem Cu. Toto lze odůvodnit poklesem průměrné interatomické vzdálenosti, stejně jako vyšší silou atomových vazeb [6].

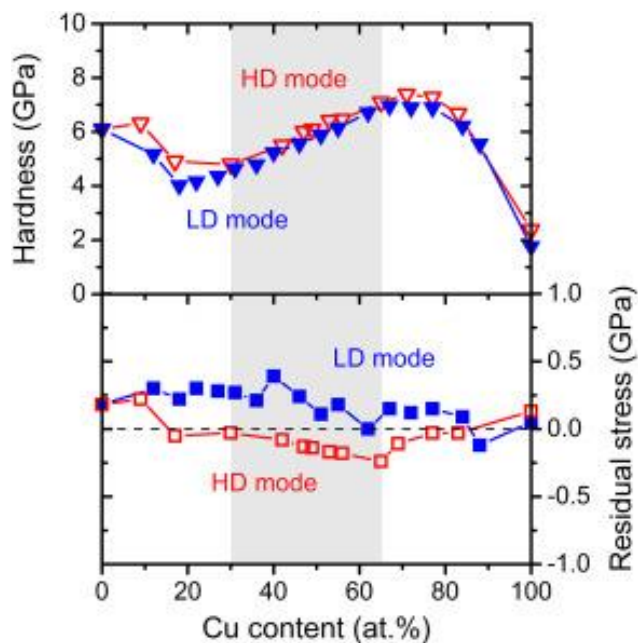
Zatímco vztahy mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi zůstávají méně zdokumentovány u slitin amorfni kovů než u běžných krystalických materiálů, nedávné práce přispěly ke zdůraznění korelace mezi hustotou (v závislosti na složení), tvrdostí a schopností vytvářet sklo [15]. Nový způsob, založený na měření síly - posunutí vzorků konzolového paprsku, byl vyvinut Guo a kol. [16] za účelem vyhodnocení hustoty amorfni povlaků. Pomocí techniky kombinační depozice v rámci jediného depozičního cyklu autoři stanovili korelaci mezi složením binárních vrstev slitin Zr–Cu a Youngovým modulem, který se zvyšuje s obsahem Cu. Hodnoty naměřené v této práci jsou vyšší než hodnoty stanovené Guo et al. To může korelovat s velmi malou průměrnou interatomickou vzdáleností pro obsah Cu vyšší než 50 % (obr. 2.9) [6].



Obr. 2.9: Tvrdost a Youngův modul binárních vrstev Zr–Cu versus obsah Cu. Převzato z [6].

Zeman a kol. se ve svém článku zabývali přípravou tenkých vrstev Zr–Cu nereaktivním konvenčním stejnosměrným a impulsním magnetronovým naprašováním. V závislosti na obsahu Cu se tvrdost amorfních vrstev Zr–Cu uložených v podmínkách LD (*low density*) a HD (*high density*) monotonicky zvyšuje od 4,0 do 6,9 GPa a od 4,8 do 7,5 GPa (viz horní panel na obr. 2.10). Maximální hodnoty jsou dosaženy pro vrstvy s obsahem Cu mezi 65 a 77 at. %. V případě vrstev uložených v podmínkách HD je maximální tvrdost přibližně 1,3 a 3 krát vyšší než u čisté Zr a Cu vrstvy. Je také možné si všimnout, že všechny hodnoty tažnosti vrstev uložené v podmínkách HD jsou o něco vyšší než u vrstev uložených v podmínkách LD. Tyto zvýšené hodnoty lze vysvětlit stavem zbytkového pnutí generovaného ve vrstvách během jejich růstu (viz dolní panel obr. 2.10). Na rozdíl od vrstev uložených v podmínkách LD všechny amorfni vrstvy uložené v HD podmínkách vykazují zbytkové pnutí s hodnotami pohybujícími se mezi 0,05 a -

0,25 GPa. Obecně platí, že zbytkové pnutí je pozitivní, neboť zvyšuje tvrdost (odolnost proti pronikání indenteru) a pomáhá předcházet šíření prasklin v materiálu. Zbytkové pnutí ve vrstvách uložených v HD podmínkách je výsledkem vysoce ionizovaných proudů atomů Cu se zvýšenou energií iontů bombardujících rostoucí vrstvu. Proto je depozice vrstev v HD podmínkách výhodné z hlediska tvrdosti a zbytkového pnutí [3].



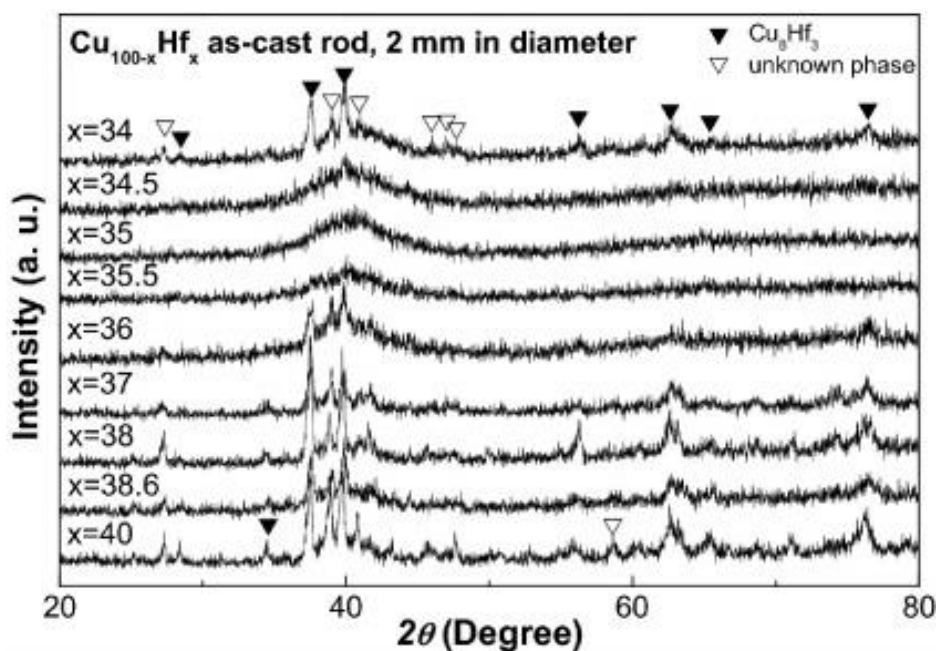
Obr. 2.10: Tvrdost a zbytkové pnutí vrstev Zr-Cu uložených v LD (plné symboly) a HD (otevřené symboly). Šedá oblast představuje kovové skla z tenké vrstvy Zr-Cu. Převzato z [3].

2.4 Tenké vrstvy Hf–Cu

2.4.1 Struktura tenkých vrstev Hf–Cu

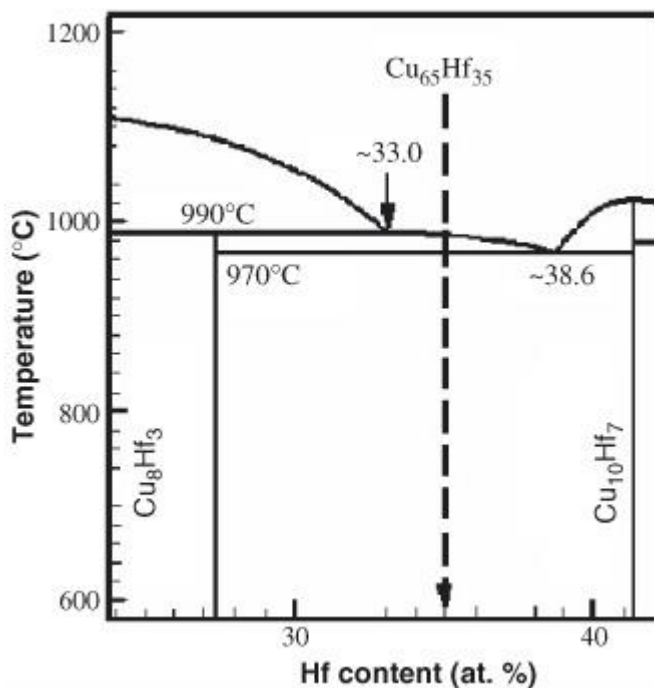
Xia a kol. uvedli, že některé z binárních slitin Cu–Hf mohou být připraveny jako plně skelné tyče do průměru 2 mm. Nejlepším skelným kandidátem v rámci studovaného kompozičního rozsahu je slitina $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$. Mechanismus tvorby skla binárních slitin byl studován z termodynamického hlediska na základě výpočtového modelu Miedema.

Ingoty binárních slitin Cu–Hf s různými složeními byly připraveny v argonové atmosféře.



Obr. 2.11: XRD difraktogramy odlitku $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$ ($x = 34, 34,5, 35, 35,5, 36, 37, 38, 38,6$ a 40). Tyče o průměru 2 mm. Převzato z [1]

Na obr. 2.11 jsou znázorněny XRD difraktogramy odlitku $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$ ($x = 40, 38,6, 38, 37, 36, 35,5, 35, 34,5$ a 34). Krystalické Braggovy píky existovaly pro $\text{Cu}_{61,4}\text{Hf}_{38,6}$ (eutektické), $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40}$, $\text{Cu}_{62}\text{Hf}_{38}$, $\text{Cu}_{63}\text{Hf}_{37}$, $\text{Cu}_{64}\text{Hf}_{36}$ a $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$, což znamená nižší schopnost slitin vytvořit sklo. Naproti tomu rozšířené difraktogramy XRD $\text{Cu}_{64,5}\text{Hf}_{35,5}$, $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ a $\text{Cu}_{65,5}\text{Hf}_{34,5}$ naznačují amorfni povahu. Při pečlivém vyšetření však vidíme, že pro difraktogramy XRD $\text{Cu}_{64,5}\text{Hf}_{35,5}$ a $\text{Cu}_{65,5}\text{Hf}_{34,5}$ stále existují nějaké malé krystalické píky při $2\theta = 37,6^\circ$ a $2\theta = 40^\circ$. Pouze slitina $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ vykazuje typické široké difrakční maxima amorfni struktury a v rozmezí rozlišení XRD nelze najít žádné zjevné krystalické píky. Proto je slitina $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ zcela amorfni. Po studiích GFA z binárních slitin Cu–Hf po celém kompozičním rozsahu Xia a kol. zjistili, že slitina $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ by měla být nejlepším materiálem pro výrobu skla [1].

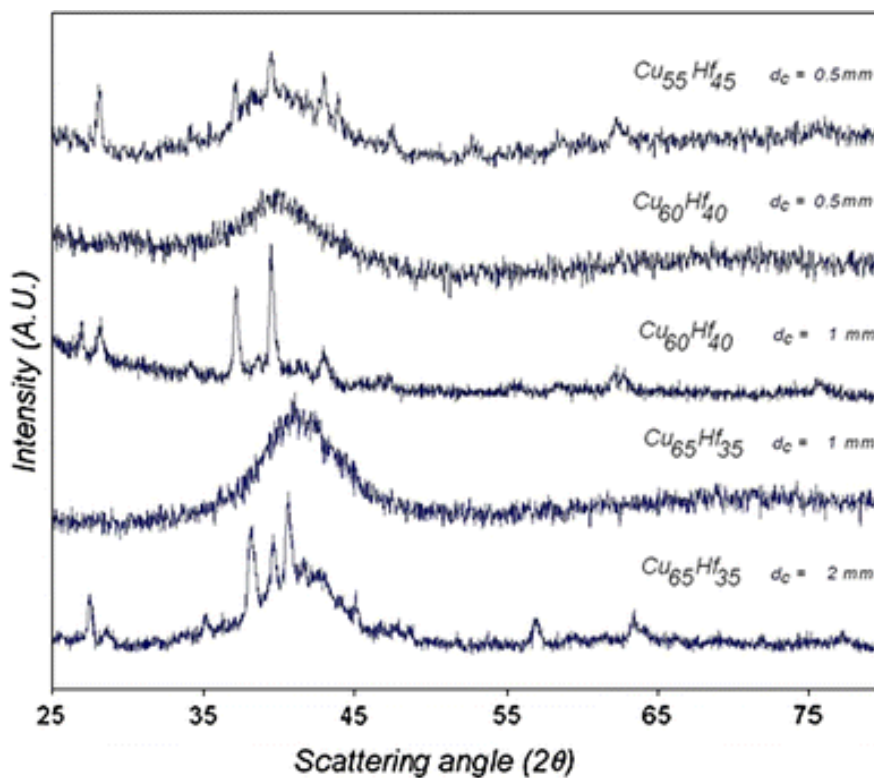


Obr. 2.12: Část fázového diagramu Cu-Hf. Převzato z [1]

A. Figueroa a kol. ve svém článku popsal srovnání mezi technikami odlévání slitin s mědí.

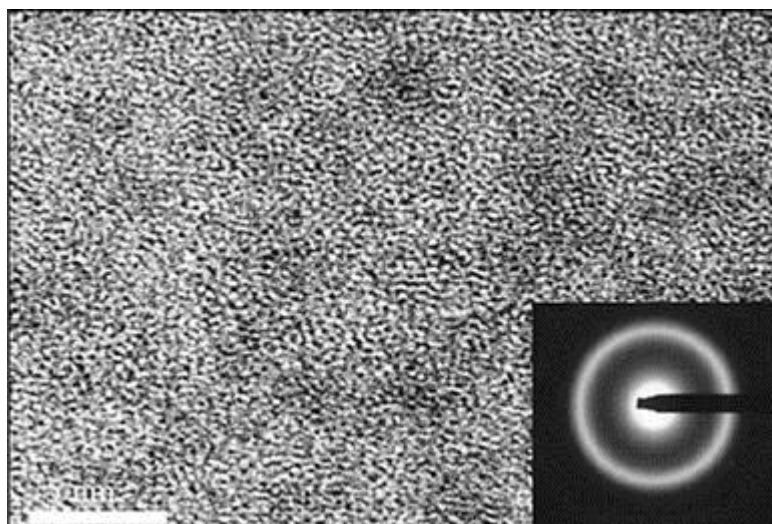
Ingoty s nominálními složkami $\text{Cu}_{100-x}\text{Hf}_x$ (kde $25 \leq x \leq 50$ at. % a přírůstky v $x = 5$ at. %) byly připraveny směsí tavitelných oblouků Hf (krystalová tyč) a Cu (list) s čistotou 99,8 a 99,99 % [17].

Všechny pásky ze slitiny vykazovaly vysoký kovový lesk. Z obr. 2.13 zdá se, že XRD difraktogram pro $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$ s $d_c = 0,5$ mm (d_c je kritický skelný průměr) vykazuje široký amorfni pík s některými krystalickými píky, což naznačuje amorfni fáze. Slitina $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{40}$ vykazovala průměr $d_c = 0,5$ mm, který měl XRD difraktogram skládající se z širokého difrakčního píku mezi $2\theta = 30^\circ$ a $2\theta = 50^\circ$. Narozdíl od toho se zdá, že průměr $d_c = 1$ mm se skládá převážně z krystalických píků s malým podílem amorfni fáze. Bylo zjištěno, že slitina $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ je nejlepší kompozice pro vytvoření skla s $d_c = 1$ mm, jelikož XRD difraktogram vykazuje široký difrakční pík bez jasných důkazů krystalických píků, což naznačuje úplné amorfni fáze. Nicméně XRD difraktogram o průměru 2 mm měl sklovitý pík s některými krystalickými píky, jak je znázorněno na obr. 2.13 [17].



Obr. 2.13: XRD stopy pro podélné středové čáry sacích tyčí $\text{Cu}_{55}\text{Hf}_{45}$, $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{50}$ a $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ o průměru 0,5-2 mm. Převzato z [17]

Amorfni struktura $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ o průměru $d_c = 1\text{ mm}$ byla dále potvrzena HRTEM. Na obr. 2.14 je znázorněn elektronový difrakční obrazec a jasná pole snímku $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ s $d_c = 1\text{ mm}$ [18].

