

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



## Reaktivní magnetronové naprašování vrstev CrCuO

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Konzultant:

Ing. Jakub Blažek

Autor:

Martin Jaroš

Plzeň 2012

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, kterou jsem zpracoval na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Současně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc. a odborným dohledem Ing. Jakuba Blažka, s použitím odborné literatury, jejíž seznam je součástí předkládané bakalářské práce.

Dále bych chtěl poděkovat všem těm, na které jsem se v průběhu zpracování bakalářské práce obrátil s prosbou o pomoc. Zvláštní poděkování pak patří Ing. Jakobovi Blažkovi za jeho trpělivý, přátelský přístup a veškeré poskytnuté rady, připomínky, bez kterých by tato bakalářská práce vznikala jen velice obtížně.

V Plzni dne 10.8. 2012

Martin Jaroš

.....

## Abstrakt

Předmětem této práce jsou měření vlastností tenkých vrstev materiálu na bázi Cr-Cu-O, které byly připraveny pomocí pulzní reaktivní magnetronové depozice s využitím duálního magnetronu. Byl zkoumán vliv parciálního tlaku kyslíku na vlastnosti deponovaných vrstev. Jednotlivé vrstvy byly připraveny při konstantní výkonové hustotě v pulzu  $30 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$ , teplotě substrátu  $T = 500^\circ\text{C}$ , s opakovací frekvencí  $f_r = 20 \text{ kHz}$ , ve směsi Ar + O<sub>2</sub> o celkovém tlaku  $p_T = 1,5 \text{ Pa}$ .

Bylo zjištěno, že vrstvy připravené za nižších parciálních tlaků kyslíků ( $p_{\text{O}_2} = 0,04 \div 0,12 \text{ Pa}$ ) vykazují vyšší tvrdost ( $H_{\text{IT}} = 12,4 \div 12,1 \text{ GPa}$ ) i drsnost ( $R_a = 82 \div 95 \text{ nm}$ ). Vrstvy připravené za vyšších tlaků ( $p_{\text{O}_2} = 0,45 \div 1,5 \text{ Pa}$ ) byla u tenkovrstvých materiálů naměřena tvrdost ( $H_{\text{IT}} = 6,3 \div 4,1 \text{ GPa}$ ) i drsnost ( $R_a = 1,3 \div 5,8 \text{ nm}$ ) nižší. S rostoucím parciálním tlakem kyslíku docházelo k poklesu depoziční rychlosti z hodnoty  $a_D = 91,8 \text{ nm} \times \text{min}^{-1}$  pro  $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ Pa}$  až na hodnotu  $a_D = 22,5 \text{ nm} \times \text{min}^{-1}$   $p_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ Pa}$ .

**Klíčová slova:** reaktivní magnetronové naprašování, CrCuO, tenké vrstvy

## Abstract

The subject of this paper are measurements of the properties of thin Cr-Cu-O films, which were prepared by pulsed reactive magnetron sputtering with dual magnetron system. The influence of oxygen partial pressure on the properties of deposited Cr-Cu-O films was investigated. The films were prepared at a constant target power density in pulse  $30 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$ , substrate temperature  $T = 500^\circ \text{C}$ , repetition frequency  $f_r = 20 \text{ kHz}$  in Ar + O<sub>2</sub> gas mixture at the total pressure  $p_T = 1.5 \text{ Pa}$ .

It has been found that thin films sputtered at lower oxygen partial pressure ( $p_{\text{O}_2} = 0.04 \div 0.12 \text{ Pa}$ ) exhibit high hardness ( $H_{\text{IT}} = 12.4 \div 12.1 \text{ GPa}$ ) and roughness ( $R_a = 82 \div 95 \text{ nm}$ ). For sputtering at higher pressures ( $p_{\text{O}_2} = 0.45 \div 1.5 \text{ Pa}$ ) lower values of hardness ( $H_{\text{IT}} = 6.3 \div 4.1 \text{ GPa}$ ) and roughness ( $R_a = 1.3 \div 5.8 \text{ nm}$ ) were measured. The deposition rate decreased with increasing partial pressure of oxygen from  $a_D = 91,8 \text{ nm} \times \text{min}^{-1}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ Pa}$ ) down to  $a_D = 22,5 \text{ nm} \times \text{min}^{-1}$  ( $p_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ Pa}$ )

**Keywords:** reactive magnetron sputtering, CrCuO, thin films

# Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	5
<b>2 Současný stav problematiky</b> .....	6
2.1 Naprašování .....	6
2.1.1 Diodové naprašování .....	6
2.1.2 Magnetronové naprašování .....	7
2.1.3 Reaktivní magnetronové naprašování .....	9
Hystereze při reaktivním magnetronovém naprašování .....	10
Proces mizení anody .....	11
Vznik mikrooblouků .....	11
Pulzní naprašování .....	12
2.2 Systém Cr–Cu–O .....	14
2.2.2 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .....	16
Fotokatalytická reakce na systému $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ a $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .....	16
2.2.3 $\text{CuCrO}_2$ .....	19
Antibakteriální vlastnosti .....	19
<b>3 Cíle bakalářské práce</b> .....	22
<b>4 Metody zpracování</b> .....	23
4.1 Experimentální zařízení .....	23
4.2 Analýza vrstev .....	25
4.2.1 Měření tloušťky vrstev a drsnosti povrchu .....	25
Tloušťka vrstev .....	25
Drsnost povrchu .....	26
4.2.2 Měření indentační mikrotvrdosti .....	27
<b>5 Výsledky měření a diskuze</b> .....	31
5.1 Depoziční parametry .....	31
5.2 Vlastnosti tenkých vrstev CrCuO .....	32
5.3 Diskuze výsledků .....	33
<b>6 Závěr</b> .....	38
<b>7 Literatura</b> .....	39

# 1 Úvod

Úroveň lidské civilizace lze vyjádřit pomocí materiálů, které jsou v daném období využívány (doba kamenná, bronzová, atd.), a tak s technickým pokrokem je vždy spjata hledání a vytváření nových materiálů, často s unikátními vlastnostmi.

Jedním ze způsobů vytváření nových tenkovrstvých materiálů, je i napařování. Pomocí této technologie lze na substrát napařovat tenkou vrstvu materiálu a tím výrazně ovlivnit vlastnosti původního výrobku. Takto modifikovaný povrch může vykazovat vylepšené mechanické, optické, elektrické, nebo například fotokatalytické vlastnosti.

Výsledné vlastnosti závisí na mnoha faktorech. Druhem napařovaného materiálu počínaje, přes způsob tohoto napařování a depozičními parametry konče. Právě tato rozmanitost nám dává možnost vytvořit unikátní materiály, které by běžnými metodami nebylo možné vyrobit.

## 2 Současný stav problematiky

Tato kapitola je rozdělena do dvou tématických okruhů. V první části je stručně popsána problematika naprašování, druhá část je pak věnována materiálu na bázi Cr–Cu–O.

