

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Studium vlastností tenkých vrstev na bázi multiprvkových kovových skel

Bakalářská práce

Plzeň, 2018

Tomáš Dvořák

Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucímu práce panu doc. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D. za vstřícný přístup a poskytnuté rady. Dále bych velmi rád poděkoval Ing. Michalu Zítkovi za cenné rady, ochotu a motivaci. Také děkuji všem těm, co se podíleli na přípravě a analýze vrstev zkoumaných v této práci. Na závěr bych rád vyjádřil mé díky rodině a přátelům, kteří mě ve studiu podporovali.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne 31. května 2018

.....

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na studium vlastností tenkých vrstev na bázi multiprvkových kovových skel. V rámci práce byl zkoumán vliv dopování Al a Si ve dvou sériích vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu na fázové složení, tepelné, mechanické a povrchové vlastnosti a na elektrickou rezistivitu. Bylo zjištěno, že všechny zkoumané vrstvy mají amorfni strukturu. Skelný přechod byl pozorován u vrstev s obsahem Al od 0 do 12 at.% a u vrstev s obsahem Si od 0 do 6 at.%. S rostoucím obsahem dopovaných prvků se u obou sérií zvyšuje teplotní stabilita. Pokud vrstvy obsahují dopovaný prvek, mají širší oblast přechlazené kapaliny než samotné vrstvy Zr–Hf–Cu. Nejširší oblast přechlazené kapaliny byla zjištěna pro vrstvu s 8 at.% Al a má rozsah 63°C. Zvyšování obsahu Al nebo Si zvyšuje tvrdost, velikost efektivního Youngova modulu pružnosti a elastické vratnosti.

Klíčová slova

Tenkovrstvá kovová skla, Zr–Hf–Al–Cu, Zr–Hf–Si–Cu

Abstract

This bachelor thesis is focused on the study of properties of thin films based on multi-component metallic glasses. The influence of Al and Si doping in two series of Zr–Hf–Al/Si–Cu layers on the phase composition, thermal, mechanical and surface properties and on electrical resistivity was investigated. It has been found that all the layers studied have an amorphous structure. The glass transition was observed in layers with an Al content of 0 to 12 at.% and for layers with a Si content of 0 to 6 at.%. With increasing content of doped elements, the temperature stability increases in both series. If the layers contain a doped element, they have a wider area of supercooled liquid than the Zr–Hf–Cu layers themselves. The widest area of supercooled liquid was found for a layer of 8 at.% Al and has a range of 63°C. Increasing the Al or Si content increases the hardness, size of the effective Young modulus of elasticity and elasticity.

Key words

Thin film metallic glasses, Zr–Hf–Al–Cu, Zr–Hf–Si–Cu

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Současný stav problematiky.....	10
2.1. Kovová skla v objemové formě	10
2.2. Tenkovrstvá kovová skla.....	13
2.3. Amorfnní tenkovrstvé slitiny Zr–Cu.....	14
2.3.1. Struktura.....	15
2.3.2. Tepelné vlastnosti.....	16
2.3.3. Mechanické vlastnosti.....	17
2.4. Amorfnní tenkovrstvé slitiny Zr–Hf–Cu.....	17
2.4.1. Struktura.....	18
2.4.2. Tepelné vlastnosti.....	19
2.4.3. Mechanické vlastnosti.....	19
2.4.4. Povrchové vlastnosti	20
2.4.5. Oxidační odolnost	21
2.5. Vliv dopování Si a Al v kovových sklech.....	22
2.5.1. Vliv Si	22
2.5.2. Vliv Al.....	23
3. Cíle bakalářské práce	24
4. Metody zpracování.....	25
4.1. Experimentální zařízení	25
4.1.1. Magnetronové naprašování	25
4.1.2. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování.....	25
4.1.3. Depoziční aparatura	25
4.2. Analýzy vrstev	26
4.2.1. Tloušťka vrstev	26
4.2.2. Pnutí ve vrstvách.....	27
4.2.3. Mechanické vlastnosti.....	27
4.2.4. Elektrická rezistivita vrstev	28
4.2.5. Struktura vrstev	29
4.2.6. Fázové přeměny ve vrstvách.....	29
4.2.7. Prvkové složení vrstev	30
4.2.8. Morfologie povrchu vrstev.....	30
4.2.9. Kontaktní úhel vody.....	30
5. Výsledky	31
5.1. Fázové složení vrstev	31
5.2. Tepelné vlastnosti vrstev.....	33

5.3.	Mechanické vlastnosti vrstev	35
5.4.	Povrchové vlastnosti vrstev.....	37
5.5.	Elektrické vlastnosti	38
6.	Závěr	40
7.	Seznam literatury a zdrojů	41

1. Úvod

V posledních desetiletích se více než kdy jindy klade důraz na vlastnosti materiálů. Stálá snaha získat materiály s lepšími vlastnostmi, nebo vylepšit vlastnosti stávajících, ale přitom zachovat či dokonce zmenšit rozměry poskytuje skvělé zázemí a uplatnění tenkým vrstvám a nanotechnologiím obecně. Nanesením tenké vrstvy na povrch daného materiálu se dají velice ovlivnit a změnit jeho vlastnosti. Mimo jiné lze pokrytím povrchu tenkou vrstvou například zvýšit tvrdost, chemickou odolnost, snížit tření, vytvořit hydrofobní nebo naopak hydrofilní povrch, pokovit plasty a tak dále.

Stejně tak jako materiály samotné, rozvíjí se i metody jakými se jejich tenké vrstvy na povrch nanášejí. Mezi nejvíce používané techniky nanášení z plynné fáze patří chemická (CVD) a fyzikální (PVD) depozice. Fyzikální depozice je oproti chemické ekologicky šetrnější a probíhá při nižších teplotách. Mezi techniky PVD patří i reaktivní magnetronové naprašování. Následující práce je zaměřena nejdříve na obecné shrnutí problematiky kovových skel a pak na studium vlastností tenkovrstvých kovových skel připravených magnetronovým naprašováním na katedře fyziky.

2. Současný stav problematiky

2.1. Kovová skla v objemové formě

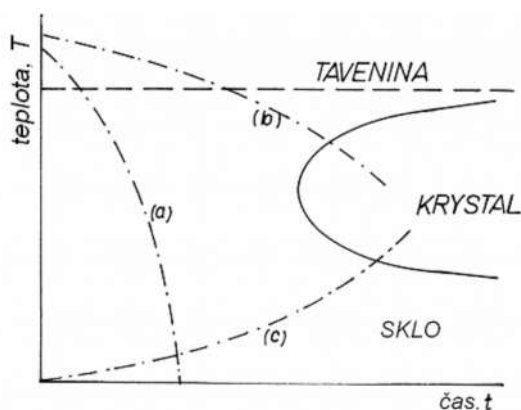
Kovová skla a obecně amorfní kovové slitiny jsou nekystalické slitiny, které se vyznačují statisticky neuspořádaným prostorovým rozložením atomů. Na velkou vzdálenost úplně postrádají krystalovou periodicitu a vykazují uspořádanost jen na krátkou vzdálenost – několik atomových poloměrů. Atomy se uspořádávají do shluků po sedmi až patnácti atomech okolo centrálního atomu a vytvářejí útvar nazývaný Kasperův mnohostěn [1].

Kovová skla jsou nerovnovážné materiály, mezi jejichž charakteristické vlastnosti patří skelný přechod. Skelný přechod je spojen se změnou vnitřního uspořádání, což způsobuje výrazné změny vlastností materiálu, například tepelné roztažnosti, kapacity a mechanických vlastností. Teplota skelného přechodu T_g není obecnou konstantou pro daný materiál, ale výrazně závisí na konkrétním složení a na rychlosti ohřevu při žíhání. Při vyhřátí na teplotu T_g dochází k omezení pohybu atomů na vzdálenost menší, než je jejich rozměr. Nad teplotou krystalizace T_c je materiál křehký a má vyšší tvrdost, v oblasti mezi teplotou skelného přechodu a teplotou krystalizace vykazuje materiál termoplastické chování. Tím že teplota skelného přechodu závisí na prvkovém složení, lze jí využít při charakterizaci materiálů. Proto je v řadě průmyslových odvětví velmi důležitá [2].

Díky neuspořádané atomové struktuře a absenci hranic zrn se u kovových skel nevyskytují krystalické defekty a mají homogenní, izotropní strukturu [3]. Díky této struktuře mohou kovová skla vykazovat některé vynikající vlastnosti v porovnání s krystalickými slitinami stejného prvkového složení: dobré magneticky měkké vlastnosti, velikou elasticitu, vysokou odolnost proti opotřebení a korozi a biokompatibilitu [4]. Ve srovnání s krystalickou ocelí a krystalickými slitinami Ti mají kovová skla na bázi Zr podobnou hustotu, ale vyšší Youngův modul pružnosti (např. 96 GPa pro $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$) a elasticou mez pevnosti (např. $\epsilon_{el} = 2\%$). Tato skla mají také vysokou mez pevnosti v tahu (1,9 GPa) – tj. vysoký poměr pevnosti k hmotnosti, kterou mnohonásobně přesahují hodnoty krystalických slitin a ocelí (0,10-0,16GPa) [5].

Poprvé byla o kovových sklech v objemové formě zmínka v článku z roku 1960, kdy Klement, Willens a Duwez publikovali výsledky svého výzkumu kovových skel Au-Si ($Au_{75}Si_{25}$) vytvořených rychlým ochlazením taveniny [6]. Následně bylo provedeno mnoho dalších studií například Chen a Turnbull z roku 1969 [7] nebo Chen z roku 1976 [8], zabývajících se různým složením kovových skel používajících dvouprvkové Au-Si a tříprvkové složení typu Pd-Si-XX (XX je nahrazeno některým z kovů: Ag, Cu, Au) a Pd-XX-Si (XX = Ni, Co, Fe) přičemž pro dosažení amorfní struktury bylo opět použito metod velmi rychlého ochlazení taveniny. Právě rychlost ochlazování byla limitujícím faktorem při výrobě kovových skel. Vzhledem k nutnosti velmi vysokých rychlostí ochlazování řádově $10^5 - 10^6$ Ks⁻¹ bylo v té době možné vyrábět kovová skla o typických rozměrech řádově μm s tvary úzkých pásků či drátků. Od 80. let 20. století Akihisa Inoue z Institutu pro materiálový výzkum Univerzity Tohoku a

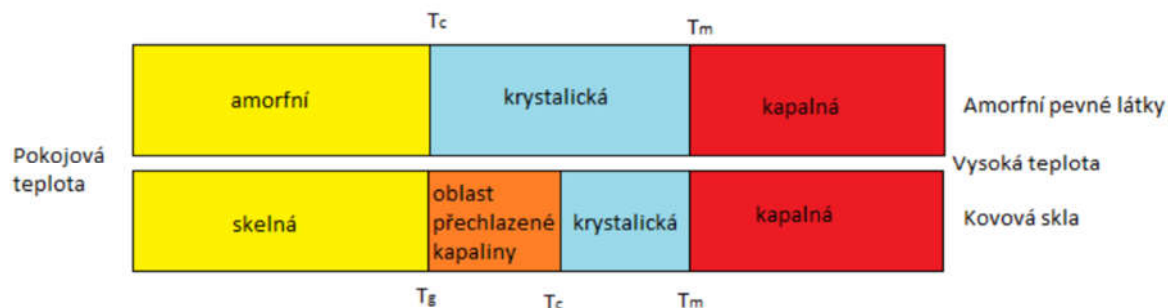
William L. Johnson z Calltechu přišli s objevem amorfních slitin ve formě kovových skel s multiprvkovým složením (tj. složené ze tří a více prvků) založených na La-, Mg-, Zr-, Pd-, Fe-, Cu-, Ti- s širokou oblastí přechlazené kapaliny a vytvářených nízkou rychlostí ochlazování $1-100 \text{ Ks}^{-1}$ [5]. To vedlo k prodloužení doby nutné ke krystalizaci (od ms do minut), což dovolilo tvořit tlustější odlitky ($>1 \text{ cm}$) [9]. Pro ilustraci podmínek nutných pro tvorbu kovového skla je vložen typický časově-teplotně-transformační (TTT Time-Temperature-Transformation) schématický diagram, ve kterém má hranice oddělující krystalický stav od amorfního tvar „nosu.“ Pro vznik skla musí být křivka chladnutí taveniny (a) tak strmá, aby se vyhnula oblasti krystalické fáze. Krystalizaci odpovídá křivka (b). Křivka (c) odpovídá zpětné krystalizaci (odskelnění).



Obrázek 1 TTT diagram (Time–Temperature–Transformation). Vznik skla – křivka (a), krystalizace – křivka (b), odskelnění – křivka (c). Převzato z [10]

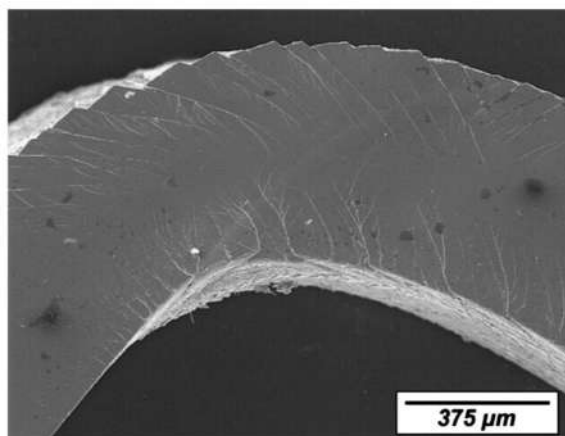
Pro dobrou schopnost tvořit kovové sklo by měl být nos krystalické oblasti posunut co nejvíce na pravou stranu (tj. křivka (a) pak nemusí být tak strmá a stačí tedy menší rychlost ochlazování). Teplota skelného přechodu blíží se teplotě tavení, tedy T_g/T_{av} co nejbližší k 1, by také usnadnila tvorbu skla [1].

Jak již bylo zmíněno výše, mezi důležité vlastnosti patří oblast přechlazené kapaliny ΔT . Kovová skla na rozdíl od amorfních slitin procházejí při zahřívání oblastí přechlazené kapaliny. Oblast přechlazené kapaliny je teplotně ohraničená: shora teplotou krystalizace T_c a zdola teplotou skelného přechodu T_g , jak je schematicky znázorněno na Obrázek 2. V oblasti přechlazené kapaliny lze kovová skla snadno formovat do jiných tvarů – termoplastické chování. V oblasti přechlazené kapaliny vykazují materiály částečnou „obnovu tvaru“ – vyhlazení defektů.