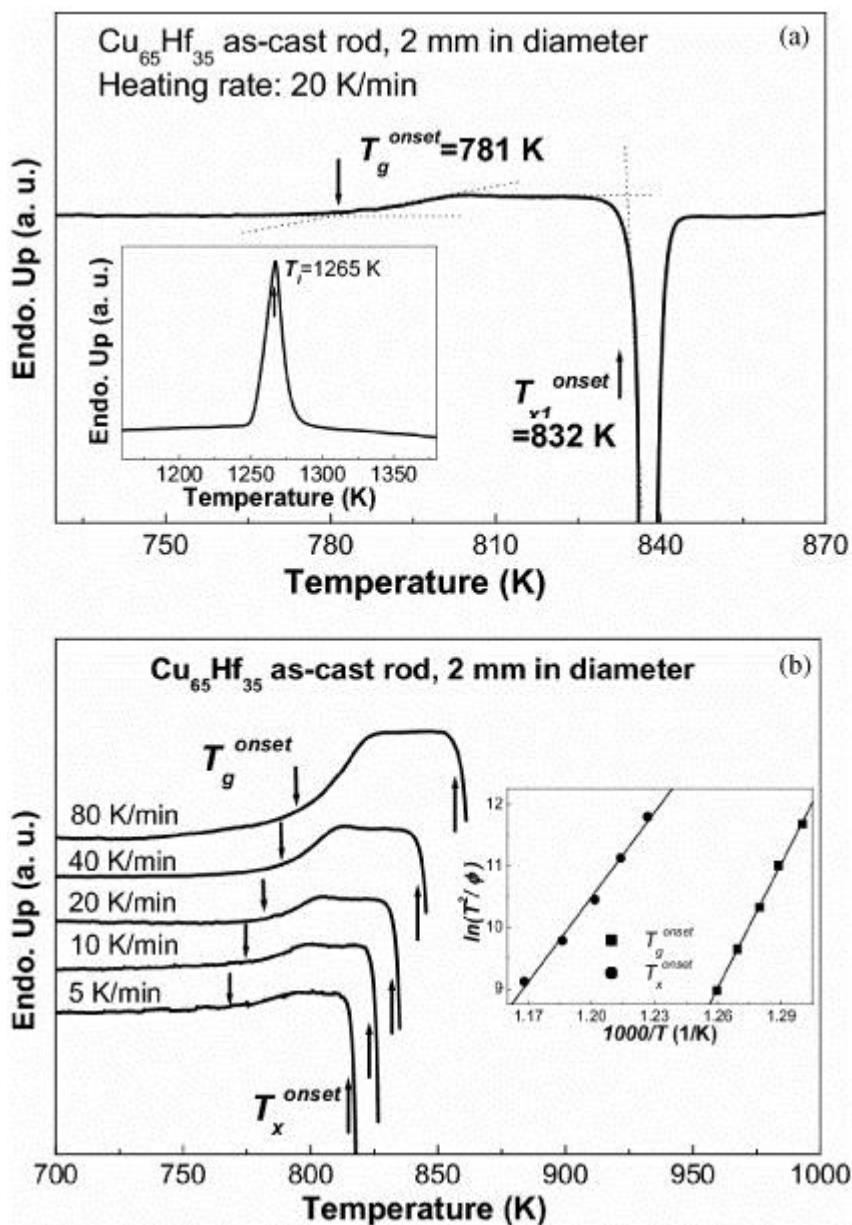


Obr. 2.14: HRTEM obraz na jasném poli a elektronový difraktogram pro $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ o průměru $d_c = 1\text{ mm}$. Převzato z [17]

2.4.2 Tepelné chování

Obr. 2.15 (a) ukazuje DSC křivky slitiny $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ při rychlosti ohřevu 20 K min^{-1} . Výrazné endotermické chování před krystalizací vykazuje skelný přechod s počáteční teplotou ($T_g^{\text{onset}} = 781 \text{ K}$). Ostrá exotermní reakce nastává po skelném přechodu spojeném s transformacemi z přechlazeného kapalného stavu do rovnovážných krystalických intermetalických fází. Teplota pro krystalizaci ($T_{x1}^{\text{onset}} = 832 \text{ K}$). Tavicí proces slitiny $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ je znázorněn na vložce podle obr. 2.15 (a) a teplota píku získaná z vysokoteplotní DSC křivky je přibližně 1265 K . Maximální teplota může být považována za teplotu likvidu (T_1) a její hodnota je zhruba v souladu s hodnotou T_1 získanou z binárního fázového diagramu Cu-Hf [22]. Proto je snižená teplota skelného přechodu $T_{rg} (= T_g/T_1)$, přechlazená kapalná oblast ($\Delta T_x = T_{x1} - T_g$) a parametr $\gamma = \frac{T_{x1}}{T_g + T_1}$, které se obvykle používají pro odrážení GFA slitin [19, 20, 21].

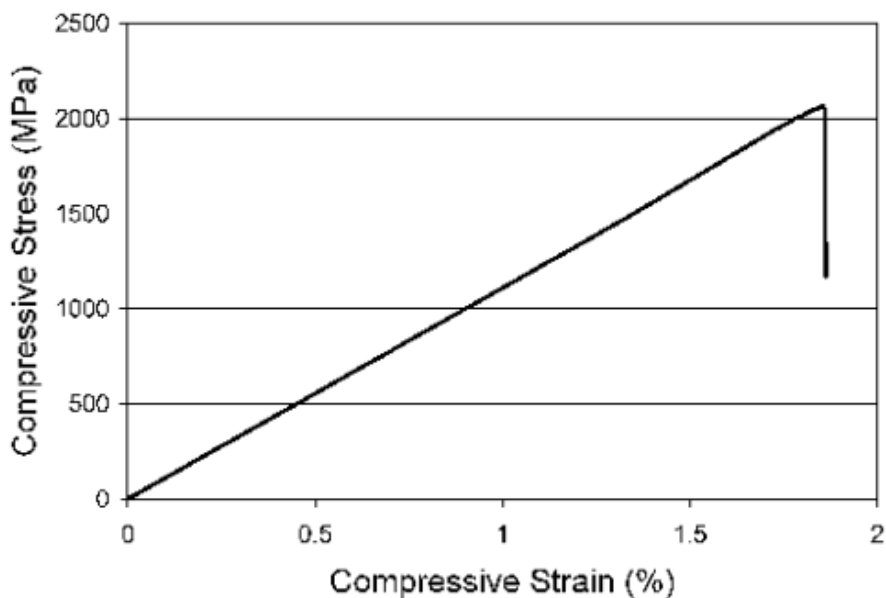
Za účelem podrobnějšího zkoumání skelného přechodu a krystalizačního chování, jakož i tepelné stability $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ byly prováděny měření DSC při rychlostech ohřevu ϕ ($5, 10, 20, 40$ a 80 K min^{-1}), jak je ukázáno na obr. 2.15 (b). Na obr. 2.15 (b) je uveden Kissingerův lineární vztah mezi $\ln(T^2/\phi)$ a $1/T$ pro počáteční teploty skelného přechodu a krystalizace [23]. Takže účinná aktivační energie pro skelný přechod (E_g) a krystalizace (E_x) $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ lze získat z Kissingerových rovnic jako přibližně $5,77 \text{ eV}$ a $3,96 \text{ eV}$. Vysoká hodnota E_g , která je podobná jako u $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ (BMG), naznačuje vysokou tepelnou stabilitu $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ stejně jako amorfni slitiny $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ [24].



Obr. 2.15: (a) DSC křivky pro $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ při rychlost ohřevu 20 K min^{-1} . Vložka ukazuje křivku HTDSC udávající proces tavení slitiny $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ a (b) stopy DSC $\text{Cu}_{65}\text{Hf}_{35}$ BMG pro rychlosti ohřevu 5, 10, 20, 40 a 80 K min^{-1} . Vložka ukazuje Kissingerovy grafy a jejich lineární kování pro počáteční teploty skelného přechodu a primární krystalizace. Převzato z [1]

2.4.3 Mechanické vlastnosti

G. Duan a kol. ve svém článku popsal mechanické vlastnosti slitiny Cu–Hf. Měření Vickersa tvrdosti bylo provedeno na kovovém skle $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$, což dalo hodnotu 779 kg/mm^2 . Mechanické vlastnosti při zbytkovém pnutí byly měřeny na průměrech 2 mm a 4 mm válcového vzorku při rychlosti deformace $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Obr. 2.16 znázorňuje typickou křivku zbytkového pnutí proti deformaci sklovité slitiny $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$. Ukázalo se, že sklovitá slitina vykazuje pevnost zlomeniny 2,1 GPa a celkovou deformaci asi 1,8 %. Youngův modul byl stanoven na přibližně 108 GPa z křivky pnutí-deformace. Úhel $\sim 45^\circ$ byl pozorován mezi plochou zlomeniny a zatížením, což ukazuje, že zlomenina nastala podél maximální roviny pnutí. Vysoký obsah Cu činí tyto slitiny lepšími kandidáty pro strojírenské aplikace tím, že snižují náklady na materiál a zvyšují schopnost výroby kovových skel na bázi Cu [25].



Obr. 2.16: Křivka namáhání pnutím proti deformaci amorfni $\text{Cu}_{66}\text{Hf}_{34}$ průměru 2 mm a 4 mm válcové tyče měřené při rychlosti deformace $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Převzato z [25]

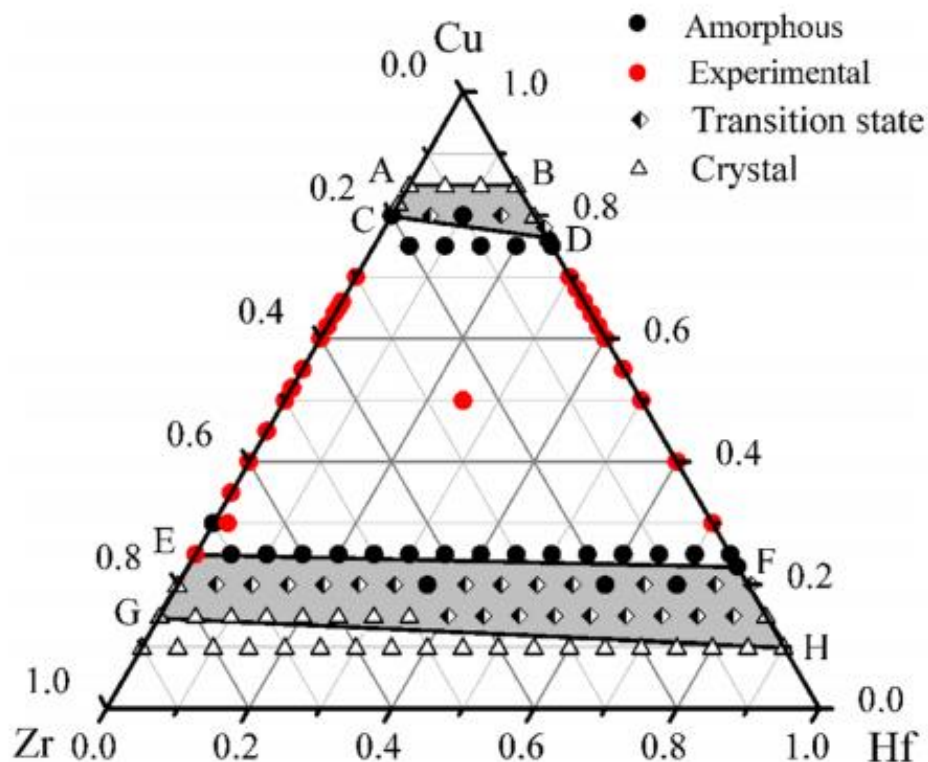
2.5 Tenké vrstvy Cu-Zr-Hf

2.5.1 Formování Cu-Zr-Hf

Nedávno různými experimentálními technikami bylo syntetizováno velké množství BMG na bázi Cu a tyto slitiny mají současně vynikající GFA, vysokou pevnost a nízké náklady. Tato skutečnost do budoucna je dělá velmi slibnými pro aplikaci. Slibnými kandidáty BMG byly binární systémy Cu-Zr a Cu-Hf [26].

S. Luo a kol. ve svém článku popsal formování Cu-Zr-Hf. Pro trojúhelníkový systém Cu-Zr-Hf nejprve změnili x a y s kompozičním intervalem 5% pro konstrukci modelů pevných roztoků $\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{Hf}_{1-x-y}$ po celé kompoziční oblasti v kompozičním trojúhelníku systému Cu-Hf-Zr. Následně byly provedeny simulace MC (Monte Carlo) na základě vytvořeného interatomického potenciálu. Pro dosažení relativně stabilního stavu simulace MC byly prováděny po poměrně dlouhou dobu, dokud všechny související dynamické proměnné nevykazovaly žádnou sekulární variaci. Při kontrole výsledků simulací MC struktury modelů $\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{Hf}_{1-x-y}$ vykazují tři různé stavy: stav krystalu (CS), přechodový stav (TS) a amorfní stav (AS). Podle výsledků řady simulací MC všechny simulované modely $\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{Hf}_{1-x-y}$ byly rozloženy na tři strukturální stavy CS, TS a AS, a takovým způsobem byl zkonstruován diagram sklářského složení na obr. 2.17. Celý trojúhelník Cu-Zr-Hf je rozdělen do pěti oblastí čtyřmi kritickými liniemi rozpustnosti. Dvě linie AB a GH jsou hranice CS-TS, zatímco dva řádky CD a EF jsou hranice TS-AS.

Tyto dvě oblasti byly následně klasifikovány jako krystalické oblasti. Když se složení slitiny pohybuje z linie CD a čáry EF směrem k centrální čtyřúhelníkové oblasti, uzavřené CDFE, krystalická struktura se stává nestabilní a úplně se zhroutí, čímž se změní na neuspořádaný stav. Tato čtyřstranná oblast byla definována jako amorfní oblast. Mezi krystalickými oblastmi a amorfni oblastí jsou uspořádány koexistující oblasti, v jejichž rámci by se původní solární řešení změnilo na zvláštní stav s uspořádanou neuspořádanou koexistující strukturou. Z výše uvedeného popisu byl na obr. 2.17 stanoven diagram sklářského složení s čtyřúhelníkovou oblastí, která upřednostňuje tvorbu kovového skla. Čtyřstranná kompozitní oblast je proto v současné studii definována jako kvantitativní GFA (glass forming ability) nebo GFR (glass forming range) systému Cu-Zr-Hf.



Obr. 2.17: Schéma sklářského složení odvozené ze simulace MC při 300 K pro ternární systém Cu-Zr-Hf. Převzato z [26].

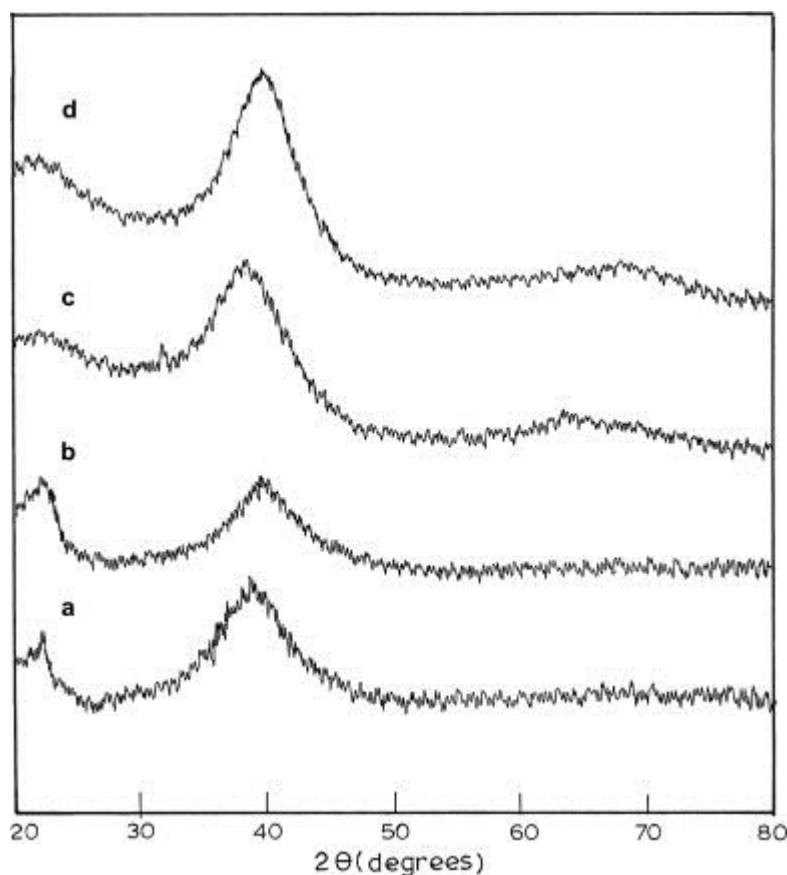
Je zajímavé a důležité porovnat předpokládanou GFR systému Cu–Zr–Hf s výsledky, které byly zaznamenány experimenty. Pro binární slitiny Zr–Hf je rovnováha, že Zr a Hf v obou α (Zr, Hf) a β (Zr, Hf) mohly tvořit hcp pevný roztok v celém rozsahu kompozice. Pro ověření amorfní oblasti na obr. 2.17 experimentální výsledky, získané různými technikami vyrábějícími kovové sklo, jsou shromážděny a vyznačeny červenými plnými kruhy na obrázku. Experimentální pozorování většinou spadají do předpokládané oblasti pro tvoření skla, což naznačuje, že výsledky předpovězené simulacemi MC v současné studii jsou skutečně uvěřitelné při určování schopnosti vytvářet sklo systému Cu–Zr–Hf [26]. Experimentální Zr–Hf–Cu existuje pouze jedno $Zr_{25}Hf_{25}Cu_{50}$ – jeho ve svém článku popsali Basu a kol. [27].

2.5.2 Experimentální Zr–Hf–Cu

Tři slitiny nominálních kompozic se míchaly ve vhodném poměru čistého Zr (99,99 %), Hf (99,99 %) a Cu (99,99 %) ve vakuové obloukové tavicí peci. Slitiny byly roztaveny v různých časech, aby byla zajištěna jejich homogenita v kompozici [27].

