

ZAPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



Vysokorychlostní naprašování vrstev SiZrO

Bakalářská práce

Plzeň 2012

Martin Vonásek

Prohlášení

Předkládám k posouzení a obhajobě bakalářskou práci vypracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně pod vedením pana Prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc. a odborným dohledem Ing. Josefa Sklenky, s využitím odborné literatury a dalších pramenů, jejichž seznam je součástí předkládané práce.

V Plzni, dne 31. května 2012

.....

Martin Vonásek

Poděkování

Při této příležitosti bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. a mému školiteli Ing. Josefu Sklenkovi za přístup, mnoho cenných rad, trpělivost při konzultacích a důsledné vedení. Poděkování patří i Ing. Radomíru Čerstvému za provedení rentgenové analýzy.

Abstrakt

Tato bakalářská práce je věnována problematice AC pulzního reaktivního magnetronového naprašování vrstev Zr-Si-O za využití duálního magnetronu, který pracuje v uzavřené konfiguraci magnetického pole. Byl zkoumán vliv parciálního tlaku reaktivního plynu – kyslíku na depoziční rychlost, mechanické vlastnosti, strukturu a prvkové složení.

Abstract

This thesis is dedicated to the reactive magnetron sputtering Zr-Si-O films using ac pulse dual magnetron that operates in close magnetic field configuration. The partial pressures of reactive gas – oxygen on deposition rate, mechanical properties, structure and elemental composition of the obtained films have been investigated.

Obsah

1	Úvod	3
2	Současný stav problematiky	4
2.1	Plazma	4
2.1.1	Způsob generování plazmatu	4
2.1.2	Ionizace plazmatu	4
2.1.3	Debyeova délka	5
2.1.4	Využití plazmatu	5
2.2	Naprašování	5
2.2.1	Diodové naprašování	5
2.2.2	Magnetronové naprašování	6
2.2.3	Reaktivní naprašování	8
2.3	Tenké vrstvy	10
2.3.1	Nanokompozitní vrstvy	11
2.3.2	Nanokompozitní vrstvy se zvýšenou tvrdostí	11
3	Cíle bakalářské práce	14
4	Metody zpracování	15
4.1	Experimentální zařízení	15
4.1.1	Depoziční komora a magnetrony	15
4.1.2	Čerpací a vakuový systém	17
4.2	Analytické metody	18
4.2.1	Měření tloušťky vrstev a pnutí	18
4.2.2	Měření tvrdosti	21
4.2.3	Rentgenová difrakční analýza XRD	23
4.2.4	Rentgenová fluorescenční spektroskopie XRF	25
4.2.5	Měření transmitance	26
5	Výsledky a diskuze	27
5.1	Naprašování ZrSiO vrstev	27
5.1.1	Pracovní parametry depozičního procesu	27
5.1.2	Závislost depoziční rychlosti na parciálním tlaku reaktivního plynu	28
5.1.3	Mechanické vlastnosti vrstev	29
5.1.4	XRD analýza a struktura vrstev	33

5.1.5	Prvkové složení	34
5.1.6	Optické vlastnosti – transmitance	35
6	Závěr.....	36
7	Literatura	37

1 Úvod

Pro lidskou společnost byl, je a bude vždy typický vývoj a modernizace. Tímto jevem se zvyšují požadavky při hledání materiálů se specifickými vlastnostmi (pevnost, houževnatost, odolnost vůči korozi, optické vlastnosti...). Ovšem najít materiál, který by splňoval všechny tyto vlastnosti, je téměř nemožné. Proto v posledních desetiletích došlo k rozvoji technologie tenkých vrstev a vznikly otěruvzdorné a supertvrdé povrchy, tepelné bariéry, vrstvy odolné proti korozi a chemicky agresivním látkám aj. Při využití upravených povrchů se zvyšuje životnost a spolehlivost součástek za přijatelnou cenu.

Vyvinula se celá řada technik, jak připravit tenkou vrstvu na povrchu daného materiálu. Mezi nejpoužívanější metody řadíme CVD (Chemical Vapour Deposition) a PVD (Physical Vapour Deposition). Mezi výhody PVD metod řadíme ekologické hledisko, kdy při depozicích není použito nebezpečného materiálu jako u CVD metod, vysoké odolnosti vrstev, možnosti vytvořit různé druhy vrstev a možnost zrealizování reakcí, kterých není možné za normálních podmínek dosáhnout. Výhody CVD metod jsou především v jednoduchosti zařízení.

V dnešní době se stává reaktivní magnetronové naprašování, které můžeme zařadit mezi PVD metody, velice rozšířenou technikou pro vytváření tenkých vrstev. Touto metodou jsme schopni při vhodně zvolených terčích vytvářet široké skupiny různých materiálů (oxidy, nitridy a karbidy). V posledních letech při technice tzv. pulzního napouštění reaktivních plynů nastala možnost vytváření nových materiálů v kombinaci oxidů – nitridů.

2 Současný stav problematiky

2.1 Plazma

Plazma je ionizovaný kvazineutrální plyn, který vykazuje kolektivní chování. Kvazineutralita říká, že množství záporně a kladně nabitých částic je stejné. Kolektivní chování poukazuje na schopnost vzájemného působení nabitých částic na větší vzdálenost. Nabité částice (nejčastěji zastoupeny elektrony a ionty) tak vytváří elektrická pole, která ovlivňují i další nabité částice až do vzdálenosti tzv. Debyeovy délky (viz. Kap. 2.1.3). Dále pak způsobují elektrickou vodivost, popřípadě odstínění elektrického náboje vloženého do plazmatu [1].

2.1.1 Způsob generování plazmatu

Základní podmínkou generování plazmatu je tvorba nabitých částic. Ty převážně vznikají dodáním dostatečně velké energie pro uvolnění elektronu z elektronového obalu atomu, či molekuly, tzv. ionizační energie. V případě plazmatu je ionizační energie zprostředkována srážkami částic (nejčastěji elektronů s atomy, či atomů s ionty) s dostatečně vysokou kinetickou energií. U nabitých částic lze kinetickou energii zvýšit pomocí elektrického potenciálu, jenž na nabité částice působí odpudivou či přitažlivou silou. Tento jev následně zprostředkovaně působí i na kinetickou energii neutrálních částic, která je zvýšena díky srážkám mezi neutrálními a nabitými částicemi urychlenými elektrickým potenciálem [1].

2.1.2 Ionizace plazmatu

Stupeň ionizace plazmatu se určuje jako podíl počtu ionizovaných částic k celkovému počtu částic. Závisí především na teplotě a v prvním přiblížení jej můžeme odhadnout ze Sahovy rovnice pro jedenkrát ionizované plazma v termodynamické rovnováze [2]:

$$\frac{n_i^2}{n_n} = 2,4 \times 10^{21} T^{3/2} \cdot \exp\left[\frac{-U_i}{kT}\right], \quad (2.1)$$

kde n_i je koncentrace jednonásobných iontů, n_n je koncentrace neutrálních částic, U_i je ionizační energie plynu, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota plazmatu.

2.1.3 Debyeova délka

Debyeova délka udává vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu vnímány jako nestíněné. Definuje se vztahem [2]:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Kde ϵ_0 je permitivita vakua, k Boltzmanova konstanta, T_e teplota, n hustota nabitých částic a e náboj elektronu.

2.1.4 Využití plazmatu

Plazmatu se využívá v mnoha průmyslových odvětvích přes např. ve strojírenství, chemickém průmyslu, ale i v medicíně a spotřební elektronice. Rozsah využití je tedy značně obsáhlý, nicméně jeho hlavní význam nacházíme při výrobě a úpravě materiálů v nízkotlakém i vysokotlakém plazmatu, dále pak v nových zdrojích světla, či vypínačích vysokovýkonných obvodů v elektrárnách.

Výroba, popřípadě úprava materiálů spočívá ve vytvoření tenké vrstvy na povrchu objektu, u kterého chceme vylepšit požadované vlastnosti jako tvrdost, ořezuvzdornost, odolnost proti korozi, atd. [3,4].

2.2 Naprašování

Naprašování je proces, při němž se na substrátu vytváří tenká vrstva, která vzniká z materiálu, jež před procesem tvořil terč (katodu). Proces probíhá v depoziční komoře, do které se po vyčerpání napustí pracovní plyn (nejčastěji argon). Po přivedení napětí je terč bombardován ionty generované v doutnavém výboji plazmatu. Bombardování terče ionty způsobuje jednak přesun atomů terče, které dopadají na substrát a vytvářejí tenkou vrstvu, a dále pak vznik tzv. sekundárních elektronů. Sekundární elektrony následně ionizují neutrální částice, které dopadají na terč a proces se opakuje [5].

2.2.1 Diodové naprašování

Jde o základní metodu naprašování tenkých vrstev. Princip této metody se totožní s Kap. 2.2 Naprašování. Tato metoda stojí na počátku tvorby tenkých vrstev, avšak tento

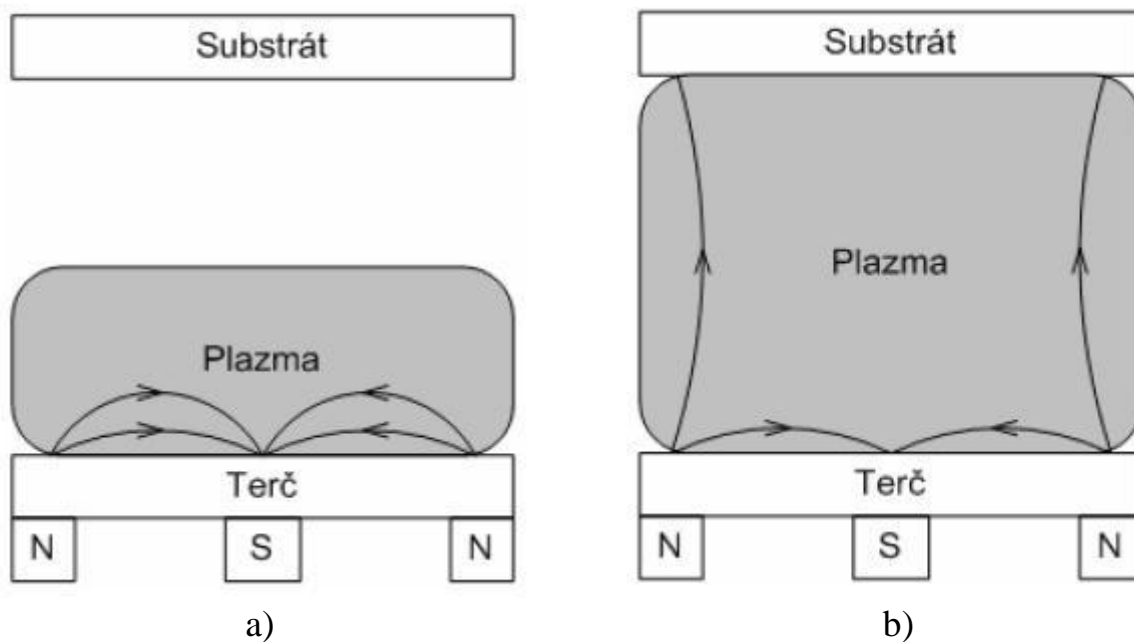
proces byl a stále je omezen nízkou depoziční rychlostí, nízkou ionizací v plazmatu a zahříváním substrátu. Tyto podněty vedly k hledání nového způsobu tvorby tenkých vrstev, jenž v roce 1970 vedlo k vynálezu magnetronové naprašování.

2.2.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování využívá magnetického pole, které je vytvořeno v okolí terče pomocí elektromagnetu nebo permanentního magnetu. Magnetické pole má převážně vliv na elektrony z důvodu jejich nízké hmotnosti oproti iontům, které magnetické pole téměř neovlivňuje. Elektrony se vlivem Lorenzovy síly pohybují po šroubovicích v blízkosti katody. Takto je prodloužena jejich dráha letu a zvyšuje se pravděpodobnost ionizace. Při větší ionizaci se zvyšuje intenzita bombardování terče ionty, které vede ke zvýšení depoziční rychlosti. Navíc při vyšší ionizaci je možno udržet výboj proti diodovému naprašování i za nižších tlaků (typicky 10^{-3} mbar) a při nižším napětí (typicky 500V).