### 2.1 Naprašování

Naprašování a napařování patří k základním technikám vytváření tenkovrstvých materiálů. Do poloviny 70. let 20. století jako výrobní technika převládalo napařování, a to hlavně kvůli vyšší depoziční rychlosti. Průlom přišel v roce 1974, kdy byl objeven planární magnetron. Od toho okamžiku nastal rychlý rozvoj naprašovacích technik.[1]

#### 2.1.1 Diodové naprašování

Mezi nejjednodušší PVD techniky patří diodové naprašování. Princip spočívá v tom, že kladně nabitě ionty pracovního plynu, vytvářené v doutnavém výboji, bombardují katodu (terč) a uvolňují atomy terče. Uvolněné atomy terče se následně usazují na substrátu a vytvářejí tak požadovanou vrstvu. Diodové naprašování probíhá typicky za vysokého tlaku ( $>1$  Pa), vysokého napětí (1 – 5 kV), ionizace naprašovaného plynu je nízká a depoziční rychlost je také velice nízká ( $\ll \mu\text{m min}^{-1}$ ), což je důvod, proč se diodové naprašování nerozšířilo v průmyslové praxi.[1]

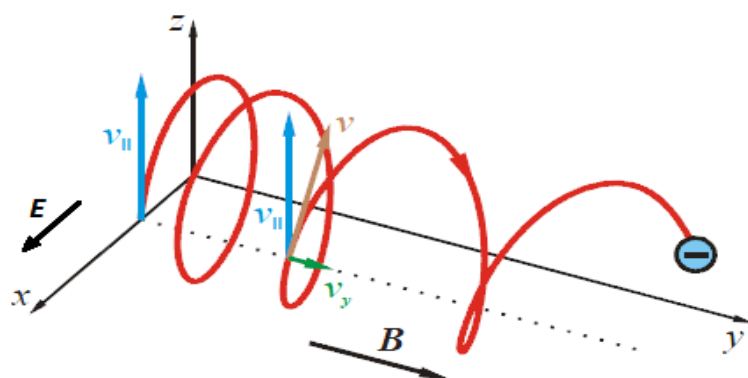
## 2.1.2 Magnetronové naprašování

Nevýhody diodového naprašování mohou být zmírněny, přidáme-li k elektrickému poli pole magnetické. Na elektron působí kromě Coulombovy síly také síla Lorenzova a dohromady tedy platí:

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = m_e \frac{d\vec{v}}{dt}, \quad (2.1)$$

kde  $e$ ,  $\vec{v}$ ,  $m_e$  jsou náboj, rychlost a hmotnost elektronu a  $\vec{F}$ ,  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$  jsou vektory síly, intenzity elektrického pole a magnetické indukce.

Po přivedení magnetického pole dochází vlivem Lorenzovy síly k pohybu elektronu po šroubovici s vzrůstající výškou závitu (viz obr. 2.1). Prodlužuje se tedy doba pobytu elektronu v plazmatu, a tím se zvyšuje pravděpodobnost ionizačních srážek. Díky zvýšené ionizaci lze udržet výboje za nižších tlaků a nižšího napětí (okolo 500 V) než u klasického diodového naprašování.[1]

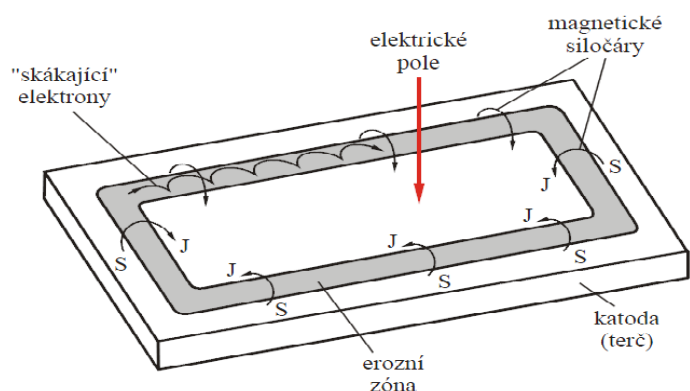


Obr. 2.1: Trajektorie elektronu pohybujícího se v elektrickém a magnetickém poli.[2]

B - směr magnetického pole, E - směr elektrického pole,

v - vektor rychlosti elektronu

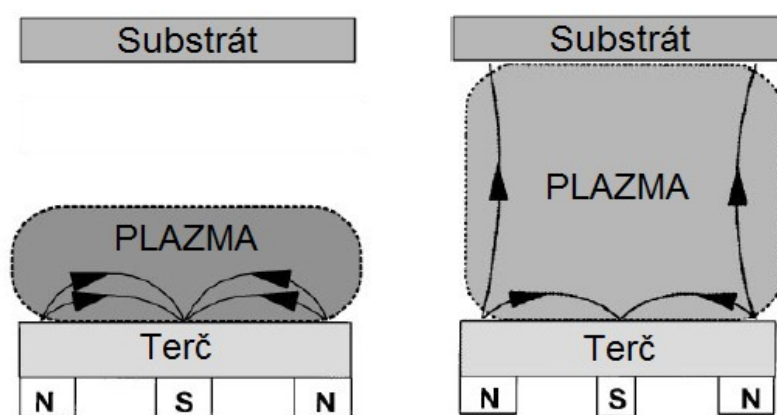
Vhodným geometrickým uspořádáním magnetů lze vymezit oblast, kde bude největší hustota elektronů a tím největší ionizace. V těchto oblastech (erozivních zónách – viz obr. 2.2) pak bude docházet k nejintenzivnějšímu rozprašování materiálu.



Obr. 2.2: Schématické znázornění elektrického a magnetického pole u planárního magnetronu, kde J značí jižní pól magnetu a S severní pól magnetu.[2]

Magnetrony můžeme podle síly vnitřního a vnějšího magnetu dělit na:[1]

- a) vyvážený magnetron (Convectonal Magnetron - CM)
- b) nevyvážený magnetron (Unbalanced Magnetron - UM)



a) vyvážený magnetron    b) nevyvážený magnetron

Obr. 2.3: Schématické znázornění rozložení plazmatu u  
a) vyváženého magnetronu, b) nevyváženého magnetronu.[3]

Pomocí magnetického pole je u vyváženého magnetronu oblast hustého plazmatu silně vázaná k terči a dosahuje šířky pouze několika centimetrů, obr. 2.3 a). V této oblasti je pracovní plyn velmi efektivně ionizován. V důsledku vysoce hustého plazmatu v blízkosti terče dosahuje depoziční rychlost až několik desetin mikrometrů za minutu.[1]



U nevyváženého magnetronu je zesílen vnější magnet tak, že některé magnetické siločáry se nad terčem neuzavřou a mohou směřovat k substrátu. Plazma již pak není silně vázáno k terči a může se rozpínat směrem k substrátu, obr. 2.3 b). K výhodám nevyváženého magnetronu se dvěma elektromagnety patří možnost kontrolovat průběžně magnetické pole nad terčem a udržení konstantního napětí na magnetronu po celou dobu depozice.[1]

Výhody magnetronového naprašování:

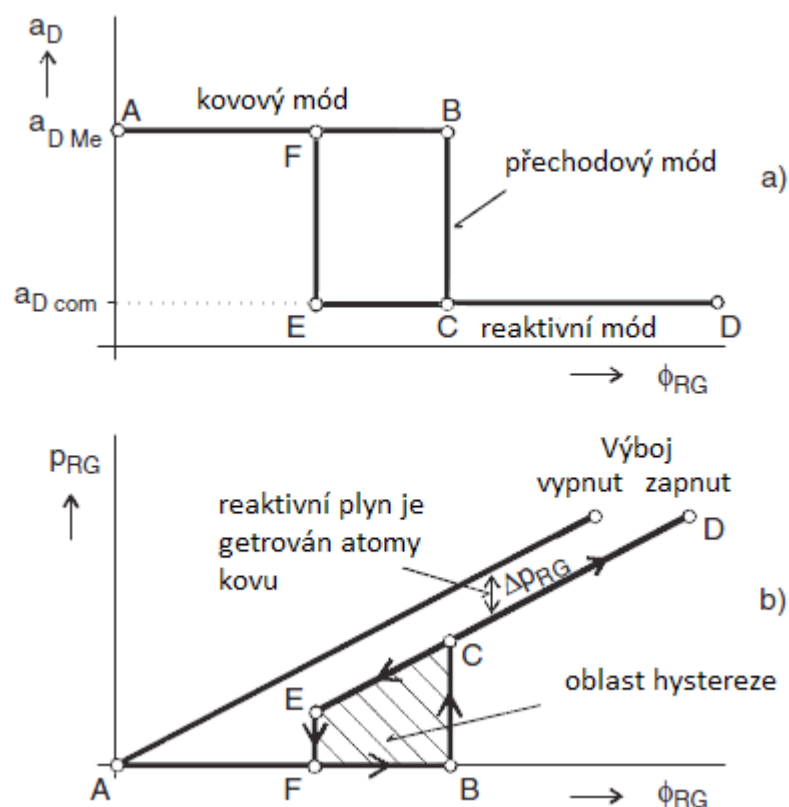
- vysoká depoziční rychlost (ve srovnání s diodovými systémy)
- vysoká hustota plazmatu tedy snížení napětí, zvýšení intenzity rozprašování
- nízký tlak při výboji
- nízké tepelné zatěžování substrátu
- možnost řízení energie dodané do vrstvy přivedením přepětí na substrát

### 2.1.3 Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní magnetronové naprašování můžeme definovat jako rozprašování terče, za přítomnosti pracovního plynu a reaktivního plynu, který reaguje jak s rozprášeným materiálem, tak s terčem samotným. Důsledkem této reakce je vytváření sloučenin jako například: nitridů, oxidů, karbidů nebo sulfidů v závislosti na tom, jaký reaktivní plyn je použit. Změnou depozičních parametrů zejména parciálního tlaku reaktivního plynu můžeme vytvářet vrstvy s různou stechiometrií, což je hlavní výhoda reaktivního magnetronového naprašování.[1]

## Hystereze při reaktivním magnetronovém naprašování

V závislosti na množství použitého reaktivního plynu můžeme reaktivní magnetronové naprašování rozdělit do třech režimů: kovový, přechodový, reaktivní.



Obr. 2.4: Grafické znázornění a) depoziční rychlosti  $a_D$  a b) parciálního tlaku reaktivního plynu  $p_{RG}$  jako funkcí průtoku reaktivního plynu  $\Phi_{RG}$ . [1]

Při nízkých hodnotách průtoku reaktivního plynu  $\Phi_{RG}$  (interval A – B) je plyn getrován rozprašeným kovem. V bodě B je průtok reaktivního plynu  $\Phi_{RG}$  stejný jako getrovací rychlost rozprašovaného kovu. Jakkoli malé zvýšení  $\Phi_{RG}$  bude mít za následek skokové zvýšení tlaku reaktivního plynu  $p_{RG}$  a snížení depoziční rychlosti  $a_D$ .

Při dalším navyšování  $\Phi_{RG}$  (interval C – D) se bude lineárně zvyšovat hodnota  $p_{RG}$ , kdežto hodnota  $a_D$  zůstane téměř konstantní, což je typické pro reaktivní mód naprašování. Během snižování  $\Phi_{RG}$  (interval D – E) dojde k lineárnímu snižování  $p_{RG}$ .

Návrat do kovového módu není okamžitý, ale až s určitým zpožděním (interval C – E) daným nutností odprášit produkty reakce z povrchu terče. Po odprášení sloučeniny z povrchu terče dojde ke skokovému poklesu parciálního tlaku (interval E – F) a hysterezní smyčka se tím uzavírá.[4]

Hysterezní jev je pro reaktivní magnetronové naprašování nežádoucí, z obrázku je patrné, že vzniká nestabilní oblast (obr 2.4 vyšrafovaná část), ve které je takřka nemožné udržet pracovní bod. Proto se hysterezní jev snažíme eliminovat.[4]

### Proces mizení anody

Během depozice nevodivých sloučenin dochází k pokrývání celého povrchu depoziční komory dielektrickou vrstvou. Elektronů nejsou odváděny anoda se „ztrácí“. Dochází k nárůstu impedance plazmatu, nestabilitě procesních parametrů (např.: proud, napětí, výkon) a změně prostorového rozložení plazmatu. To může vést k nerovnoměrné depoziční rychlosti, nestabilitě či úplnému vyhasnutí výboje a zhoršení vlastností rostoucí vrstvy.[4]

### Vznik mikrooblouků

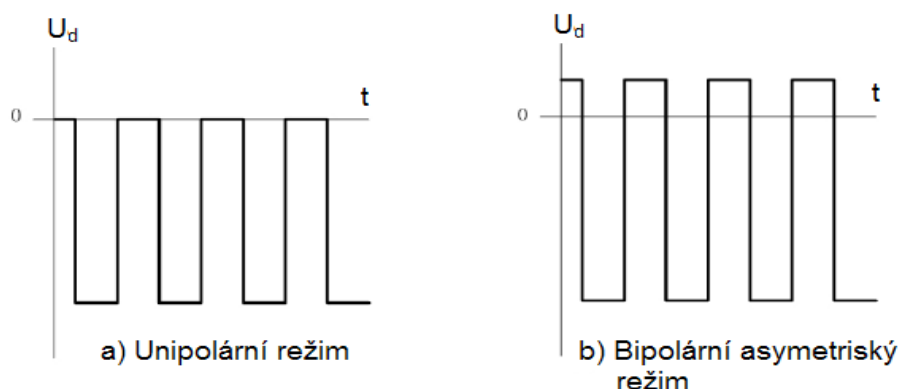
Je-li výsledný naprašovaný produkt dielektrikum, pak se na terči mohou objevovat nevodivé oblasti. Při rozprašování pak ionty pracovního plynu bombardují jak kovový povrch terče, tak i nevodivou vrstvu. Při dopadu na kovovou část terče jsou ionty neutralizovány, zatímco ionty, které bombardují oblasti pokryté dielektrickou vrstvou nemohou být neutralizovány volnými elektrony v kovové terči. Naprašovaná vrstva se pak chová jako kondenzátor, který je nabitý dopadajícími ionty z plazmatu. Po překročení elektrické pevnosti nevodivé vrstvy dojde k jejímu elektrickému průrazu. V tomto okamžiku, díky uvolnění akumulovaného náboje, dojde k výraznému zvýšení výbojového proudu. Vznikne tak elektrický oblouk a může dojít k lokálnímu odpaření terče.[1]

## Pulzní naprašování

Deponujeme-li nevodivou vrstvu při použití kontinuálního DC naprašování jsou ionty reaktivního plynu neustále urychlovány k terči záporným přepětím na katodě. Po určité době, kdy je nahromaděn dostatečně velký náboj, dojde k průrazu dielektrické vrstvy. Využijeme-li pulzní naprašování o dostatečně vysoké frekvenci pak se nevodivá vrstva během záporného napětového pulzu nestihne nabít na hodnotu potřebnou k elektrickému průrazu materiálu a naakumulovaný náboj je v druhé části pulzu eliminován.

Způsob eliminace naakumulovaného napětí závisí na polaritě napětí na terči v době, kdy nedochází k jeho rozprašování (tj. mimo zápornou hodnotu napětí). Napětí v tomto okamžiku může být nulové – unipolární režim, nebo kladné – bipolární režim.