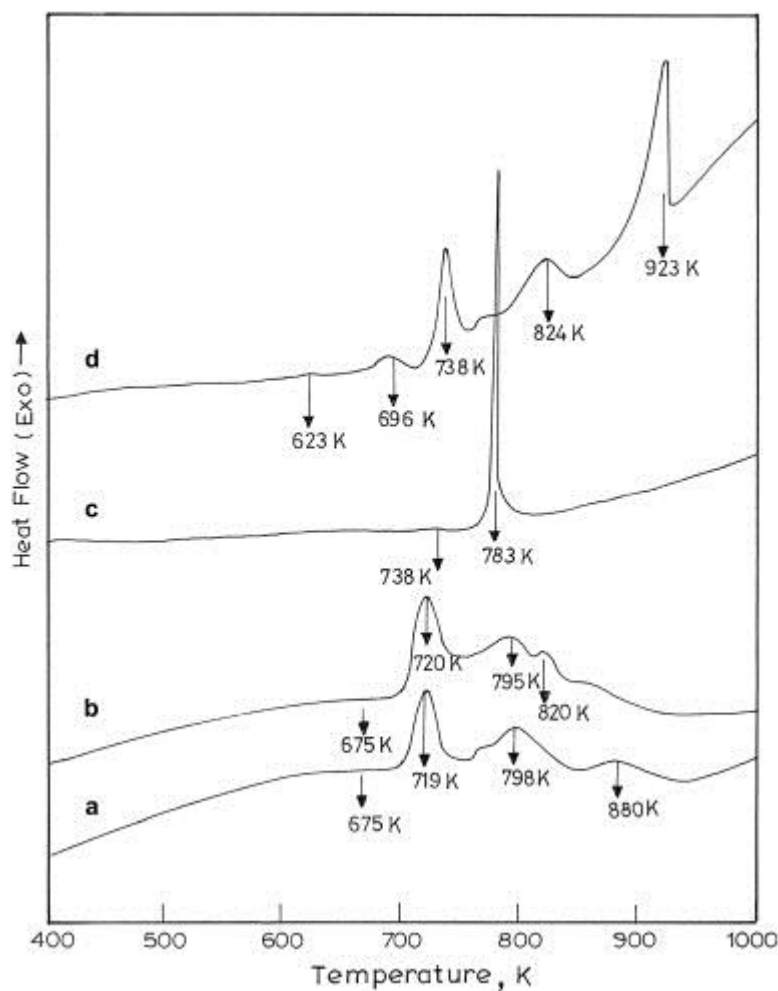
Slitinový systém	Složení (v %)
Zr-Hf-Cu	Zr ₂₅ Hf ₂₅ Cu ₅₀

Tabulka 2.2: Systém slitiny a její složení. Převzato z [27].



Obr. 2.18: (c): Difraktogram rentgenové difrakce $Zr_{25}Hf_{25}Cu_{50}$ roztavené při rychlosti kola 40 ms^{-1} . Převzato z [27].

V rentgenovém difraktogramu slitina $Zr_{25}Hf_{25}Cu_{50}$ byla zvlákňovaná z taveniny (výroba vláken pomocí protlačení horké výchozí látky tryskou a pak ztužení vzduchem) při rychlosti 40 ms^{-1} (viz obr. 2.18(c)) není vidět žádný pík odpovídající žádné krystalické fázi. Difrakční pík v rozmezí $30\text{-}40^\circ$ označuje amorfni povahu slitiny. Z této studie lze vyvodit, že slitina je po zvlákňování taveniny amorfni.



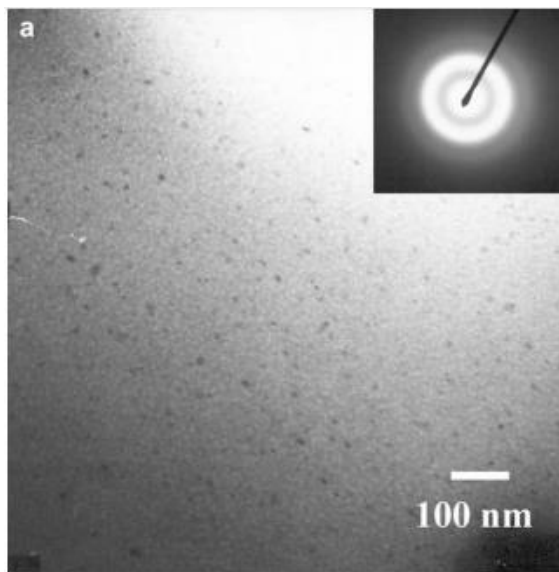
Obr. 2.19: (c): Diferenciální skenovací kalorimetrické termogramy $Zr_{25}Hf_{25}Cu_{50}$ při 40 ms^{-1} rychlosti kola. Převzato z [27].

Diferenciální skenovací kalorimetrický termogram slitiny (viz obr. 2.19(c)) ukazuje, že krystalizační chování slitiny je jednoduché a vyskytuje se v jednom exotermickém případě. Teplota píku je 783 K, takže tato teplota a teplota 738 K, která je pod teplotou krystalizace, byly zvoleny pro tepelné zpracování.

Po tepelném zpracování při 738 K po dobu 10 minut nelze pozorovat žádný zřetelný vrchol, který naznačuje krystalizaci v rentgenovém difraktogramu. Po desetiminutové krystalizaci se může zahřát na teplotu 783 K. V této fázi není přítomen amorfní pík; místo toho lze pozorovat řadu krystalických píků. Píky mohou být indexovány na oC68 $Cu_{10}Zr_7$, tI6 Zr_2Cu a oP44 Cu_8Hf_3 fáze.

Pomocí transmisního elektronového mikroskopu lze vidět difrakční vzor elektronů slitiny $Zr_{25}Hf_{25}Cu_{50}$, která neprochází rozsáhlou krystalizací po tepelném zpracování při teplotě 738 K po dobu 10 min (viz obr. 2.20). V těchto mikrografech lze pozorovat velmi jemné srážky, které se mění v rozmezí velikosti 10-20 nm. Slitina prochází rozsáhlou krystalizací po tepelném

zpracování při teplotě 783 K po dobu 10 minut. Analýza krystalických kruhů v difraktogramu popisuje přítomnost oC68 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, tI6 Zr_2Cu a oP44 Cu_8Hf_3 [27].



Obr. 2.20: Elektronová difrakce slitiny $\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Cu}_{50}$ po tepelném zpracování při 738 K po dobu 10 minut. Převzato z [27].

Výsledky získané ze slitin poskytují informace o jejich schopnostech tvorby skla a krystalizačním chování [27].

3 Cíle diplomové práce

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

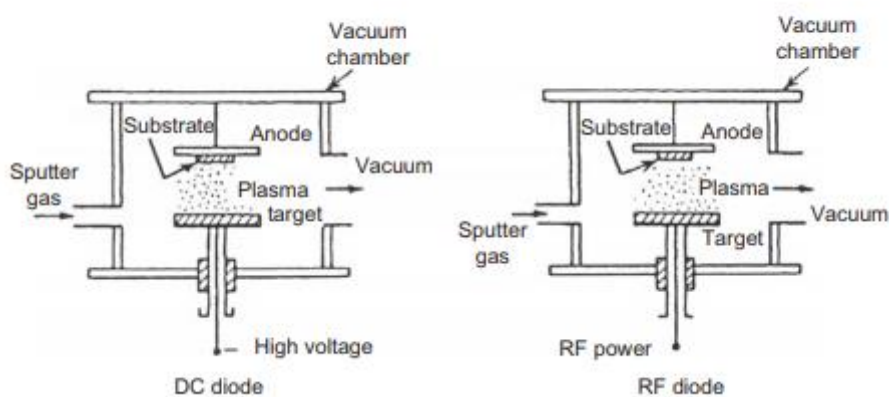
4 Způsoby přípravy

4.1 Depoziční zařízení

4.1.1 Magnetronové naprašování

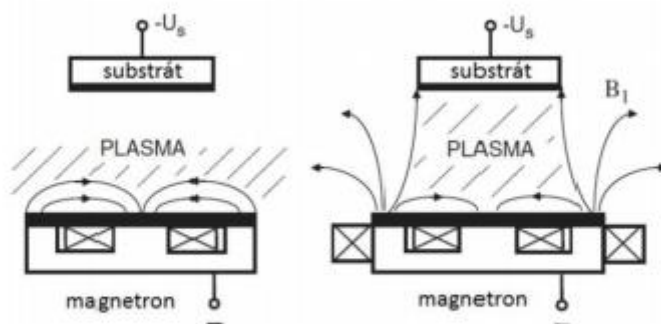
Při naprašování dochází k bombardování terče energetickými ionty generovanými doutnavým výbojem plazmatu, který se nachází před terčem. Proces bombardování způsobuje odstranění terčových atomů, tj. „odprašování“, které mohou následně kondenzovat na substrátu jako tenká vrstva [28]. Sekundární elektrony jsou emitovány z povrchu terče a v důsledku iontového bombardování tyto elektrony hrají důležitou roli při udržování plazmy [29, 30]. Nicméně proces je omezen nízkou depoziční rychlostí, nízkými ionizačními vlastnostmi v plazmě a vysokým účinkem ohřevu substrátu. Tato omezení byla překonána vývojem magnetronového rozprašování [31].

Seminal ve své praxi používá několik typů rozprašovacích systémů, například DC a RF-naprašování, které jsou znázorněny na obr. 4.1. Systém DC (direct current) naprašování je tvořen dvojicí rovinných elektrod. Jedna z nich je katoda a druhá je anoda. Přední plocha katody je pokryta terčovými materiály, které mají být deponovány. Substráty jsou umístěny na anodě. Rozprašovací komora je naplněna pracovním plynem, typicky Ar při 1 až 5 Pa. Doutnavý výboj je udržován pod stejnosměrným napětím mezi elektrodami. V DC systému nemůže být doutnavý výboj udržován kvůli okamžitému nahromadění povrchového náboje kladných iontů na přední straně izolátoru. Pro udržení doutnavého výboje se k terči přivádí střídavé vysokofrekvenční napětí. Tento systém se nazývá radiofrekvenční magnetronové naprašování označované také RF (radiofrequency). Při RF naprašování jsou tenké vrstvy izolátoru rozprašovány přímo z izolačního terče [32].



Obr. 4.1: Systémy DC a RF naprašování stejnosměrného proudu. Převzato z [32].

Existují dva druhy uspořádání magnetronu, a to vyvážený a nevyvážený (viz obr.4.2). U vyváženého magnetronu je plazma soustředěna na terčovou oblast. Oblast husté plazmy se typicky rozprostírá přibližně 60 mm od terčového povrchu. Substráty umístěné mimo tuto oblast se však nacházejí v oblasti s nízkou hustotou plazmy [33]. V důsledku toho, že u nevyváženého magnetronu je vnější pole silnější než vnitřní, a plazma tedy již není soustředěna jen v oblasti terče, je dosahováno vysoké depoziční rychlosti a vysoké proudové hustoty iontů dopadajících na substrát. Nevyvážený magnetron je dnes nejčastěji používaným uspořádáním [34].



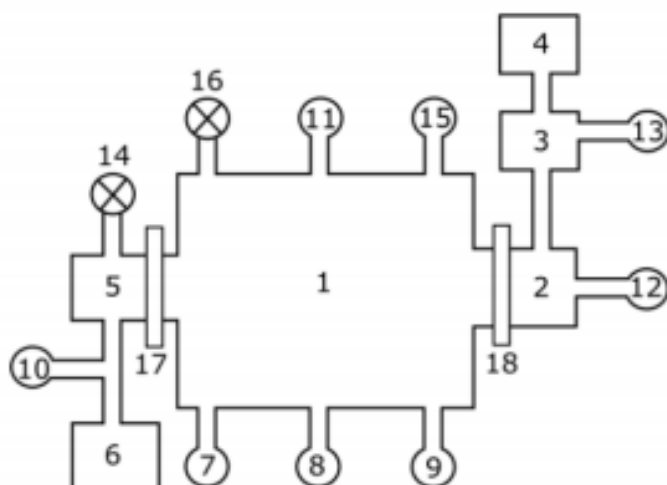
Obr. 4.2: Uspořádání magnetického pole vyváženého a nevyváženého magnetronu. Převzato z [35].

HiPIMS, známá jako vysokovýkonová pulzní magnetronová depoziční vrstev, pracuje s katodovými napěťovými impulzy v rozsahu 500–2000 V, proudovými hustotami 3–4 A/cm², hustotami výkonu 0,5–3 kW/cm², délkou impulzu 50–200 μs, frekvencí 50–1000 Hz a nízký pracovní cyklus je typicky v rozmezí 0,5 až 5 %. Měření časového a prostorového chování plazmových parametrů udává píkovou elektronovou hustotu řádu až 10¹⁸–10¹⁹ m⁻³ [36–38], která expanduje z terče jako iontová akustická vlna s pevnou rychlostí závisící na tlaku plynu. Zvýšená ionizace naprašování má řadu výhod: zlepšení kvality vrstvy, například hustota a adheze, zejména u substrátů složitějšího tvaru, zlepšení drsnosti povrchu, kontrola reaktivity, snížení teploty depoziční a fázové úpravy. Napájecí zdroj vysoce výkonného pulzního magnetronového naprašování je obvykle založen na vytváření impulsů [39].

4.1.2 Depoziční komora

Všechny vzorky vrstev Zr–Hf–Cu byly deponovány metodou HiPIMS v depoziční komoře, která je vyrobena z nerezové oceli ve válcové formě. Depoziční komora má čtyři magnetrony, na nich byly umístěny kovové terče, které jsou chlazené vodou. V horní přírubě depoziční komory je umístěn polohovatelný držák substrátu, který je možné vyhřívat halogenovými žárovkami do teploty 850 °C.

V rámci přípravy vrstev Zr–Cu, Hf–Cu, Zr–Hf–Cu byla depoziční komora čerpána na základní tlak $p_0 < 5 \times 10^{-5}$ Pa. Na obr. 4.3. je schematicky znázorněn čerpací systém a depoziční komora.



Obr. 4.3: Schematické zobrazení depoziční komory a čerpacího systému (1) depoziční komora, (2) load-lock, (3) turbomolekulární vývěva HiPace 80, (4) membránová vývěva MVP 070-3, (5) turbomolekulární vývěva HiPace 1200, (6) Rootsova vývěva Adixen ACP 28, (7) kapacitní měrka BARATRON, (8) Piraniho měrka, (9) Bayard–Alpertova ionizační měrka, (10) a (12) měrky 974 QuadMag, (11) přívod pracovního plynu, (13) vstup N₂, (14) a (16) zavzdušňovací ventily, (15) vstup reaktivních plynů, (17) a (18) deskové ventily. Převzato z [40].

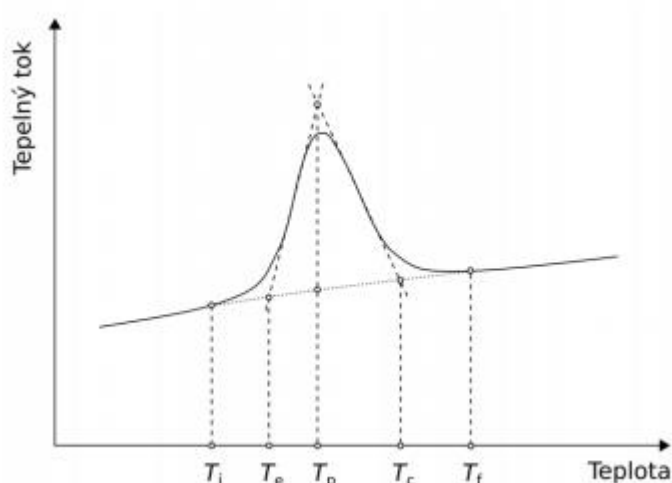
4.2 Analýzy

4.2.1 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce („X-ray Diffraction“ – XRD) je metoda, která se používá k určení struktury jako prostorové uspořádání krystalických látek. Metoda je založena na tom, že rozměry krystalové mřížky jsou srovnatelné s vlnovou délkou rentgenového záření. Dopadá-li svazek rentgenových paprsků na elektrony krystalické mříže, stávají se tyto elektrony zdrojem nového rentgenového záření. Výsledkem rentgenové difrakční analýzy je křivka závislosti intenzity difraktovaného záření na dvojnásobku úhlu θ , (kde θ je úhel, pod kterým RTG záření dopadá na zkoumaný materiál), což se nazývá rentgenogram.

4.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC – Differential Scanning Calorimetry) je metoda založená na pozorování změn fyzikálních a chemických vlastností látek v průběhu řízeného ohřevu [41]. Výsledkem této metody je DSC křivka, což je závislost tepelného toku buď na teplotě (dynamický přístup), nebo na čase (statický přístup). Exotermické či endotermické píky reprezentování na DSC křivce probíhají během ohřevu. Exotermické píky jsou znázorněné na obr. 4.4 [42].