Obrázek 2 Schématické znázornění rozdílu stavových přechodů mezi amorfní pevnou látkou a kovovým sklem. Převzato z [37]

Jistá nevýhoda kovových skel oproti klasickým krystalickým kovům je v odolnosti proti namáhání a jejich nižší únavové pevnosti. Mechanismus rozpadu kovových skel – z důvodu jejich deformace při mechanickém namáhání – je založen na tvorbě smykových deformačních pásů (Anglicky Shear bands), které mají menší pevnost než okolní materiál, viz Obrázek 3. Deformace se tak stává nehomogenní. Při dalším namáhání nastane lom především podél hlavního smykového pásu, jež se nachází v hlavní smykové rovině materiálu [11,12].



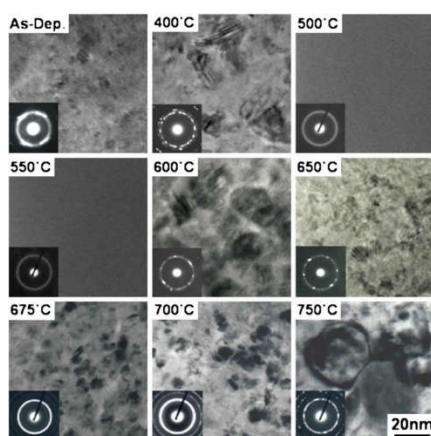
Obrázek 3 Fotografie ze skenovací elektronové mikroskopie zobrazující smykové pásy v plasticity ohnutém 0,5 mm tlustém pásku kovového skla na bázi Zr. Převzato z [12].

Jednou z možností, jak redukovat tvorbu smykových deformačních pásů je zmenšení tloušťky kovových skel pod kritickou hodnotu, což má za následek zvýšení plasticity a únavové odolnosti tenkovrstvých kovových skel [3]. Tenkovrstvá kovová skla mohou být připravena např. metodou magnetronového naprašování. Magnetronové naprašování je dobrou metodou pro výrobu kovových skel, protože materiál kondenzuje z plynné fáze, díky čemuž je dosaženo velmi vysoké rychlosti ochlazování (více než 10^6 K/s) – tím pádem dovoluje připravit i složení, která jsou jinou metodou nedosažitelná. Experimentální část této bakalářské práce se zabývá přípravou a chováním tenkovrstvých

kovových skel. Následující kapitoly jsou tedy zaměřeny na popis vlastností tenkovrstvých kovových skel neboli TFMGs (zkratka anglického Thin Film Metallic Glasses).

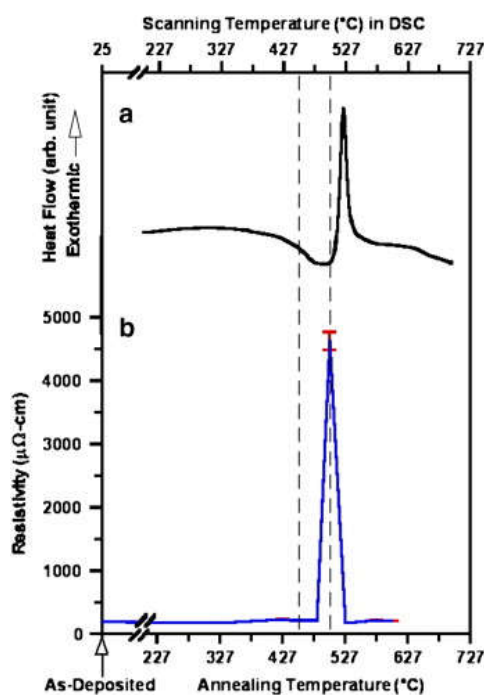
2.2. Tenkovrstvá kovová skla

Výzkum zabývající se tenkovrstvými kovovými skly se v počátcích soustředil zejména na nemísitelné binární systémy. Sem patří například Cu–Ta a Cu–W deponované odpařováním [13], Cu–Zr [14] a Al–Fe, Bi–Fe a Bi–Ti [13] připravené naprašováním. Na konci devadesátých let si získala tenkovrstvá kovová skla větší pozornost díky jejich aplikacím v mikroelektromechanických systémech. Konkrétněji šlo o ternární složení Zr–Cu–Al a Pd–Cu–Si. Podobně jako v případě kovových skel v objemové formě i u tenkovrstvých kovových skel se jednodušeji dosahuje amorfni struktury při multiprvkovém složení. Bylo zjištěno, že další možností, jak dosáhnout lepší amorfizace struktury je následné žíhání naprašovaných tenkovrstvých kovových skel po depozici, a to při teplotě ΔT (v oblasti přechlazené kapaliny) v rozsahu mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou krystalizace T_c . TFMGs, která jeví amorfizaci v oblasti přechlazené kapaliny zahrnují například systémy na bázi Zr [15], Fe [16], a Cu [17]. Typická doba trvání pro žíhání indukovanou amorfizaci činí jednu minutu v ΔT . Užitečným a běžně používaným nástrojem pro mikrostrukturní a krystalografické analýzy je transmisní elektronová mikroskopie. Jako příklad toho, jak probíhá amorfizace v oblasti přechlazené kapaliny, je ukázáno kovové sklo na bázi Fe, viz Obrázek 4. Ve stavu bezprostředně po depozici obsahuje amorfni matrice kovového skla nepatrné množství nanokrystalků. Ukazuje se, že s rostoucí teplotou se počet a velikost minoritních nanokrystalků zvětšuje až do teploty skelného přechodu T_g , která pro tuto vrstvu činí 500°C. V oblasti přechlazené kapaliny (tj. $\Delta T = 500\text{--}550^\circ\text{C}$) se metastabilní nanokrystalická fáze rozpouští v amorfni matici a dochází k úplné amorfizaci vrstvy. Při dalším zvyšování teploty nad teplotu krystalizace ($T_c = 600\text{--}750^\circ\text{C}$) se v amorfni struktuře znovu objevují krystalky. Následně dochází ke krystalizaci a růstu zrn.



Obrázek 4 TEM snímky zobrazující změny v mikrostruktuře kovového skla na bázi Fe, způsobené žíháním při různých teplotách. Převzato z [16]

Žihání je obecně spojeno s významnými změnami vlastností tenkovrstvých kovových skel. Tyto změny zahrnují například pokles tvrdosti a zvýšení elektrického odporu [15–17] nebo termoplastické chování. Termoplastického chování v oblasti ΔT je možné využít k opravě drobných škrábanců a trhlin, tzn. defekty v měřítku několika mikrometrů mají tendenci zmizet. Pokles tvrdosti v oblasti ΔT je spojen s přeměnou krystalické fáze v amorfni matici na téměř čistě amorfni strukturu. Naopak při žihání nad teplotou T_c dochází k prudkému zvětšování tvrdosti. Změny elektrických vlastností (konkrétně byl sledován měrný elektrický odpor) v oblasti ΔT taktéž souvisí se změnami vnitřní struktury kovového skla. Za prudký nárůst rezistivity nejspíše může náhodné atomové uspořádání v amorfni stavu v oblasti ΔT , zatímco přítomnost krystalické fáze ve vrstvách žihaných při teplotách jiných, než je ΔT má za následek relativně nízkou rezistivitu. Významný nárůst rezistivity v oblasti ΔT , v tomto případě (~25 násobek), může být využit například pro aplikaci v bezpečnostních jističích a vypínačích, kde se vyžaduje se změnou teploty právě rychlá změna měrného elektrického odporu. Na Obrázek 5 je znázorněno dramatické zvýšení měrného elektrického odporu v oblasti ΔT a také vliv žihání na tvrdost pro tenkovrstvé kovové sklo na bázi Cu ($\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{42}\text{Al}_4\text{Ti}_3$) [15,16].



Obrázek 5 (a) křivka získaná diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) a (b) závislost elektrické rezistivity vrstvy $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{42}\text{Al}_4\text{Ti}_3$ při žihání. Oblast ΔT je ohraničena přerušovanou čarou. Převzato z [17].

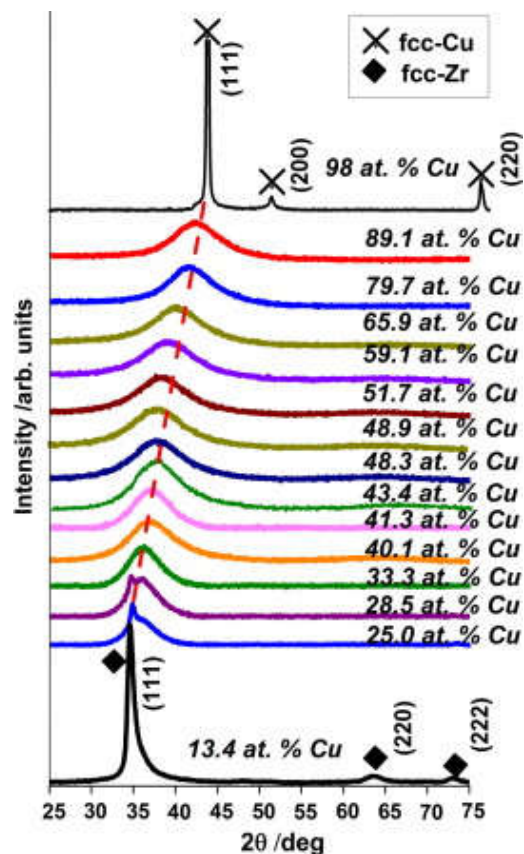
2.3. Amorfni tenkovrstvé slitiny Zr–Cu

Jelikož tato bakalářská práce staví na výsledcích předchozích prací zabývajících se binárními a ternárními tenkovrstvými slitinami na bázi Zr–Cu, budou se následující kapitoly a podkapitoly podrobně zabývat právě jimi. Binární slitiny Zr–Cu patří mezi jeden z nejvíce studovaných materiálů vůbec. K jeho přípravě se využívá různých metod. Doposud byly vydány například tyto studie zabývající se

tvorbou slitin Zr–Cu: pomocí nejpoužívanějšího způsobu - příprava magnetronovým naprašováním [14,18–20] nebo studie zaměřená na přípravu pomocí akumulárního válcování [21].

2.3.1. Struktura

Je nutno podotknout, že ne všechny magnetronově naprašované vrstvy Zr–Cu nutně musejí mít amorfni strukturu. Apreutesei a kol. se ve svých pracích [19,22,23] zabývali studiem vlivu chemického složení vrstev Zr–Cu na jejich strukturu co do podílu amorfni složky. V těchto pracích byly připraveny vrstvy od složení bohatého na Zr (13,4 at.% Cu) až po složení bohaté na Cu (98 at.% Cu). Na Obrázek 6 jsou znázorněny difraktogramy vrstev ve stavu, po depozici. Amorfni strukturu vykazují vrstvy se složením v rozmezí od 33,2 at.% Cu až do 89,1 at.% Cu. Obě vrstvy s největšími koncentracemi jednoho z prvků, tj. Zr– 13,4 at.% a 98,1 at.% Cu jsou zřetelně krystalické s plošně středovanou krystalickou mříží. Tato zjištění jsou v souladu s prací Zemana et al. [18], s tím rozdílem, že v práci [18] bylo dosaženo širšího rozsahu amorfni struktury – konkrétně již od 18 at.% Cu do 88 at.% Cu. Doposud se neobjevila studie, ve které by se podařilo vytvořit amorfni tenké vrstvy takto širokého rozsahu složení jako v [18]. Dále je z Obrázek 6 vidět, že s rostoucím obsahem Cu se široký amorfni pík posouvá do větších úhlů, to je dáno tím, že atomy Cu jsou oproti Zr menší, a tudíž při substituování Zr atomy Cu dochází ke zmenšování vzdálenosti mezi nejbližšími sousedícími atomy.

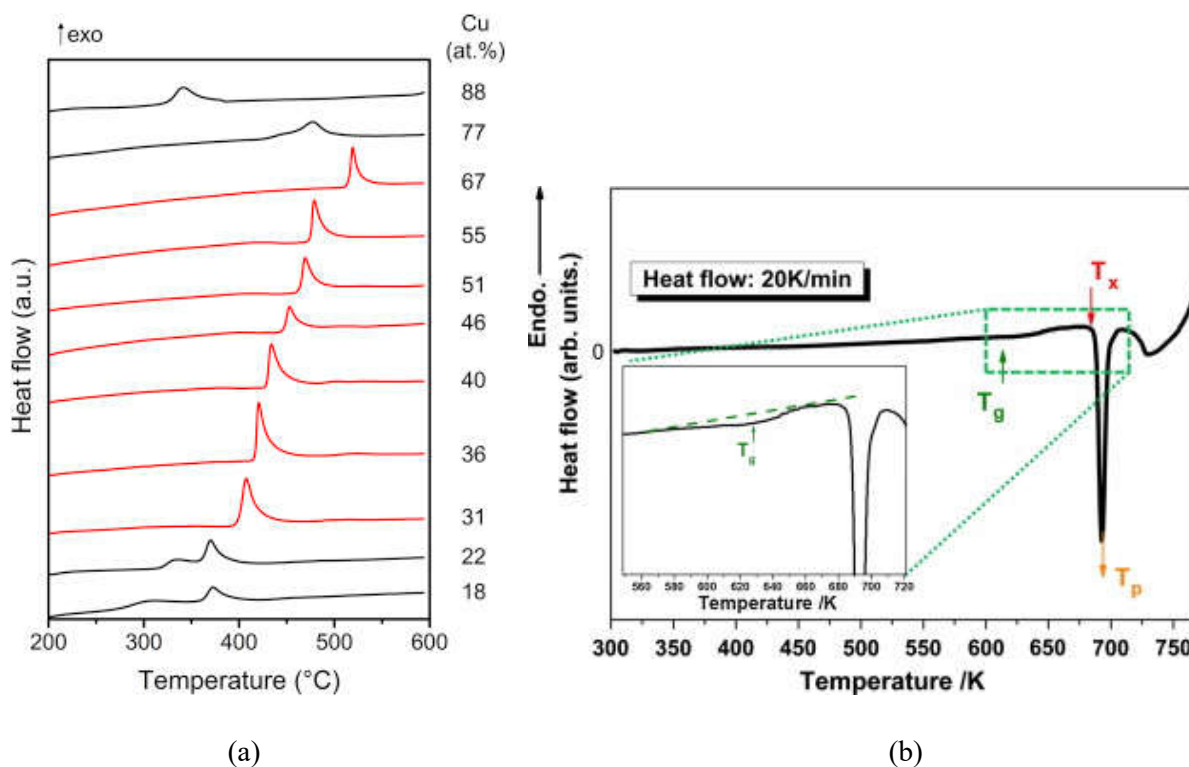


Obrázek 6 Rentgenové difrakční vzory vrstev Zr–Cu s různým obsahem Cu. Převzato z [19]

2.3.2. Tepelné vlastnosti

Tepelné vlastnosti vrstev připravených v pracích [19,22,23] byly zjišťovány diferenciální skenovací kalorimetrií s rychlostí ohřevu 20°C/min, v práci [18] byla použita rychlost ohřevu 30°C/min. Proto mají teploty T_g , a T_c , získané z těchto měření, trochu jiné hodnoty (tento fakt je podpořen prací [24] kde bylo sledováno jak se mění hodnoty T_g a T_c v závislosti na rychlosti ohřevu), ale obecně se shodují tím, že vykazují stejný trend – s rostoucím obsahem Cu se obě teploty zvyšují. Konkrétněji pro T_g od hodnot cca 355°C při 33 at.% Cu až k hodnotě cca 450°C při 80 at.% Cu. Na obrázku 7(a) jsou DSC křivky vrstev Zr–Cu z práce [18]. Až do 27 at.% Cu vykazují DSC křivky dva exotermické píky které se k sobě přibližují s rostoucím obsahem Cu. Vrstvy od 31 at.% Cu do 77 at.% Cu mají pouze jeden dobře definovaný exotermický pík. Pro obsah Cu větší než 67 at.% jsou pozorovány opět dva exotermické píky s nízkou intenzitou, které se s rostoucím obsahem Cu posouvají do nižších teplot.