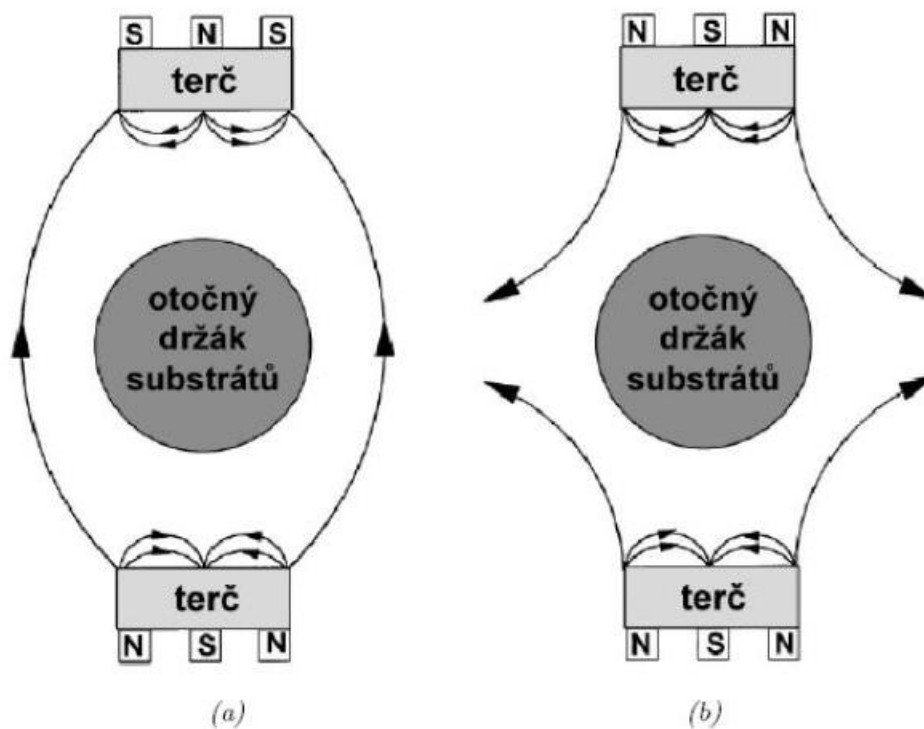
Rozeznáváme dva typy magnetronů, vyvážený a nevyvážený (viz Obr. 2.1). U vyváženého magnetronu se plazma s vyšší hustotou nachází v blízkosti terče, typicky do vzdálenosti 60 mm. Vznikající vrstva je tak vystavena malým hodnotám toku iontů ($< 1 \text{ mA/cm}^2$), které nemají vliv na strukturu vznikající vrstvy. Energie bombardujících iontů lze zvětšit zvýšením záporného předpětí na substrátu. Ovšem toto může vést k různým defektům v tenké vrstvě a ke zvýšení pnutí.

Pro depozici materiálu bez vnitřního pnutí jsou využívány nevyvážené magnetrony charakteristické vysokými toky iontů ($> 2 \text{ mA/cm}^2$) a nízkou energií ($< 100 \text{ eV}$). U nevyváženého magnetronu jsou vnější prstence magnetů zesíleny v ohledu na centrální pól. V tomto případě nejsou všechny siločáry uzavřené, ale některé směřují přímo na substrát. Plazma tedy není tak silně vázáno k terči, ale má schopnost se pohybovat k substrátu. Tak může nastat vysoký tok iontů z plazmatu, aniž by bylo potřeba vysokého předpětí na substrátu [5].



Obr. 2.1: Schematické vyobrazení a) vyváženého a b) nevyváženého magnetronu [5].

Jestliže chceme dosáhnout vyšší depoziční rychlosti, je vhodné použít duální magnetron, který je tvořen dvěma magnetrony. V závislosti na polaritě magnetů rozlišujeme magnetrony s opačnou polaritou magnetů (viz. Obr. 2.2a) a souhlasnou polaritou magnetů (viz. Obr. 2.2b).



Obr. 2.2: Schematické vyobrazení systému se dvěma nevyváženými magnetrony [5].

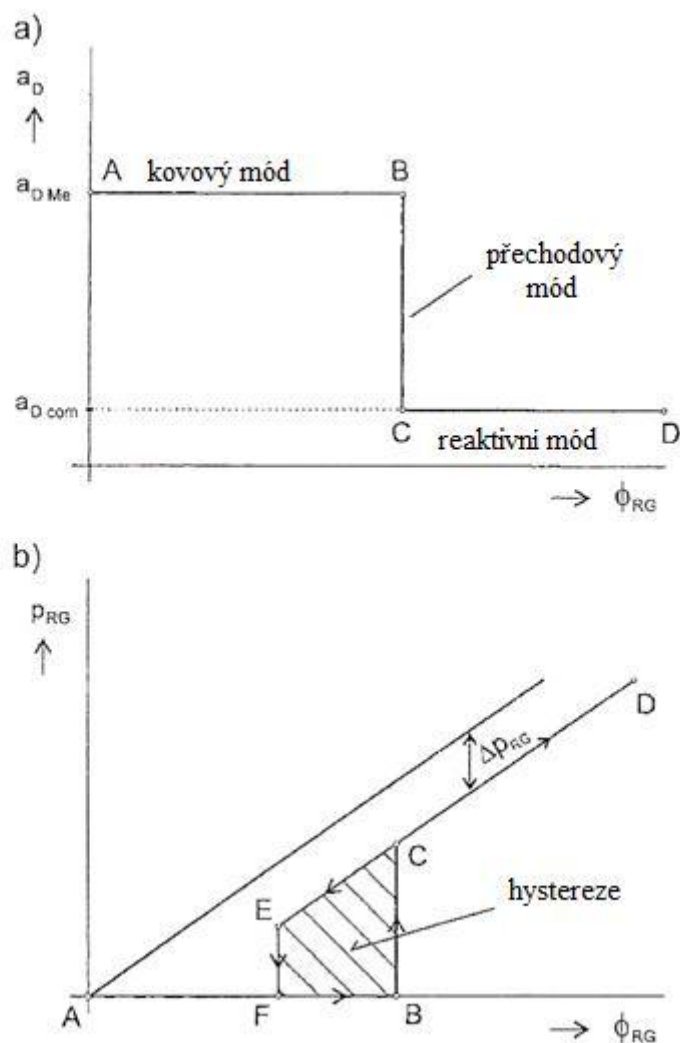
2.2.3 Reaktivní naprašování

Reaktivní naprašování můžeme definovat jako naprašování (viz. Kapitola 2.2), při kterém je v depoziční komoře napuštěn kromě inertního plynu i reaktivní plyn. Reaktivním plynem je nejčastěji dusík nebo kyslík. V depoziční komoře poté dochází k reakci reaktivního plynu s terčovými atomy a následně k tvorbě nitridů, oxidů, jenž následně vytváří vrstvu na substrátu. Hlavní přednosti této metody je možnost tyto materiály kombinovat a kontrolovat chemické složení vrstev. Tím lze vytvořit vrstvy, jenž by byly pro konvenční způsob výroby příliš nákladné, nebo by je konvenčními metodami nebylo možné připravit. Na druhé straně je tento proces omezen hysterezním efektem (viz. Kap. 2.2.3.1), jenž zahrnuje skokový přechod mezi jednotlivými režimy depozice spolu s otrávením terče [6, 7].

2.2.3.1 Hysterezní efekt

Na Obr. 2.3 je znázorněna závislost tlaku reaktivního plynu p_{RG} na jeho průtoku Φ_{RG} . Pro nízké hodnoty průtoku plynu Φ_{RG} (interval AB) všechnen reaktivní plyn reaguje s rozprášeným materiálem terče a povrch terče zůstává vodivý. Tento stav rozprašování je označován jako kovový mód. Z Obr. 2.3 je dále pak zřejmý skokový nárůst parciálního tlaku plynu p_{RG} (viz. bod B) a pokles depoziční rychlosti a_D (interval BC). Důvodem je překročení kritického průtoku plynu Φ_{RG} , následkem čehož se vytváří stechiometrický nevodivý materiál na substrátu a terči. Parciální tlak plynu p_{RG} se tak zvyšuje, neboť stejné množství reaktivního plynu reaguje s menším množstvím rozprášeného materiálu. Zde hovoříme o tzv. přechodovém módu. S následným zvyšováním parciálního tlaku reaktivního plynu dojde k úplnému otrávení terče, jenž má za následek drastické snížení depoziční rychlosti (viz. Obr. 2.3 a)). Tento stav rozprašování označujeme reaktivní mód.

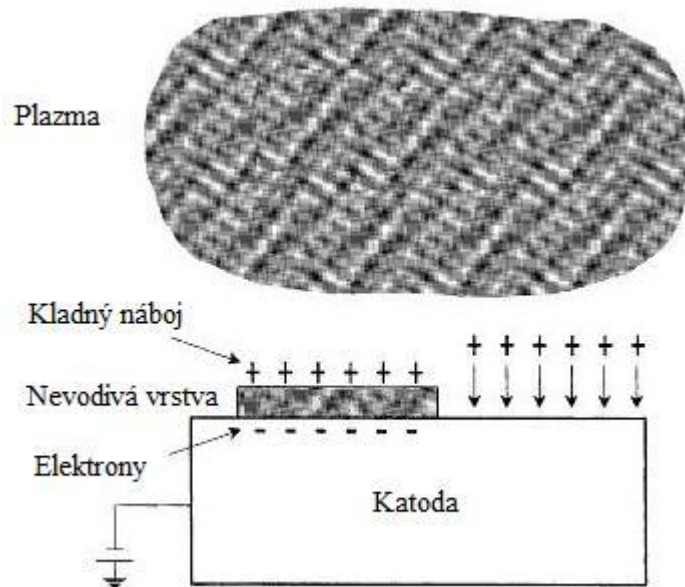
Při poklesu průtoku plynu Φ_{RG} (interval DE) se začne zvyšovat depoziční rychlost a_D , jelikož nevodivý materiál z povrchu terče postupně mizí. Po úplném odstranění nevodivého materiálu je terč znovu vodivý (bod F) a celý proces se uzavře do tzv. hysterezní smyčky [6,7].



Obr. 2.3: Grafické vyobrazení hysterezní smyčky v závislosti a) depoziční rychlosti a_D na průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} , b) tlaku reaktivního plynu p_{RG} na průtoku Φ_{RG} [6].

2.2.3.2 Vznik oblouků

Při otrávení terče vzniká na vodivém terči nevodivá vrstva. Ta je následně bombardována ionty, které nejsou neutralizovány, a tím se na povrchu nevodivé vrstvy akumuluje náboj. Kombinace „terč - nevodivá vrstva - plazma“ tak představuje kondenzátor (viz. Obr. 2.4), který se nabíjí při dopadu iontů. Vzniká tak napětí U_{ins} , jež snižuje původní napětí v oblasti katody. Hodnota tohoto napětí je omezena hodnotou napětí na katodě, dále pak tzv. kritickou hodnotou pro průraz. Pokud U_{ins} dosáhne kritické hodnoty napětí, dojde k průrazu a ke vzniku oblouku, jenž vybijí nevodivou vrstvu a proces se opakuje.



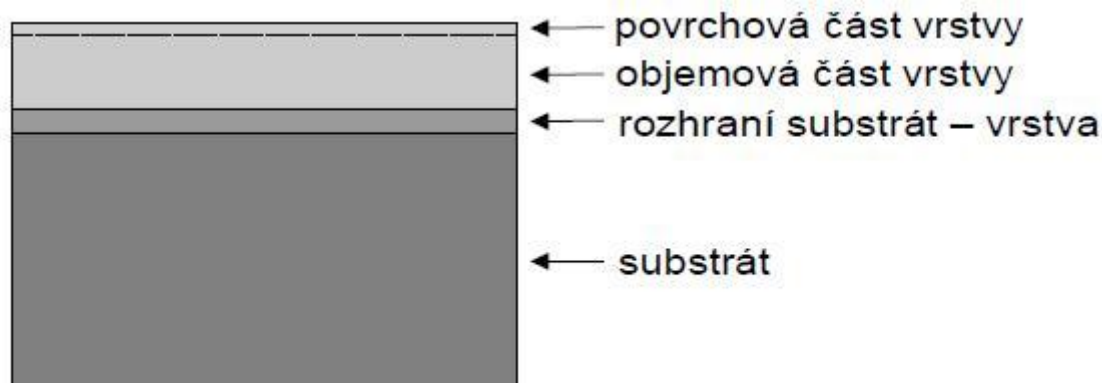
Obr. 2.4.: Akumulování náboje na otráveném terči [7].