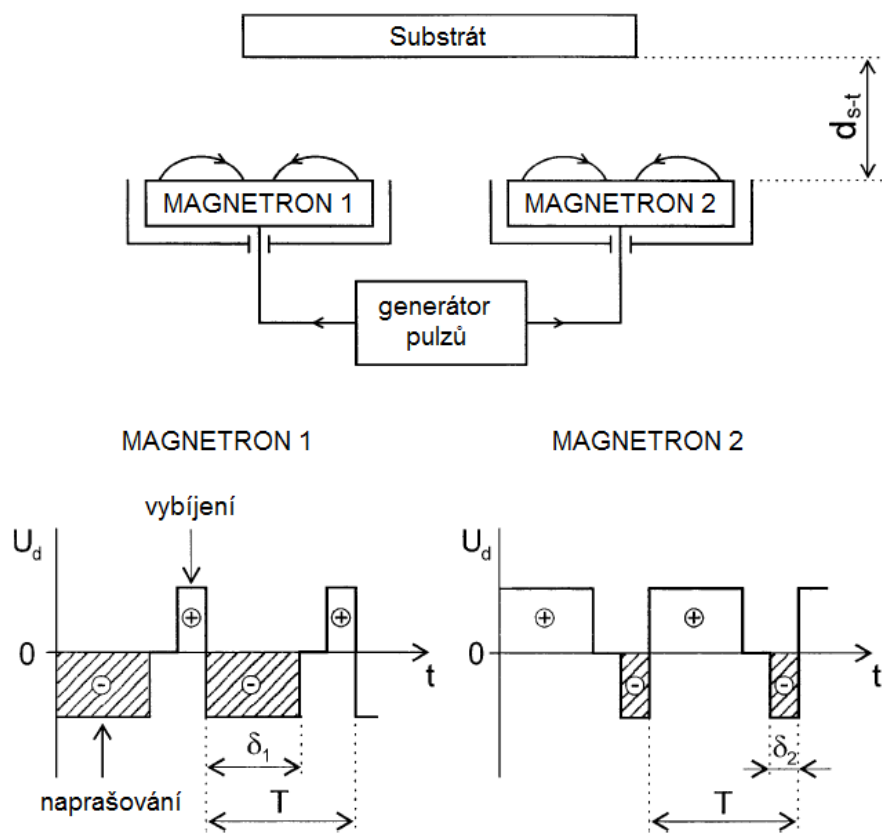
U unipolárního režimu je náboj z nevodivé vrstvy odváděn plazmatem – obr 2.5 a). V případě využití bipolárního režimu je naakumulovaný náboj odváděn z nevodivé vrstvy přivedeným kladným napětím – obr 2.5 b).[4,5]



Obr. 2.5: Časový průběh napětí při pulzním naprašování a) Unipolární režim,  
b) Bipolární asymetrický režim.[5]

$U_d$  – Napětí na terči,  $t$  – čas

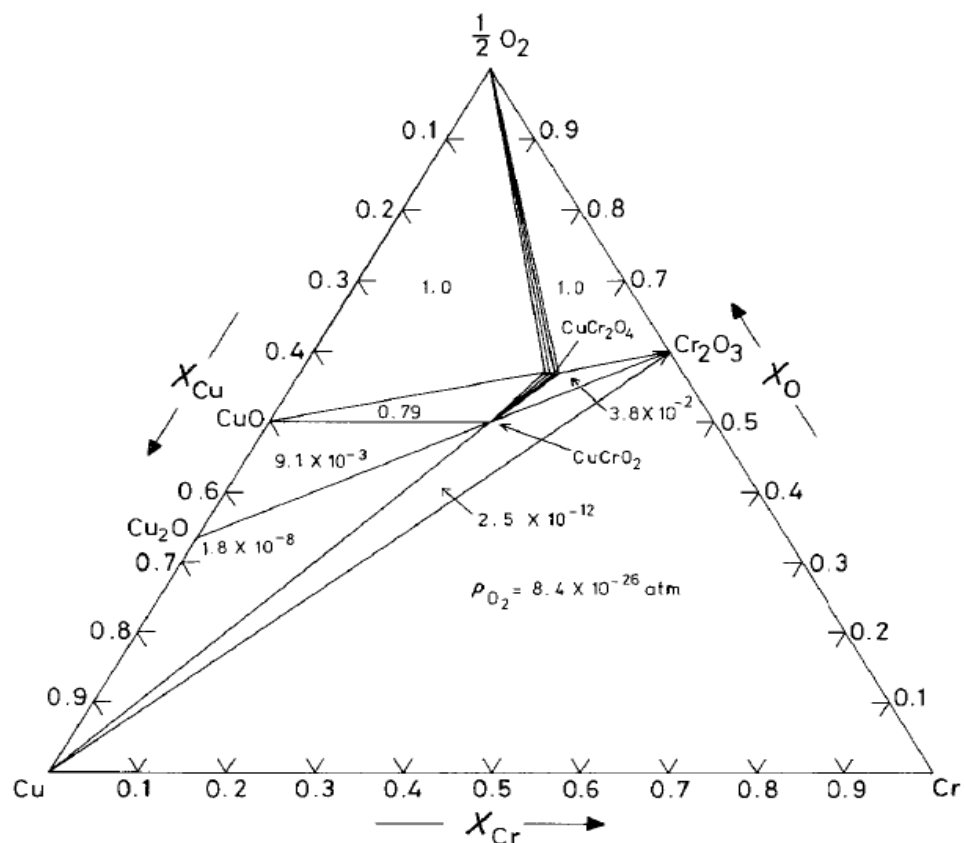
Z hlediska efektivity naprašování se jeví jako vhodné využití dvou magnetronů. Kdy jeden z magnetronů vždy pracuje jako katoda, zatímco druhý magnetron jako anoda. Po skončení pulzu si své role vymění. Tedy z magnetronu, který byl v části pulzu  $\delta_1$  katodou a byl na něm případně nakumulován kladný náboj, je nyní anoda a přitahuje záporně nabitě elektrony, jenž tento náboj eliminují.



Obr. 2.6: Schématické znázornění využití bipolárního symetrického režimu s duálním magnetronem. [1]

$U_d$  – napětí na terči,  $t$  – čas,  $T$  – perioda pulzu,  $\delta_1$  nebo  $\delta_2$  – doba trvání pulzu,  
 $d_{s-t}$  – vzdálenost magnetron – substrát

## 2.2 Systém Cr–Cu–O

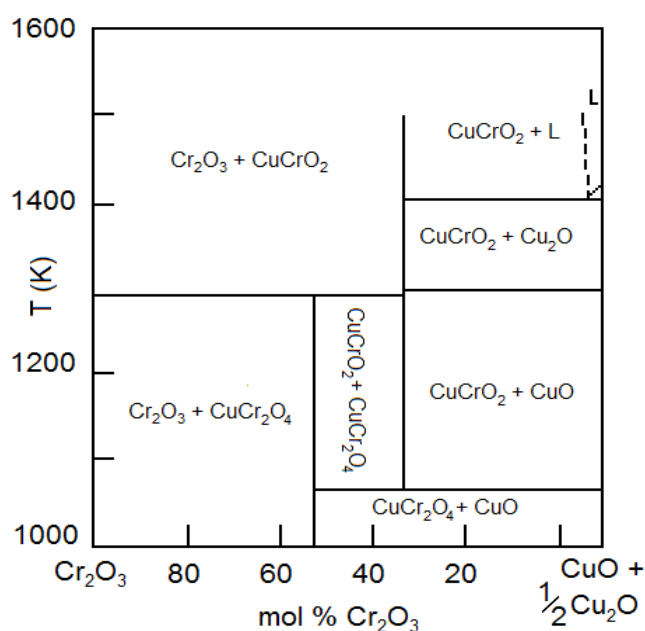


Obr. 2.7: Ternární fázový diagram systému Cr–Cu–O při 1150 K.