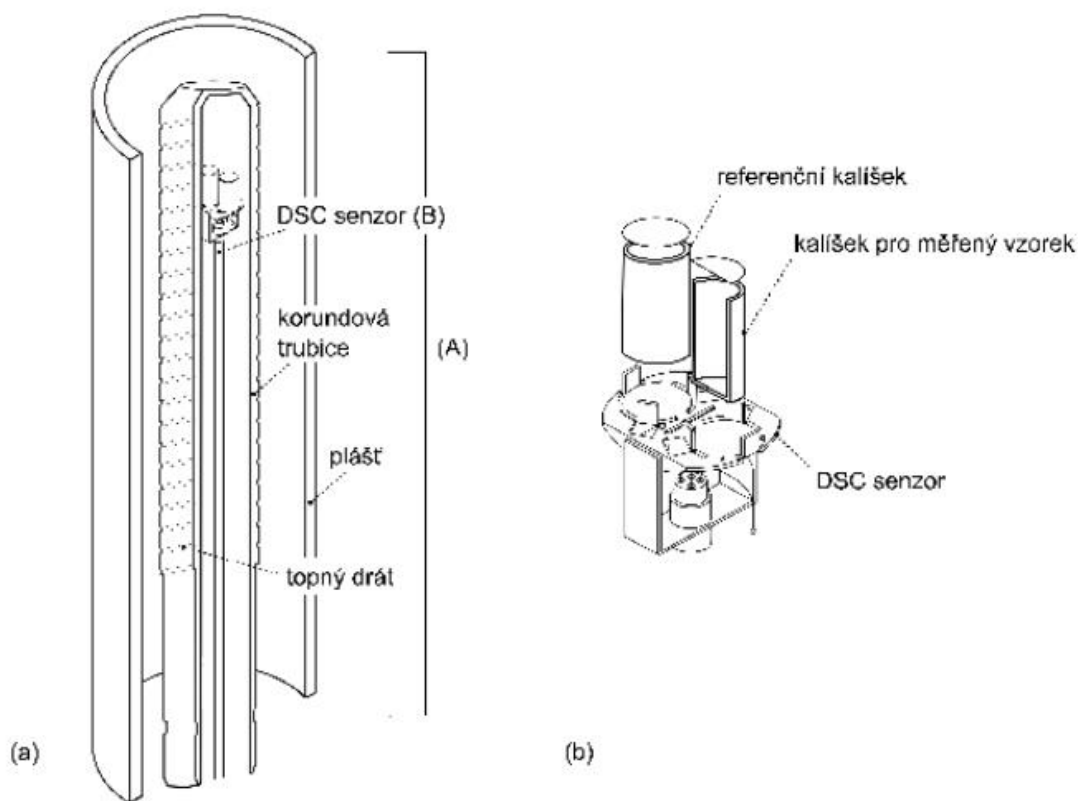


FD

Obr. 4.4: Schematické zobrazení exotermického píku s vyznačenými charakteristickými teplotami jako T_i je počáteční teplota procesu, T_e je extrapolovaný počátek procesu, T_p je maximální teplota píku, T_c je extrapolovaný konec procesu a T_f je teplota konce procesu. Převzato z [42].

Pro správné určení DSC křivky je důležité určit průběh závislosti tepelného toku na teplotě/čase (tzv. „baseline“ – tedy pozadí), pokud ten proces neprobíhal. Procesy jsou charakterizované teplotami: počáteční teplota procesu T_i , extrapolovaný počátek procesu T_e , maximální teplota píku T_p , extrapolovaný konec procesu T_c a teplota konce procesu T_f .

Během měření vrstev Zr–Hf–Cu byl použit diferenciální skenovací kalorimetr Labsys DSC 1600 od firmy Setaram. Schematické zobrazení přístroje Labsys DSC 1600 je znázorněno na obr. 4.5. K měření ještě potřebujeme systém umožňující napouštění plynu, čerpací systém a počítač. Pomocí měření rozdílu teplot analyzovaného a referenčního materiálu lze určit tepelný tok z/do materiálu. Signál rozdílu teplot je pak převáděn na tepelný tok.



Obr. 4.5: Schematické zobrazení přístroje Labsys DSC 1600, kde (A) vysokoteplotní pec, (B) senzor kalorimetru a (b) detailní pohled na tento senzor s kalíšky pro referenční a měřený vzorek. Převzato z [43]

Korundová trubice, na kterou je z vnějšku namotaný odporový wolframový drát, který má funkci topného tělesa, tvoří vnitřní stěnu pece. Kolem té trubice se nachází ochranná atmosféra, která je tvořená argonem. Vnější plášť pece je chlazen vodou, aby nedocházelo

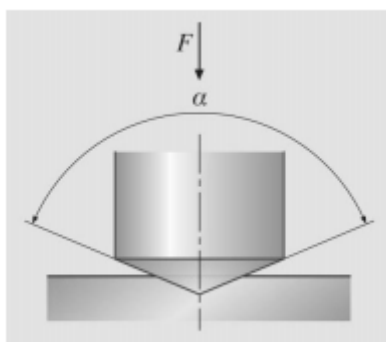
k jejímu přehřívání. Pomocí DSC senzoru (citlivý diskový Pt-10Rh/Pt senzor) lze provádět analýzu procesu v rozmezí 20–1600 °C. Aby byl získán kvalitní signál, je nutno mít k dispozici dostatečné množství analyzovaného materiálu a založit co nejlepší tepelný kontakt mezi měřeným materiálem a kalíškem. Platí to pouze v případě vrstev ve formě prášku umístěných v kalíšku o objemu 100 μ l při maximální rychlosti ohřevu 50 °C.

Kvůli podmínkám pro vysokoteplotní experimenty, jako jsou atmosféra v peci, rychlost proudění atmosféry, rychlost ohřevu/chlazení či zvolený rozsah teplot DSC, křivka je velmi citlivá. Na tvar DSC křivky má vliv charakter a hmotnost materiálu.

Vrstvy Zr–Hf–Cu připraveny v rámci této práce byly ohřívány rychlostí 30 °C/min do teploty 600 °C v Ar.

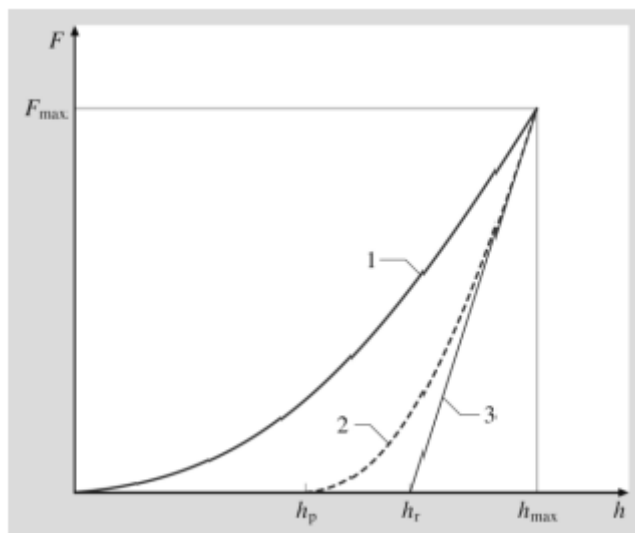
4.2.3 Mechanické vlastnosti

V rámci této diplomové práce mechanické vlastnosti vrstev Zr–Hf–Cu byly změřeny pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100, který využívá Vickersův indentor. Ten indentor má tvar čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem $\alpha = 136^\circ$, viz 4.6.



Obr. 4.6: Schematické znázornění zkoušky tvrdosti Vickersovou metodou. Převzato z [44]

Během měření je diamantový indentor s postupně narůstající silou F a hloubkou vpichu h zatlačován do povrchu zkoumaného tělesa, čímž se získá indentační křivka, která se skládá z (1) zatěžovací křivky a (2) odlehčovací křivky. Indentační křivka je znázorněna na obr. 4.7, kde je znázorněna (3) tečna k odlehčovací křivce v bodě F_{max} .



Obr. 4.7: Závislost zatěžovací síly F na hloubce vniku h . (1) zatěžovací křivka, (2) odlehčovací křivka a (3) tečna ke křivce (2) v bodě F_{max} . Převzato z [44].

Indentační tvrdost H lze určit dle následujícího vztahu (4.1) [44]:

$$H = \frac{F_{max}}{A_p} = \frac{F_{max}}{24,5h_c^2} \quad (4.1)$$

Kde F_{max} je maximální zatěžovací síla a A_p je průmět kontaktní plochy do roviny, h_c je korigovaná hloubka vniku, která je určena vztahem (4.2) [44]:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r), \quad (4.2)$$

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

Z Hookova zákona lze určit další významnou charakteristiku jako Youngův modul pružnosti E :

$$E = \frac{1-v_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-v_i^2}{E_i}} \quad (4.3)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{1}{\sqrt{A_p}} \frac{1}{c_s} \quad (4.4)$$

Kde ν_f a ν_i jsou Poissonovy konstanty vrstvy resp. indentoru, E_r je redukovaný Youngův modul, E_i je Youngův modul indentoru, β je korekční faktor tvaru indentoru pro Vickers ($\beta = 1,012$) a C_s odpovídá dh/dF při maximální zátěži. Hodnota ν_f obvykle neznámá, proto je používán efektivní Youngův modul pružnosti E^* [44]:

$$E^* = \frac{E}{1-\nu_f^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}} \quad (4.5)$$

Během měření vzorků popsaných v této práci byla použita zatěžovací síla $F = 10$ mN. Vrstvy byly nadeponovány na substrát Si (100) a každá z nich byla měřena na 25 místech v matici 5×5 . Byla spočtena průměrná hodnota zkoumaných veličin a nesprávné křivky měření byly vyloučené.

4.2.4 Prvkové složení

Prvkové složení vrstev Zr–Hf–Cu bylo určováno energiově disperzní spektroskopií. Metoda je založená na detekci charakteristického RTG záření, které je měřeno EDS detektorem, zesíleno a pak zaznamenáno. Samotnou EDS analýzou lze získat EDS spektrum se standardy čistých prvků nebo sloučenin prvků.

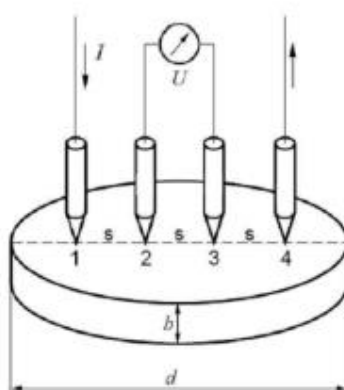
4.2.5 Povrchové vlastnosti

Povrchové vlastnosti vrstev Zr–Hf–Cu byly měřené mikroskopem atomárních sil Smart-SPM od firmy AIST-NT. Z náhodně vybraného čtvercového povrchu o rozměru $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ byla vypočítána průměrná drsnost povrchu.

Během měření přejíždí křemíkový hrot mikroskopu, který je umístěn na nosníku (o jmenovitém poloměru 10 nm) těsně nad povrchem vzorku. Pak dochází vlivem Van der Waalsovy síly, která působí mezi hrotem a atomy povrchu vzorku k průhybu nosníku, který je detekován laserovým paprskem. Morfologie povrchu nám dává změna velikosti amplitudy kmitů.

4.2.6 Elektrická rezistivita

Pro elektrickou rezistivitu vrstev Zr–Hf–Cu byla použita čtyřbodová metoda s přístrojem Keithley. Čtyři hroty jsou umístěny v jedné přímce a přitlačeny kolmo k povrchu měřené vrstvy. Proud v přístroji Keithley 6220 je přiveden mezi krajní kontakty (vzdálenost mezi nimi je konstantní) a prochází měřeným vzorkem. Napětí na vnitřních kontaktech lze změřit prostřednictvím elektrometrů Keithley 6514.



Obr. 4.8: Schematické zobrazení principu měření elektrické rezistivity vrstev. Převzato z [45].

Elektrická rezistivita vrstev Zr–Hf–Cu je daná vztahem (4.6):

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (4.6)$$

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

4.2.7 Měření tloušťky vrstev

Tloušťka tenkých vrstev Zr–Hf–Cu byla měřena pomocí kontaktního profilometru Dektak 8 od firmy Veeco Metrology Group. Profilometr je měřicí přístroj používaný k měření profilu povrchu vrstvy s vysokou přesností. Vertikální rozlišení bylo 1 nm. Délka měřené oblasti je přibližně v intervalu 50 μm až 50 mm. Měření probíhá prostřednictvím diamantového hrotu.

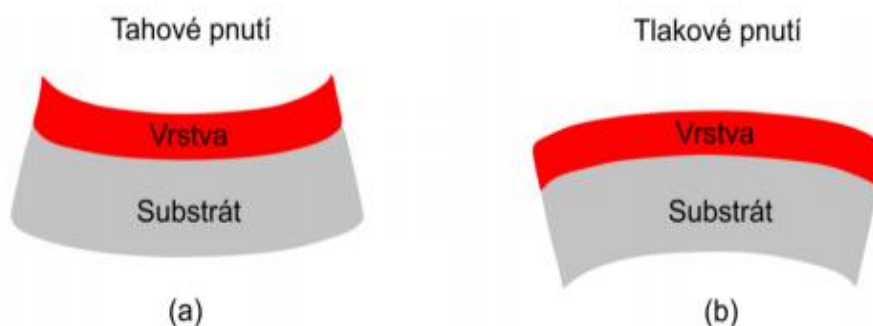
Tento hrot přejíždí přes zvolenou část vrstvy a pak dochází k jeho vychylování, jehož velikost odpovídá tloušťce h dané vrstvy. Během měření je část substrátu Si zakryta, aby vznikl přechod mezi substrátem a tenkou vrstvou. Měření bylo prováděno na třech místech a ze získaných hodnot je stanovený aritmetický průměr. Profilometr byl umístěn na plovoucím stolku, aby minimalizoval vliv otřesů podlahy. Pomocí získané hodnoty tloušťky vrstvy h lze určit depoziční rychlost a_D podle vztahu (4.7):

$$a_D = \frac{h}{t_D}, \quad (4.7)$$

kde t_D je depoziční doba.

2.4.8 Měření pnutí ve vrstvách

Během depoziice tenkých vrstev připravených v rámci této diplomové práce dochází ke vzniku pnutí v důsledku růstu zrn během depoziice, rozdílných mřížkových parametrů při epitaxním růstu, fázových transformací a chemických reakcí se změnami objemu. Různé pnutí je v mnoha případech vysoké a může způsobit významné změny tvaru nebo ovlivnit vývoj poškození. Během depoziice tenkých vrstev obvykle vznikají velmi vysoké pnutí. Přítomnost zbytkového pnutí může být prospěšná, nebo může vést ke snížení jejich struktury. Podle účinku pnutí na materiál se rozlišuje pnutí tahové a tlakové. Vysoké tlakové pnutí (jemu odpovídají záporné hodnoty) v povlaku zabraňuje vzniku povrchových trhlin. Na druhou stranu tahové pnutí (jemu odpovídají kladné hodnoty) může rozpraskat povrch vrstvy nebo oddělit ji od substrátu. Rozdílný účinek těchto pnutí je znázorněn na obr. 4.9 [46].



Obr. 4.9: Schematické znázornění (a) tahové a (b) tlakové pnutí. Převzato z [46]

Měření pnutí ve vrstvách probíhá pomocí profilometru Dektak 8. Pnutí bylo měřeno na vzorcích připravených na úzkých obdélníkových Si substrátech o rozměrech 40×5 mm. Nejprve změří poloměr křivosti substrátu bez tenké vrstvy R_{pre} a pak se měří poloměr křivosti po vytvoření vrstvy R_{post} . S využitím těchto hodnot a materiálových parametrů lze určit pnutí ve vrstvě pomocí rovnice (4.8):

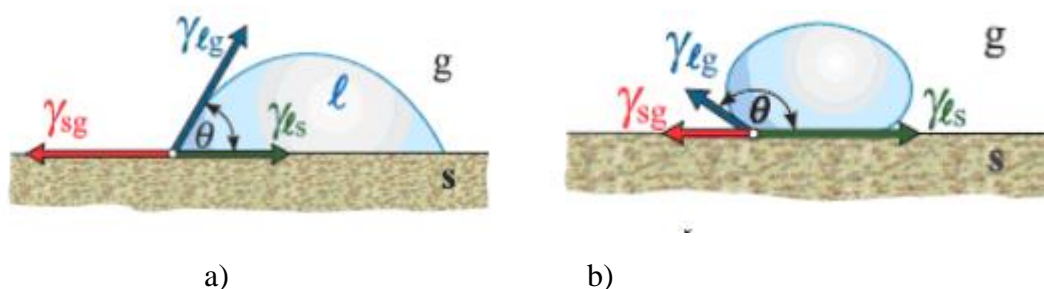
$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}} \right) \frac{E}{(1-\nu)} \frac{h_s^2}{h_f}, \quad (4.8)$$

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

4.2.9 Kontaktní úhel WDCA

Kontaktní úhel WDCA je definován jako úhel, který svírá tečna k povrchu kapky. Kontaktní úhel souvisí s jeho další vlastností – smáčitelností. Pokud $WDCA < 90^\circ$, to znamená, že pevná látka je hydrofilní, při $WDCA > 90^\circ$ je pevná látka hydrofobní.

Během měření vrstev Zr–Hf–Cu jsme zjistili kontaktní úhel kapkovou metodou pomocí přístroje Drop Shape Analyzer DSA30 od firmy KRUSS. Kapka byla nanesena na povrch vrstvy Zr–Hf–Cu o objemu 2 μ l. Velikost kontaktního úhlu vrstvy lze dostat pomocí počítačového softwaru.



Obr. 4.10: a) kontaktní úhel hydrofilní a kontaktní úhel hydrofobní. Převzato z [47].

5 Výsledky a diskuze

V rámci diplomové práce byly tenké vrstvy Zr–Hf–Cu deponovány kombinací metod DC magnetronového nazprašování (Zr, Hf) a vysokovýkonového pulzního magnetronového nazprašování (Cu) za použití depozičního systému AJA International ATC 2200-V. Základní tlak před každou depozicí byl nižší než 5×10^{-5} Pa. Depozice byly prováděny v atmosféře argonu. Všechny vrstvy byly deponovány na leštěné a ultrazvukem vyčištěné monokrystalické Si (100), na sodnovápenaté sklo a molybdenový substrát udržovaný s plovoucím potenciálem bez vnějšího ohřevu.

Tabulka 5.1. Depoziční parametry vrstev Zr–Hf–Cu.