2.3 Tenké vrstvy

Tenkou vrstvou můžeme nazvat materiál, jehož tloušťka se pohybuje od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů a který byl vyroben na základním materiálu (substrátu). Tloušťka vrstvy závisí na použití, např. tenké vrstvy v mikroelektronice jsou mnohem tenčí než vrstvy používané jako ochranné povlaky.

Vlastnosti tohoto systému základní materiál – tenká vrstva jsou závislé jak na vlastnostech vrstvy tak substrátu. Jsou také ovlivněny vzájemnou interakcí, rozhraním i depozičními podmínkami. Tento systém můžeme rozdělit:

- Povrchová část vrstvy
- Objemová část vrstvy
- Rozhraní
- Substrát



Obr. 2.5: Schematické vyobrazení systému Substrát – tenká vrstva [8].

Každá z částí tohoto systému zajišťuje různé vlastnosti a plní různou funkci. Povrchová část vrstvy je v kontaktu s okolním prostředím a určuje např. odolnost proti opotřebení nebo korozi. Objemová část určuje vlastnosti jako pevnost, či křehkost nebo vodivost. Rozhraní substrát-vrstva rozhoduje o adhezi vrstvy [8, 9].

2.3.1 Nanokompozitní vrstvy

Nanokompozitní vrstvy představují nové druhy materiálů. Jsou tvořeny z minimálně dvou oddělených fází s nanokrystalovou anebo amorfni strukturou. Tyto materiály v důsledku velmi malých zrn (≤ 10 nm) vykazují jiné vlastnosti než tradiční materiály se zrn většími než 100 nm. V současnosti se nanokompozitní materiály vytvářejí několika metodami: PACVD, PVD a MSPLD [11].

2.3.2 Nanokompozitní vrstvy se zvýšenou tvrdostí

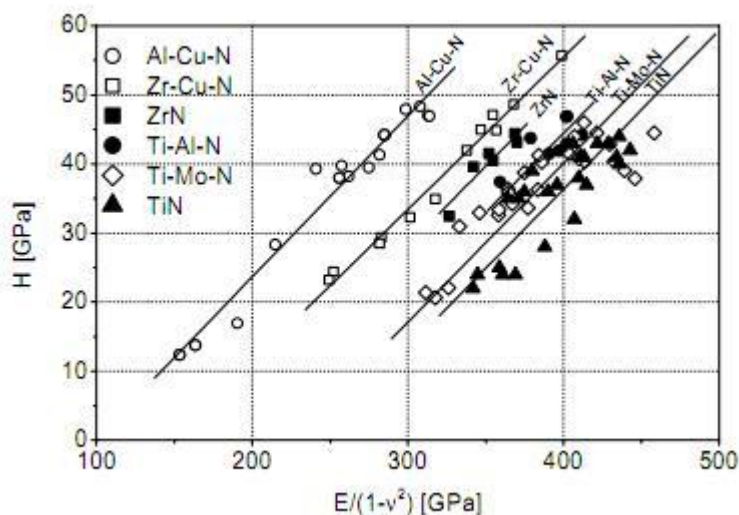
Podle tvrdosti můžeme nanokompozitní materiály rozdělit do třech skupin: (1) tvrdé nanokompozitní materiály s tvrdostí $H < 40$ GPa, (2) super tvrdé nanokompozitní materiály s tvrdostí od 40 do 80 GPa a (3) ultra tvrdé nanokompozitní materiály s tvrdostí nad 80 GPa.

V současnosti nám jsou známy dvě skupiny tvrdých a supertvrdých dvoufázových nanokompozitních materiálů:

- nc-MeN / tvrdá fáze (např. α - Si_3N_4 , α - TiB_2)
- nc-MeN / měkká fáze (např. Cu, Ni, Y, Ag),

kde cn - znamená nanokrystalová fáze, a - vyjadřuje amorfni fázi a Me jsou např. prvky Ti, Zr, W, Cr, Mo, Al, které tvoří nitridy. Tvrdost H těchto vrstev může být různá (od 10 do 70 GPa), záleží na depozičních podmínkách užitých při jejich výrobě.

Mechanické vlastnosti nanokompozitních materiálů jsou charakterizovány tvrdostí H , Youngovým modulem E^* a elastickou vratností W_e . Tyto veličiny mohou být zjišťovány pomocí např. mikrotvrdoměru Fisherscope H 100 [10].



Obr. 2.6: Mikrotvrdost vybraných tvrdých nanokompozitních materiálů a binárních nitridových vrstev magnetronově naprášených za různých podmínek [10].

Mnoho experimentů ukázalo, že nanokrystalické materiály složené z malých zrn (≤ 10 nm) vykazují lepší vlastnosti např. mechanické (tvrdost), fyzikální (tepelná a elektrická vodivost) a dále pak optické, magnetické a další. Tyto zlepšené vlastnosti obecně nastávají např., když hranice zrn jsou porovnatelné nebo dominantní vůči celým zrnům.

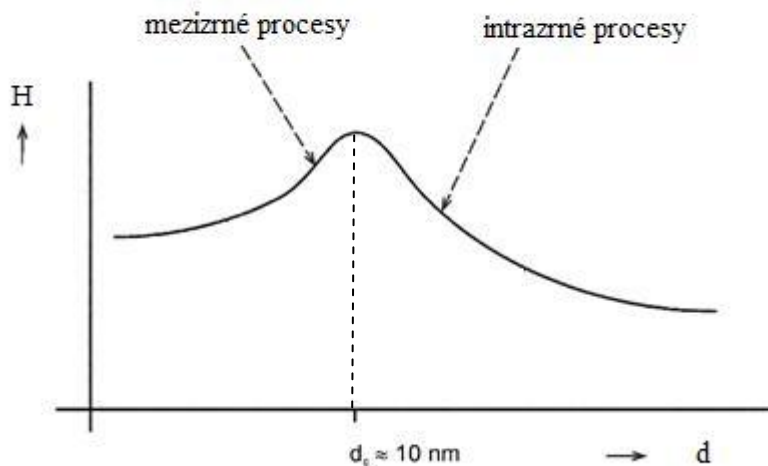
Zlepšené vlastnosti ovšem nesplňují normy směsí. Například tvrdost dvoufázových nanokompozitních vrstev H_n je dána nerovnicí:

$$H_n > \left(\frac{1}{V_n}\right) (H_1 V_1 + H_2 V_2) \quad (2.3)$$

kde H_1 , H_2 a V_1 , V_2 jsou tvrdosti a objemy první, respektive druhé fáze. V_n udává celkový objem nanokompozitní vrstvy. Maximální hodnota zvýšené tvrdosti může být až více než dvakrát větší než hodnota nejtvrďší části nanokompozitu. Hlavní příčiny zvětšené tvrdosti jsou:

- plastická deformace
- vzájemné síly mezi atomy
- nanostruktura materiálu

Hodnota tvrdosti závisí na procesech, které nastávají při různých velikostech zrn d . Kritická velikost zrn $d_c \approx 10 \text{ nm}$ je hodnota, při které je dosaženo nejvyšší tvrdosti (viz. Obr. 2.7). V oblasti okolo maximální tvrdosti H_{max} dochází ke spojitému přechodu procesů na hranicích zrn a procesů uvnitř zrn. U procesů na hranicích zrn nastává dislokační aktivita popsaná Hall-Petchovým zákonem.



Obr. 2.7: Znázornění tvrdosti H na velikost zrn d .

V materiálech složených z malých zrn ($d \leq 10 \text{ nm}$) je množství atomů na hranicích zrn asi o 10% větší než množství atomů uvnitř zrn a dislokace se již nemohou vytvářet a nanostruktura materiálu začíná mít důležitou roli. Vlastnosti těchto materiálů jsou silně závislé na [10]:

- velikosti zrn
- chemické složení
- krystalografické orientaci
- struktuře mřížky.

3 Cíle bakalářské práce

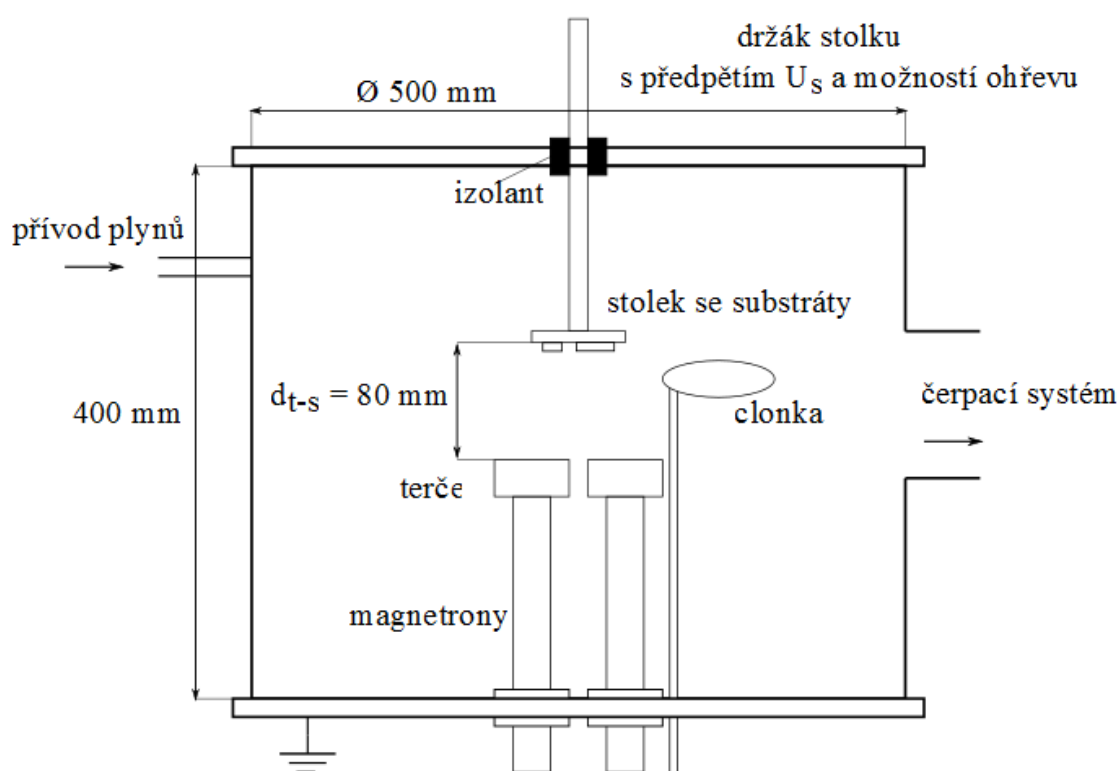
1. Prostudovat současný stav problematiky reaktivního magnetronového naprašování oxidových tenkých vrstev materiálů a vyšetření jejich mechanických vlastností.
2. Seznámit se s procesem reaktivního magnetronového naprašování a příslušnými analýzami tenkých vrstev.
3. Vyhodnotit vliv depozičních podmínek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

4 Metody zpracování

4.1 Experimentální zařízení

4.1.1 Depoziční komora a magnetrony

Základní částí depozičního zařízení použitého k přípravě tenkých vrstev reaktivním magnetronovým naprašováním je depoziční komora, která je schematicky zobrazena na Obr. 4.1.