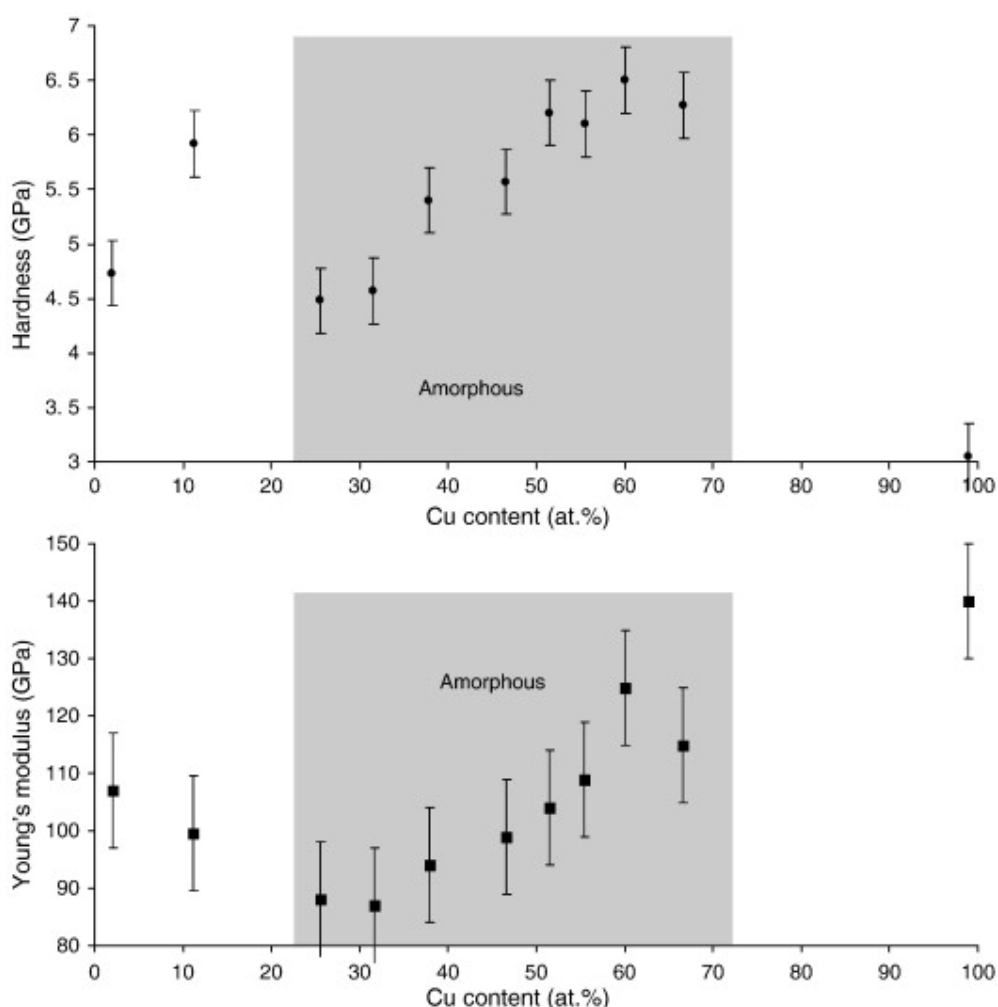
Na obrázku 7(b) je ukázán typický průběh DSC křivky pro TFMG Zr–Cu (konkrétně vrstva se 40,1 at.% Cu) s detailem na exotermický pík. Na obrázku 7(b) je také ukázáno kde se na endotermickém píku nachází teplota skelného přechodu T_g a teplota krystalizace T_x (v textu dále označovaná T_c).



Obrázek 7 (a) Vybrané DSC křivky vrstev Zr–Cu. Červené křivky odpovídají vrstvám s jedním, dobře definovaným exotermickým vrcholem. Rychlost ohřevu byla 30°C/min. Převzato z [18]. (b) DSC křivka tenkovrstvého kovového skla Zr–Cu s 40,1 at.% Cu, která podrobně popisuje skelný přechod a krystalizaci. Stanovené teploty skelného přechodu T_g , teploty krystalizace T_x (odpovídá T_c) a oblasti podchlazené kapaliny ΔT jsou zvýrazněny. Převzato z [19].

2.3.3. Mechanické vlastnosti

V práci [25] byl zkoumán vývoj tvrdosti a Youngova modulu v závislosti na obsahu Cu (Obrázek 8). Pro částečně nebo úplně krystalickou strukturu (obsah Cu 2 a 11,2 at.%) lze zvýšení tvrdosti s rostoucím obsahem Cu vysvětlit kombinovaným účinkem tuhého roztoku a zjemněné zrnitosti, která naopak snižuje hodnotu Youngova modulu. Pro amorfni vrstvy (25,6 až 66,6 at.% Cu) je vidět, že se zvyšujícím se obsahem Cu, dochází k zvyšování hodnot obou veličin. To lze přičíst poklesu průměrné meziatomové vzdálenosti, stejně jako vyšší vazebné energii. Tvrdost amorfni vrstev narůstá od hodnoty 4,5 GPa až k téměř 6,5 GPa. Hodnota Youngova modulu se zvětšuje od 88 GPa k 125 GPa a pak lehce klesne ke 115 GPa. V práci [22] se píše, že tvrdost některých tenkovrstvých kovových skel je mírně nižší než hodnoty dříve uvedené pro příslušné kovové sklo v objemové formě. Jinak jsou tyto výsledky v dobré shodě s výsledky jiných prací se stejným složením [18,22,23].



Obrázek 8 Hodnoty tvrdosti a Youngova modulu v závislosti na obsahu Cu u vrstev Zr–Cu. Převzato z [23].

2.4. Amorfni tenkovrstvé slitiny Zr–Hf–Cu

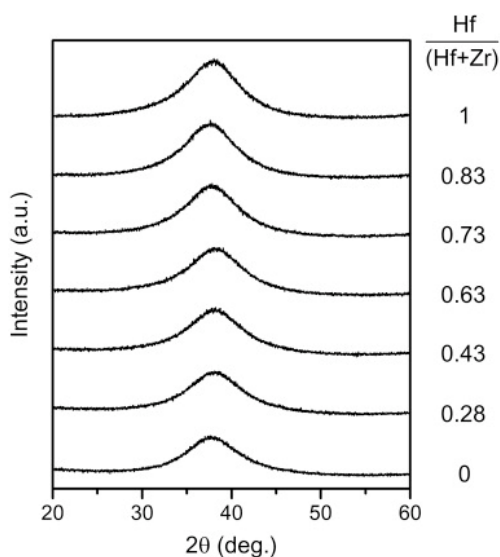
Bylo provedeno mnoho studií zabývajících se vylepšením vlastností amorfni binárních sloučenin Zr–Cu přidáním třetího prvku, např. Hf [2,26], Al [27,28].

Přidání Hf bylo studováno především teoreticky se zaměřením na schopnost tvořit kovová skla v ternárním systému Zr–Hf–Cu. Výpočty ukázaly, že ternární systém Zr–Hf–Cu umožňuje vytvářet kovová skla v širokém rozsahu prvkového složení. Je to dáno mimo jiné tím, že Hf má podobný atomový poloměr jako Zr (oba kolem 155 pm [29]), a proto se dá předpokládat jednoduché nahrazení části Zr ve vrstvách Zr–Cu. Teoreticky bylo zjištěno, že přidáním Hf se v systému na bázi Zr–Cu zvětšuje schopnost tvořit kovové sklo [30].

Experimentálně existují pouze dvě studie, z nichž Basu et al. se zaměřili na kovová skla v objemové formě v podobě tenkých pásků, tvořených technikou „single roller melt-spinning“ s jedním složením Zr–Hf–Cu. Toto jedno složení bude diskutováno společně s druhou experimentální prací Zítek et. al. [26] kde byly ternární slitiny tenkých vrstev Zr–Hf–Cu nanášeny magnetronovým naprašováním. Na studii [26] navazuje tato bakalářská práce.

2.4.1. Struktura

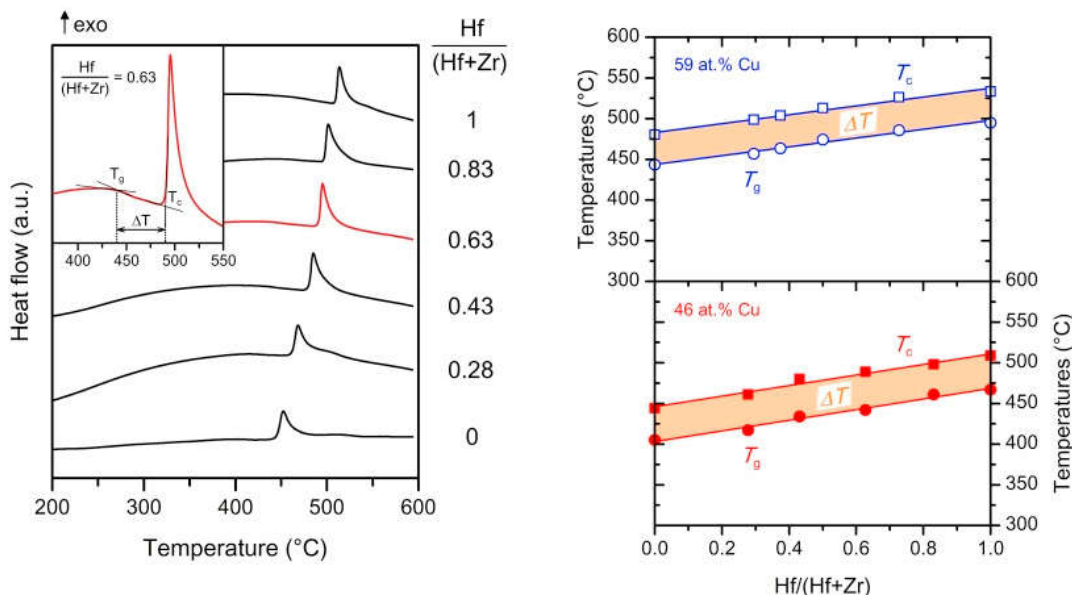
V rámci práce [26] byly připraveny 2 série vrstev Zr–Hf–Cu s různým obsahem Cu. První série s přibližně 46 at.% Cu a druhá série s přibližně 59 at.% Cu. Zr bylo v obou sériích postupně nahrazováno Hf při zachování konstantního obsahu Cu. Bylo zkoumáno, jaký vliv má poměr Hf/(Hf+Zr) na strukturu vrstev. Na Obrázek 9 jsou znázorněny XRD křivky pro sérii s 46 at.% Cu v závislosti na měnícím se poměru Hf/(Hf+Zr). Je vidět, že XRD křivky jsou pro všechna prvková složení charakterizovány jedním širokým píkem nízké intenzity bez jakýchkoliv jiných viditelných difrakčních vrcholů krystalických fází. Velmi podobně vyšly XRD křivky také pro sérii vrstev s 59 at.% Cu. Přítomnost širokého píku s nízkou intenzitou ukazuje, že vrstvy Zr–Hf–Cu jsou po depozici rentgenově amorfni pro všechna zkoumaná prvková složení. Tyto experimentální výsledky odpovídají teoretickým předpokladům z práce [2].



Obrázek 9 XRD křivky série vrstev Zr–Hf–Cu se 46 at.% Cu měřených ve stavu po depozici.

2.4.2. Tepelné vlastnosti

Obě série tenkých vrstev Zr–Hf–Cu z práce [26] byly podrobeny DSC analýze. Na obrázku 10 vlevo jsou DSC křivky tenkých vrstev Zr–Hf–Cu s obsahem Cu přibližně 46 at.%. Detail zobrazuje teplotu skelného přechodu T_g , teplotu krystalizace T_c , a oblast přechlazené kapaliny ΔT pro vrstvu s poměrem $Hf/(Hf+Zr) = 0,63$. Je vidět, že každá křivka má jeden dobře rozeznatelný krystalizační pík. Na obrázku 10 vpravo je zobrazen vývoj T_c (čtverce), T_g (kolečka) a $\Delta T = T_c - T_g$ (oranžová plocha) s rostoucím poměrem $Hf/(Hf+Zr)$ obou sérií. Pro obě série byl s rostoucím obsahem Hf pozorován posun píku do vyšších teplot. Jediný rozdíl mezi DSC křivkami obou sérií je, že pro sérii s větším obsahem Cu jsou exotermické píky ve vyšších teplotách při stejném poměru $Hf/(Hf+Zr)$. Vzhledem k téměř lineárnímu vývoji zůstává velikost oblasti ΔT téměř konstantní, přibližně 43°C pro sérii s 46 at.% Cu a 40°C pro sérii s 59 at.% Cu. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami zjištěnými v práci [2] pro kovové sklo $Cu_{50}Zr_{25}Hf_{25}$ v objemové formě. Posun exotermických píků s rostoucím poměrem $Hf/(Hf+Zr)$ naznačuje nárůst teplotní stability vrstev Zr–Hf–Cu v porovnání s binárními systémy Zr–Cu.