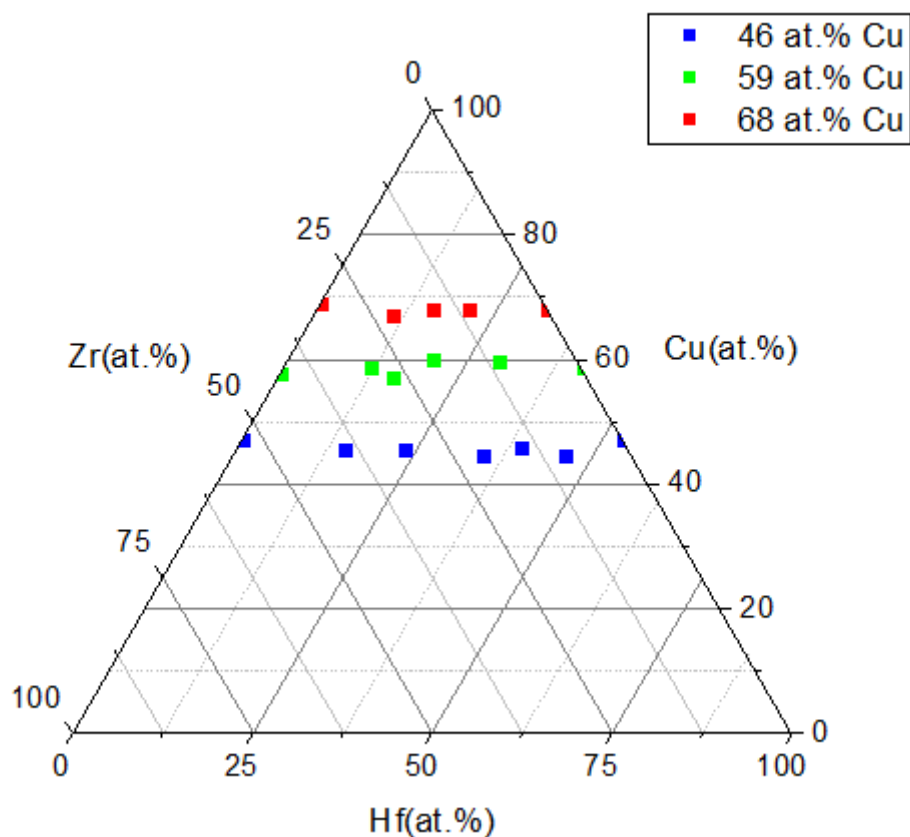
Parametr	Hodnota
Tlak p (Pa)	0,533
Vzdálenost substrát – terč d_{s-t} (mm)	150
Výkonová hustota na terč S_d (W/cm^2)	1000
Délka pulzu t (ms)	200
Rotace držáku substrátu r (ot./min)	40

V rámci diplomové práce byly připraveny tři série vrstev. První série byla o obsahu ~ 46 at. % Cu, druhá série ~ 59 at. % Cu a třetí ~ 68 at. % Cu. Tloušťka vrstev byla přibližně konstantní ~ 2000 nm. Cílem bylo zhodnotit vliv poměru Hf/(Hf + Zr) v rozsahu od 0 do 1 na strukturu, tepelné chování, mechanické a povrchové vlastnosti vrstev.

5.1 Vliv poměru Hf/(Hf+Zr) ve vrstvách Zr–Hf–Cu

5.1.1 Prvkové složení

Pomocí úpravy depoziční rychlosti z terčů Zr, Hf a Cu prvkové složení vrstev Zr–Hf–Cu, které jsou znázorněny na obr. 5.1, se měnilo. Depoziční rychlost se pohybovala od 14 do 16 nm/min u série 46 at. % Cu, od 17 do 22 nm/min pro 59 at. % Cu a od 20 do 24 nm/min pro 68 at. % Cu. Začali jsme depoziční binárními vrstvami Zr–Cu, které procházejí ternárními vrstvami Zr–Hf–Cu, a zároveň zvyšujeme poměr Hf/(Hf+Zr) a končíme binárními vrstvami Hf–Cu. Molární objemy atomů Zr ($14,01 \text{ cm}^3/\text{mol}$) a atomů Hf ($13,41 \text{ cm}^3/\text{mol}$) jsou přibližně dvakrát vyšší než molární objem atomů Cu ($7,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$), proto depoziční rychlosti usazování ve všech třech terčích by měly být nastaveny přibližně na stejnou hodnotu, aby se dosáhlo například prvkového složení $\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{25}\text{Cu}_{50}$ (v at. %). Při uložení binárních vrstev Zr–Cu tato předpověď funguje dobře, ale při depoziční vrstev se začleněním Hf vede k mírně vyššímu obsahu Hf, než se očekávalo. Toto se děje, protože atomové hmotnosti Hf (178,49) jsou přibližně dvakrát vyšší než atomů Zr (91, 22) a jsou přibližně třikrát vyšší než u atomů Cu (63,55). Výsledkem toho je intenzivnější tok rychlých Ar neutrálů zpětně odražených od Hf terče k substrátu, které působí s poměrně vysokou energií na rostoucí vrstvě a přednostně Zr a Cu mají nižší hmotnosti než Hf. Na obr. 5.1 můžeme vidět, že uspořádání tří nezávislých rozprašovacích terčů nám umožnilo přesně řídit prvkové složení ve velmi širokém rozmezí.



Obr. 5.1. Prvkové složení vrstev Zr-Hf-Cu s 46 at. % Cu, 59 at. % Cu, 68 at. % Cu.

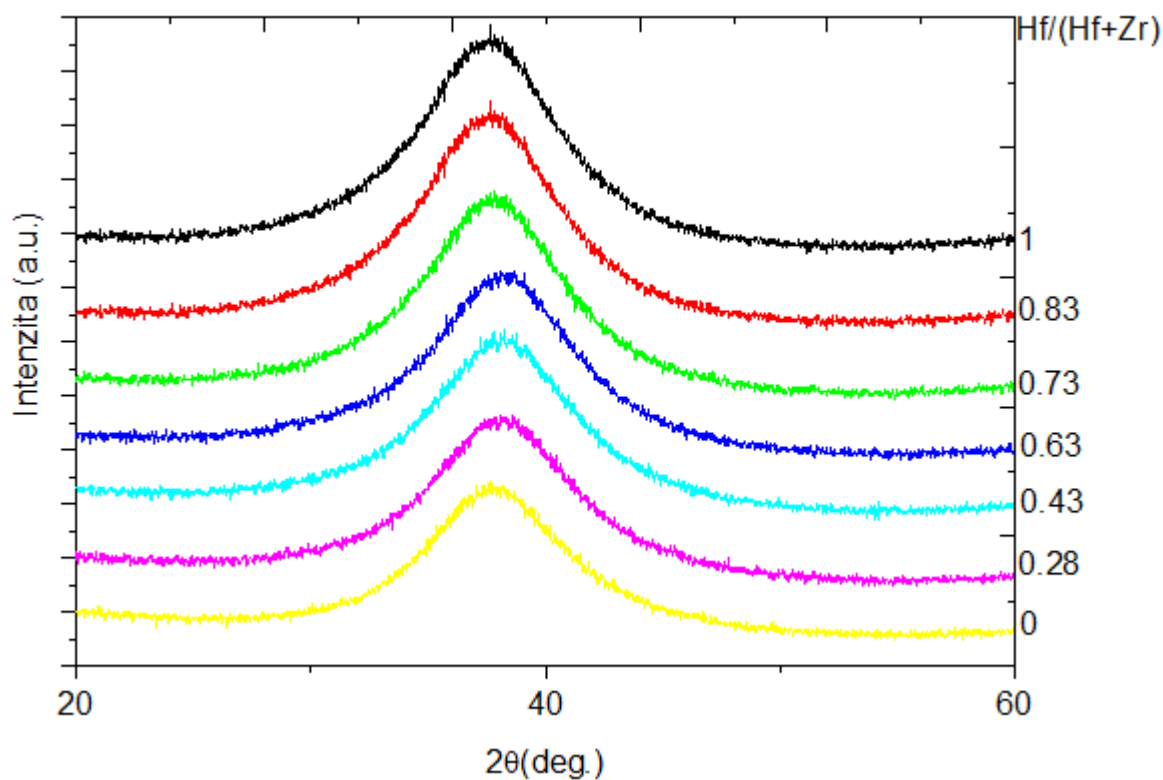
5.1.2 Struktura

Struktura vrstev Zr-Hf-Cu byla určena metodou rentgenové difrakce (XRD). Na obr. 5.2 jsou znázorněny XRD difraktogramy série vrstev s 46 at. % Cu jako funkce proměnného poměru $Hf/(Hf+Zr)$. Z grafu je vidět, že XRD difraktogramy pro všechny prvkové kompozice jsou charakterizovány jedním širokým píkem nízké intenzity, který zůstává v téměř stejné pozici $2\theta \approx 38^\circ$ nezávisle na poměru $Hf/(Hf+Zr)$ v důsledku stejného atomového poloměru Hf a Zr (1,55 Å) [48]. Přítomnost takového širokého píku s nízkou intenzitou znamená, že vrstvy Zr-Hf-Cu jsou amorfní pro všechny zkoumané prvkové kompozice. Toto experimentální pozorování odpovídá teoretickým předpovědím [26, 27].

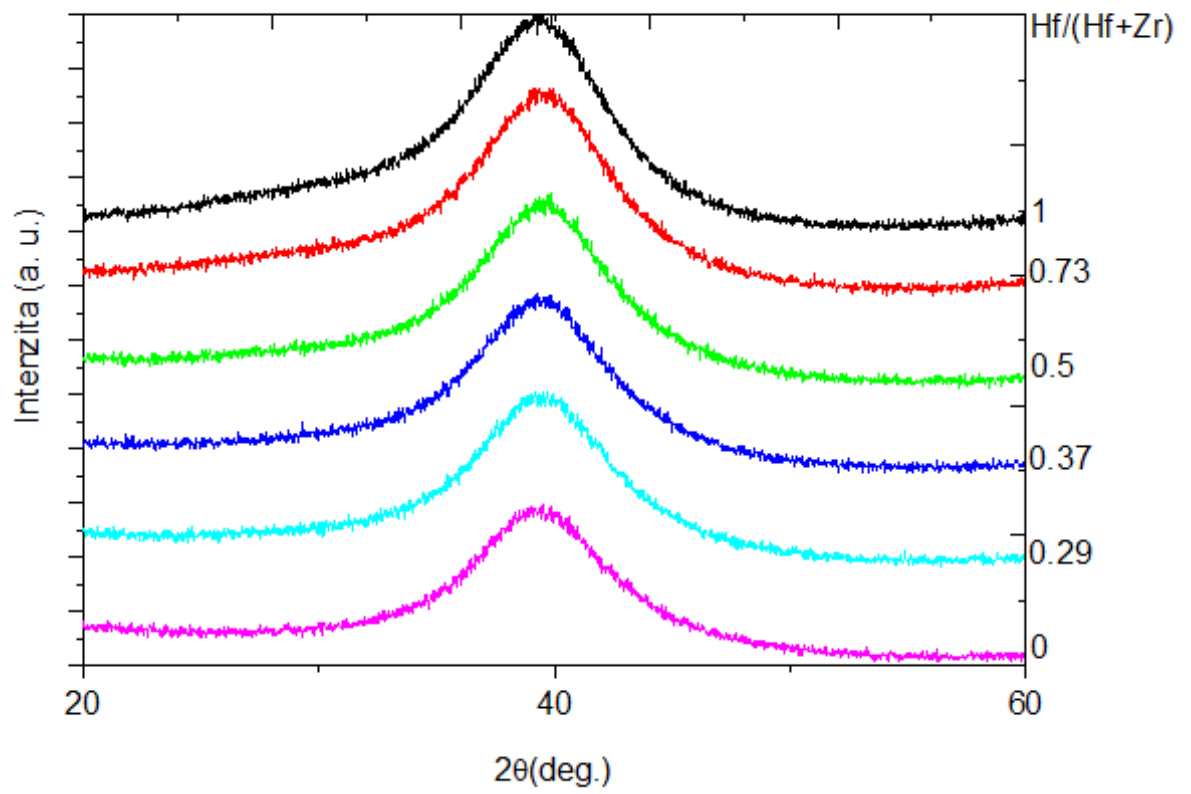
Velmi podobná sada difraktogramů XRD byla shromážděna také pro sérii vrstev 59 at. % Cu a 68 at. % Cu (nezobrazeno). Široký pík nízké intenzity zůstává v přibližně stejné pozici $2\theta \approx 39^\circ$ pro sérii vrstev 59 at. % Cu (viz obr.5.3) a $2\theta \approx 40^\circ$ pro sérii vrstev 68 at. % Cu. Intenzity širokého píku u sérii vrstev 59 at. % Cu a 68 at. % Cu se zvyšuje (jako u série 46 at. % Cu), což je způsobeno odlišným rentgenovým atomovým rozptylovým faktorem

pro atomy Zr a Hf. Rentgenové záření je rozptýleno elektronovým mrakem atomů, proto se rozptylující amplituda zvyšuje s atomovým číslem v důsledku vyššího počtu událostí rozptylu. Proto binární vrstvy Hf–Cu vykazují nejvyšší intenzitu širokého píku mezi ostatními prvkovými kompozicemi.

Na obr. 5.4 je znázorněny vývoj intenzity amorfního difrakčního píku s rostoucím množstvím Hf pro tři série vrstev a lze vidět, že intenzita širokého píku se postupně zvyšuje, když Hf nahrazuje Zr.

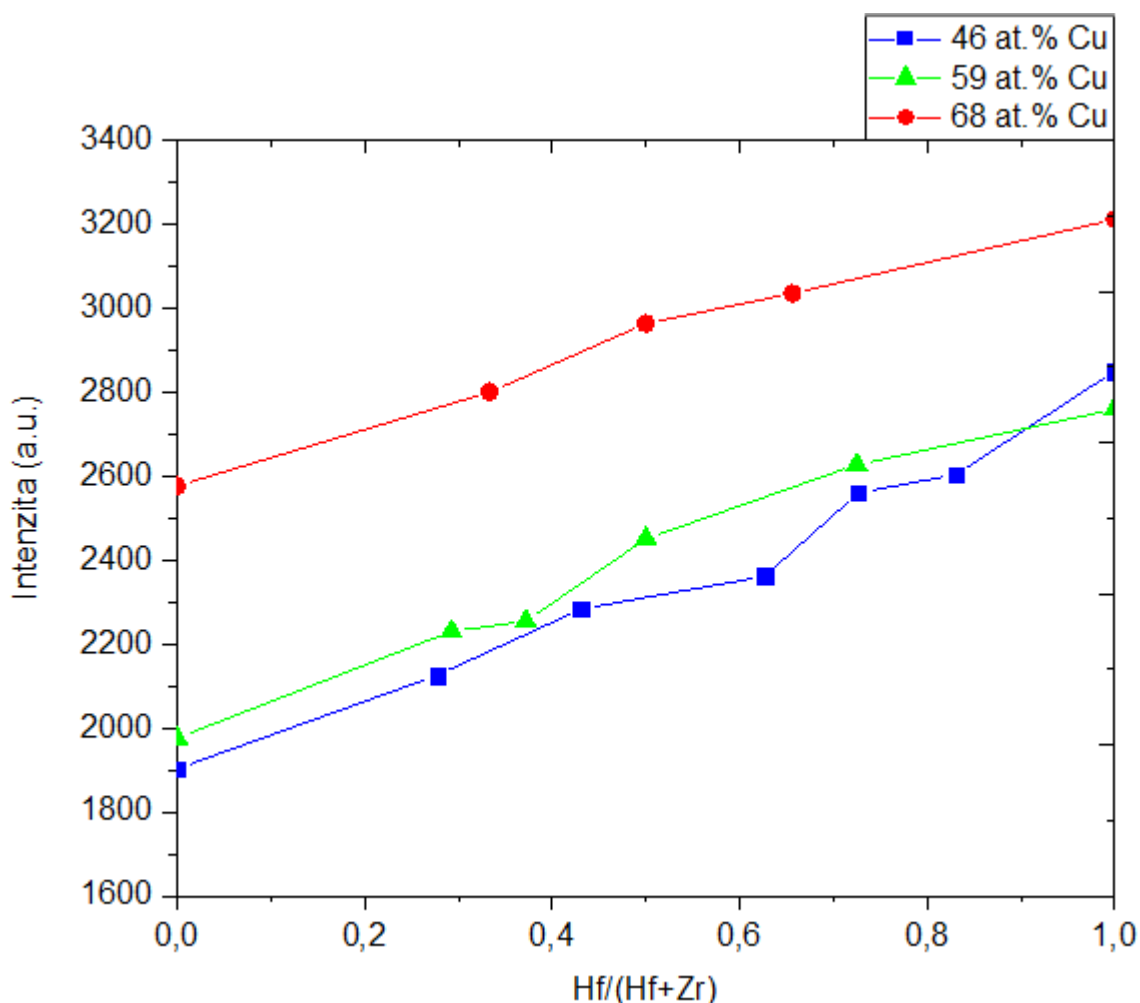


Obr. 5.2: XRD difraktogramy získané z deponovaných Zr–Hf–Cu vrstev pro série 46 at.% Cu.



Obr. 5.3: XRD difraktogramy získané z deponovaných Zr-Hf-Cu vrstev pro série 59 at.%

Cu.