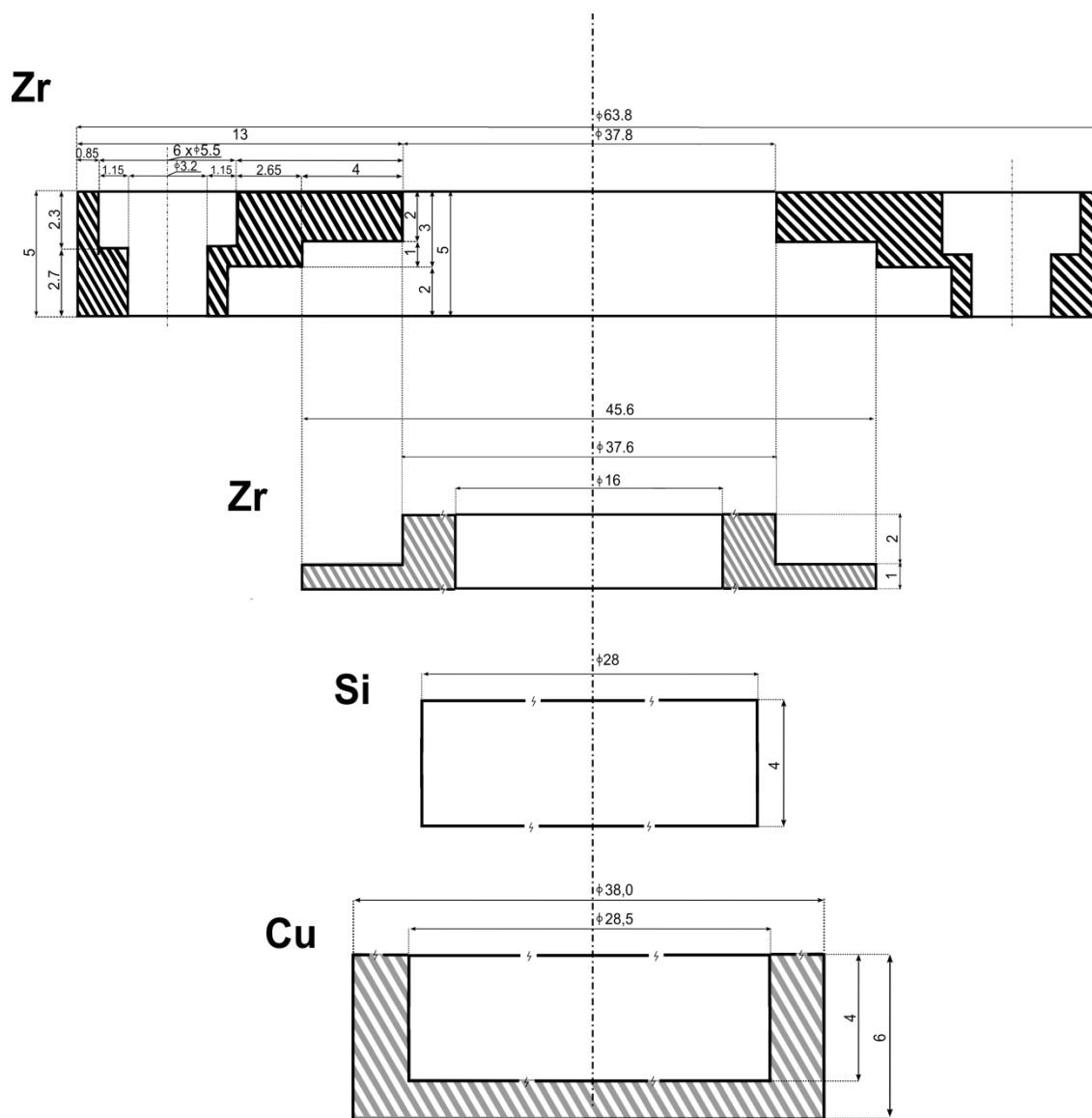
Obr. 4.1: Schéma depoziční komory.

V depoziční válcové komoře z nerezové oceli je umístěn duální magnetron v uzavřené konfiguraci magnetického pole a polohovací stolek, na kterém jsou uchyceny substráty během depozice. Terče podrobně vykreslené na Obr. 4.2 jsou složeny ze dvou materiálů – zirkonu a křemíku.

Magnetron byl napájen AC pulzním zdrojem napětí DORA MMS-10 s výkonem 10 kW. Opakovací frekvence pulzů byla $f_r = 2$ kHz (frekvence uvnitř pulzů byla 56 kHz).

Magnetronový výbojový proud byl řízen „duty cycle“ τ/T , kde τ označuje délku pulzu a $T = 1/f_r$ udává obnovovací frekvenci pulzů.

Nastavením polohovacího stolku nebo magnetronů můžeme upravovat vzdálenost terče od substrátu d_{t-s} . Při provedených depozicích byla nastavena vzdálenost $d_{t-s} = 80$ mm. Na polohovací stolek odizolovaný od uzemněné depoziční komory lze přivést předpětí, nebo je možno ho vyhřívat až na teplotu $T_s = 800$ °C, kterou můžeme změřit pomocí přivedeného termočlánku. Další součástí depoziční komory je otočná clonka, kterou používáme k zakrytí substrátů při zapalování výboje a nastavování pracovních parametrů.



Obr. 4.2: Řez terčem.

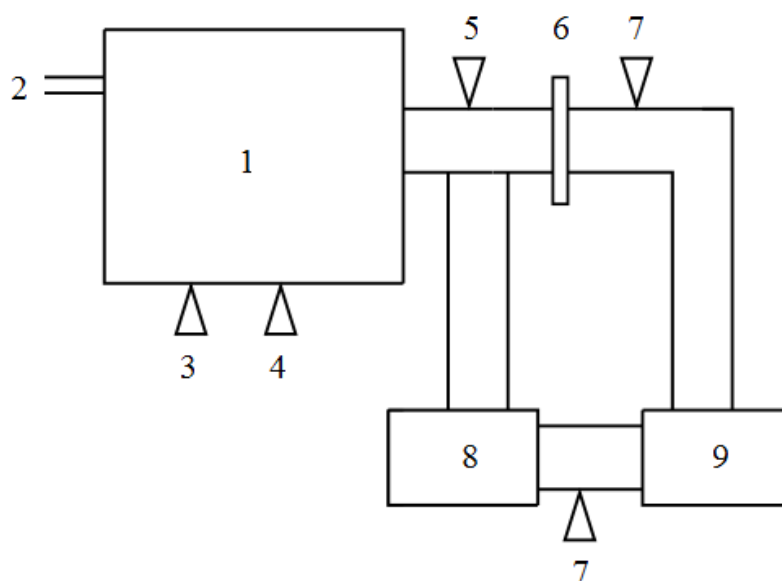
4.1.2 Čerpací a vakuový systém

Pro depozici tenkých vrstev reaktivním magnetronovým naprašováním je nutné dostatečně vysoké vakuum, které jsme schopni zrealizovat pomocí systému vývěv. Před procesem depozice se musí tlak v depoziční komoře vyčerpát řádově na cca $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, abychom předešli kontaminaci deponované vrstvy plyny s atmosféry, které se do depoziční komory dostanou např. při vkládání vzorků. To lze zajistit použitím dvoustupňového čerpacího systému, schematicky zobrazeného na Obr. 4.3, tj. dvou sériově zapojených čerpacích prvků:

- rotační vývěva,
- difuzní vývěva.

Rotační vývěva pracuje v rozsahu od atmosférického tlaku až po několik Pa. Při nižších tlacích tato vývěva ztrácí na výkonu a není možné dále snižovat tlak. Proto rotační vývěvu používáme k vyčerpání depoziční komory na tlak, od kterého je možno čerpat difuzní vývěvou, jenž během provozu musí být předčerpávána. Princip vývěv popisuje např. [14]

Čerpací a vakuový systém je vybaven několika měrkami tlaku - Penningova měrka, Piraniho měrky a kapacitní měrka. V systému se také používá průtokoměr MKS, s jehož pomocí se v systému reguluje množství inertního nebo reaktivního plynu. V aparatuře musí být zavzdušňovací ventil, kterým vyrovnáváme tlak mezi komorou a okolním prostředím, což nám umožní otevřít depoziční komoru.



- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 1. depoziční komora | 6. deskový ventil |
| 2. přívod plynů | 7. Piraniho měrka |
| 3. kapacitní měrka | 8. difuzní vývěva |
| 4. Pennigova měrka | 9. rotační vývěva |
| 5. zavzdušňovací ventil | |

Obr. 4.3: Schématické znázornění čerpacího systému.

4.2 Analytické metody

4.2.1 Měření tloušťky vrstev a pnutí

Pomocí počítačově řízeného elektromechanického profilometru Dektak 8 od firmy Veeco lze stanovit tloušťky vrstev, jejich pnutí a rychlost depozice. Měří se tzv. kontaktní metodou, kdy se diamantovým hrotem se špičkou o poloměru 12,5 μm pohybuje po povrchu vzorku. Nerovnosti vzorku způsobují posuv hrotu ve vertikálním směru, což vybudí analogový signál, který je převeden analogově-digitálním převodníkem do počítače, kde se vyobrazí graf. Měřicí rozsahy přístroje jsou:

- vertikální měřicí rozsah: 25 kÅ – 2620 kÅ
- vertikální rozlišení při daném rozsahu: 1 Å / 65 kÅ, 10 Å / 655 kÅ, 40 Å / 2620 kÅ
- délka skenu: 50 μm – 50 mm
- doba skenu: 3 – 100 s
- zatížení hrotu: 1 – 15 mg

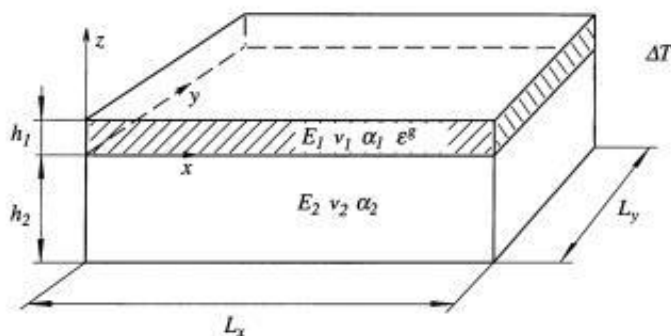
Při depozici tenkých vrstev bývá část vzorku zakryta, tím vznikne oblast, kde není naprášena tenká vrstva. Při měření přes rozhraní připravené tenké vrstvy a samotného substrátu je možno z grafu vyčíst tloušťku tenké vrstvy h . Ze vztahu (4.1) lze spočítat depoziční rychlost a_D , kde t je doba depozice tenké vrstvy [15].

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

Pomocí použitého profilometru můžeme také zjistit pnutí σ v připravené vrstvě pomocí Stoneyho rovnice.

4.2.1.1 Stoneyho rovnice

Budeme se zabývat dvouvrstvým (substrát, naprášená vrstva) pravoúhlým vzorkem s délkou L_x a šířkou L_y . Tloušťku naprášené vrstvy označíme h_1 , analogicky tloušťka substrátu h_2 . Předpokládáme, že vrstvy se chovají jako homogenní izotropické lineární elastický materiál. Vlastnosti vrstev jsou popsány Youngovými moduly E_i , Poissonovými poměry ν_i a koeficienty tepelné roztažnosti α_i , kde $i = 1$ a 2 pro naprášenou vrstvu, resp. substrát. Materiálové vlastnosti předpokládáme za teplotně nezávislé.



Obr. 4.4: Geometrie vzorku [12].

Pro vyjádření vztahu mezi deformací a zakřivením potřebujeme zavést dvě bezrozměrné veličiny. Poměr tloušťky naprášené vrstvy a substrátu

$$t_r = \frac{h_1}{h_2} \quad (4.2)$$

a poměr efektivních Youngových modulů.

$$m_r = \frac{E_1(1 - \nu_2)}{E_2(1 - \nu_1)} \quad (4.3)$$

Obvykle se používají dvě geometrie vrstvy - přímková a plošná. Jestliže $L_x \gg L_y$, $h_1 + h_2$ a L_y jsou porovnatelné, používá se přímková geometrie. V tom případě můžeme aproximovat pnutí pouze v jednom směru. V případě $L_x, L_y \gg h_1 + h_2$ je vhodná plošná geometrie, kde pnutí uvažujeme ve všech směrech.