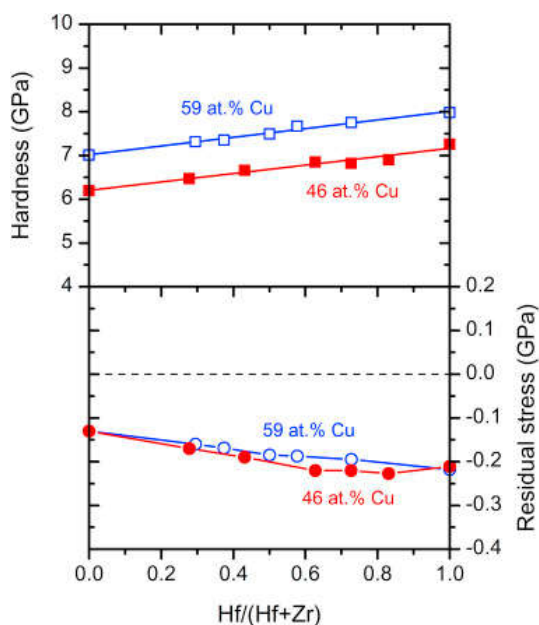


Obrázek 10 Vlevo DSC křivky tenkých vrstev Zr–Hf–Cu s obsahem Cu kolem 46 at. %. Detail zobrazuje teplotu skelného přechodu T_g , teplotu krystalizace T_c , a oblast přechlazené kapaliny ΔT pro vrstvu s poměrem $Hf/(Hf+Zr) = 0,63$. Vpravo vývoj T_c (čtverce), T_g (kolečka) a $\Delta T = T_c - T_g$ (oranžová plocha) s rostoucím poměrem $Hf/(Hf+Zr)$.

2.4.3. Mechanické vlastnosti

Vliv prvkového složení na tvrdost kovových skel Zr–Hf–Cu je zobrazen v horní části Obrázek 11 [26]. Je zřejmé, že tvrdost se monotónně zvyšuje se zvyšujícím se poměrem $Hf/(Hf+Zr)$ z 6.2 GPa na 7.3 GPa pro sérii vrstev se 46 at.% Cu a od 7.0 GPa na 8.0 GPa pro sérii vrstev se 59 at.% Cu. Spodní část Obrázek 11 ukazuje zbytkové pnutí jako funkci poměru $Hf/(Hf+Zr)$. Všechny deponované vrstvy

mají tlakové zbytkové pnutí, které se v absolutní hodnotě nepatrně zvyšuje z 0,13 na 0,23 GPa s rostoucím poměrem Hf/(Hf+Zr) a pro obě série se výrazně neliší. Tlakové pnutí je výhodné z hlediska zvýšení tvrdosti a možného potlačení šíření trhlin v materiálu. Vývoj efektivního Youngova modulu vykazuje stejný trend jako vývoj tvrdosti. Hodnoty se pohybují od 109 GPa do 127 GPa pro sérii vrstev se 46 at.% Cu a od 121 GPa po 131 GPa pro sérii vrstev s 59 at.% Cu. V případě vývoje elastické vratnosti, nebyla pozorována žádná silná závislost na poměru Hf/(Hf+Zr). Hodnoty se pohybují v úzkém pásmu mezi 36,1% až 38,4% pro obě série.



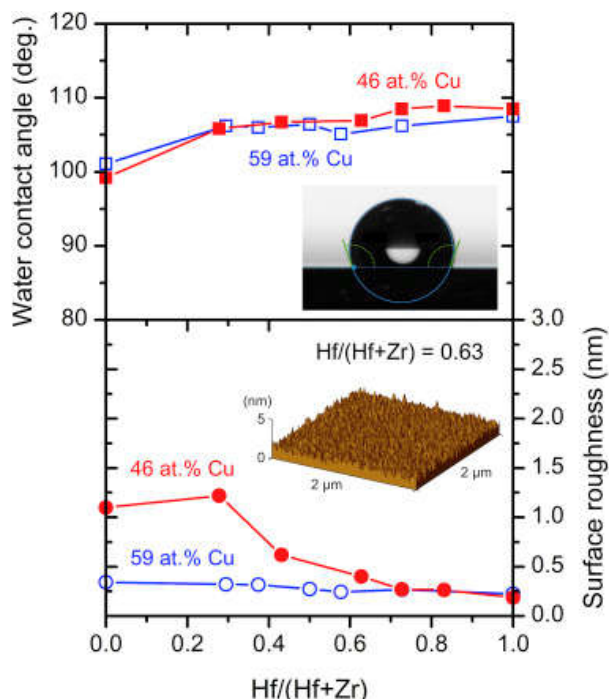
Obrázek 11 Tvrdost a zbytkové pnutí vrstev Zr–Hf–Cu při 46 at.% Cu a 59 at.% Cu.

Porovnáním dat zobrazených na Obrázek 10 a Obrázek 11 je vidět jasná korelace vývoje krystalizační teploty, teploty skelného přechodu a tvrdosti. Ve srovnání s binárními systémy Zr–Cu vykazují vrstvy obsahující Hf vyšší tvrdost, což autoři vysvětlují tím, že s ohledem na to, že Hf nahrazuje Zr ve struktuře těchto kovových skel bez významné změny atomového uspořádání, lze předpokládat, že zvýšení všech výše uvedených hodnot je primárně spojeno se zvýšením průměrné energie vazby. To je dáno skutečností, že Hf vykazuje větší překryv d-orbitalů než Zr, což vede ke kovalentnějšímu charakteru smíšených kovově kovalentních vazeb a následně k vyšší energii vazby.

2.4.4. Povrchové vlastnosti

Povrchové vlastnosti tenkovrstvých kovových skel Zr–Hf–Cu (smáčivost a drsnost povrchu) jsou zobrazeny na Obrázek 12 jako funkce poměru Hf/(Hf+Zr) [26]. Smáčivost byla vyhodnocena pomocí kontaktního úhlu kapky vody s povrchem. Z horní části Obrázek 12 lze vidět, že vrstvy z obou sérií vykazují hydrofobní povrch. Hodnoty kontaktního úhlu vody se pohybují od 99° do 109°. Je možné si všimnout, že úhel styku s vodou je vyšší o cca 5° ve srovnání s binárními filmy Zr–Cu, když je do vrstev

začleněn nejnižší podíl Hf tj. $(\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr})) \approx 0.3$. Na druhou stranu pro zkoumané kompozice neexistuje žádný významný vliv obsahu Cu na smáčivost.

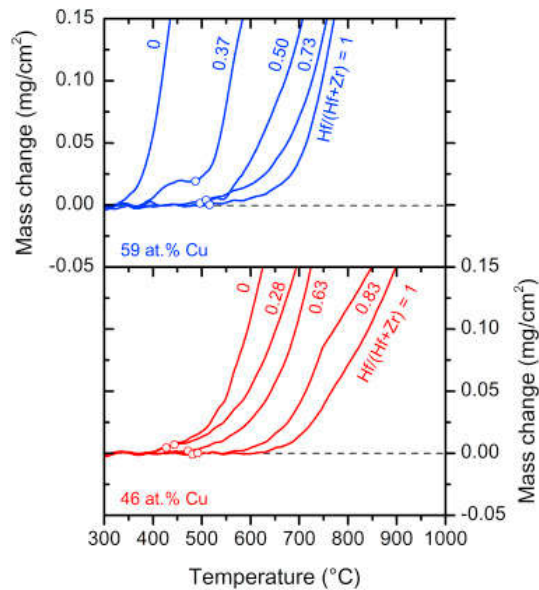


Obrázek 12 Kontaktní úhel vody a povrchová drsnost vrstev Zr–Hf–Cu se 46 at.% Cu a 59 at.% Cu. AFM obraz morfologie povrchu a fotografie vodní kapky vrstvy Zr–Hf–Cu s poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) = 0,63$.

Spodní část Obrázek 12 ukazuje drsnost povrchu obou sérií. Všechny vrstvy vykazují velmi nízkou drsnost povrchu. Jak je vidět, drsnost povrchu se s rostoucím poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr})$ snižuje až na extrémně nízkou hodnotu 0,2 nm, což naznačuje velmi hladký povrch tenkovrstvých kovových skel Zr–Hf–Cu. Snížení je výraznější u série se 46 at.% Cu.

2.4.5. Oxidační odolnost

Termogravimetrické oxidační křivky obou sérií vrstev Zr–Hf–Cu měřených v syntetickém vzduchu od pokojové teploty až do 1000°C jsou uvedeny na Obrázek 13. Je zřejmé, že odolnost proti oxidaci je silně závislá na obsahu Cu a poměru $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr})$ [26]. Binární film Zr–Cu s 46 at.% Cu začne oxidovat při přibližně 400°C, zatímco film s 59 at.% Cu při teplotě o 100°C nižší. To znamená, že vyšší obsah Cu má negativní vliv na odolnost proti oxidaci. To proto, že oxidovaná Cu tvoří méně účinnou difuzní bariéru proti oxidaci než oxidovaný Zr. Bylo ukázáno, že čistá vrstva Cu rychle oxiduje při teplotě přibližně 300°C, zatímco vrstva čistého Zr při teplotě přibližně 400°C [31].



Obrázek 13 Oxidační odolnost vrstev Zr–Hf–Cu pro 46 at.% Cu a 59 st.% Cu. Otevřené kruhy představují krystalizační teploty získané DSC při rychlosti ohřevu 30°C/min a přepočítané na rychlost ohřevu 10°C/min.

Postupná náhrada Hf za Zr způsobuje posun počátku oxidace do vyšších teplot v obou sériích vrstev. Otevřené kruhy, zakreslené na křivkách na Obrázek 13, představují krystalizační teploty pro každé složení získané DSC. Je zřejmé, že všechny vrstvy z obou sérií připravené s poměrem $\text{Hf}/(\text{Hf}+\text{Zr}) \geq 0,5$ vykazují nízký hmotnostní nárůst dříve, než začnou krystalizovat. To naznačuje, že přidání Hf do vrstev má pozitivní vliv na oxidační chování a umožňuje zachovat vysokou oxidační odolnost tenkovrstvých kovových skel Zr–Hf–Cu dokonce i v oblasti ΔT .

2.5. Vliv dopování Si a Al v kovových sklech

Zatím neexistují žádné studie zabývající se kvaternárními systémy Zr–Hf–X–Cu (X = Si nebo Al). Proto je očekávaný vliv dopování Si a Al zhodnocen na základě chování v jiných systémech.

2.5.1. Vliv Si

Vliv dopování Si byl obecně zkoumán u objemových materiálů s důrazem na schopnost tvořit sklo a na teplotní chování (nebyli do detailu zkoumány další vlastnosti zahrnující např. mechanické a elektrické vlastnosti, drsnost atd.). Vliv Si byl obvykle zkoumán pouze pro složení s maximálním obsahem do 2 at% Si.

V práci [32] byl zkoumán vliv přidávání Si do slitin $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34-x}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_x$ v objemové formě, přidáváním 0,5, 1 a 2 at.% Si se zajišťuje amorfni struktura, zvětšuje se teplotní stabilita, do 1 at.% Si se zlepšuje schopnost tvořit kovové sklo a zmenšuje se hodnota nutné rychlosti chlazení. Při přidání 2 at.% Si se schopnost tvořit kovové sklo opět snižuje, i přestože se zvětšila oblast přechlazené kapaliny. V práci [33] byl zkoumán vliv dopování Si do slitin $\text{Cu}_{55-x}\text{Hf}_{45}\text{Si}_x$ (x = 0, 0,5, 1 a 2 at.%). Všechny tyto objemové slitiny byly amorfni. Výsledky jsou obdobné jako v práci [32]. S rostoucím podílem Si se

zvětšuje oblast ΔT (z 39°C pro 0 at.% Si na 58°C pro 2 at.% Si), a teploty T_c a T_g se posouvají do vyšších hodnot.

2.5.2. Vliv Al

Vliv dopování Al byl zkoumán převážně u objemových materiálů s důrazem na schopnost tvořit sklo, na teplotní odolnost a na mechanické vlastnosti (ostatní vlastnosti nebyly do detailu zkoumány). Vliv Al byl zkoumán v širším rozsahu než v případě Si (od 3 at.% Al do 10 at.% Al).

Dopováním Al do objemových kovových skel $(Zr_{50}Cu_{50})_{100-x}Al_x$ dochází k rozšiřování oblasti ΔT , zlepšování teplotní stability, schopnosti tvořit kovové sklo a mechanických vlastností [27,28]. Například tvrdost se zvýší z hodnoty 7,3 GPa pro samotné $Zr_{50}Cu_{50}$ až na hodnotu 8,7 GPa pro $(Zr_{50}Cu_{50})_{90}Al_{10}$ [27]. Teplota skelného přechodu se pro tato dvě složení zvýšila z hodnoty 670K na 706K [27,28]. Příčina zlepšení uvedených vlastností přidáním Al, není v těchto člácích diskutována.

3. Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat a stručně shrnout současný stav problematiky v oblasti vlastností tenkovrstvých multiprvkových kovových skel na bázi systému Zr–Cu.
2. Porozumět přípravě vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu metodou magnetronového naprašování a zvládnout charakterizaci jejich složení, struktury a vlastností na analytických přístrojích.
3. Vyhodnotit a interpretovat výsledky provedených analýz.

4. Metody zpracování

Vrstvy analyzované v rámci této bakalářské práce byly připraveny na katedře fyziky.

4.1. Experimentální zařízení

4.1.1. Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování je jednou z mnoha metod PVD (physical vapour deposition), jejichž princip spočívá v odprášení nebo odpaření materiálu terče, převedení onoho materiálu do plynné fáze a následné kondenzaci těchto par na substrátu.

Proces magnetronového naprašování obecně spočívá v tom, že terč tvořící katodu je bombardován energetickými ionty generovanými v hustém plazmatu situovaném před terčem. Bombardování způsobuje „rozprašování“, vyražení atomů z povrchu terče. Vyražené atomy následně mohou kondenzovat na povrchu substrátu a tvořit tak tenkou vrstvu. Jako důsledek bombardování jsou z povrchu emitovány také sekundární elektrony, tyto elektrony hrají důležitou roli při udržování plazmatu.

4.1.2. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování zajišťuje vysokou hustotu plazmatu a vysoký stupeň ionizace. To je zapříčiněno tím, že je napětí na terč dodáváno jen v krátkých pulzech (obvykle 50-200 μ s) s nízkou frekvencí opakování (do 1kHz) a střídou $\sim 1\%$, proudová hustota je v řádu jednotek až stovek A. cm⁻² tím je dosahováno výkonu v řádu jednotek až stovek kW.cm⁻² v jednom pulzu. Výkon dodaný pulzem během jedné periody je srovnatelný s výkonem, který je dodaný výbojem kontinuálním za stejnou dobu jakou má jedna perioda. Během neaktivní fáze se mezi jednotlivými pulzy terč chladí, aby se předešlo přehřátí. Optimalizace depozičních parametrů, dovoluje větší kontrolu depozičních procesů a vytváření vrstev s lepší adhezí a mechanickými vlastnostmi. V důsledku toho jsou vrstvy vytvořené pomocí HiPIMS hustší a nemusí vykazovat sloupcovou strukturu (lepší mechanická odonost).