Obr. 5.4: Vývoj intenzity amorfního difrakčního píku s rostoucím množstvím Hf pro sérii 46 at. % Cu, 59 at. % Cu a 68 at. % Cu.

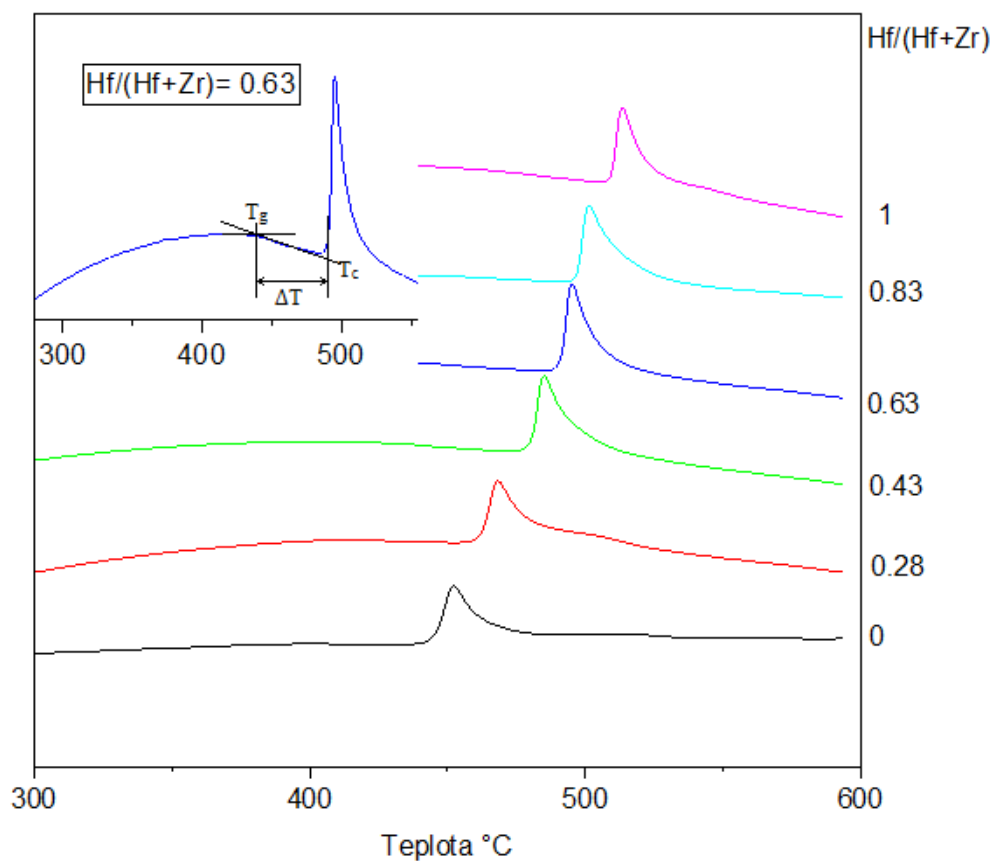
5.1.3 Tepelné chování

Tepelné chování vrstev Zr-Hf-Cu žihalo v argonu až do 600 °C a bylo studováno pomocí DSC pro tři série vrstev. Na obr. 5.5 můžeme vidět DSC křivky pro série vrstev 46 at. % Cu, které vykazují jeden dobře definovaný exotermický pík. Ten pík se vztahuje ke krystalizaci vrstev a definuje teploty krystalizace T_c . Teploty skelného přechodu T_g , krystalizační teploty T_c a přechlazenou kapalinu $\Delta T = T_c - T_g$ získáme z průsečíku tečen proložených DSC křivkou v rostoucí a klesající části, které jsou ve vložce na obr. 5.5. Když se poměr Hf/(Hf + Zr) zvyšuje, tak pík mění svou polohu na vyšší teploty a jeho posun ukazuje zvýšenou tepelnou stabilitu vrstev Zr-Hf-Cu ve srovnání s binárními vrstvami Zr-Cu. Tepelné chování u série vrstvy 59 at. % Cu se stejně projevuje jako u vrstev 46 at. % Cu. Jediným rozdílem mezi křivkami DSC sérií vrstev je, že u řad vrstev 59 at. % Cu je exotermický pík umístěn při vyšší

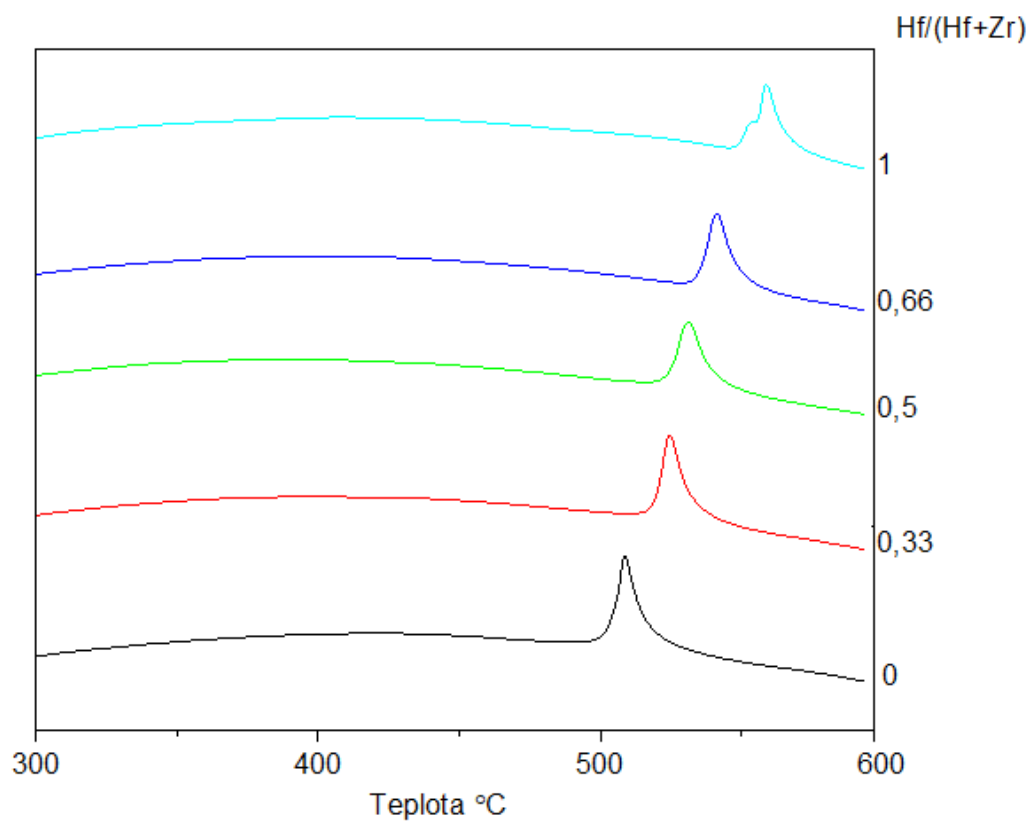
teplotě pro stejný poměr Hf/(Hf + Zr). Exotermický pík série vrstev 68 at. % Cu je umístěn při vyšší teplotě než u sérií vrstev s 46 at. % Cu a 59 at. % Cu a při poměru Hf/(Hf+Zr) = 1 vykazuje dva definované exotermické píky, které se částečně překrývají (viz obr. 5.6).

Podrobné vyšetření DSC křivek pro dvě série vrstev 46 at. % Cu a 59 at. % Cu v blízkosti exotermického píku odhalilo pokles tepelného toku před nástupem píku. Ten jev se nazývá skelný přechod a je typickým chováním skel, které definuje teplotu skelného přechodu, T_g . Teplotní rozsah $\Delta T = T_c - T_g$ odpovídá oblasti přechlazené kapaliny, ve které mají kovová skla termoplastické vlastnosti. Na obr. 5.7 je vidět vývoj T_c a T_g se zvyšujícím se poměrem Hf/(Hf + Zr) pro tři série vrstev. Hodnoty T_c stejně jako T_g se zvyšují postupně se zvyšujícím se poměrem Hf/(Hf + Zr) v obou sériích. Směrnice lineárních přímk T_c a T_g v každé sérii jsou velmi podobné, šířka ΔT v celém rozsahu prvkové kompozice zůstává konstantní a je přibližně 42 °C pro série vrstev 46 at. % Cu a 39 °C pro série vrstev 59 at. % Cu. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami naměřenými pro pásy $Zr_{25}Hf_{25}Cu_{50}$ a rovněž pro binární kovové sklo z tenké vrstvy Zr–Cu. Nahrazení Hf pro Zr však posunuje oblast přechlazené kapaliny na vyšší teploty. Současně má vyšší obsah Cu stejný účinek.

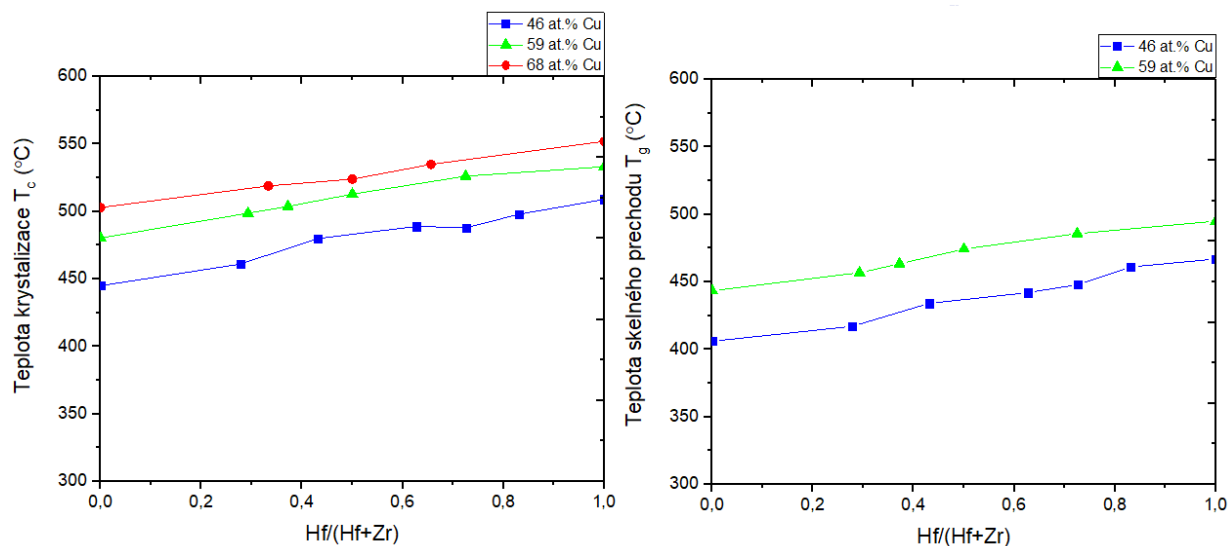
Po analýze DSC byly odebrány difraktogramy XRD z fragmentů vrstvy, které byly přeměněny na prášky. Jak výsledek, vrstvy všech sérií jsou dobře krystalizovány po jejich žíhání na teplotu 600 °C v argonu. Na obr. 5.8 a 5.9 jsou znázorněny difraktogramy XRD pro série vrstev s 46 at.% Cu a pro série vrstev s 68 at.% Cu. Série žíhané vrstvy s 46 at.% Cu se skládá ze dvou typů intermetalických fází, které krystalizují ve velmi úzkém teplotním intervalu, jak vyplývá z přítomnosti pouze jednoho zdánlivého exotermického píku na DSC křivkách, viz obr. 5.5. Pro binární vrstvy Zr–Cu, kde Hf/(Hf+Zr) = 0, pík XRD může být přiřazen k tetragonální fázi $CuZr_2$ a fázi ortogonální $Cu_{10}Zr_7$, a pro binární vrstvy Hf–Cu, kde Hf/(Hf+Zr) = 1 do tetragonální fáze $CuHf_2$ a ortogonální fáze $Cu_{10}Hf_7$. Série žíhané vrstvy s 68 at.% Cu se skládá ze dvou typů intermetalických fází. Pro binární vrstvy Zr–Cu, kde Hf/(Hf+Zr) = 0, pík XRD může být přiřazen k ortogonální fázi $Cu_{10}Zr_7$ a fázi hexagonální $Cu_{51}Zr_{14}$, a pro binární vrstvy Hf–Cu, kde Hf/(Hf+Zr) = 1 k ortogonální fázi $Cu_{10}Hf_7$ a hexagonální fáze $Cu_{51}Hf_{14}$.



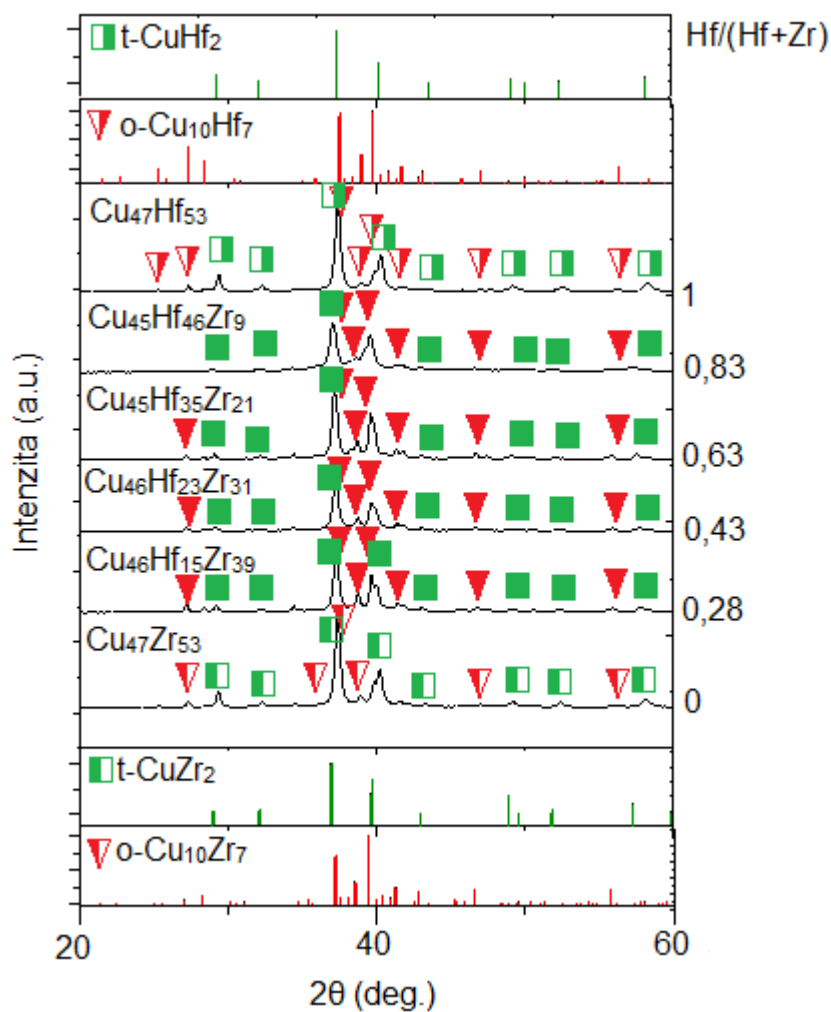
Obr. 5.5: DSC křivky vrstvy Zr-Hf-Cu pro sérii vrstev 46 at. % Cu. Rychlost ohřevu byla 30 °C/min. Vložka ukazuje teplotu skelného přechodu T_g , krystalizační teplotu T_c a přechlazenou kapalinu $\Delta T = T_c - T_g$ pro vrstvu Zr-Hf-Cu s $Hf / (Hf + Zr) = 0,63$.



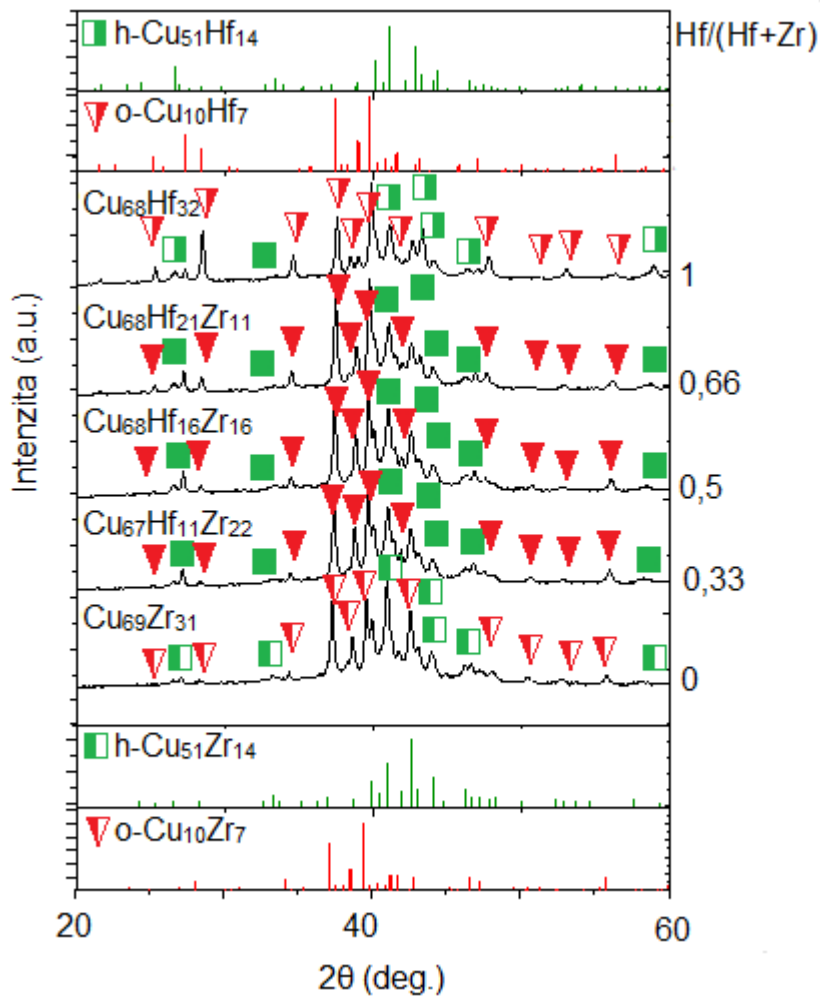
Obr. 5.6: DSC křivky vrstvy Zr-Hf-Cu pro sérii vrstev 68 at. % Cu. Rychlost ohřevu byla 30 °C/min.