Pnutí a deformace jsou obecně funkcí teploty a geometrie. Pnutí σ^* je definováno

$$\sigma^* = \frac{E_1}{1 - \nu_1} \varepsilon^*. \quad (4.4)$$

Jestliže vrstva je tenká v porovnání se substrátem, tj. $h_1 \ll h_2$, je deformace ε^* závislá na zakřivení vrstvy κ

$$\varepsilon^* = -\frac{1}{6} \frac{1}{m_r t_r} h_2 \kappa. \quad (4.5)$$

Dosadíme-li z předchozí rovnosti (4.4) do rovnosti (4.5) a předpokládáme-li že $\kappa \approx \frac{1}{R}$, vyjde nám známá Stoneyho formule, jenž je nezávislá na vlastnostech zkoumané vrstvy [13]

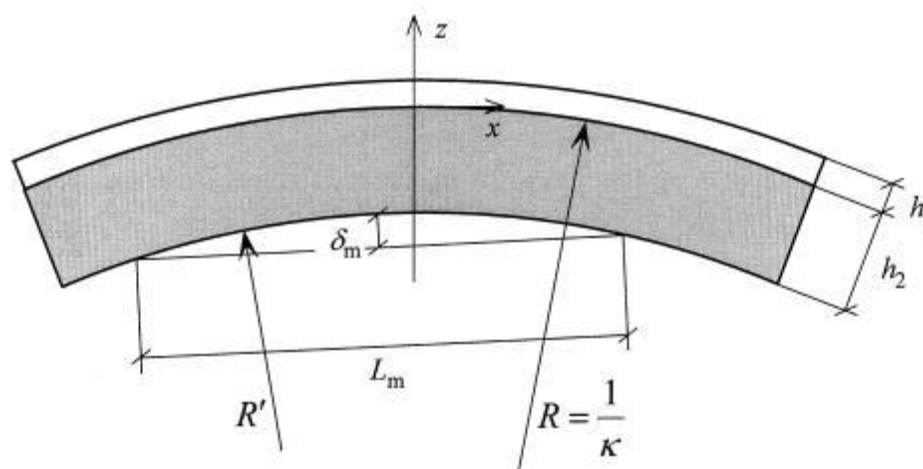
$$\sigma^* = -\frac{1}{6} \frac{E_2}{(1 - \nu_2)} \frac{h_2^2}{h_1} \frac{1}{R}. \quad (4.6)$$

Pro měření tenkých vrstev je nutné, aby poměr t_r byl dostatečně malý. Pro běžnou kalkulaci pnutí ve vrstvách je nutné splnit podmínku $t_r < 0,01$.

Zakřivení vrstvy může být zjištěno pomocí profilometru nebo optickým zařízením. V případě použití profilometru můžeme vyjádřit poloměr zakřivení substrátu

$$R' = \frac{L_m^2}{8\delta_m} + \frac{\delta_m}{2}, \quad (4.7)$$

kde hledáme maximální odchylku δ_m od úsečky dlouhé L_m . (viz. Obr. 4.5)



Obr. 4.5: Zakřivení dvouvrstvého vzorku [12].

4.2.2 Měření tvrdosti

4.2.2.1 Zkoušky tvrdosti

Tvrdotost definujeme jako „odolnost povrchových oblastí materiálu proti místnímu porušení cizím tělesem.“ [16] Tyto zkoušky můžeme rozdělit do několika kategorií: zkoušky vrypové, zkoušky statické a zkoušky dynamické.

Vrypové zkoušky využívají Moshovu stupnici, ve které je seřazeno deset nerostů (masek, sůl kamenná, vápenec, kazivec, apatit, živec, křemen, topaz, korund a diamant), kde každý nerost s vyšší tvrdostí může udělat vryp do všech předchozích nerostů. Přesnost je ovšem velmi malá, proto se často tvrdost určuje podle šířky vrypu, který vytvoří diamant.

Zkoušky statické označujeme také jako vnikací, kde indentor (geometricky definované těleso) je vtlačován silou kolmo do povrchu měřeného tělesa. Podle typu indentoru jsou zkoušky děleny do několika metod – Brinellova, Rockwellova, Vickersova, Knoopova a dalších. Protože existuje mnoho metod měření, je nutné do výsledku uvést, jaká metoda byla použita a jaká byla velikost zatěžovací síly.

Dynamické zkoušky můžeme rozdělit na vnikací zkoušky, kde postupné zatěžování je nahrazeno rázem, a zkoušky měření velikosti odrazu indentoru, který na zkoušený vzorek

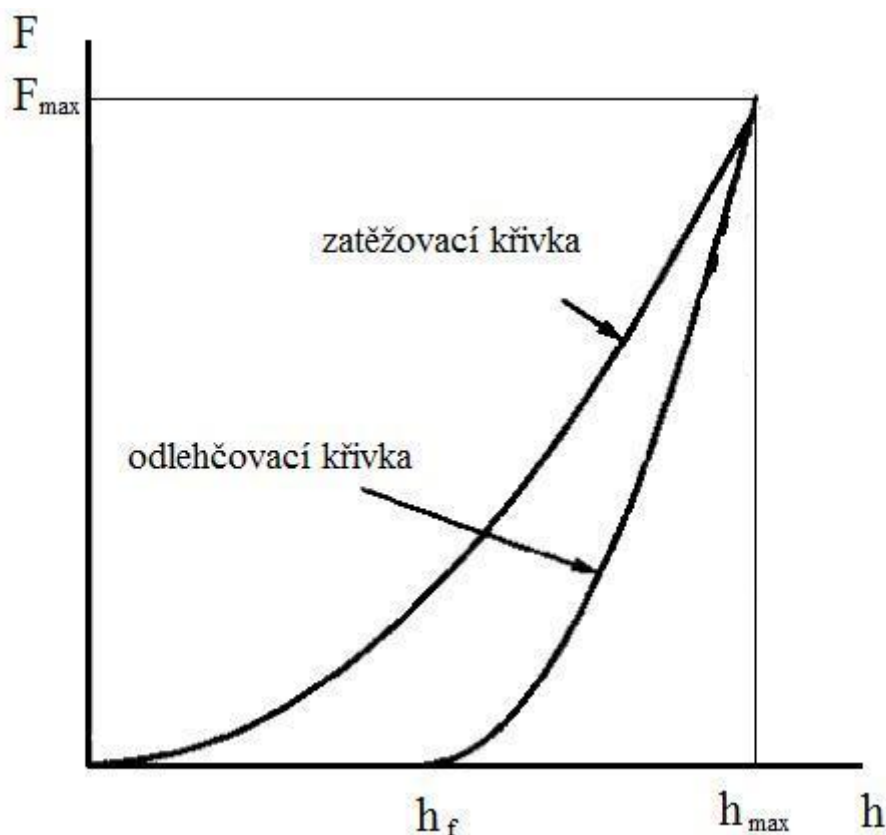
dopadá s určitou energií. Pro měření dynamických vnikacích zkoušek se používají Poldi nebo Baumanovo kladívko [16, 17].

4.2.2.2 Mikrotvrdost

Mikrotvrdost patří mezi jednu ze základních mechanických vlastností tenkých vrstev. Mikrotvrdost označuje tvrdost, když je zatížení řádově desítky mN. Pro měření mikrotvrdosti tenkých vrstev se obvykle používá Vickersova metoda. Při tomto měření je indentor čtyřboký diamantový jehlan s vrcholovým úhlem stěn 136° . Vnikací tělísko je vtlačeno do tenké vrstvy při zatížení F , následuje odlehčení a změření úhlopříček vtisku, kde u je průměrná hodnota úhlopříčky [16].

$$HV = \frac{F}{\text{konst} \cdot u^2} \quad (4.8)$$

Při měření mikrotvrdosti tenkých vrstev se v současné době využívá mikrotvrdoměry, které kontrolují postupné zatěžování do maximální hodnoty. Při zatěžování a odlehčování lze pozorovat křivky - viz. Obr. 4.6.



Obr. 4.6: Zatěžovací a odlehčovací křivka [16].

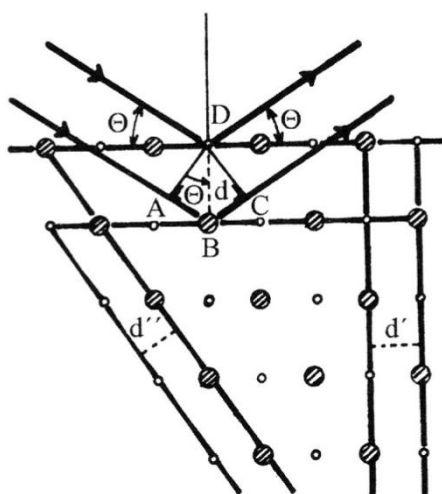
Na Obr. 4.6 je vidět, že nejprve zatěžujeme indentor až do velikosti F_{\max} . Dochází tak k maximálnímu proniknutí indentoru do tenké vrstvy - h_{\max} . Poté indentor, který odlehčujeme, charakterizuje odlehčovací křivka. Hodnotou h_f určuje hodnotu hloubky proniknutí indentoru po odlehčení pomocí níž lze charakterizovat plastickou deformaci [18].

Při měření mikrotvrdosti tenkých vrstev je nutné splnit několik podmínek, abychom naměřili údaje zatížené co nejmenší chybou [8]:

- hloubka vtisku indentoru může být maximálně 10% tloušťky tenké vrstvy (z důvodu možného vlivu substrátu na vrstvu)
- hloubka vtisku indentoru by měla dosahovat minimálně desetinásobek drsnosti vrstvy, abychom předešli vlivu povrchu tenké vrstvy.
- Jednotlivá měření se musí provádět dostatečně daleko od sebe a od okraje tenké vrstvy.

4.2.3 Rentgenová difrakční analýza XRD

K určení fázového složení tenkých vrstev se využívá rentgenová difrakční analýza. Princip vychází z ozařování vzorku elektromagnetickým zářením s vlnovou délkou λ . Při dopadu rentgenového záření na vzorek fotony rozkmitají elektrony v dráze šíření na stejnou frekvenci jako má dopadající vlna a tím se stanou novými zdroji vlnění. Když jsou atomy v materiálu uspořádány pravidelně, dochází v určitých směrech k zesílení rozptýleného záření, čímž můžeme ve výsledku pozorovat difraktogram, který je charakteristický pro každou krystalickou látku. Tento jev můžeme schematicky znázornit na Obr. 4.7.



Obr. 4.7: Odraz záření na rovinách krystalu [20].

K zesílení dochází, když rozdíl drah paprsků odražených ze dvou rozdílných rovin se rovná celému násobku vlnové délky, viz vztah 4.9

$$(AB + BC) = 2 AB = n\lambda, \quad (4.9)$$

kde n určuje řád difrakce a λ představuje vlnovou délku dopadajícího záření. Z geometrie pravoúhlého trojúhelníku ABD dostáváme rovnici přenásobenou dvěma (vztah 4.10)

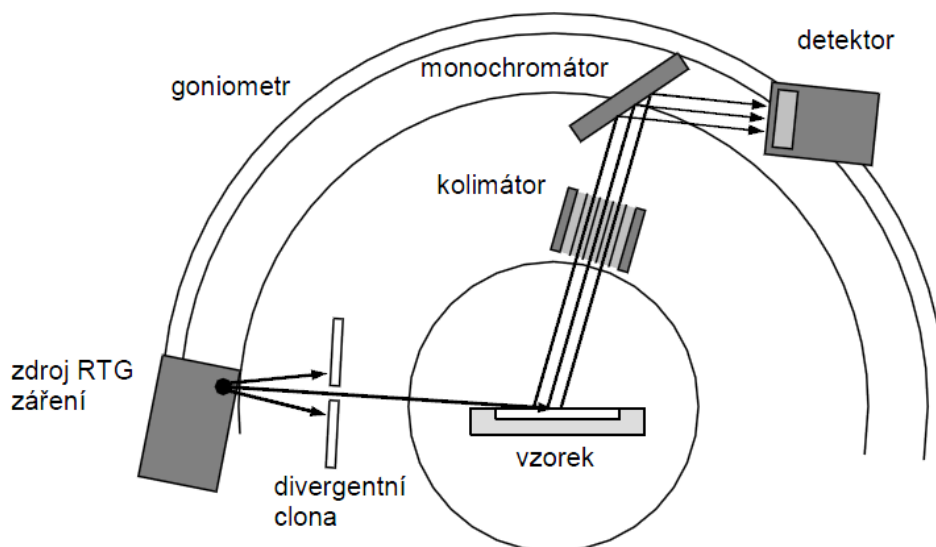
$$2 AB = 2 BD \sin\theta, \quad (4.10)$$

kde θ označuje Braggův úhel a BD mezirovinnou vzdálenost. Složením rovnic (4.9) a (4.10) dostáváme známou Braggovu rovnici (4.11).

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (4.11)$$

Když je Braggova rovnice splněna, záření se zesílí a můžeme jej zaznamenat.