Na jednotlivých osách jsou koncentrace prvků Cr, Cu a O (mol%).[6]

Materiály na bázi oxidů mědi - chromu nachází uplatnění v mnoha oblastech lidské činnosti. Využívají se například pro své magnetické vlastnosti nebo jako žáruvzdorné keramiky. Oxidy mědi - chromu také vykazují katalytickou aktivitu například při rozkladu NO či oxidaci CO, nebo při hydrogenaci metanolu a podobně.[7] Výsledné vlastnosti materiálu na bázi Cr-Cu-O závisí na vnitřních a vnějších stavech systému, jako například chemické složení, teplota, rychlost ochlazování, atd. Pro konstantní teplotu 1150 K je rovnovážný ternární diagram, znázorňující výsledné fázové složení materiálu v závislosti na koncentraci jednotlivých prvků, zobrazen na obrázku 2.7.

Jiný způsob zobrazení systému Cr-Cu-O, jak je uvedeno v [6], je zobrazen na obrázku 2.8. Jedná se o rovnovážný fázový diagram při konstantním tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 2,12 \times 10^4$  Pa. Kde na maximálních koncentracích nejsou koncentrace prvků Cr-Cu-O, ale přímo určité fáze, konkrétně pak  $Cr_2O_3$  na jedné straně a  $\frac{1}{2} Cu_2O + CuO$  na straně druhé.



Obr. 2.8: Izobarická část ternárního systému  $\frac{1}{2} Cu_2O + CuO - Cr_2O_3$  při tlaku kyslíku  $2,12 \times 10^4$  Pa.[6]

Obrázky 2.7 a 2.8 jsou platné při termodynamické rovnováze. Během vytváření tenké vrstvy metodou magnetronového naprašování není systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Výše zmiňované fázové diagramy tedy neplatí naprosto přesně, ale spíše dávají orientační přehled o tom, jaké fáze mohou vzniknout, popřípadě jaké trendy lze očekávat při zvyšování teploty substrátu, změnách koncentrací jednotlivých prvků a podobně.

Literatura udává [7], že s využitím všech tří prvků, tedy mědi, chromu a kyslíku mohou vzniknout tři různé sloučeniny. Jmenovitě pak:

měď (I) chrom (III) -  $CuCrO_2$

měď (II) chrom (III) -  $CuCr_2O_4$

měď (II) chrom (VI) -  $CuCrO_4$

Krystalografická data ternárních sloučenin na bázi Cr-Cu-O a příklady chemických reakcí ve kterých vystupují jsou uvedeny v tab. 2.1 a 2.2.

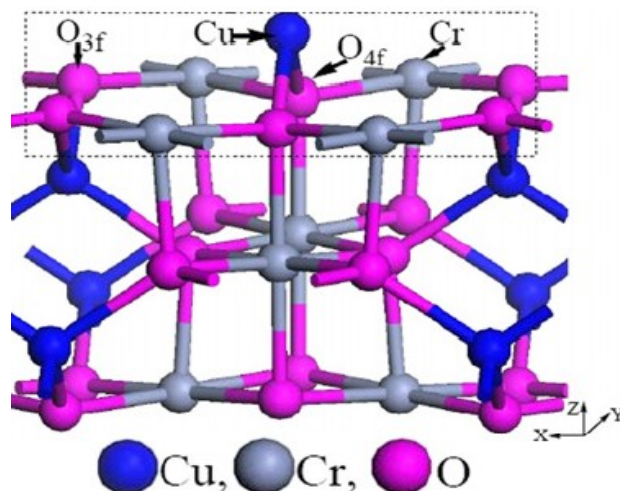
Tab. 2.1: Krystalografická data pevných fází systému Cr-Cu-O.[7]

fáze	teplotní rozsah [°C]	krystalová mřížka	parametr mřížky [Å]	poznámky
CuCrO <sub>2</sub>	<1222	romboendrická	A = 2,975 C = 17,096	stabilní fáze delafossitová struktura
CuCrO <sub>2</sub>		hexagonální prostá	A = 2,974 C = 11,40	metastabilní fáze
β-CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1100 – 580	kubická plošně středěná	A = 8,364	spinelová struktura
α-CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	< 580	tetragonální tělesově středěná	A = 6,0341 C = 7,7889	
CuCrO <sub>4</sub>	< 480	ortorombická bazálně středěná	A = 5,433 B = 8,968 C = 5,89	

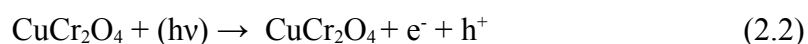
Tab. 2.2: Přehled některých chemických reakcí v systému Cr-Cu-O, do teploty 1100°C a jejich Gibbsův potenciál.[6,7]

chemická reakce	teplotní rozmezí [°C]	Gibbsův potenciál chem. reakce [J mol <sup>-1</sup> ]
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{CuCrO}_2$	600 – 1100	$\Delta G = - 47280 + 10.0 T$
$\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{CuCr}_2\text{O}_4$	700 – 1100	$\Delta G = 3667 - 15.85 T$
$4\text{Cu} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{CuCrO}_2$	700 – 1100	$\Delta G = - 425 600 - 158.5 T$
$4\text{CuCrO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuCr}_2\text{O}_4$	700 – 1100	$\Delta G = - 159 025 + 136.3 T$
$4\text{CuCrO}_2 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{CuCr}_2\text{O}_4$	700 – 1100	$\Delta G = - 151 6900 + 104.6 T$
$(2/3)(\text{CuO} + \text{CuCr}_2\text{O}_4) + \text{O}_2 \leftrightarrow (4/3)\text{CuCrO}_4$	< 780	$\Delta G = - 122 360 + 166.4 T$



2.2.2 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Obr. 2.9: Boční pohled na ideální CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – spinelová struktura.[8]

Materiál CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je levný, nekorozivní, snadno syntetizovatelný,[9] univerzální katalyzátor, který je široce využíván v oxidaci, hydrogeneraci, dehydrogeneraci, rozkladu organických sloučenin, či k čištění vod.[10] Vzhledem k velikosti energie jeho zakázaného pásu  $E \approx 1,4$  eV může najít využití jako materiál pro přeměnu sluneční energie v energii elektrickou.[9] Dále se CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> může používat jako katalyzátor na výrobu H<sub>2</sub> fotokatalýzou. Materiál CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> může být aktivován simulovaným slunečním zářením, což popisuje následující chemická reakce:[10]

Fotokatalytická reakce na systému CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>

Pro zjišťování fotokatalytické reakce byl vytvořen práškový materiál CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podle postupu, který je popsán v [10]. Jako výchozí materiál byl v použit 0,005 mol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,01 mol Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Rychlost vytváření H<sub>2</sub> byla zjišťována tak, že se fotokatalyzátor CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> přidal do 600 ml vody a po dobu 10 hodin bylo simulováno sluneční záření pomocí xenonové lampy o výkonu 250W. Při tomto pokusu rychlost vytváření vodíku byla 386  $\mu\text{mol} \times \text{h}^{-1}$  H<sub>2</sub>.