4.1.3. Depoziční aparatura

Na přípravu vrstev byl použit depoziční systém AJA International ATC 2200-V (Obrázek 14). S nerezovou depoziční komorou válcového tvaru o průměru 55,8 cm a délce 41,9 cm. V komoře se nachází 4 magnetrony s permanentními magnety. Komora byla čerpána turbomolekulární vývěvou s čerpacím výkonem 1200 l/s v sérii doplněnou vícestupňovou Rootsovou vývěvou s čerpacím výkonem (27 m³/h). Bylo tak dosaženo základního tlaku nižšího než 5x10⁻⁵ Pa. Po odčerpání vzduchu je možné komoru naplnit pracovním plynem. Pro depozice byl použit argon při tlaku 0,533 Pa (4mTorr). Na magnetronech byly umístěny terče Zr, Hf, Al, Si a Cu kruhového tvaru (průměr 50,8 mm, výška 6,35 mm) nepřímě chlazené vodou. Magnetrony s terči Zr, Hf a Si/Al byli napájeni zdroji (Pinnacle Plusp 5/5 kW, Advanced Energy a DCXS-750-4, AJA International) pracujícími ve dc módech zatím co magnetron s terčem Cu byl napájen pulzním dc zdrojem (TruPlasma Highpulse 4002, Hüttinger Elektronik) pracujícím v módu vysokovýkonových pulzů. Průměrná hustota výkonu v pulzu na terč byla nastavena na 1000 W/cm². Délka pulzu byla nastavena na konstantní hodnotu 200 ms. Všechny vrstvy

byly naneseny na leštěné a ultrazvukem předčištěné monokrystalické Si(100), sodno-vápenné sklo a molybdenové substráty bez externího ohřevu. Stolek se substráty se nad magnetrony otáčel rychlostí 40 ot/min ve vzdálenosti 150 mm. Prvkové složení vrstev Zr–Hf–Si/Al–Cu bylo řízeno nezávislou úpravou depoziční rychlosti jednotlivých terčů. Pro terče Zr, Hf, Si a Al úpravou dc napájení a pro terč Cu upravením průměrného výkonu v pulzu. Depoziční rychlosti byly měřeny před každou depozicí a pro každý terč samostatně pomocí křemenného monitorovacího krystalu (SQM-160, Inficon).



Obrázek 14 ATC 2200-V Sputter System společnosti AJA International, Inc.

4.2. Analýzy vrstev

4.2.1. Tloušťka vrstev

Tloušťka vrstev byla měřena kontaktním profilometrem Dektak 8 Stylus. Při depoziaci je část substrátu zakryta, díky čemuž se vytvoří schod, který je následně použit pro měření tloušťky. Měření probíhá tak, že diamantový hrot přejede po povrchu vrstvy v oblasti schodu a tím je vychýlen ve svislé poloze. Dané vychýlení je zaznamenáváno a odpovídá tloušťce vrstvy h . Pro zpřesnění výsledku je měření provedeno na třech různých místech a následně zprůměrováno. Pro minimalizaci vlivu otřesů je profilometr umístěn na plovoucím vzduchovém stolku. S použitím vzorce (4.1), lze díky získané tloušťce vrstvy h určit depoziční rychlost procesu a_D :

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

kde t_D je doba depoziace.

4.2.2. Pnutí ve vrstvách

Zbytkové pnutí bylo měřeno, stejně jako tloušťka, profilometrem Dektak 8. K měření byly použity vzorky rozměru 5x 40 mm na křemíkovém substrátu. Pro měření je třeba znát poloměr křivosti substrátu R_{sub} ještě před depozicí a vědět o jaký substrát se jedná. Poté se změří poloměr křivosti substrátu s nanosenou vrstvou R_{vrs} . Měření je opět zajištěno přejezdem diamantového hrotu, tentokrát však přes delší stranu vzorku. Přístroj vykreslí graf zobrazující vnitřní pnutí. Využitím známých parametrů materiálu a naměřených hodnot R_{sub} a R_{vrs} lze pomocí vzorce (4.2) spočítat hodnotu vnitřního pnutí [34].

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

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

4.2.3. Mechanické vlastnosti

Tvrdość materiálu je definována jako odpor proti vnikání cizího tělesa. Právě z této definice vychází většina přístrojů pro měření tvrdosti. V případě měření tvrdosti tenkovrstvých materiálů se mluví spíše o mikrotvrdości a oproti klasickým vnikacím metodám se liší použitím mnohem menší zatěžovací síly, aby byly měřeny vlastnosti samotné vrstvy a nikoli substrátu. Tvrdość zkoumaných vrstev byla měřena na křemíkovém substrátu pomocí mikro tvrdoměru Fisherscope H100. Tento přístroj využívá metody měření dle Vickerse a tedy, indentační zkoušky tvrdým hrotem ve tvaru čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136°. Výstupem měření tohoto přístroje je indentační křivka (složená ze zatěžovací a odlehčovací křivky), tj. závislosti hloubky vpichu na působící zatěžovací síle. Z této křivky je určena indentační tvrdost H dle vztahu (4.3). Z tvaru křivek lze určit, jestli je materiál spíše elastický či plastický.

$$H = \frac{F_{max}}{A_p}, \quad (4.3)$$

kde H je indentační tvrdost, F_{max} je maximální zatěžovací síla a A_p je obsah průmětu plochy vtisku do roviny povrchu vzorku. Pro Vickersův hrot je $A_p = 26,43 h_c^2$, kde:

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

h_{max} je maximální hloubka vniku, h_r je plastická hloubka vniku určená průsečíkem tečny odlehčovací křivky s osou hloubky vniku indentoru a ε je korekční faktor závislý na tvaru indentoru ($\varepsilon = 0,75$ pro čtyřboký jehlan).

Dalším důležitým parametrem mechanických vlastností, které je nanoindentor schopen vyhodnotit, je Youngův modul pružnosti E , který určuje, jak moc je deformace materiálu plastická

v závislosti na napětí působícím na materiál [35]. Youngův modul pružnosti je možné určit z Hookova zákona daného vztahem (4.5):

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

kde σ je použité mechanické napětí, ε je relativní prodloužení a E je Youngův modul pružnosti. Pro tenké vrstvy se používá efektivní Youngův modul pružnosti E^* daný vztahem (4.6):

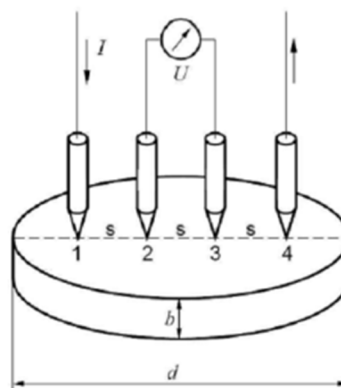
$$E^* = \frac{E}{1 - \nu_f^2}, \quad (4.6)$$

kde ν_f je Poissonova konstanta vrstvy.

Měření mechanických vlastností probíhalo při zatěžovací síle 10mN, byla vytvořena indentační matice o velikosti 6x6. Z naměřených 36 vpichů byla odebrána špatná měření (evidentně jiný průběh vzhledem k většinovému trendu) a ostatní hodnoty byly zprůměrovány.

4.2.4. Elektrická rezistivita vrstev

Mezi nejrozšířenější metodu měření rezistivity (měrného elektrického odporu) polovodičů a vodičů patří čtyřbodová metoda. Spočívá v přitlačení čtyř hrotů umístěných v jedné rovině kolmé k povrchu vrstvy. Vzdálenosti mezi všemi kontakty jsou stejné – 1 mm. Do vnějších kontaktů je přiveden proud a mezi vnitřními kontakty se měří napětí. Schéma čtyřbodové metody je znázorněno na obrázku 15.



Obrázek 15 Schéma principu čtyřbodové metody měření rezistivity vrstev. Převzato z [36].

Elektrickou rezistivitu lze vypočítat pomocí vztahu (4.7):

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_T, \quad (4.7)$$

kde U je napětí mezi vnitřními hroty, I je proud mezi vnějšími hroty b je tloušťka měřené vrstvy, F je korekce na tloušťku vrstvy, C je korekce na plošný rozměr vrstvy, K_s je korekce geometrických rozměrů hlavice a K_T je korekce na teplotu v místnosti.

4.2.5. Struktura vrstev

Struktura vrstev byla určena pomocí rentgenové difrakce (XRD – X-Ray Diffraction). XRD je nedestruktivní metoda založená na odrazu rentgenových paprsků od krystalografických rovin. K interferenci difraktovaného záření dochází pouze, jestliže je splněna podmínka definovaná pomocí Braggovy rovnice ve tvaru:

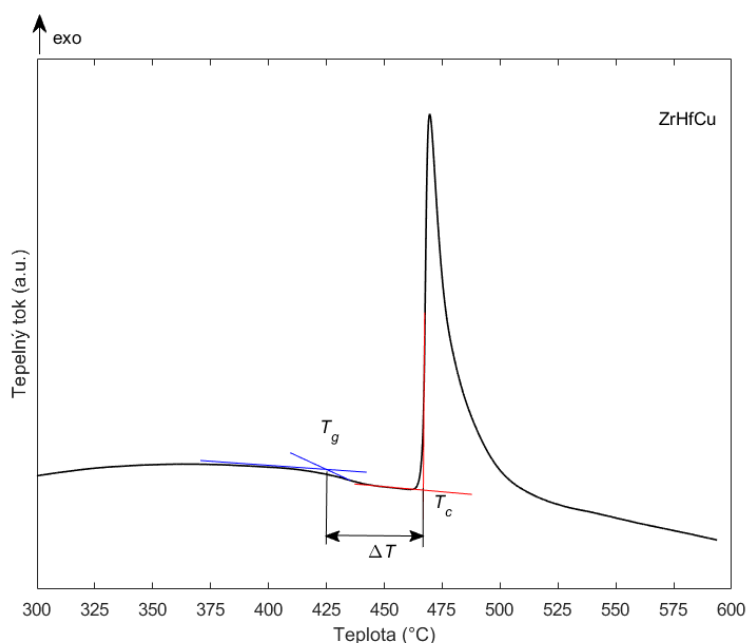
$$2 d \sin \theta = n \lambda, \quad (4.8)$$

Kde n je přirozené číslo, odpovídající interferenčnímu maximu n -tého řádu, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je mezivrstevná vzdálenost a θ je úhel difrakce. Výsledkem XRD měření je difraktogram.

4.2.6. Fázové přeměny ve vrstvách

Fázové přeměny byly zkoumány na fragmentech vrstev, získaných sloupnutím z molybdenového substrátu. Měří se pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Tato metoda je založena měření rozdílu teplot během řízeného ohřevu referenčního a zkoumaného vzorku. Výstupem je DSC křivka, která zobrazuje závislost tepelného toku na teplotě (dynamický způsob) nebo na čase výdrže na konkrétní teplotě (izotermický způsob). Děje během ohřevu se projeví na DSC křivce v podobě endotermických (spotřebované teplo) nebo exotermických píků (odevzdané teplo).

Ze získané křivky lze určit: teplotu skelného přechodu T_g z průsečíku tečen proložených DSC křivkou v konvexní a konkávní části (modrá barva na obrázku 16), T_g by měla být lokálním inflexním bodem před krystalizačním píkem a teplotu krystalizace T_c , která se určí jako průsečík tečen protažený horizontálním a vertikálním směru u paty krystalizačního píku (červená barva na obrázku 16).



Obrázek 16 Detail krystalizačního píku DSC křivky kovového skla Zr-Hf-Cu s vyznačenými teplotami T_g , T_c a oblastí ΔT . Upraveno z výsledkové části.

4.2.7. Prvkové složení vrstev

K určení prvkového složení byla použita energiově disperzní spektroskopie (EDS) a vlnově disperzní spektroskopie (WDS) obě za použití urychlovacího napětí 20 keV. Technika EDS je založená na detekci charakteristického rentgenového záření emitovaného při zaplnění elektronové díry ve vnitřní slupce atomu elektronem z vnější slupky. Každý prvek je charakterizován specifickými energiemi rentgenového záření, díky tomu je možné rozlišit, jaké prvky se ve vrstvě nacházejí. Emitované záření je měřeno EDS detektorem, zesíleno a následně zaznamenáno. Poté proběhne EDS analýza porovnáním získaného spektra s referenčními standardy čistých prvků nebo jejich sloučenin. Pro zjištění prvkového složení byla provedena dvě měření na každém vzorku a následně zprůměrována. Rozdíl metody EDS a WDS spočívá v tom, že EDS měří celé spektrum naráz, kdežto WDS jde po jednotlivých energiích. Technika WDS je tedy založena na detekci charakteristické vlnové délky rentgenového záření, proto trvá měření déle, ale má vyšší přesnost, jinak je princip stejný jako pro EDS. Pomocí WDS byl měřen obsah Si vrstev Zr–Hf–Si–Cu.

4.2.8. Morfologie povrchu vrstev

Morfologie zkoumaných vrstev byla měřena mikroskopem atomárních sil Smart-SPM v bezkontaktním režimu na ploše $2 \times 2 \mu\text{m}$. Princip metody spočívá v tom, že se velmi ostrý hrot, kolmo upevněný na nosníku, pohybuje nad vzorkem a změna morfologie povrchu způsobuje změnu amplitudy volného kmitání nosníku v důsledku van der Waalových sil. Informace o velikosti interakce je zprostředkovávána na detektor odráženým laserovým paprskem.

4.2.9. Kontaktní úhel vody

Kontaktní úhel vody úzce souvisí se smáčivostí a je definován úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky vody s povrchem vrstvy. Je-li velikost kontaktního úhlu menší než 90° označují se dané povrchy jako hydrofilní (smáčivé) naopak je-li velikost kontaktního úhlu větší než 90° jsou dané povrchy označovány jako hydrofobní (nesmáčivé). Kontaktní úhel byl měřen za použití přístroje Drop Shape Analyzer DSA30. Kapka nanesená na povrch měla objem $2 \mu\text{l}$ a následně byla prostřednictvím počítačového softwaru vyhodnocena velikost kontaktního úhlu.

5. Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny a diskutovány výsledky analýz a měření dvou různých sérií vrstev. Všechny tyto zkoumané vrstvy byly připraveny na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni. Pro první sérii byl zkoumán vliv dopování Al ve vrstvách Zr–Hf–Al–Cu, pro druhou sérii vliv dopování Si ve vrstvách Zr–Hf–Si–Cu, pro obě série byl zachován neměnný podíl Cu cca 46 at.%. Al a Si bylo přidáváno na úkor Zr a Hf, přičemž byl zachován poměr Hf:Zr \approx 50:50, přesné prvkové složení (zaokrouhlené s chybou do ± 1 at.%) je uvedeno v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1: Série vrstev s Al

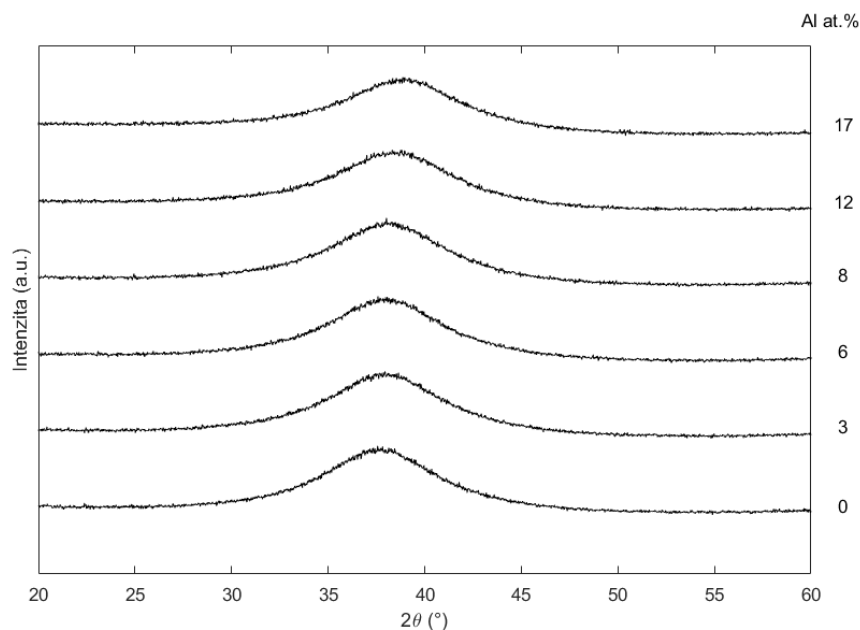
Vrstva	Al (at.%)	Zr (at.%)	Hf (at.%)	Cu (at.%)
ZrHfAlCu_1	0	27	28	45
ZrHfAlCu_2	3	25	25	46
ZrHfAlCu_3	6	26	25	44
ZrHfAlCu_4	8	24	23	45
ZrHfAlCu_5	12	22	20	46
ZrHfAlCu_6	17	20	18	45

Tabulka 2: Série vrstev s Si

Vrstva	Si (at.%)	Zr (at.%)	Hf (at.%)	Cu (at.%)
ZrHfSiCu_1	0	27	28	45
ZrHfSiCu_2	3	24	26	46
ZrHfSiCu_3	6	24	24	46
ZrHfSiCu_4	9	23	22	45
ZrHfSiCu_5	12	21	21	46

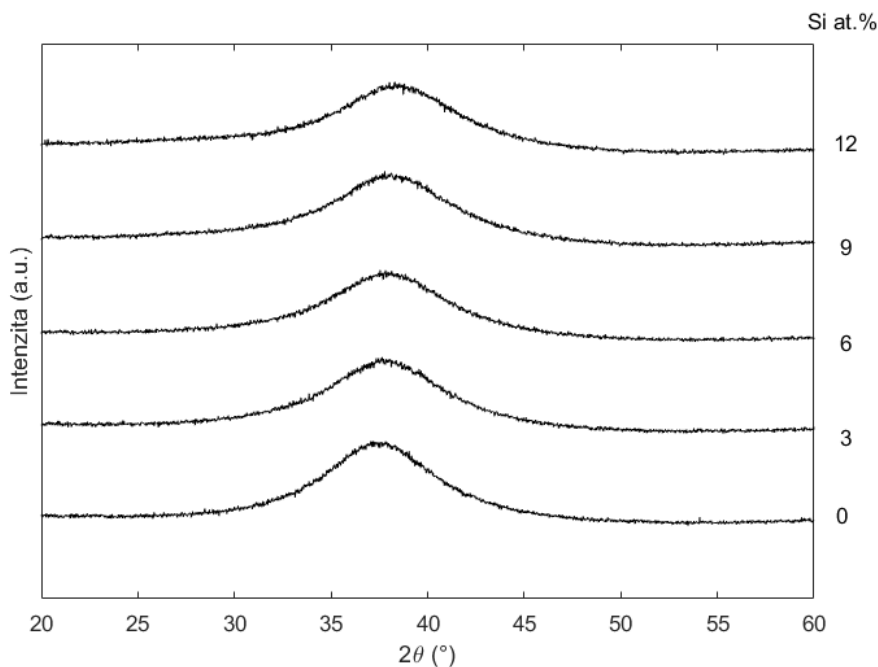
5.1. Fázové složení vrstev

Fázové složení vrstev ukazují difraktogramy na obrázcích Obrázek 17 a 18. V obou obrázcích si lze všimnout jednoho širokého píku pro každou z vrstev, který indikuje že všechny tyto vrstvy v rozsahu od 0 do 17 at.% Al a od 0 do 12 at.% Si jsou amorfní. Na obrázku 17 (difraktogramy série dopované Al) je vidět, že široký pík se lehce posouvá do vyšších úhlů z hodnoty $37,5^\circ$ pro samotnou vrstvu Zr–Hf–Cu na hodnotu 39° pro vrstvu se 17 at.% Al. Vývoj posunu maxima píku je zobrazen na obrázku 19.

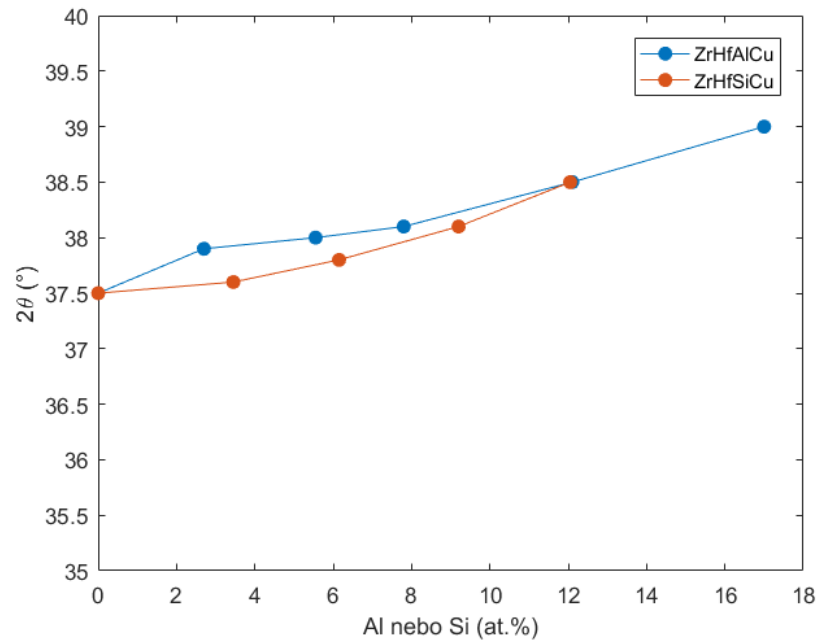


Obrázek 17 Difraktogramy vrstev Zr–Hf–Al–Cu při různém at. obsahu Al.

Na obrázku 18 je vidět obdobný trend posunu amorfního píku do vyšších úhlů u vrstev dopovaných Si. Konkrétně se zde posouvá z hodnoty $37,5^\circ$ pro samotnou vrstvu Zr–Hf–Cu na hodnotu $38,5^\circ$ pro vrstvu s 12 at.% Si. Vývoj posunu maxima píku je zobrazen na obrázku 19. Co se tedy týče fázového složení má vliv dopování Al stejný dopad jako Si. Je to dáno tím, že atomy Al i Si jsou menší než atomy Hf a Zr které nahrazují.



Obrázek 18 Difraktogramy vrstev Zr–Hf–Si–Cu při různém at. obsahu Si.

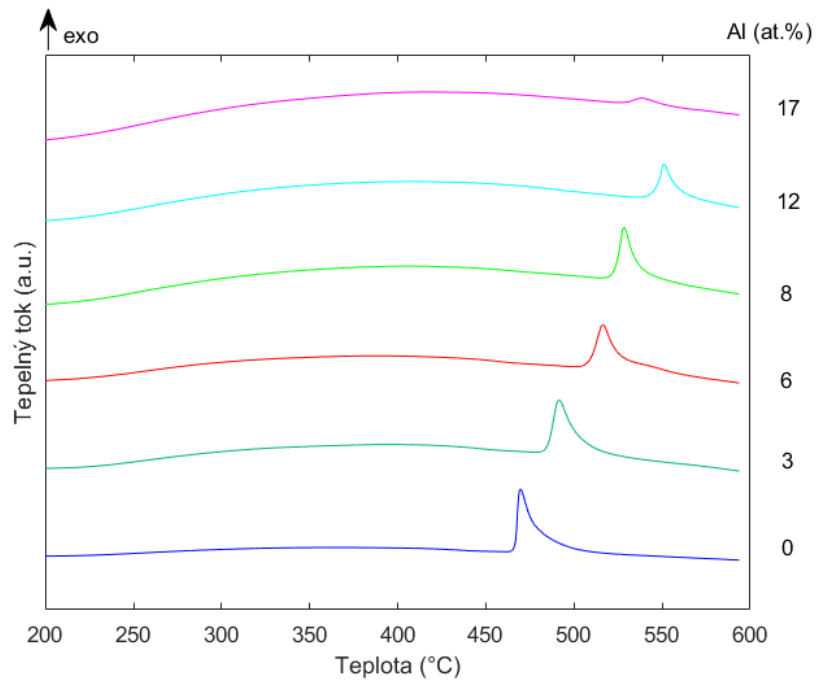


Obrázek 19 Maxima difrakčních píků.

5.2. Tepelné vlastnosti vrstev

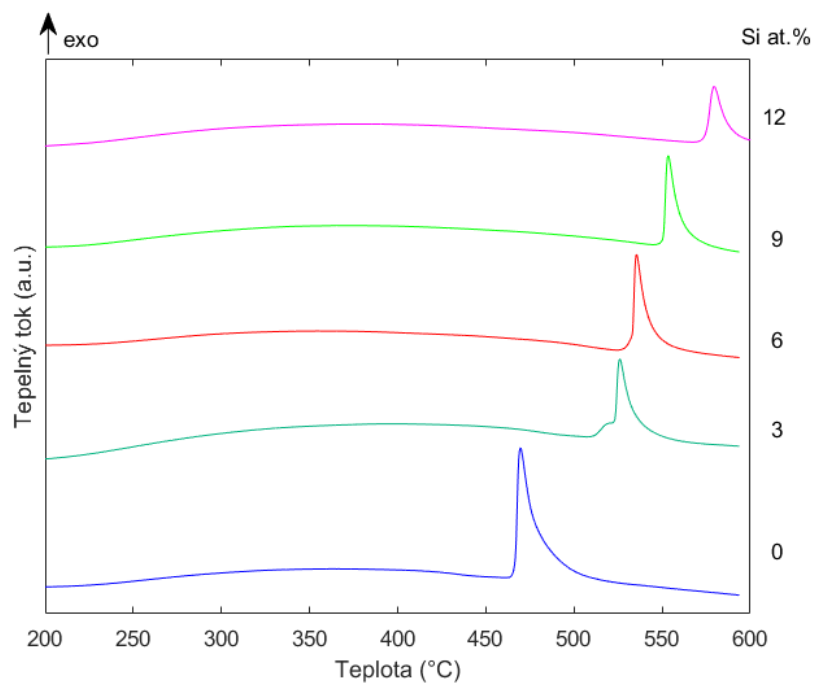
Tepelné vlastnosti vrstev byly zjišťovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Jednotlivé vrstvy byly žíhány v atmosféře argonu až do teploty 600°C při rychlosti ohřevu 30°C/min. Z obrázků 20 a 21 je vidět, že se potvrdily teoretické předpoklady z prací [27,28,32,33] a zvyšování obsahu jak Al tak Si zajišťuje vyšší teplotní odolnost vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu.

Na obrázku 20 je vidět, že DSC křivky vrstev od 0 at.% Al do 8 at.% Al vykazují jeden dobře definovaný krystalizační pík, křivka vrstvy s 12 at.% Al má také jeden krystalizační pík, ale už s trochu nižší intenzitou. Křivka vrstvy se 17 at.% Al má velmi malý krystalizační pík s velmi nízkou intenzitou tepelného toku, navíc tento pík nedrží trend píků ostatních vrstev a je posunutý do nižších teplot. Bližším zkoumáním bylo zjištěno, že skelný přechod mají vrstvy s obsahem Al od 0 do 12 at.% Al. Vrstva se 17 at.% Al již není kovovým sklem a díky vysokému obsahu hliníku krystalizuje při nižší teplotě.



Obrázek 20 DSC křivky vrstev Zr-Hf-Al-Cu.

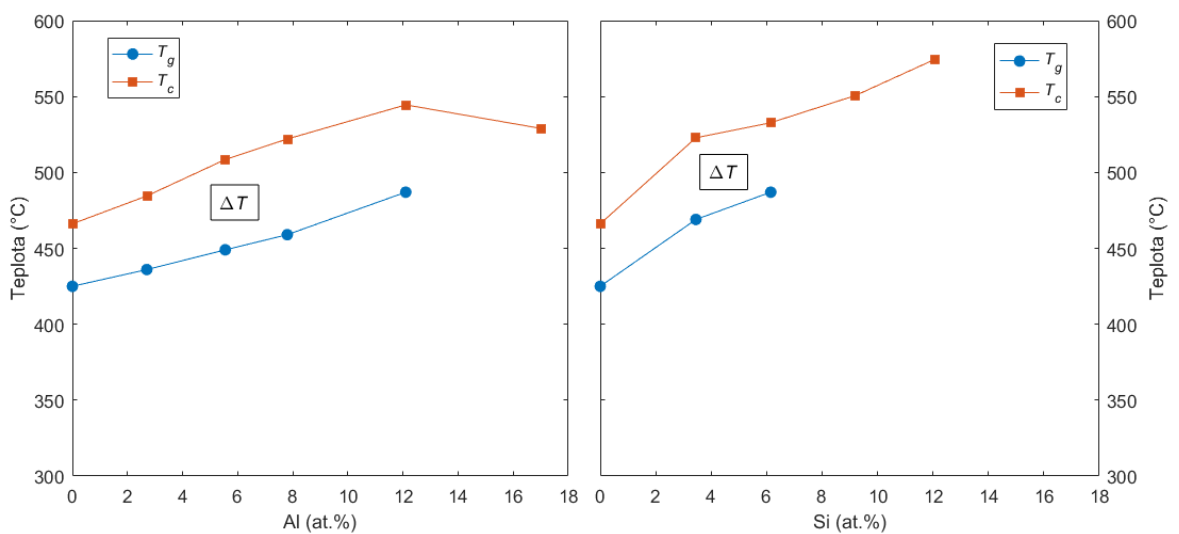
Na obrázku 21 je vidět, že exotermické píky všech DSC křivek vrstev Zr-Hf-Si-Cu se posouvají do vyšších teplot s rostoucím obsahem Si. DSC křivka vrstvy se 3 at.% Si vykazuje dvojitý krystalizační pík. Křivky vrstev se 6, 9 a 12 at.% Si mají jeden dobře definovaný krystalizační pík. Skelný přechod byl zjištěn pro vrstvy od 0 do 6 at.% Si. Vrstvy s 9 a 12 at.% Si již nejsou kovovým sklem.