Pro rentgenové záření je typická pronikavost hluboko do materiálu, abychom zpřesnili měření difrakce tenkých vrstev, využíváme rentgenovou difrakci pod malými úhly – Grazing Incidence X-ray Diffraction (Obr. 4.8). V důsledku toho dochází k prodloužení dráhy RTG záření v tenké vrstvě, čímž se zvyšuje intenzita difrakčních píků z analyzované vrstvy.



Obr. 4.8: Systém pro měření fázové složení pod malými úhly [19].

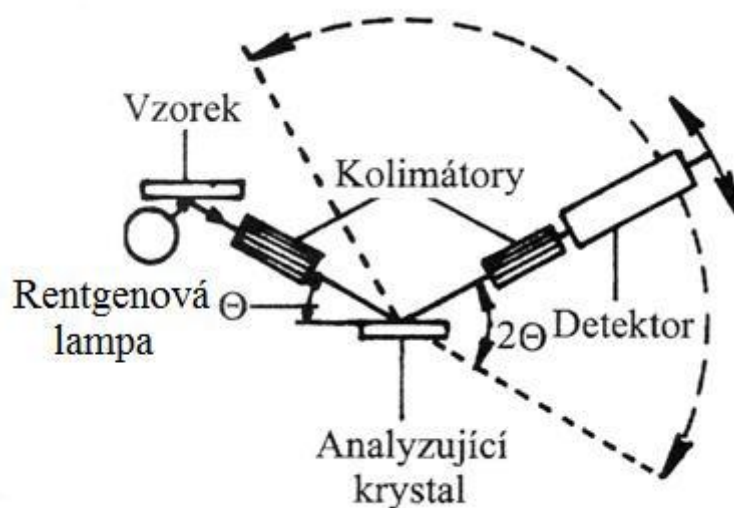
Výsledkem je difraktogram závislosti intenzity difraktovaného záření na Braggově úhlu, který se porovnává se standarty.

Rentgenová difrakční analýza byla provedena na přístroji PANalytical X'Pert PRO, kde je využíváno záření $\text{CuK}\alpha$ o vlnové délce $\lambda = 0,1540562$ nm.

4.2.4 Rentgenová fluorescenční spektroskopie XRF

Zkoumáním tenké vrstvy rentgenovou fluorescenční spektroskopií je určováno prvkové složení. Analýza proběhla na přístroji PANalytical XRF spektrometru MagiX PRO.

Rentgenová lampa ozařuje atomy vzorku, kde dochází k vyražení elektronu na jeho vnitřních hladinách (K a L). Vzniklý prostor je ihned zaplněn elektronem z vyšší energetické hladiny. Tento proces emituje charakteristické rentgenové záření o vlnové délce rozdílu energetických hladin, mezi kterými došlo k přeskoku, a můžeme podle něho určit jednotlivé prvky obsažené v tenké vrstvě. Charakteristické záření prochází kolimátorem na analyzující krystal, kde se difraktuje do různých směrů. Detektorem následně zjišťujeme intenzity jednotlivých difraktovaných paprsků. Z výsledného spektra můžeme určit prvkové složení tenké vrstvy.



Obr. 4.9: Schéma rentgenového fluorescenčního spektrometru [20].

4.2.5 Měření transmittance

K určení transmittance vrstvy byl použit spektrometr Specord M400, který je schopen určit propustnost zkoumaného materiálu v rozsahu 185 – 900 nm. Při měření jsou používány lampy ultrafialového a viditelného záření.

Transmittance je definována:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100, \quad (4.12)$$

kde T je výsledná transmittance uváděná v %, I_0 udává intenzitu dopadajícího záření a I označuje intenzitu záření zjištěnou po průchodu vzorkem. Čím je transmittance vyšší, vrstva propouští více světla a vrstva je více transparentní.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Naprašování ZrSiO vrstev

5.1.1 Pracovní parametry depozičního procesu

Každý vzorek byl připraven v systému popsaném kapitolou 4.1 na dvě křemíkové destičky Si (100) a destičku ze sodného skla pomocí reaktivního magnetronového naprašování s použitím 2 terčů složených ze zirkonu a křemíku. Magnetrony v duálním režimu byly umístěné proti vzorku pod nulovým úhlem a pracovaly s opakovací frekvencí $f_r = 2$ kHz.

Celkový tlak v depoziční komoře byl složen z parciálního tlaku reaktivního plynu (kyslíku) p_{O_2} a z parciálního tlaku inertního plynu (argonu) p_{Ar} . Pracovní tlak byl udržován na konstantní hodnotě 1 Pa. Vzdálenost terčů od substrátu byla nastavena na $d_{t-s} = 80$ cm. Vrstvy byly naprašovány na substrát o teplotě $T_s = 500$ °C a bez použití předpětí, tj. vzorky byly na plovoucím potenciálu ($U_s = U_{fl}$). Další parametry byly výbojový proud $I = 1$ A a v případě výkonu zdroje jsme se pohybovali přibližně $P = 1 \div 1,2$ kW.

Tab. 5.1: Konstantní parametry depozice

vzdálenost terč – substrát	$d_{t-s} = 80$ cm
pracovní tlak	$p = 1$ Pa
předpětí na substrátu	$U_s = U_{fl}$
teplota substrátu	$T_s = 500$ °C
výbojový proud	$I = 1$ A

Tab. 5.2: Sledované, měřené a počítané depoziční parametry

výbojové napětí	U_{da}
doba depozice	t
tloušťka vrstvy	h
depoziční rychlost	a_D

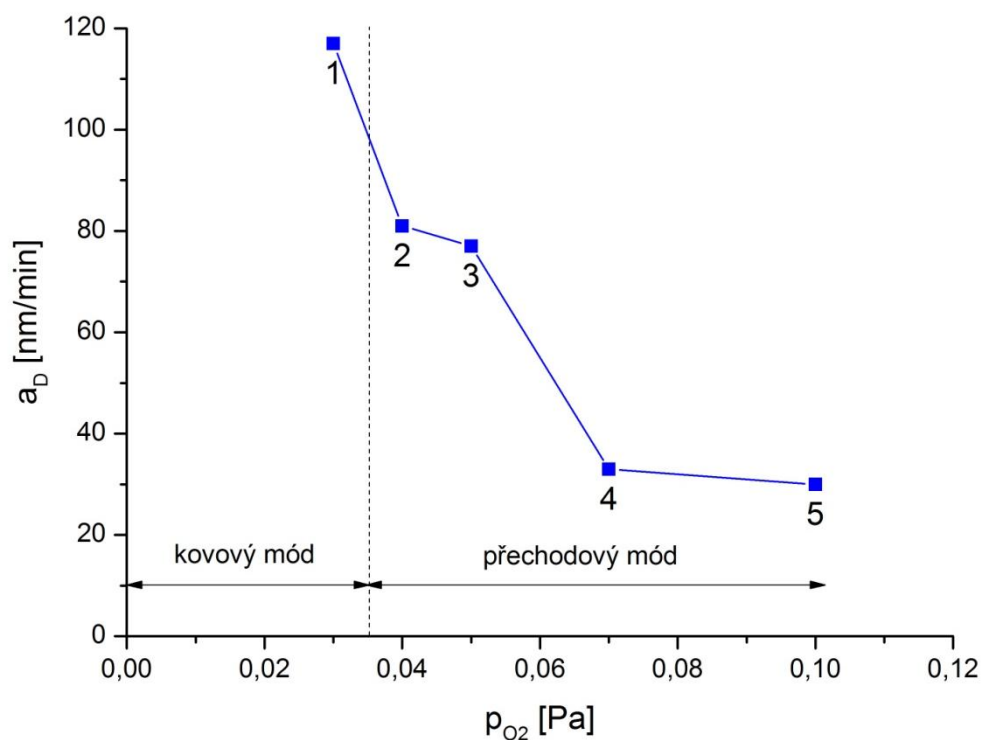
Připraveno bylo pět tenkých vrstev, které byly očíslovány a vzestupně seřazeny v tabulce 5.3 podle parciálního tlaku reaktivního plynu – kyslíku - p_{O_2} . Rychlost depozice a_D byla získána ze vztahu 4.1.

Tabulka 5.3: Depoziční podmínky

číslo vrstvy	p_{O_2} [Pa]	t_D [min]	h [nm]	a_D [nm/min]
1	0,03	31	3600	117
2	0,04	41	3300	81
3	0,05	30	2300	77
4	0,07	61	2000	33
5	0,1	140	4200	30

5.1.2 Závislost depoziční rychlosti na parciálním tlaku reaktivního plynu

Pro reaktivní naprašování je typická závislost parciálního tlaku reaktivního plynu na depoziční rychlosti. Tuto závislost znázorňuje Obr. 5.1, kde je vyobrazena depoziční rychlost jako funkce parciálního tlaku reaktivního plynu $a_D = f(p_{O_2})$.



Obr. 5.1: Závislost depoziční rychlosti na parciálním tlaku reaktivního plynu.

Z grafu na Obr. 5.1 lze vyčíst, že depoziční rychlost s rostoucím parciálním tlakem reaktivního plynu klesá. Z této závislosti je možno odhadnout oblasti kovového a přechodového módu.

Oblast kovového módu, při němž dochází k pozvolnému poklesu depoziční rychlosti, můžeme vymezit parciálním tlakem reaktivního plynu $p_{O_2} = 0 \div 0,035 \text{ Pa}$. Poté dojde v důsledku pozvolného otrávení terče reakčním produktem (oxidy zirkonu a křemíku) k prudkému snížení depoziční rychlosti. Tuto oblast označujeme jako přechodový mód. Pro oblast reaktivního módu je charakteristický ještě významnější pokles depoziční rychlosti. Tento důvod vedl k vynechání oblasti reaktivního módu, který by zapříčinil nízkou tloušťku vrstev pro analýzu různých vlastností např. mechanických.

5.1.3 Mechanické vlastnosti vrstev

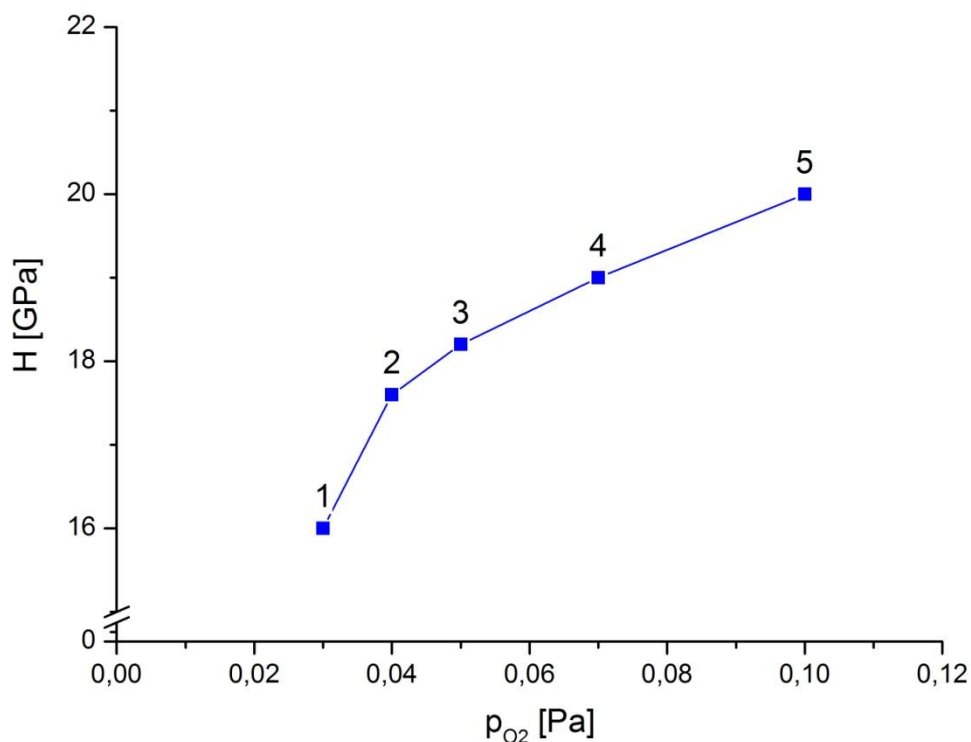
Při měření mikrotvrdomosti na přístroji Fischerscope H100 byly nastaveny parametry zátěžových testů:

- Zátěžovací síla $F_{\max} = 20 \text{ mN}$
- Doba zatěžování a odlehčování $t = 20 \text{ s}$
- Počet vpichů $n = 36$

Tabulka 5.4: Mechanické vlastnosti vrstev

číslo vrstvy	p_{O_2} [Pa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	σ [GPa]
1	0,03	16	174	64	0,092	0,16
2	0,04	17,6	176	68	0,100	0,26
3	0,05	18,2	178	69	0,102	0,2
4	0,07	19	175	69	0,109	-0,66
5	0,1	20	171	70	0,117	-0,2

Závislost tvrdosti H na parciálním tlaku reaktivního plynu p_{O_2} je vynesena na Obr. 5.2.