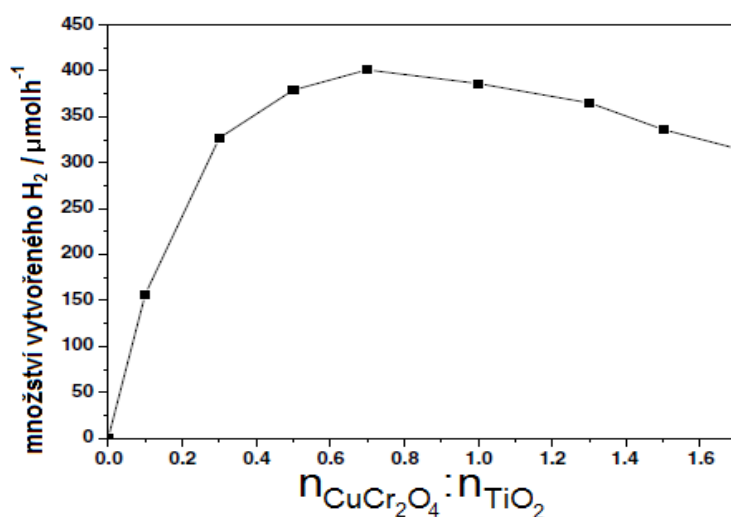
Rychlost vytváření H<sub>2</sub> se dá výrazně zvýšit, bude-li k materiálu CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> přidán TiO<sub>2</sub>. Čistý TiO<sub>2</sub> vykazuje fotokatalytické vlastnosti, je stabilní, nekorozivní a šetrný k životnímu

prostření. Vzhledem k velikosti zakázaného pásu  $E_g$  ( $E_g$  (anatas) = 3,2 eV,  $E_g$  (rutil) = 3,0 eV), absorbuje jen ultra-fialové světlo, které je obsaženo pouze v 5% slunečního záření a tedy efektivita reakce není příliš vysoká.[10]

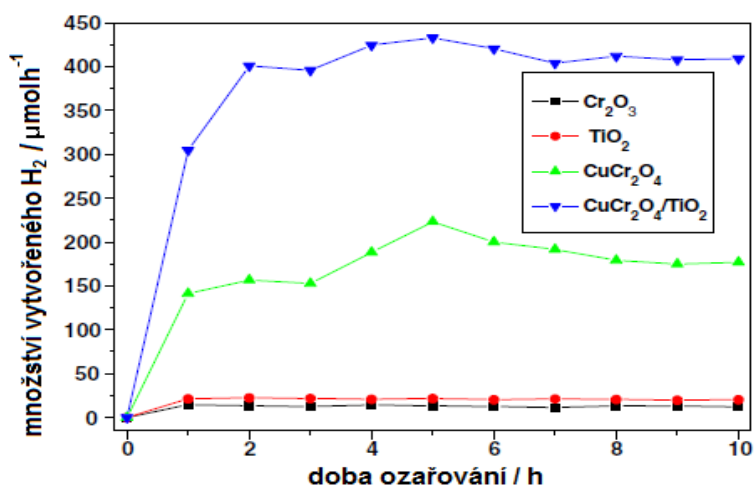
Pro dále zmiňovaný pokus byl  $\text{TiO}_2$  připraven chemickým postupem, který je detailně popsán v [19]. Výsledné složení  $\text{TiO}_2$  bylo: 80% anatas a 20% rutil.

Jak ukazuje obrázek 2.10, přidání  $\text{TiO}_2$  k  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  významně ovlivní rychlost vytváření  $\text{H}_2$  a pro poměr  $n_{\text{TiO}_2} : n_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}$  0,7 je tato rychlost nejvyšší,  $401 \mu\text{mol} \times \text{h}^{-1}$ .

Obrázek 2.11 pak zobrazuje rozdíly mezi rychlostmi vývoje  $\text{H}_2$  při použití  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  v poměru 0,7.[10]



Obr. 2.10: Zobrazení závislosti množství vytvořeného  $\text{H}_2$  na poměru mezi  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Vzorky byl ozařovány po dobu 10 hodin.[10]



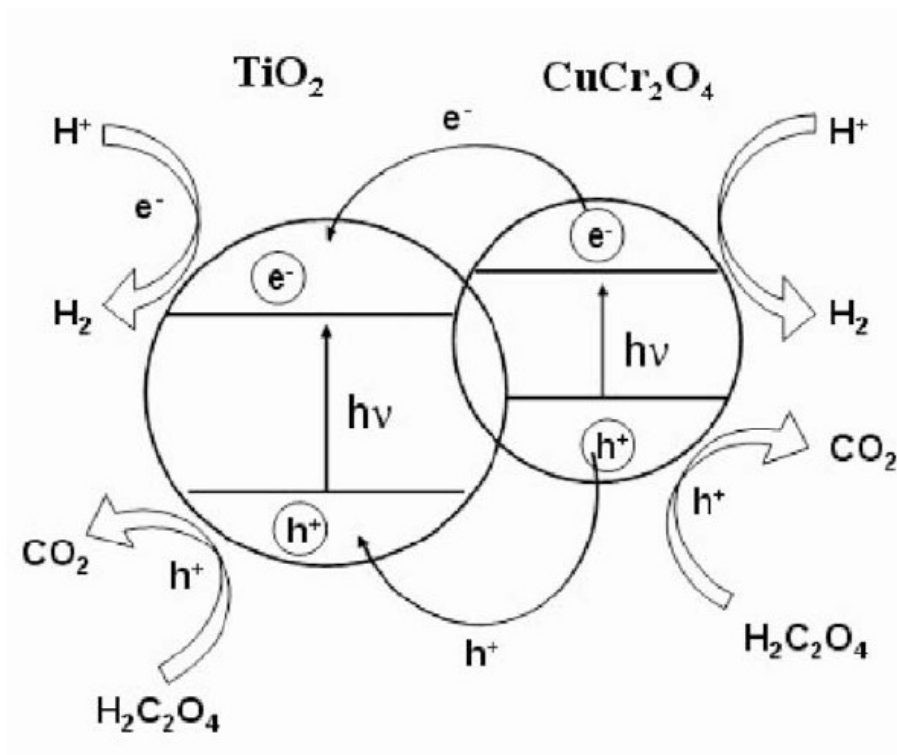
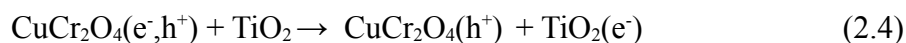
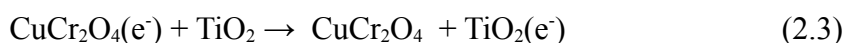
Obr. 2.11: Grafické zobrazení rozdílu množství vytvořeného  $\text{H}_2$  při použití různých materiálů.[10]

Vzhledem k p-typu vodivosti  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , migrují elektrony směrem k osvětlené straně vzorku a reagují s adsorbovanou vodou čímž vzniká  $\text{H}_2$ .

Schottkyho bariéra vytvořená na rozhraní  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  může zlepšit separaci fotogenerovaných elektronů a děr. Díky spojení  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  jsou fotogenerované elektrony vstříkovány z excitovaných stavů  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  do vodivostního pásu  $\text{TiO}_2$  a tím redukuje adsorbovanou vodu na  $\text{H}_2$ .

Vhodným poměrem mezi  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a  $\text{TiO}_2$  lze tedy zvýšit separaci fotogenerovaných elektronů a děr a tím i množství  $\text{H}_2$ , který materiál  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  vytvoří.[10]

Tuto reakci popisují rovnice (2.3), (2.4) a je schématicky znázorněna na obrázku 2.11.