Obr. 5.7: (a) Teplota krystalizace T_c , (b) teplota skelného přechodu T_g pro sérii vrstev Zr-Hf-Cu 46 at. % Cu, 59 at. % Cu a 68 at. % Cu.



Obr. 5.8: XRD difraktogramy získané z práškových fragmentů vrstev Zr–Hf–Cu pro sérii 46 at.% Cu po jejich žhání na 600 ° C v argonu. Difraktogramy XRD byly zaznamenány při pokojové teplotě. Napůl otevřené symboly odpovídají normám práškové difrakce binárních fází uvedených na obrázku, zatímco plné symboly představují pevné fáze roztoku $\text{Cu}(\text{Hf}, \text{Zr})_2$ a $\text{Cu}_{10}(\text{Hf}, \text{Zr})_7$.

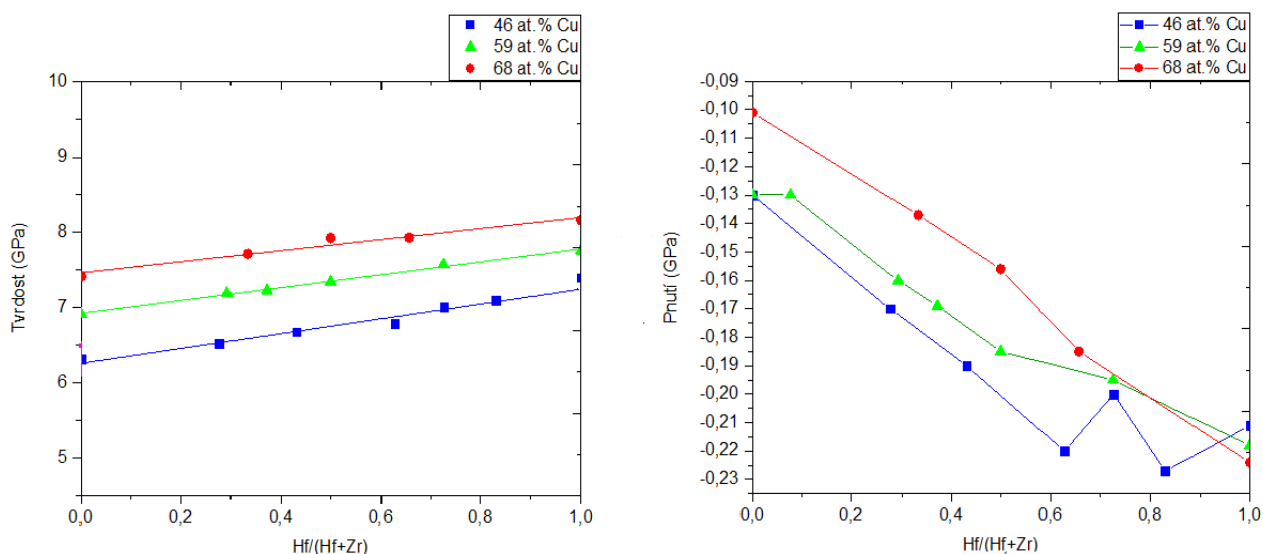


Obr. 5.9: XRD difraktogramy získané z práškových fragmentů vrstev Zr–Hf–Cu pro sérii 68 at.% Cu po jejich žhání na 600 ° C v argonu. Difraktogramy XRD byly zaznamenány při pokojové teplotě. Napůl otevřené symboly odpovídají normám práškové difrakce binárních fází uvedených na obrázku, zatímco plné symboly představují pevné fáze roztoku $\text{Cu}_{51}(\text{Hf}, \text{Zr})_{14}$ a $\text{Cu}_{10}(\text{Hf}, \text{Zr})_7$.

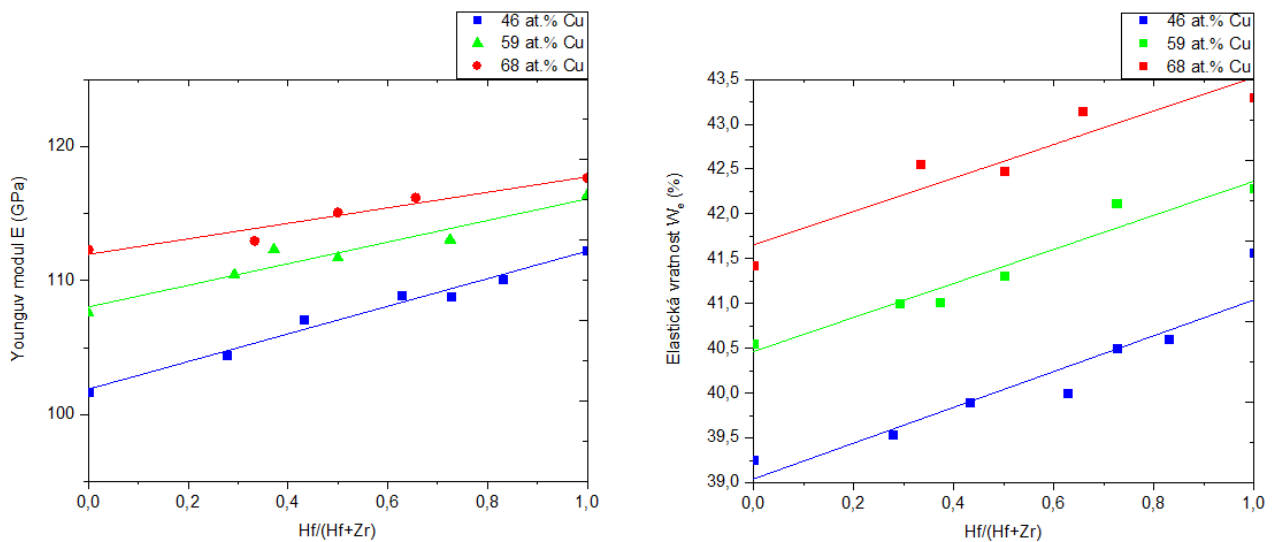
5.1.4 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti vrstev Zr–Hf–Cu připravených v rámci této diplomové práce byly změřeny pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100. Na obr. 5.10-a je vidět účinek prvkové kompozice na tvrdost kovových skel z tenké vrstvy Zr–Hf–Cu, která postupně stoupá s rostoucím poměrem Hf/(Hf + Zr) od 6,3 GPa do 7,3 GPa pro série vrstev s 46 at. % Cu, od 6,9 GPa do 7,8 GPa pro série vrstev s 59 at. % Cu a od 7,4 GPa do 8,2 GPa pro série vrstev s 68 at. % Cu.

Na obr. 5.10-b je vidět pnutí tenkých vrstev Zr–Hf–Cu jako funkci poměru Hf/(Hf + Zr). Vzhledem k tomu, že bombardování rostoucí vrstvy silně ionizovaným tokem iontů Cu se zvýšenou energií generovanou ve vysokém plazmovém výboji, ve vrstvách se vytváří tlakové pnutí. Hodnoty pnutí mírně klesají se vzrůstajícím poměrem Hf/(Hf + Zr) od –0,13 GPa do –0,21 GPa pro série vrstvy s 46 at. % Cu, od –0,13 GPa do –0,22 GPa pro série vrstvy s 59 at. % Cu a od –0,10 GPa do –0,22 GPa pro série vrstvy s 68 at. % Cu.



Obr. 5.10: Tvrđost a zbytkové pnutí vrstev Zr-Hf-Cu pro sérii vrstvy s 46 at. % Cu, s 59 at.% Cu a s 68 at. % Cu.



Obr. 5.11: (a) Youngův modul a (b) elastická vratnost vrstev Zr-Hf-Cu pro série vrstev s 46 at. % Cu, s 59 at. % Cu a s 68 at. % Cu.

Na obr. 5.11 (a) je vidět, že vývoj efektivního Youngova modulu sleduje trend tvrdosti. Jeho hodnoty se pohybují od 102 GPa do 112 GPa pro série vrstvy s 46 at. % Cu, od 108 GPa do 116 GPa pro série vrstvy s 59 at. % Cu a od 112 GPa do 118 GPa pro série vrstvy s 68 at. % Cu.

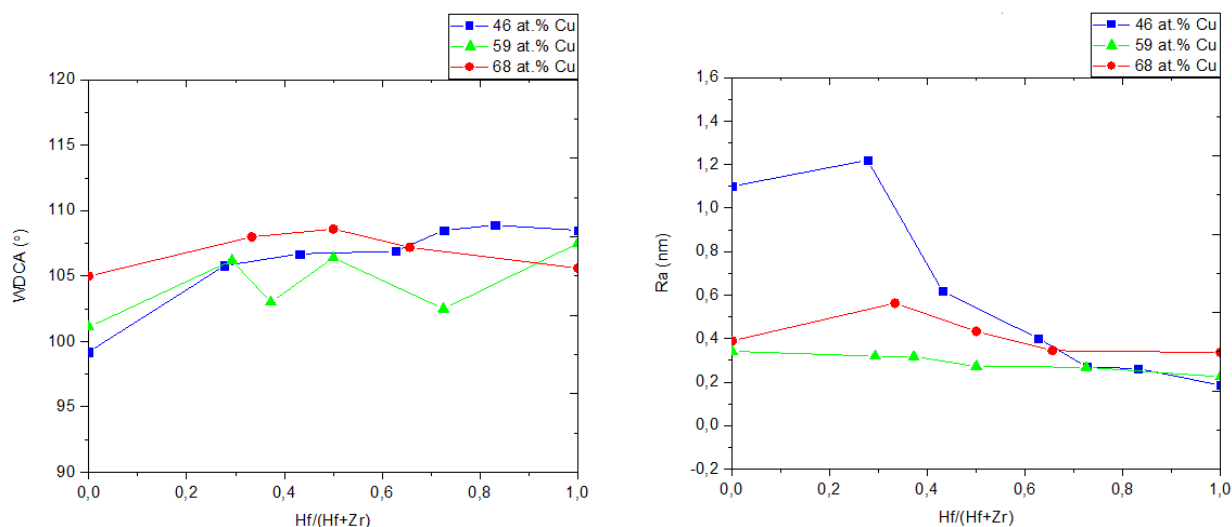
Na obr. 5.11 (b) lze vidět, že elastická vratnost stoupá s rostoucím poměrem Hf/(Hf + Zr) od 39 % do 42 % pro série vrstvy s 46 at. % Cu, od 40 % do 42 % pro série vrstvy s 59 at. % Cu a od 41 % do 43 % pro série vrstvy s 68 at. % Cu.

Zvýšený obsah Hf vedl ke zvýšení všech charakteristických teplot (viz obr. 5.7) a mechanických vlastností, jako je Youngův modul, tvrdost a elastická vratnost. To můžeme vysvětlit tím, že Hf nahrazuje Zr ve struktuře těchto kovových skel bez významné změny atomového uspořádání. Odtud zvýšení všech výše uvedených množství je primárně spojeno se zvýšením průměrné energie vazby, což je podpořeno skutečností, že Hf vykazuje větší přesah d-orbitálů než Zr, což vede ke kovalentnějšímu charakteru vazeb a následně k vyšší energii vazby.

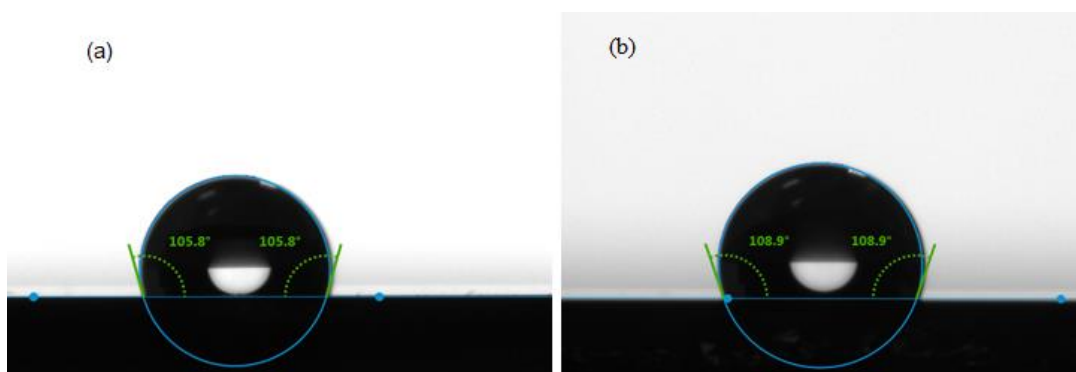
5.1.5 Vlastnosti povrchu

Na obr. 5.12 jsou znázorněny povrchové vlastnosti tenké vrstvy Zr-Hf-Cu, včetně smáčitelnosti a drsnosti povrchu jako funkce poměru Hf/(Hf + Zr). Z obr. 5.12-a lze vidět, že pro tři série vrstev Zr-Hf-Cu jsou hodnoty úhlu dotyku vody v rozmezí od 99° do 109°, což znamená, že vrstvy vykazují hydrofobní povrch. Na obr. 5.13 je uvedeno snímky WDCA tenkého kovového skla Zr-Hf-Cu se 46 at. % Cu, pro poměr Hf/(Hf+Zr) = 0,27 (viz obr.

5.13(a)) kontaktní úhel byl $105,8^\circ$ a $108,9^\circ$ pro $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) = 0,83$ (viz obr. 5.13(b)), což znamená, že s rostoucím poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr})$ rostl kontaktní úhel vrstvy.



Obr. 5.12: (a, b) a) úhel kontaktu s vodou a povrchová drsnost vrstev Zr-Hf-Cu pro sérii 46 at. % Cu, 59 at. % Cu a 68 at. % Cu; b) obraz AFM morfologie povrchu a fotografie vodní kapky odpovídá vrstvě Zr-Hf-Cu s poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Zr}) = 0,63$.



Obr. 5.13: (a) Snímek WDCA tenkého kovového skla Zr-Hf-Cu se 46 at. % Cu pro $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) = 0,27$. (b) Snímek tenkého kovového skla Zr-Hf-Cu se 46 at. % Cu pro $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) = 0,83$.