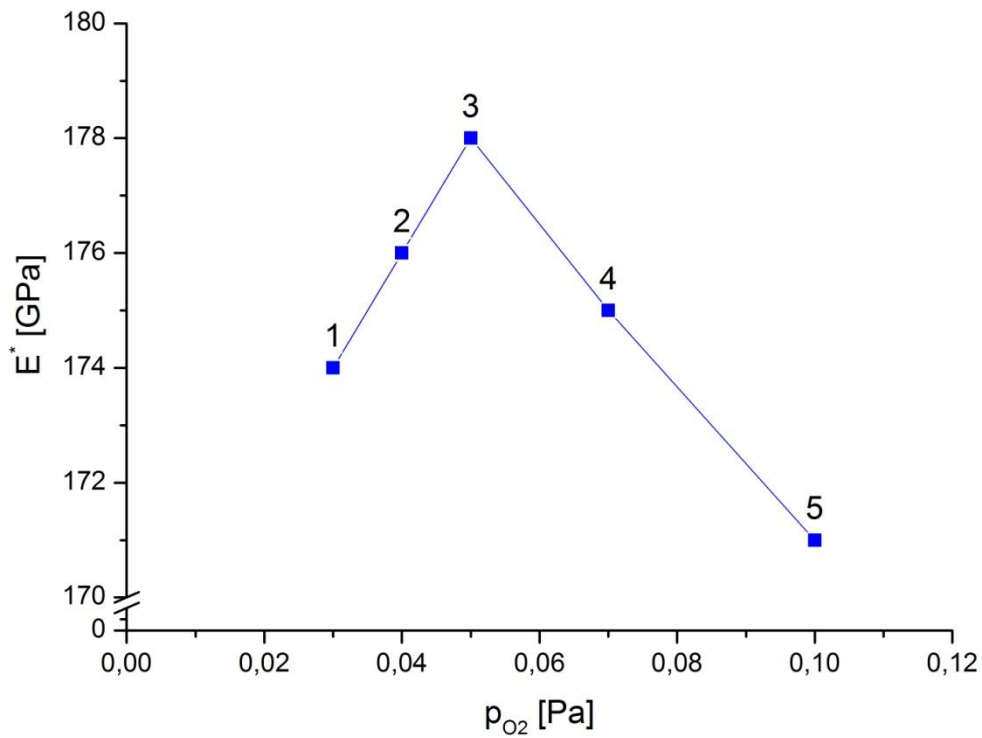


Obr. 5.2: Závislost tvrdosti na parciálním tlaku kyslíku.

Z grafu na Obr. 5.2 je patrné, že se zvyšujícím se parciálním tlakem reaktivního plynu dochází ke zvýšení tvrdosti. Z naměřených dat pro 5 zkoumaných vrstev bylo dosaženo nejvyšší tvrdosti $H = 20$ GPa při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} = 0,1$ Pa.

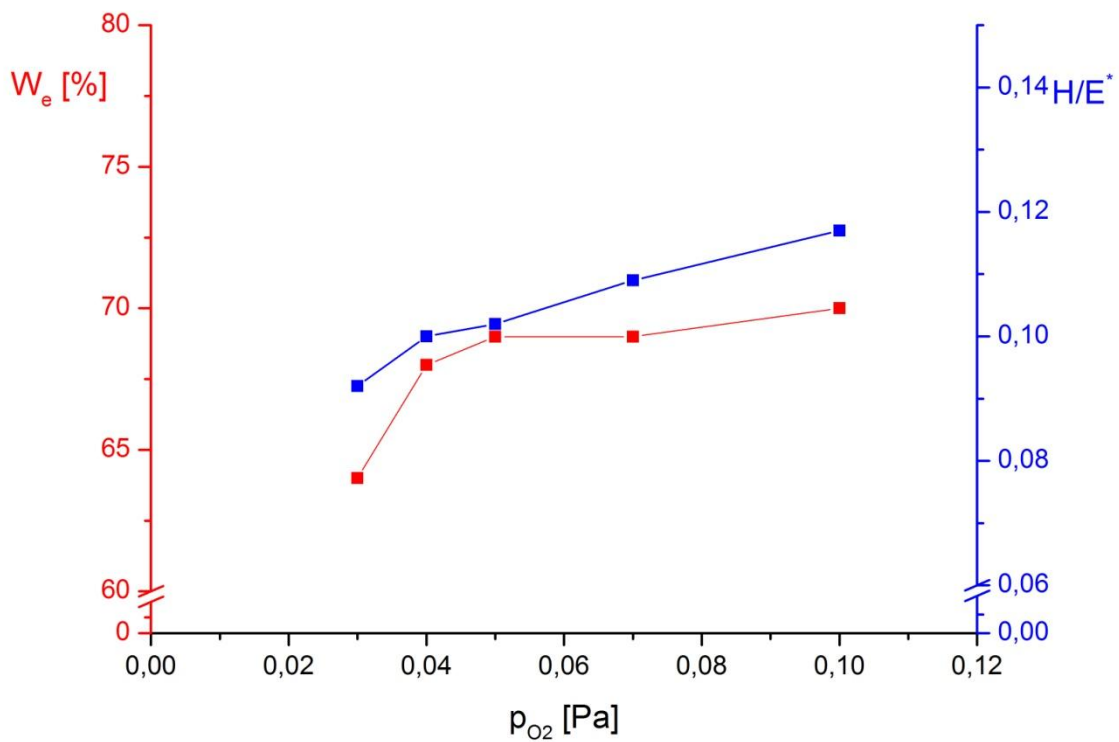
Při porovnání s vrstvami $Si_{31}Zr_5O_{64}$ [22] dosahují připravené vrstvy v důsledku výskytu krystalické tetragonální fáze ZrO_2 (viz. Obr. 5.6) vyšší tvrdosti.

Na Obr. 5.3 je vyobrazena závislost efektivního Youngova modulu na parciálním tlaku kyslíku. Při měření byly hodnoty rozptýleny do pěti procent. Nejvyšší hodnotu $E^* = 178$ GPa dosáhl vzorek č. 3, nejnižší hodnotu $E^* = 171$ GPa vykazoval vzorek č. 5. V porovnání s vrstvami zkoumaných v [22] naše vrstvy dosahovaly dvojnásobných hodnot.



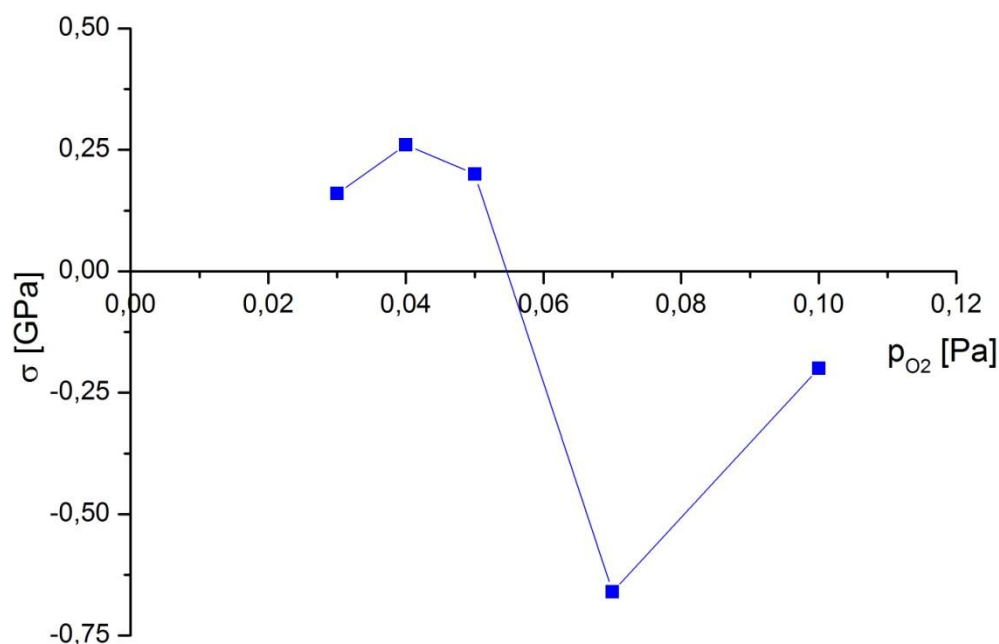
Obr. 5.3: Závislost efektivního Youngova modulu na parciálním tlaku kyslíku.

Na Obr. 5.4 je ukázána závislost elastické vratnosti a faktoru H/E^* na parciálním tlaku kyslíku. Je vidět, že čím větší je parciální tlak kyslíku, tím větší je poměr H/E^* a elastická vratnost. Nejvyššího poměru $H/E^* = 0,117$ dosahoval vzorek č. 5, což zajistila převážně vyšší tvrdost než u ostatních měřených vzorků.



Obr. 5.4: Závislost elastické vratnosti a faktoru H/E^* na parciálním tlaku kyslíku.

Další veličina popisující mechanické vlastnosti tenkých vrstev je vnitřní pnutí σ , které bylo spočteno pomocí Stoneyho formule, viz. kap. 4.2.1.1. Získané hodnoty jsou uvedené v tabulce 5.4 a následně byl z těchto hodnot sestrojen graf v závislosti na parciálním tlaku kyslíku na Obr. 5.5.

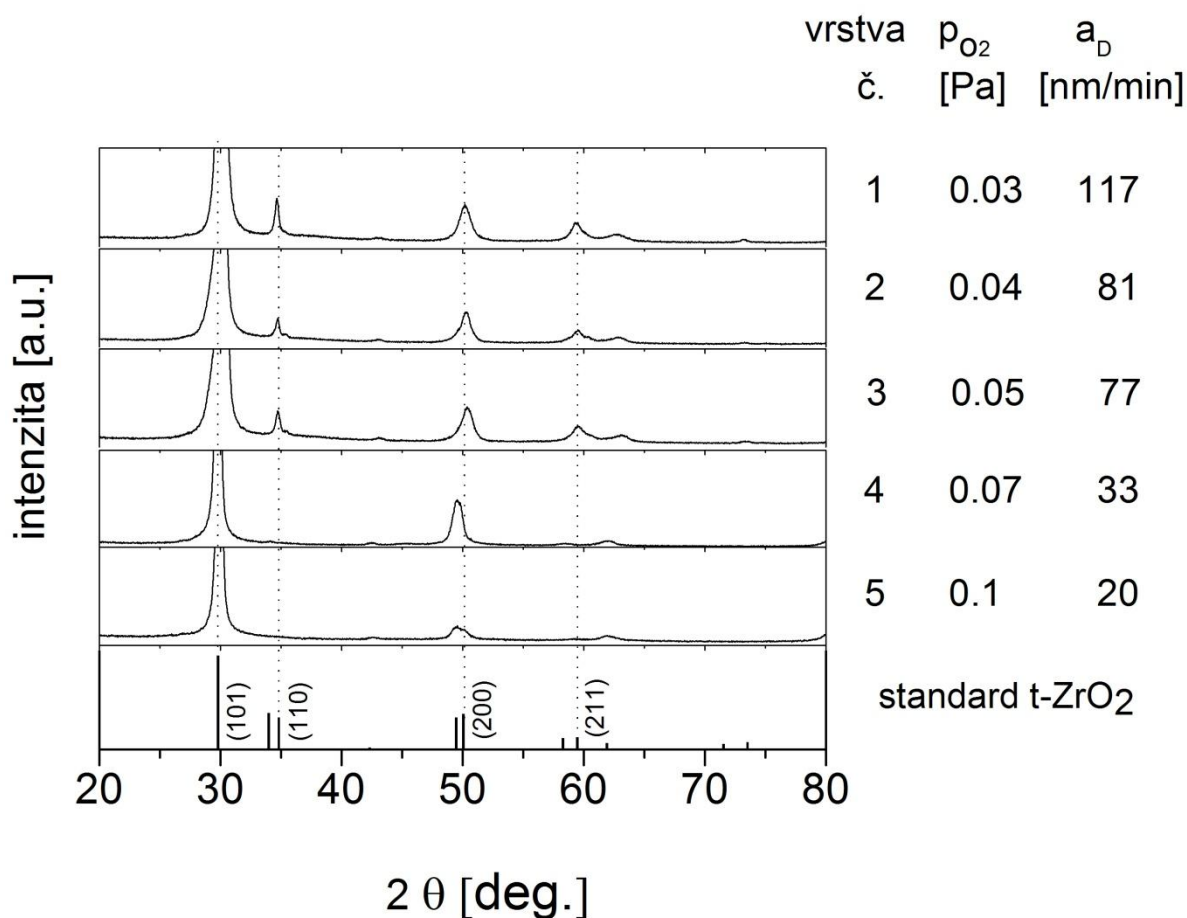


Obr. 5.5: Závislost vnitřního pnutí na parciálním tlaku kyslíku.