Obr. 2.12: Schématická ilustrace foto katalytické reakce generování vodíku z  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . [10]

### 2.2.3 CuCrO<sub>2</sub>

CuCrO<sub>2</sub> se vyskytuje ve dvou modifikacích. Stabilní forma CuCrO<sub>2</sub> může být syntetizována např. pomocí mikrovlnného ohřevu [11]. Při standardních podmínkách a teplotě nad 1222°C se CuCrO<sub>2</sub> rozkládá na Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Metastabilní forma CuCrO<sub>2</sub> může být získána např. ohřátím CuCrO<sub>2</sub> na 1100°C a následným zakalením.[7]

Materiál CuCrO<sub>2</sub> se může například využívat k fotokatalytickému odstraňování kovových iontů, jako jsou ionty Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> a Ag<sup>+</sup> [12], nebo obdobně jako CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, při foto katalytické výrobě vodíku.[13]

#### Antibakteriální vlastnosti

Pomocí radio frekvenčního magnetronového naprašování byly připraveny tenké vrstvy CuCrO<sub>2</sub>, které byly poté žíhány při 400°C a následně při 600°C v dusíkové atmosféře. Podrobnější popis postupu přípravy i s parametry naprašování jsou uvedeny v [14].

U výsledných vrstev byly zjištěny antibakteriální vlastnosti.

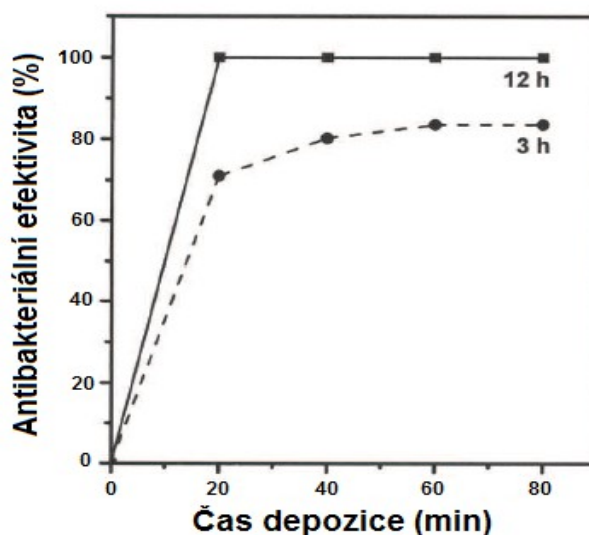
Aby se předešlo kontaminaci při provádění antibakteriálních testů, byly vytvořené tenké vrstvy CuCrO<sub>2</sub> sterilizovány po dobu 30 minut. Patogenní kmen E. coli byl připraven v Luria-Bertani roztoku po dobu 24 hodin a při teplotě 37°C. Poté bylo 0,4 ml tohoto roztoku umístěno na povrch CuCrO<sub>2</sub>, zakryto sterilizovaným sklem a inkubováno po dobu 1 hodiny při teplotě 37°C. Po uplynutí inkubační doby byly bakterie E. coli odebrány z povrchu CuCrO<sub>2</sub> pomocí 10 ml sterilního fosfátového pufru, z něhož bylo odebráno 0,2 ml. Tento roztok (0,2 ml fosfátového pufru obsahující bakterie E. coli) byl následně zředěn a naočkován do živného roztoku agar, kde byl uchován po dobu 24 hodin při 37°C.[14]

Efektivita antibakteriálních vlastností CuCrO<sub>2</sub> se počítá podle následujícího vztahu:

$$Efektivita(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad , \quad (2.5)$$

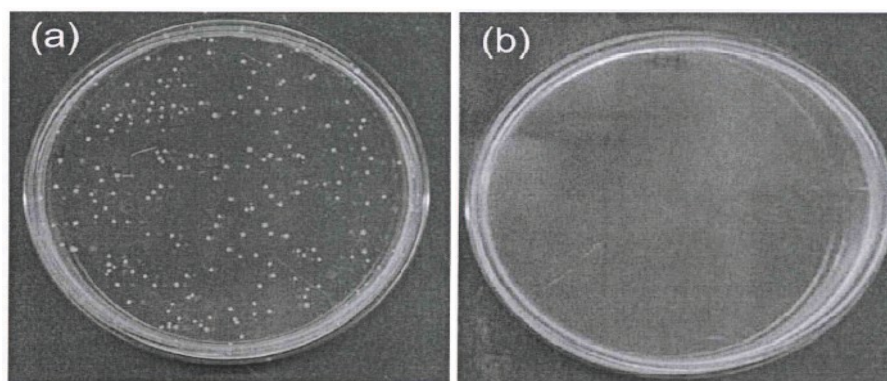
kde A je počet kolonií (PK), které obsahuje původní nezředěná roztok s bakteriemi E. coli. B je počet kolonií, které obsahuje živný roztok agar po 24 hodinách. A,B – [PK/ml].

Antibakteriální účinky vrstvy  $\text{CuCrO}_2$  závisí na tloušťce vrstvy a inkubační době. Graficky tuto závislost znázorňuje obrázek 2.12, z obrázku je tedy patrné, že zvýší-li se inkubační doba bakterie *E. coli* na povrchu  $\text{CuCrO}_2$  z původní 1 hodiny na 12 hodin, pak vrstva, která byla deponována 20 minut vykazuje antibakteriální efektivitu vyšší než 99%. [14]



Obr. 2.12: Antibakteriální efektivita materiálu  $\text{CuCrO}_2$  pro různé tloušťky materiálu při 3 a 12 hodinách inkubace bakterie *E. coli* na povrchu  $\text{CuCrO}_2$ . [14]

Rozdíl v počtu vytvořených kolonií bez použití a s použitím antibakteriálního materiálu  $\text{CuCrO}_2$  během inkubace je názorně zobrazen na obrázku 2.13 a) a 2.13 b).



Obr. 2.13: Výsledek množení bakterie *E. coli* při navýšení inkubační doby na 12 hodin:  
a) inkubace na skleněném substrátu b) inkubace na materiálu  $\text{CuCrO}_2$   
(tloušťka 60 nm). [14]

### 3 Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současný stav problematiky vytváření vrstev na bázi Cr-Cu-O a získané poznatky shrnout v teoretické části bakalářské práce.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev na bázi Cr-Cu-O a vybranými měřicími metodami používanými k analýze jejich vlastností.
3. Provést vybraná měření a v experimentální části bakalářské práce vyhodnotit korelaci mezi depozičními parametry a vlastnostmi vytvořených vrstev.

## 4 Metody zpracování

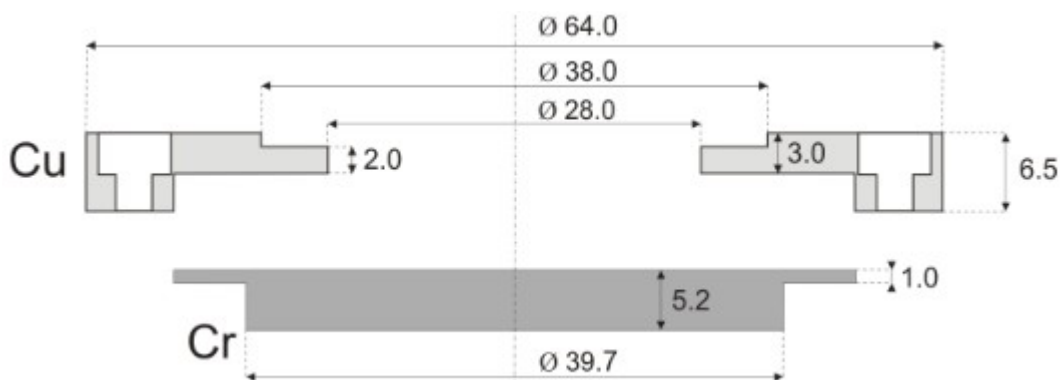
V této kapitole je popsáno experimentální zařízení, v němž byly tenké vrstvy na bázi Cr-Cu-O připraveny, dále jsou zde popsány metody využitě k analýze vlastností připravených vrstev.