Obrázek 21 DSC křivky vrstev Zr-Hf-Si-Cu.

Na obrázku 22 je zobrazen vývoj T_g a T_c v závislosti na obsahu Al/Si. Z obrázku 22 je vidět, že vrstvy dopované Si vykazují při přibližně stejném at. obsahu vyšší teplotní odolnost než vrstvy dopované Al

(viz hodnoty T_c). Konkrétně pro sérii dopovanou Al hodnota T_c vzrostla z 466°C pro vrstvu Zr–Hf–Cu na hodnotu 529°C pro vrstvu se 17 at.% Al. V případě vrstev dopovaných Si vzrostla hodnota T_c ze 466°C pro čisté Zr–Hf–Cu na hodnotu 574°C pro vrstvu s 12 at.% Si. Oblast přechlazené kapaliny v sérii dopované Al se s rostoucím obsahem Al zvyšuje, největšího rozsahu dosahuje u vrstvy s 8 at.% Al a to 63°C, vrstva s 12 at.% Al má velikost oblasti ΔT 58°C, což je o 5°C méně, ale pořád je značně širší než oblast ΔT u vrstvy s 0 at.% Al (41°C). V případě vrstev dopovaných Si je oblast ΔT také širší, když vrstvy obsahují Si, ale nedosáhne takového rozsahu jako v případě dopování Al. Maximální velikost ΔT je u vrstvy s 3 at.% Si a to 54°C, při 0 at.% Si dosahuje oblast ΔT rozsahu 41°C.



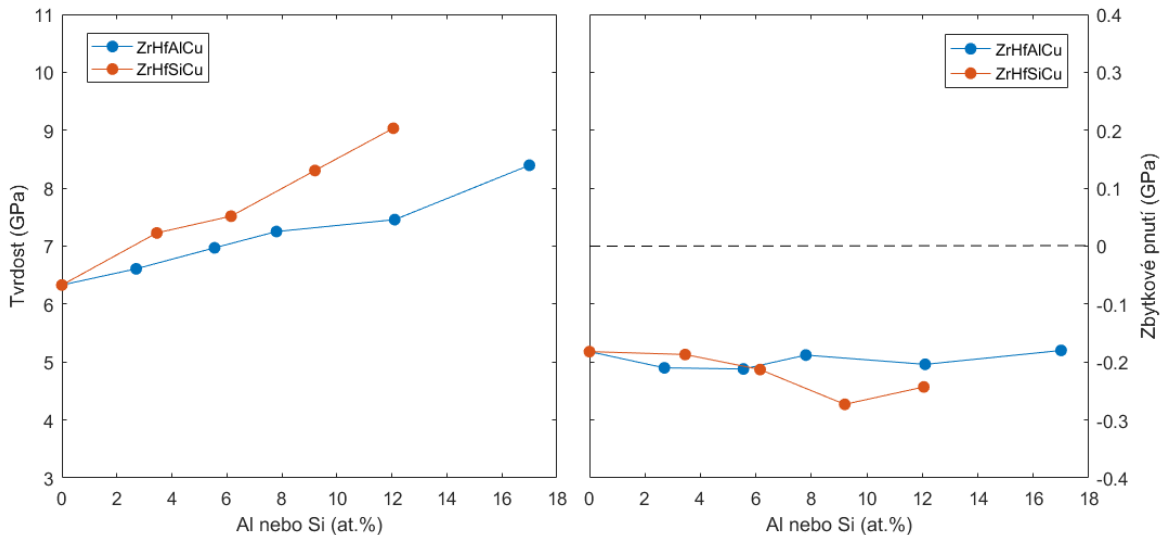
Obrázek 22 Teploty krystalizace T_c a teploty skelného přechodu T_g vlevo pro Zr–Hf–Al–Cu vpravo pro Zr–Hf–Si–Cu.

5.3. Mechanické vlastnosti vrstev

Mechanické vlastnosti byly měřeny pomocí mikrotvrdoměru Fisherscope H100. Vliv dopování Al nebo Si na tvrdost vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu je ukázán na obrázku 23 vlevo. Ukazuje se, že s rostoucím podílem dopovaného prvku se tvrdost obou kvaternárních systémů zvětšuje. S největší pravděpodobností je to dáno tím, že se kovově-kovalentní meziatomová vazba mění na více kovalentní díky většímu překrytí d-orbitalů. Současně se zvyšují hodnoty i pro ostatní sledované mechanické vlastnosti, což je v souladu s výsledky prací [27,28].

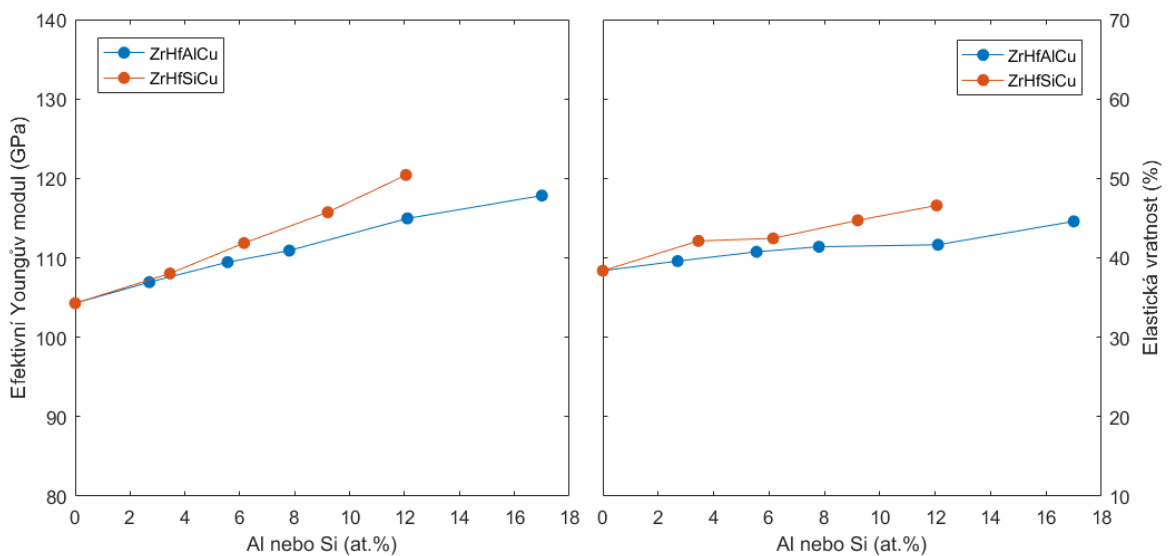
Z obrázku 23 vlevo je vidět, že přidávání Si způsobuje účinnější nárůst tvrdosti než přidávání Al. Konkrétně se pro vrstvy dopované Al zvyšuje tvrdost z hodnoty 6,3 GPa u čisté vrstvy Zr–Hf–Cu na hodnotu 8,4 GPa při 17 at.% Al což činí zvýšení tvrdosti o 2,1 GPa. U vrstev dopovaných Si bylo dosaženo zvýšení tvrdosti o 2,7 GPa z hodnoty 6,3 pro čistou vrstvu na hodnotu 9,0 GPa při 12 at.% Si. Pro kovová skla měla nejvyšší dosažená tvrdost přibližně stejnou hodnotu 7,5 GPa při obsahu 12 at.% Al a 6 at.% Si.

Obě série zkoumaných vrstev vykazují tlakové zbytkové pnutí, jehož hodnota osciluje okolo -0,2 GPa viz obrázek 23 vpravo. Rozptyl hodnot má povahu spíše chyby měření než-li významného rozdílu v závislosti na různém obsahu dopovaných prvků.



Obrázek 23 Vlevo tvrdost, vpravo zbytkové pnutí vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu v závislosti na at. obsahu Al nebo Si.

Na obrázku 24 vlevo je zobrazen vývoj Youngova modulu v závislosti na obsahu dopovaných prvků. Je vidět, že Youngův modul zvyšováním obsahu Al i Si vykazuje stále rostoucí trend. Pro samotnou vrstvu Zr–Hf–Cu byla zjištěna hodnota Youngova modulu 104 GPa. Pro sérii dopovanou Al došlo ke zvýšení až na 118 GPa pro vrstvu se 17 at.% Pro vrstvy dopované Si se hodnota Youngova modulu zvýšila strměji ze 104 GPa pro čisté Zr–Hf–Cu na 120 GPa při 12 at.% Si.

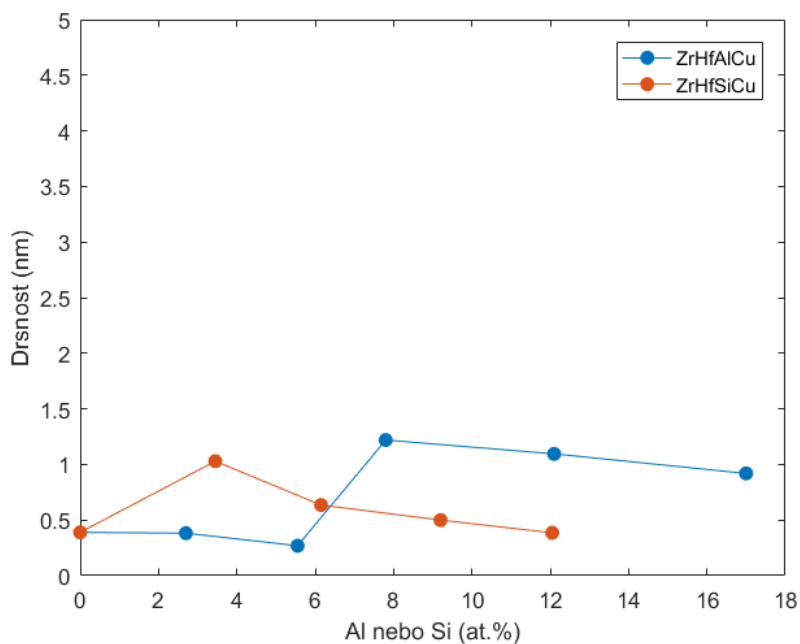


Obrázek 24 Vlevo efektivní Youngův modul pružnosti vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu v závislosti na at. obsahu Al nebo Si, vpravo Elastická vratnost vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu v závislosti na at. obsahu Al nebo Si.

Na obrázku 24 vpravo je zobrazen vývoj elastické vratnosti vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu. Ukazuje se, že s přibývajícím obsahem dopovaných prvků se hodnota elastické vratnosti zvyšuje. V případě dopování Al z 38,4 % pro čisté Zr–Hf–Cu na 44,6 % pro 17 at.% Al. U vrstev dopovaných Si je nárůst elastické vratnosti ještě markantnější – z 38,4 % na 46,6 % při 12 at.% Si.

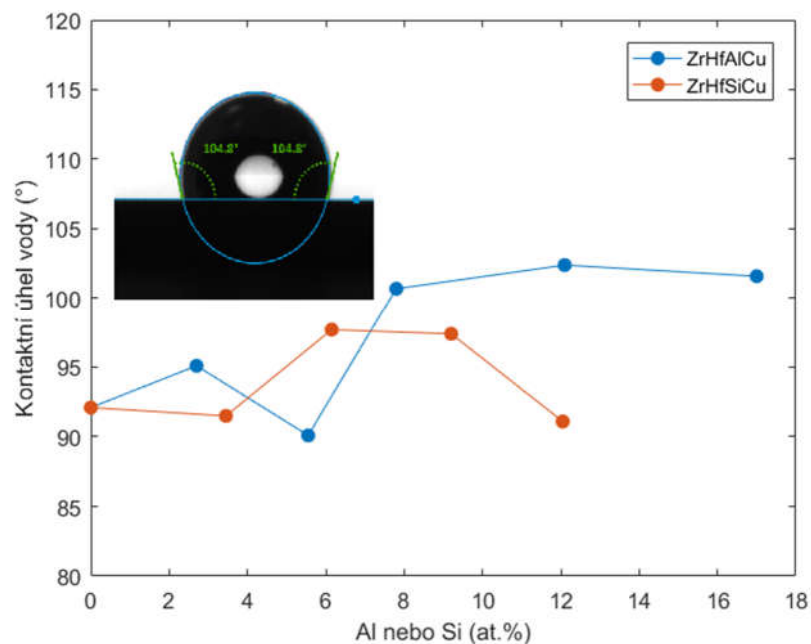
5.4. Povrchové vlastnosti vrstev

Z povrchových vlastností byla předmětem analýz drsnost vrstev a smáčivost (kontaktní úhel vody). Drsnost byla měřena pomocí mikroskopu atomárních sil Smart-SPM. Obě série vrstev vykazují velmi nízkou drsnost povrchu menší než 1,5 nm viz obrázek 25. Čisté vrstvy Zr–Hf–Cu vykazují drsnost 0,39 nm. Při dopování Al se drsnost do 5,6 at.% snížila na hodnotu 0,27 nm, ale pak se pro 7,8 at.% navýšila až na 1,22 nm a následně pozvolna klesá k 0,92 nm při 17 at.%. Při dopování vrstev Si se hodnota drsnosti nejdříve zvýšila na 1,03 nm pro vrstvu se 3 at.% Si a následně jen klesá až k hodnotě 0,39 nm pro vrstvu s 12 at.% Si. Kovové sklo s nejnižší drsností bylo dosaženo při 6 at.% Al. Z obrázku 25 je tedy vidět, že neexistuje silná závislost drsnosti na obsahu dopovaných prvků ve vrstvách.