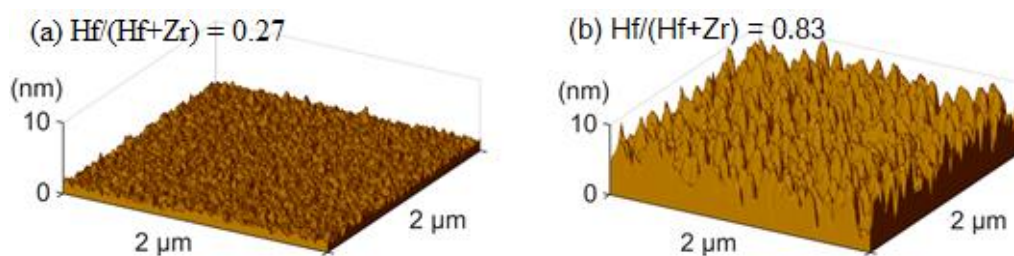
Z obr. 5.12-b lze vidět aritmetickou průměrnou drsnost povrchu tří sérií vrstev, která je velmi nízká, a s rostoucím poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Zr})$ se snižuje až na extrémně nízkou hodnotu 0,2 nm. To znamená, že tenké vrstvy Zr-Hf-Cu vykazují velmi hladký povrch kovových skel. Série vrstev s obsahem 46 at.% Cu vykazuje vyšší povrchovou drsnost. Zvýšení depoziční rychlosti z terče Hf přispívá k intenzivnějšímu toku rozptýlených atomů Hf s vysokou atomovou hmotností, které působí na rostoucí vrstvu, zabudovávají do ní a následně snižují drsnost povrchu. Hodnoty drsnosti se pohybují od 1,1 nm do 0,19 nm pro sérii vrstvy s 46 at. % Cu, od

0,34

nm

do

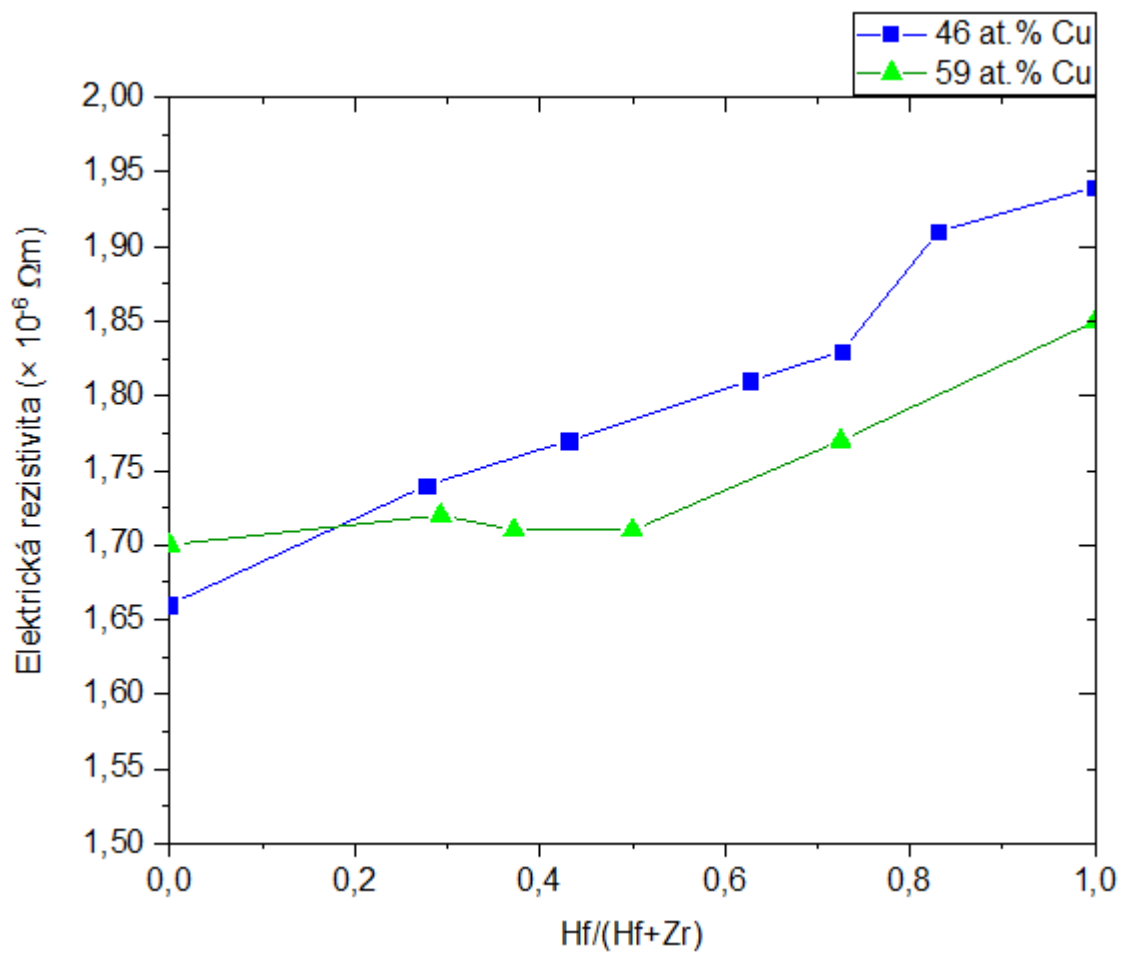
0,22 nm pro série vrstvy s 59 at. % Cu a od 0,39 nm do 0,34 nm pro vrstvy s 68 at. % Cu. Na obr. 5.14 (a) je uvedeno tenkovrstvé kovové sklo Zr–Hf–Cu se 46 at. % Cu a drsností povrchu $\sim 0,19$ nm a obr. 5.14 (b) zobrazuje amorfni vrstvu Zr–Hf–Cu se 46 at. % Cu, jejíž drsnost povrchu byla $\sim 1,22$ nm.



Obr. 5.14: (a) AFM snímek povrchu tenkého kovového skla Zr–Hf–Cu se 46% Cu pro $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) = 0,27$. (b) AFM snímek povrchu tenkého kovového skla Zr–Hf–Cu se 46% Cu pro $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) = 0,83$.

5.1.6 Elektrická rezistivita

Pro elektrickou rezistivitu vrstev Zr–Hf–Cu byla použita čtyřbodová metoda s přístrojem Keithley. Na obr. 5.15 je znázorněna elektrická rezistivita pro sérii vrstev Zr–Hf–Cu 46 at. % Cu a 59 at. % Cu měřených při pokojové teplotě. Elektrické rezistivity se mírně zvyšují se zvyšujícím se poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf} + \text{Zr})$, to může být přičítáno kovalentnějšímu charakteru vazeb Hf než Zr. Hodnoty se pohybují od $1,66$ do $1,94 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ pro série vrstev 46 at. % Cu a od $1,7$ do $1,85 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ pro série vrstev 59 at. % Cu.



Obr. 5.15: Elektrická rezistivita vrstev Zr-Hf-Cu pro sérii 46 at. % Cu a 59 at. % Cu.

6 Závěr

V rámci diplomové práce byly připraveny tři série vrstev Zr–Hf–Cu o obsahu ~ 46, ~59, ~68 at.% Cu, které jsou deponovány kombinací metod DC magnetronového nazprašování (Zr, Hf) a vysokovýkonového pulzního magnetronového nazprašování (Cu) za použití depozičního systému AJA International ATC 2200-V. Depozice byly prováděny v atmosféře argonu. Základní tlak před každou depozicí byl nižší než 5×10^{-5} Pa. Cílem bylo zhodnotit vliv poměru Hf/(Hf+Zr) na strukturu, tepelné chování, mechanické a povrchové vlastnosti vrstev.

Shrnutí hlavních výsledků:

1. Tři série vrstev Zr–Hf–Cu jsou charakterizovány jedním širokým píkem nízké intenzity, což znamená, že vrstvy Zr–Hf–Cu jsou amorfni pro všechny zkoumané prvkové kompozice. Intenzity širokého píku pro tři série vrstev se zvyšuje, což je způsobeno odlišným rentgenovým atomovým rozptylovým faktorem pro atomy Zr a Hf.
2. Tepelné chování u sérií vrstev Zr–Hf–Cu 46 at.% Cu a 59 at.% Cu se projevuje stejně a vykazuje jeden dobře definovaný exotermický pík. Série vrstev 68 at.% Cu při poměru $Hf/(Hf+Zr) = 1$ vykazuje dva definované exotermické píky, které se částečně překrývají. Velikost oblasti přechlazené kapaliny ΔT zůstává konstantní a je ~ 42 °C pro série vrstev 46 at.% Cu a ~ 39 °C pro série vrstev 59 at.% Cu.
3. Zvýšený obsah Hf vedl ke zvýšení mechanických vlastností jako je Youngův modul, tvrdost a elastická vratnost. To lze vysvětlit tím, že Hf nahrazuje Zr ve struktuře těchto kovových skel bez významné změny atomového uspořádání. Odtud zvýšení mechanických vlastností je primárně spojeno se zvýšením průměrné energie vazby, což vede k kovalentnějšímu charakteru vazeb a následně k vyšší energii vazby.
4. Povrchové vlastnosti tenké vrstvy Zr–Hf–Cu, včetně smáčitelnosti a drsnosti povrchu jsou znázorněny jako funkce poměru $Hf/(Hf + Zr)$. Pro tři série vrstev Zr–Hf–Cu jsou hodnoty úhlu dotyku vody v rozmezí od 99° do 109°, což znamená, že vrstvy vykazují hydrofobní povrch. Drsnost povrchu pro tři série vrstev Zr–Hf–Cu je velmi nízká. To znamená, že vrstvy Zr–Hf–Cu vykazují velmi hladký povrch kovových skel.
5. Elektrická rezistivita pro série vrstev Zr–Hf–Cu 46 at.% Cu a 59 at.% Cu se mírně zvyšuje se zvyšujícím se poměrem $Hf/(Hf + Zr)$, to může být přičítáno kovalentnějšímu charakteru vazeb Hf než Zr.

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

AFM (Atomic force microscopy)	Mikroskopie atomárních sil
BMG (Bulk metallic glasses)	Objemová kovová skla
CVD (Chemical Vapor Deposition)	Chemická depozice
DC (Direct current)	Stejnoseměrné magnetronové naprašování
DSC (Differential Scanning Calorimetry)	Diferenciální skenovací kalorimetrie
EDS (Energy-Dispersive)	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
GFA (Glass forming ability)	Schopnost vytvářet sklo
GFR (Glass forming range)	Tvarování skla
HD (High density)	Vysoká hustota
HiPIMS (High-power impulse magnetron sputtering)	Vysokovýkonová pulzní magnetronová depozice vrstev
HTEM (High-resolution transmission electron microscopy)	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
LD (Low density)	Nízká hustota
MC (Monte Carlo)	Metoda Monte Carlo
PVD (Physical Vapor Deposition)	Fyzikální depozice
RF (Radiofrequency)	Radiofrekvenční naprašování
SEM (Scanning electron microscope)	Skenovací elektronová mikroskopie
TFMG (Thin-film metallic glasses)	Tenkovrstvá kovová skla
WDCA	Kontaktní úhel
XRD (X-ray Diffraction)	Rentgenová difrakce

A_p	[m]	Průmět kontaktní plochy do roviny
a_D	[ms ⁻¹]	Depoziční rychlost
b	[m]	Tloušťka vrstvy
C	–	Korekce na plošný rozměr vrstvy
d_c	[m]	Kritický skelný průměr
d_{s-t}	[m]	Vzdálenost substrát – terč
E_g	[J]	Účinná aktivační energie pro skelný přechod
E_i	[Pa]	Youngův modul indentoru
E_r	[Pa]	Redukovaný Youngův modul
E_x	[J]	Účinná aktivační energie pro krystalizace
E^*	[Pa]	Efektivní Youngův modul
F	[N]	Síla
F	–	Korekce na tloušťku vrstvy
F_{max}	[N]	Maximální zatěžovací síla
h	[m]	Tloušťka vrstvy
h	[m]	Hloubka vpichu
h_c	[m]	Korigovaná hloubka vniku
h_f	[m]	Tloušťka naprášené vrstvy
h_{max}	[m]	Maximální hloubka při indentaci
h_r	[m]	Stanovena průsečíkem tečny odlehčovací křivky s osou hloubky indentoru h
h_s	[m]	Tloušťka substrátu
I	[A]	Proud mezi vnějšími kontakty
K_s	–	Korekce geometrických rozměrů měřicí hlavičky
K_t	–	Korekce na teplotu místnosti
p	[Pa]	Tlak
r	[ot./min]	Rotace držáku substrátu
R_{post}	[m]	Poloměr křivosti po vytvoření vrstvy
R_{pre}	[m]	Poloměr křivosti substrátu bez tenké vrstvy
S_d	[W/m ²]	Výkonová hustota na terč
t	[s]	Délka pulzu
T_c	[K]	Extrapolovaný konec procesu
t_D	[s]	Depoziční doba
T_e	[K]	Extrapolovaný počátek procesu

T_f	[K]	Teplota konce procesu
T_g	[K]	Teplotou skelného přechodu
T_i	[K]	Počáteční teplota procesu
T_p	[K]	Maximální teplota píku
T_x	[K]	Teplotou krystalizace
ΔT	[K]	Oblasti přechlazené kapaliny
U	[V]	Napětí na vnitřních kontaktech
ν_i	–	Poissonova konstanta
ν_f	–	Poissonova konstanta
β	–	Korekční faktor tvaru indentoru pro Vickers
ε	–	Korelační faktor tvaru ν_f indentoru
θ	[°]	Úhel
ρ	[Ωm]	Elektrická rezistivita

8 Literatura

- [1] L Xia., The glass forming ability of Cu-rich Cu–Hf binary alloys, 2006 *J. Phys.: Condens. Matter*.
- [2] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, *Nature* 187 (1960) B69.
- [3] P. Zeman., Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior, *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015) 284–292.
- [4] H. Jia et al., Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements, *Thin Solid Films* 561 (2014) 2–27.
- [5] M. Apreutesei et al., Zr-Cu thin film metallic glasses: An assessment of the thermal stability and phases transformation mechanisms, *Journal of Alloys and Compounds* 619 (2015) 284–292.
- [6] P. Coddet et al., On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr–Cu–(N) thin metal glass films, *Surface & Coatings technology* 206 (2012) 3567–3571.
- [7]. K. R. Kim, C. M. Suh, R. I. Murakami, C. W. Chung, *Surf. Coat. Technol.* 171 (2003) 15.
- [8] M. Stoudt, R. C. Cammarata, R. E. Ricker, *Scr. Mater.* 43 (2000) 491.
- [9] J. P. Chu., Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5097–5122.
- [10] A. V. Dobromyslov, N. V. Kazantseva, *Scripta Mater.* 37, 5 (1997) 615.
- [11] Y. Q. Cheng, E. Ma, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 379.
- [12] B. F. Lu, J.F. Li, L.T. Kong, Y.H. Zhou, *Intermetallics* 19 (2011) 1032.
- [13] O. Jimenez, M. Audronis, M.A. Baker, A. Matthews, A. Leyland, *Structure and mechanical*

properties of nitrogen-containing ZrCu based thin films deposited by pulsed magnetron sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 155301, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/15/155301>.

- [14] J. Qin, X. Yong, Z. Xin-Yu, L. Gong, L. Li-Xin, X. Zhe, et al., Zr-Cu amorphous films prepared by magnetron Co-sputtering deposition of pure Zr and Cu, *Chin. Phys. Lett.* 26 (2009) 86109, <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/26/8/086109>.
- [15] Z. T. Wang, K. Y. Zeng, Y. Li, *Scripta Mater.* In press (2011).
- [16] Q. Guo, L. Zhang, A. S. Zeiger, Y. Li, K. J. Van Vliet, Carl V. Thompson, *Scripta Mater* 64 (2011) 41.
- [17] I. A. Figueroa., Metallic glass formation in the binary Cu–Hf system, *J Mater Sci* (2013) 48:1819–1825.
- [18] Davies HA (1994) In: Proceedings of the 4th international workshop on noncrystalline solids: metallic glass formation revisited from nanostructured and noncrystalline materials, World Scientific Press, Spain, p 3.
- [19] A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi 1998 *Mater. Sci. Forum* 269–273 855.
- [20] Z. P. Lu and C. T. Liu 2002 *Acta Mater.* 50 3501.
- [21] D. Turnbull 1969 *Contemp. Phys.* 10 473.
- [22] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams*, (Materials Park, OH: ASM International).
- [23] H. E. Kissinger 1956 *J. Res. Natl Bur. Stand.* 57 217 .
- [24] Y. X. Zhuang, W. H. Wang, Y Zhang, M. X. Pan and D. Q. Zhao 1999 *Appl. Phys. Lett.* 75 2392.
- [25] G. Duan et al., High Copper Content Bulk Glass Formation in Bimetallic Cu-Hf System.

- [26] S. Y. Luo et al., Interatomic potential to predict the favored and optimized compositions for ternary Cu–Zr–Hf metallic glasses, *Journal of Applied Physics* 112, 103518 (2012); doi: 10.1063/1.4766389.
- [27] J. Basu et al., Glass forming ability and stability: Ternary Cu bearing Ti, Zr, Hf alloys, *Intermetallics* 17 (2009) 128–135.
- [28] S. M. Rossnagel. Sputter Deposition. In: Sproul WD, Legg KO, editors. *Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering*. Switzerland: Technomic Publishing Co., 1995.
- [29] R. Behrisch, editor. Sputtering by particle bombardment. In: *Applied Physics*, vol. 47, Berlin: Springer, 1981.
- [30] P. D. Townsend, J. C. Kelly, Hartley NEW. *Ion Implantation, Sputtering and their Applications*. London: Academic Press, 1976.
- [31] P. J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* 56 (2000) 159-172.
- [32] H. Adachi. *Handbook of Sputter Deposition Technology* (2012).
- [33] S. Hamaguchi, S.M. Rossnagel. *J Vac Sci Technol* 1996;B14:2603.
- [34] S. M. Rossnagel. *J Vac Sci Technol* 1998;B16:2585.
- [35] J. Musil et al., *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Chapter 3 (2006) 67–110.
- [36] J. T. Gudmundsson, J. Alami, U. Helmersson. Evolution of the electron energy distribution and the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge. *Appl Phys Lett* 2001;78(22):3427–9.
- [37] J. T. Gudmundsson, J. Alami, U. Helmersson. Spatial and temporal behavior of the plasma

- parameters in a pulsed magnetron discharge. *Surf Coat Technol* 2002;161(2–3):249–56.
- [38] J. Bohlmark, J. T. Gudmundsson, J. Alami, M. Latteman, U. Helmersson. Spatial electron density distribution in a high-power pulsed magnetron discharge. *IEEE Trans Plasma Sci* 2005;33(2):346–7.
- [39] J. T. Gudmundsson. The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool. *Vacuum* 84 (2010) 1360–1364.
- [40] T. Vytisk, Diplomová práce, FAV ZCU Plzeň (2015).
- [41] A. Zernerová, Diplomová práce, Hradec Králové (2006).
- [42] S. Zuzjaková, Disertační práce, ZCU Plzeň (2015).
- [43] Manuál k diferenciálnímu skenovacímu kalorimetru Labsys DSC 1600.
- [44] H. Czichos, *Materials and Their Characteristics: Overview*, Springer Handbook of Materials Measurement Methods (2006), 95–102.
- [45] T. Tölg a kol., *Fyzikální praktikum*, Plzeň: Západočeská univerzita, 2002, ISBN 80-7082-851-X.
- [46] M. Zecchino, T. Cunningham: *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profiler*.
- [47] J. Holub, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně (2010).
- [48] J.C. Slater, Atomic radii in crystals, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3199e3204, <https://doi.org/10.1063/1.1725697>.