Z grafu je vidět, že vrstvy č. 1, 2 a 3 vykazují tahové pnutí téměř stejné velikosti. S růstem parciálního tlaku kyslíku se pnutí mění v tlakové. Důvodem je zvyšující se podíl obsahu oxidů Zr a Si, jenž mají jinou teplotní roztažnost než čisté Zr ve srovnání se substrátem tvořeným Si. Vrstva č. 4 za $p_{O_2} = 0,07 \text{ Pa}$ vykazuje nejvyšší tlakové pnutí $\sigma = 0,66 \text{ GPa}$.

5.1.4 XRD analýza a struktura vrstev

Při analýze fázového složení vrstev byla použita RTG difrakce. Na difraktogramech na Obr. 5.6 jsou vyobrazena fázová složení jednotlivých vrstev. Na všech difraktogramech jsou znatelné píky na pozicích $2\theta \approx 30^\circ, 50^\circ$. Takto popsané reflexe odpovídají t-ZrO₂, konkrétně rovinám (101) a (200). U vzorků č. 1, 2 a 3 můžeme píky pozorovat i na pozicích $2\theta \approx 35^\circ, 60^\circ$ odpovídajícím rovinám (110) a (211). Ve všech vrstvách tedy došlo k vytvoření krystalické fáze t-ZrO₂. Mimo to, v důsledku obsahu Si v opticky transparentních vrstvách (viz. Obr. 5.6 a kap. 5.1.5), opticky transparentní vrstva obsahovala i amorfní Si-O fázi.



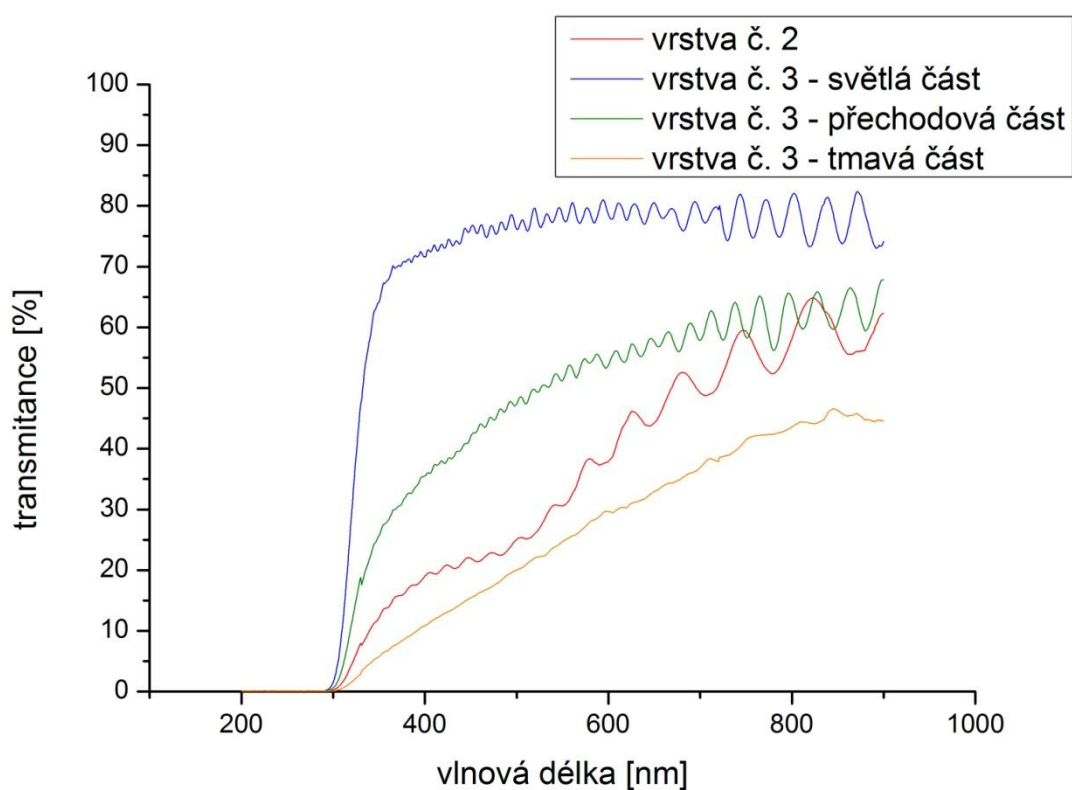
Obr. 5.6: XRD analýza.

5.1.5 Prvkové složení

Použití Si substrátu obecně znemožňuje použití XRF analýzy bez předešlé kalibrace (např. pomocí RBS analýzy), která by odstranila vliv substrátu. Kalibrace XRF je bohužel časově velmi náročná, a proto byla využita kalibrace pro vrstvy se stejnými depozičními podmínkami, ale s jiným složením terče (vnitřní průměr Zr terče byl 20 mm). XRF analýza byla provedena na vrstvě připravené při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} = 0,1$ Pa. Výsledný obsah prvků v atomárních procentech jsou: Zr = 27 %, Si = 6 %, O = 67 %.

5.1.6 Optické vlastnosti – transmittance

Závislost transmittance na vlnové délce byla provedena pro vrstvy č. 2 a 3. Získaná závislost je zobrazena na Obr. 5.7. Protože vzorek č. 3 byl nehomogenní, transmittance byla naměřena v tmavé, přechodové a průhledné části vzorku. Nehomogenitu by mohl způsobit přítok kyslíku do depoziční komory, který byl umístěn v blízkosti vzorku. V části vzorku v blízkosti přítoku kyslíku pozorujeme vyšší hodnoty transmittance blížíící se, z důvodu formování stechiometrických oxidů, k transmittanci skla.



Obr. 5.7: Transmisní spektrum vrstvy č. 2 a č. 3.

6 Závěr

V zadání této bakalářské práce byly stanoveny tři cíle. První cíl, prostudovat současný stav reaktivního magnetronového naprašování tenkých vrstev, byl shrnut v kapitole č. 2. Dalším cílem bylo seznámit se s procesem reaktivního magnetronového naprašování a příslušnými analýzami tenkých vrstev. Tento cíl byl dlouhodobě plněn v průběhu uplynulého roku na katedře fyziky pod odborným dohledem Ing. Josefa Sklenky. Třetí cíl je vztažen na vlastní depozice a následné analýzy vlastností tenkých vrstev. Této problematice je věnována kapitola č. 5, kterou lze následovně shrnout.

Metodou reaktivního naprašování byla připravena série vrstev Zr-Si-O v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} . Následnou analýzou získaných dat byly zjištěny dvě charakteristické oblasti naprašování, tzv. kovový a přechodový mód naprašování. V případě kovového, resp. přechodového, módu naprašování dosahovala depoziční rychlost hodnoty $a_D = 117$ nm/min, resp. $a_D \leq 81$ nm/min.

Při analýze mechanických vlastností Zr-Si-O vrstev bylo zjištěno, že s rostoucím parciálním tlakem kyslíku p_{O_2} se zvyšuje mikrotvrdość H. Nejvyšší mikrotvrdość byla naměřena pro vrstvu připravenou při $p_{O_2} = 0,1$ Pa ($H = 20$ GPa). Efektivní Youngův modul se pro všechny vrstvy pohyboval v rozmezí 5% ($E^* = 171 \div 178$ GPa). Elastická vratnost i poměr H/E^* roste s parciálním tlakem kyslíku p_{O_2} ($W_e = 64 \div 70$ %; $H/E^* = 0,092 \div 0,117$). Při analýze pnutí bylo zjištěno, že vrstvy připravené při $p_{O_2} \leq 0,05$ Pa mají tahové pnutí, a vrstvy s $p_{O_2} > 0,05$ Pa mají pnutí tlakové. Nejvyšší hodnotu pnutí (v absolutní hodnotě) $|\sigma| = |-0,66|$ GPa vykazuje vrstva připravená při $p_{O_2} = 0,07$ Pa.

Analýzou rentgenové difrakce bylo zjištěno, že všechny vrstvy obsahují krystalickou fázi t-ZrO₂.

Využitím kalibrace XRF analýzy byl stanoven obsah Zr a Si ve vrstvě připravené při $p_{O_2} = 0,1$ Pa. Tato vrstva obsahovala více Zr než Si (konkrétně v atomárních procentech Zr = 27 %, Si = 6 %, O = 67 %).

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu GA ČR č. GAP108/12/0393.

7 Literatura

- [1] P. Martin. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology. 3. vyd. William Andrew, 2009, ISBN 9780815520313.
- [2] Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Ústav fyziky a materiálového inženýrství [online]. 23. února 2011 [cit. 11. prosince 2011] Dostupné z <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie>.
- [3] J. Vlček. Přednášky z „Fyzika plazmatu“, ZČU 2004.
- [4] K. Rusňák. Přednášky z „Aplikovaná fyzika“, ZČU 2011.
- [5] P. J. Kelly, R. D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum 56. 2000. s. 159 – 172.
- [6] J. Musil, et al. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. Thin solid films. 2004.
- [7] I. Safi. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. Surface and Coatings Technology, February 2000.
- [8] V. Ondok. Vytváření tvrdých nanokrystalických Zr-Ni-N vrstev metodou reaktivního magnetronového naprašování. Plzeň, 2004. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [9] Oddělení povrchového inženýrství [online]. [cit. 28. 12. 2011]. Dostupné z http://ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf.
- [10] J. Musil. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. Nanostructured hard coatings. New York, 2004.
- [11] J. Musil, J. Vlček. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties. Surface and Coatings Technology. 2001, s. 557-566.
- [12] J. Gunnars, U. Wiklund. Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements. Material Science and Engineering. A336. 2002. s. 7 – 21.
- [13] A. Mézin. Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula. Surface and Coatings Technology 200. 2006. s. 5259 – 5267.
- [14] K. Rusňák. Přednášky z „Fyzika a technika vakua“, ZČU 2012.
- [15] M. Zecchino, T. Cunningham, Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers, Veeco Instruments Inc. (2004).

- [16] Oddělení povrchového inženýrství [online]. [cit. 12. 1. 2012]. Dostupné z http://ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf.
- [17] J. Skálová. Přednášky z „Nauka o materiálu a mezní stavy“, ZČU 2010.
- [18] H. Czichos, T. Saito, L. Smith. Handbook of Materials Measurement Methods. Springer, 2006. ISBN 3-540-20785-6.
- [19] Bruker AXS, Introduction to Grazing incidence diffraction. [online]. [cit. 15. 2. 2012]. Dostupné z <http://mmlab.dlut.edu.cn/training/gid.pdf> (2009).
- [20] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský. Spektrometrické analytické metody I. Kap. 4, Praha 2004.
- [21] J. Musil. Hard and superhard nanocomposite coatings. Surface and Coatings Technology 125. 2000. s. 322–330 s.
- [22] J. Musil, V. Šatava, P. Zeman, R. Čerstvý. Protective Zr-containing SiO₂ coatings resistant to thermal cycling in air up to 1400 °C. Surface and Coatings Technology 203. 2009. s. 1502- 1507.