Obrázek 25 Drsnost vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu v závislosti na obsahu Al nebo Si.

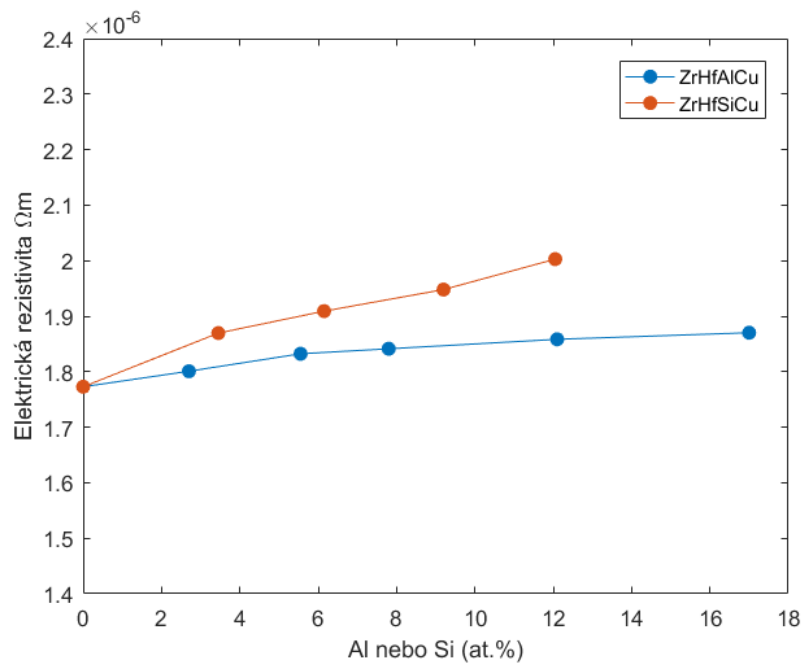
Dále bylo provedeno měření kontaktního úhlu vody. Tímto měřením bylo zjištěno, že téměř všechny analyzované vrstvy vykazují hydrofobní chování viz obrázek 26. Pro sérii s Al se kontaktní úhel s rostoucím obsahem Al nejdříve zvýšil na 95,1°, pak snížil na cca 90° a následně vzrostl k hodnotě cca 100°. Pro Si se kontaktní úhel s přibývajícím obsahem Si nejdříve nepatrně snížil, pak narostl o cca 5° a nakonec se vrátil blíže k původní hodnotě cca 92°. Nelze tedy říci, že by smáčivost vrstev obou sérií výrazně závisela na obsahu Al nebo Si.



Obrázek 26 Kontaktní úhel vody vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu v závislosti na obsahu Al nebo Si s obrázkem kapky z měření kontaktního úhlu vody vrstvy ZrHfAlCu_5.

5.5. Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti (rezistivita) vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu byly měřeny čtyřbodovou metodou. Na obrázku 27 je vidět, že vrstvy dopované Al mají nižší hodnoty rezistivity než vrstvy dopované Si. Což odpovídá skutečnosti, že Al sám má mnohem nižší rezistivitu než Si. Hodnoty rezistivity vrstev dopovaných Al vzrostly z $1,77 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ čisté vrstvy Zr–Hf–Cu na $1,87 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ pro vrstvu s obsahem 17 at.% Al. Hodnoty rezistivity vrstev dopovaných Si vzrostly rychleji než u vrstev dopovaných Al a to z $1,77 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ u čisté vrstvy Zr–Hf–Cu na $2,00 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ pro vrstvu s obsahem 12 at.% Si. I přes lehký nárůst rezistivity jsou všechny zkoumané vrstvy dobře vodivé s velmi nízkou hodnotou elektrické rezistivity.



Obrázek 27 Rezistivita vrstev v závislosti na at. obsahu Al nebo Si

6. Závěr

Prvním z cílů, definovaných ve třetí kapitole této bakalářské práce, bylo prostudovat a stručně shrnout současný stav problematiky v oblasti vlastností tenkovrstvých multiprvkových kovových skel na bázi systému Zr–Cu. Tento cíl byl splněn ve druhé kapitole.

Dále byl v rámci této bakalářské práce zkoumán vliv dopování Al ve vrstvách Zr–Hf–Al–Cu a vliv dopování Si ve vrstvách Zr–Hf–Si–Cu na fázové složení, tepelné, mechanické a povrchové vlastnosti a na elektrickou rezistivitu, čímž byl splněn druhý a třetí cíl této bakalářské práce.

Shrnutí hlavních výsledků:

1. Amorfni strukturu vykazovaly všechny zkoumané vrstvy Zr–Hf–Al–Cu s rozsahem 0 – 17 at.% Al a všechny vrstvy Zr–Hf–Si–Cu s rozsahem 0 – 12 at.% Si. Zvyšováním obsahu jak Al, tak Si dochází k posunu širokého difrakčního píku do vyšších úhlů.
2. Bližším zkoumáním bylo zjištěno, že skelný přechod vykazují vrstvy s obsahem 0 – 12 at.% Al s maximální dosaženou oblastí přechlazené kapaliny $\Delta T = 63^\circ\text{C}$. V případě dopování Si vykazují skelný přechod vrstvy s 0 – 6 at.% Si s maximální šířkou oblasti přechlazené kapaliny $\Delta T = 54^\circ\text{C}$. V obou sériích má dopování pozitivní vliv na zvětšování šířky oblasti ΔT v porovnání se samotnou vrstvou Zr–Hf–Cu.
3. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem dopovaného prvku se tvrdost vrstev zvyšuje. Vrstvy dopované Si vykazovaly při stejném at. obsahu vyšší hodnoty tvrdosti, efektivního Youngova modulu a elastické vratnosti oproti vrstvám dopovaným Al. Pro kovová skla s maximálním obsahem dopovaného prvku (tj. 12 at.% Al a 6 at.% Si) byla dosažena tvrdost 7,5 GPa.
4. V závislosti drsnosti na obsahu dopovaných prvků nebyla prokázána přímá závislost. Pouze jde říci, že vrstvy obou sérií mají velmi hladký povrch s drsností menší než 1,5 nm. Nejnižší dosažená drsnost kovového skla byla při obsahu 6 at.% Al s hodnotou 0,27 nm.
5. S rostoucím obsahem dopovaných prvků se rezistivita vrstev Zr–Hf–Al/Si–Cu zvyšuje. Větší nárůst rezistivity byl pozorován pro sérii dopovanou Si. Přesto jsou všechny analyzované vrstvy velmi dobře vodivé.

7. Seznam literatury a zdrojů

- [1] Y.Q. Cheng, E. Ma, Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 379–473. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.12.002.
- [2] J. Basu, S. Ranganathan, Glass forming ability and stability: Ternary Cu bearing Ti, Zr, Hf alloys, *Intermetallics*. 17 (2009) 128–135. doi:10.1016/j.intermet.2008.10.006.
- [3] J.P. Chu, J.C. Huang, J.S.C. Jang, Y.C. Wang, P.K. Liaw, Thin film metallic glasses: Preparations, properties, and applications, *Jom*. 62 (2010) 19–24. doi:10.1007/s11837-010-0053-3.
- [4] J.P. Chu, J.S.C. Jang, J.C. Huang, H.S. Chou, Y. Yang, J.C. Ye, Y.C. Wang, J.W. Lee, F.X. Liu, P.K. Liaw, Y.C. Chen, C.M. Lee, C.L. Li, C. Rullyani, Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 5097–5122. doi:10.1016/j.tsf.2012.03.092.
- [5] M. Telford, The case for bulk metallic glass, (2004) 36–43. doi:10.1002/erv.593.
- [6] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys, *Nature*. 187 (1960) 869–870. doi:10.1038/187869b0.
- [7] D. Turnbull, Palladium-silicon, 17 (1969).
- [8] H.S. Chen, Glass Temperature, Formation and Stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt Based Glasses, *Mater. Sci. Eng.* 23 (1976) 151–154. doi:10.1016/0025-5416(76)90185-3.
- [9] inoue1991 the case - čl 8.pdf, (n.d.). doi:https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.609.
- [10] D. Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch, Úvod do studia materiálů, in: 1st ed., VŠCHT Praha, Praha, 2005. <http://vydavatelstvi.cscht.cz>.
- [11] Z.F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz, Fatigue and Fracture Behavior of Bulk Metallic Glass, *Metall. Mater. Trans. A*. 35 (2004) 3489–3498. doi:DOI 10.1007/s11661-004-0186-5.
- [12] R.D. Conner, W.L. Johnson, N.E. Paton, W.D. Nix, Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 904–911. doi:10.1063/1.1582555.
- [13] M. Nastasi, F.W. Saris, L.S. Hung, J.W. Mayer, Stability of amorphous Cu/Ta and Cu/W alloys, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 3052–3058. doi:10.1063/1.335855.
- [14] J.M. Frigerio, M. Harmelin, A. Quivy, Y. Calvayrac, J. Bigot, Preparation of Cu-Zr metallic glasses by sputtering and their thermal stability, electrical and optical properties, *Electronics*. 89 (1982) 323–327.
- [15] J.P. Chu, C.T. Liu, T. Mahalingam, S.F. Wang, M.J. O’keefe, B. Johnson, C.H. Kuo, Annealing-

- induced full amorphization in a multicomponent metallic film, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.69.113410.
- [16] J.P. Chu, C.T. Lo, Y.K. Fang, B.S. Han, On annealing-induced amorphization and anisotropy in a ferromagnetic Fe-based film: A magnetic and property study, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 6–9. doi:10.1063/1.2161938.
- [17] J.P. Chu, Annealing-induced amorphization in a glass-forming thin film, *Jom.* 61 (2009) 72–75. doi:10.1007/s11837-009-0014-x.
- [18] P. Zeman, M. Zítek, Zuzjaková, R. Čerstvý, Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior, *J. Alloys Compd.* 696 (2017) 1298–1306. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.098.
- [19] M. Apreutesei, P. Steyer, A. Billard, L. Joly-Pottuz, C. Esnouf, Zr-Cu thin film metallic glasses: An assessment of the thermal stability and phases' transformation mechanisms, *J. Alloys Compd.* 619 (2015) 284–292. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.253.
- [20] Q. Jing, Y. Xu, X.-Y. Zhang, G. Li, L.-X. Li, Zr-Cu Amorphous Films Prepared by Magnetron Co-sputtering Deposition of Pure Zr and Cu Zr-Cu Amorphous Films Prepared by Magnetron Co-sputtering Deposition of Pure Zr and Cu *, 086109 (2009) 3–6. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0256-307X/26/8/086109>.
- [21] P.J. Hsieh, Y.P. Hung, J.C. Huang, Transformation into nanocrystalline or amorphous materials in Zr-X binary systems using ARB route, *Scr. Mater.* 49 (2003) 173–178. doi:10.1016/S1359-6462(03)00207-0.
- [22] M. Apreutesei, P. Steyer, L. Joly-Pottuz, A. Billard, J. Qiao, S. Cardinal, F. Sanchette, J.M. Pelletier, C. Esnouf, Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr–Cu thin film metallic glasses, *Thin Solid Films.* 561 (2014) 53–59. doi:10.1016/j.tsf.2013.05.177.
- [23] M. Apreutesei, A. Billard, P. Steyer, Crystallization and hardening of Zr-40at.% Cu thin film metallic glass: Effects of isothermal annealing, *Mater. Des.* 86 (2015) 555–563. doi:10.1016/j.matdes.2015.07.149.
- [24] H.R. Wang, Y.F. Ye, Z.Q. Shi, X.Y. Teng, G.H. Min, Crystallization processes in amorphous Zr₅₄Cu₄₆, *J. Non. Cryst. Solids.* 311 (2002) 36–41.
- [25] P. Coddet, F. Sanchette, J.C. Rousset, O. Rapaud, C. Coddet, On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr-Cu-(N) thin metal glass films, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 3567–3571. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.02.036.

- [26] M. Zítek, P. Zeman, Zuzjaková, M. Kotrlová, R. Čerstvý, Tuning properties and behavior of magnetron sputtered Zr-Hf-Cu metallic glasses, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 848–855. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.301.
- [27] T.L. Cheung, C.H. Shek, Thermal and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk metallic glasses, *J. Alloys Compd.* 434–435 (2007) 71–74. doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.109.
- [28] P. Yu, H.Y. Bai, M.B. Tang, W.L. Wang, Excellent glass-forming ability in simple Cu₅₀ Zr₅₀ - based alloys, 351 (2005) 1328–1332. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.012.
- [29] J.C. Slater, Atomic radii in crystals, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3199–3204. doi:10.1063/1.1725697.
- [30] S.Y. Luo, Y.Y. Cui, Y. Dai, J.H. Li, B.X. Liu, Interatomic potential to predict the favored and optimized compositions for ternary Cu-Zr-Hf metallic glasses, *J. Appl. Phys.* 112 (2012). doi:10.1063/1.4766389.
- [31] J. Musil, P. Zeman, M. Jirout, M. Šašek, R. Čerstvý, Oxidation of sputtered Cu, Zr, ZrCu, ZrO₂, and Zr-Cu-O films during thermal annealing in flowing air, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 536–540. doi:10.1002/ppap.200731401.
- [32] R. Busch, W.L. Johnson, The effect of silicon on the glass forming ability of the Cu₄₇ Ti₃₄ Zr₁₁ Ni₈ bulk metallic glass forming alloy during processing of composites The effect of silicon on the glass forming ability of the Cu₄₇ Ti₃₄ Zr₁₁ Ni₈ bulk metallic glass forming, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7993. doi:10.1063/1.367981.
- [33] O. Lozada-flores, I.A. Figueroa, G. Gonzalez, A.E. Salas-reyes, Thermochemica Acta Influence of minor additions of Si on the crystallization kinetics of Cu₅₅ Hf₄₅ metallic glasses, *Thermochim. Acta.* 662 (2018) 116–125. doi:10.1016/j.tca.2018.02.006.
- [34] M. Zecchino, T. Cunningham, Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers, Veeco Instruments Inc. (2004) 2–5. https://cdn2.hubspot.net/hub/63951/file-15362970-pdf/docs/an516_stressmeasurement.pdf.
- [35] J. Skálová, Základní zkoušky kovových materiálů, Západočeská univerzita, Plzeň, 2000.
- [36] A. Tölg, T., kol., Fyzikální praktikum, Západočeská univerzita, Plzeň, 2002.
- [37] Kotrlová Michaela *Magnetronově naprašovaná tenkovrstvá kovová skla a jejich charakterizace*. Plzeň, 2016. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta aplikovaných věd.