### 4.1 Experimentální zařízení

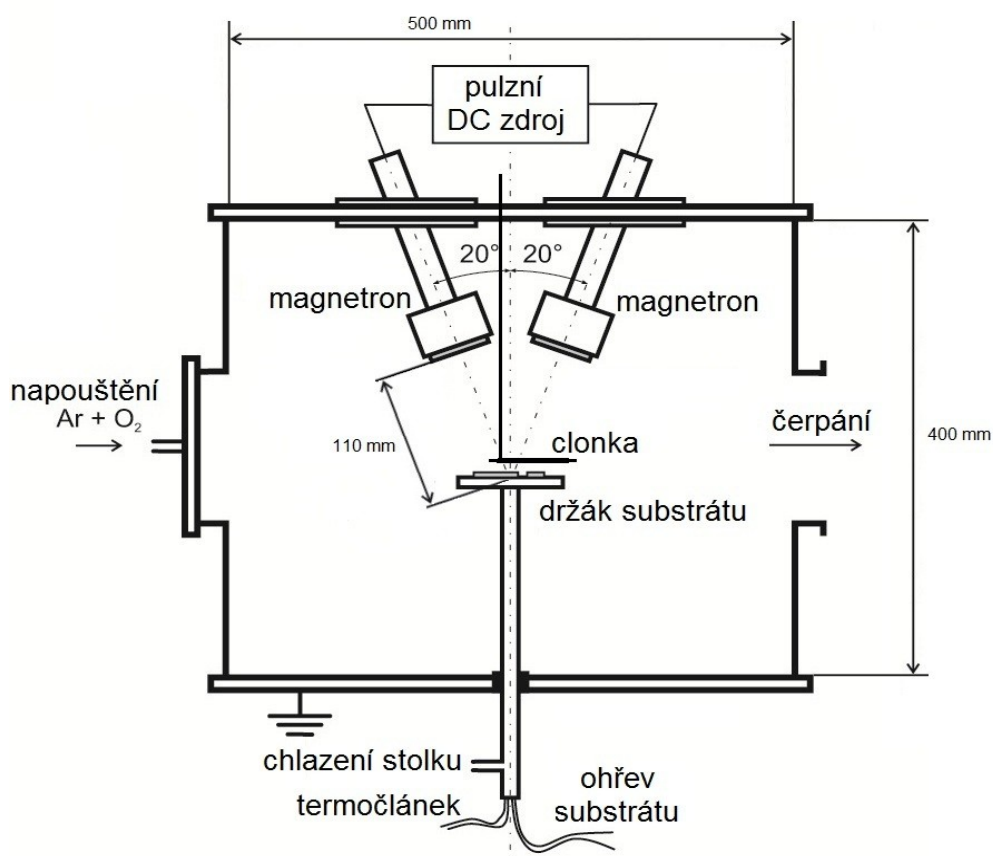
Depoziční komora má tvar válce o průměru 500 mm a výšce 400 mm. Je vyrobena z nerezové oceli a obsahuje dva nevyražené magnetrony, umístěné symetricky proti sobě pod úhlem 20°, držák substrátu a clonku (viz obr. 4.2). Díky uspořádání pólů magnetronů odpovídající konfiguraci s uzavřeným magnetickým polem je plazma udržováno v blízkosti protilehlého stolku, na kterém jsou umístěny substráty. Otočnou clonou může být připravovaný substrát zakrýván do té doby, než jsou v depoziční komoře nastaveny požadované pracovní parametry.

Na stůlek, který je od depoziční komory elektricky izolován, je možné přivést přepětí, či jej odporově ohřívat. Ke sledování této teploty slouží zabudovaný termočlánek typu K s měřicím rozsahem  $-200 \div 1250^{\circ}\text{C}$  a s chybou  $2,2^{\circ}\text{C}$  nebo  $0,75\%$  z naměřené hodnoty.[15]

Pro vytváření tenkých vrstev materiálu na bázi Cr-Cu-O byly použity skládané terče, jejichž geometrie je zobrazena na obrázku 4.1.



Obr. 4.1: Geometrie skládaného terče použitého při depozici Cr-Cu-O vrstev.



Obr. 4.2: Schématický náčrt depoziční komory s duálním magnetronem.[15]

Během depozice tenkých vrstev metodou magnetronového naprašování se obvyklá hodnota tlaku v depoziční komoře pohybuje v rozmezí  $10^{-1} \div 1$  Pa. Tohoto tlaku se dosahuje využitím dvoustupňového čerpacího systému.

K získání hrubého vakua se využívá rotační olejová vývěva LAVAT VRO 25-23 s čerpací rychlostí  $25 \text{ m}^3 \times \text{h}^{-1}$  a mezním tlakem  $\approx 5 \times 10^{-1}$  Pa.

Druhý stupeň čerpacího systému tvoří turbomolekulární vývěva Pfeiffer Vacuum THM, která má čerpací rychlost  $510 \text{ l/s}$ . [15]

Pro získání informace o tlaku v depoziční komoře jsou do systému zabudovány různé druhy měrek. Piraniho měrky Pfeiffer Vacuum Compact Pirani Gauge TPR 280 slouží k měření tlaku v rozmezí  $5 \times 10^{-2} \div 10^5$  Pa.

K měření nižších tlaků se využívá Penningova měrka Pfeiffer IKR 251, její měřicí rozsah odpovídá  $2 \times 10^{-7} \div 1$  Pa.



K měření tlaku v depoziční komoře v průběhu depozice jsou dále využity kapacitní měřky MSK Baratron 627A s měřícím rozsahem 5 Pa a měřka Pfeiffer Vacuum Compact Capacitance Gauge CMR 275 s absolutním rozsahem tlaku  $10^{-3} \div 11$  Pa.

Tlak v systému je měněn pomocí dvou průtokoměrů MKS Mass-Flo Controller, které nastavují průtok reaktivního ( $O_2$ ) a pracovního (Ar) plynu.[15]

Napájení magnetronů během depozice je zajištěno elektrickým zdrojem RMP 10 DC generátor od firmy Huttinger Elektronik o maximálním výkonu 10 kW. Zdroj umožňuje dodávat proud až 12,5 A při napětí do 800 V resp. 25 A při napětí do 400 V. Zdroj dále umožňuje modifikovat průběh výstupního napětí na požadovaný tvar (stejnoseměrný DC, pulzní obdélníkový, pulzní lichoběžníkový) a průběh (unipolární, bipolární).[15]

## 4.2 Analýza vrstev

### 4.2.1 Měření tloušťky vrstev a drsnosti povrchu

#### Tloušťka vrstev

Pro stanovení tloušťky vrstev a jejich drsnosti povrchu byl použit počítačem řízený profilometr Dektak 8 od firmy Veeco.

V průběhu měření se diamantový hrot o průměru 25  $\mu\text{m}$  posouvá po povrchu vzorku a jeho vychýlení ve svislém směru (důsledek nerovností povrchu) je pomocí elektrodynamického převodníku převedeno na elektrický signál a pomocí počítače zaznamenáno na obrazovku ve formě grafu.[15]

Tloušťku tenké vrstvy změříme tak, že během deponování této vrstvy zakryjeme část vzorku pomocným materiálem. Po dokončení depozice pomocný materiál odstraníme a na vzorku tak vznikne ostrý přechod mezi povrchem nadeponované vrstvy a čistým substrátem. Přes tento přechod je veden diamantový hrot profilometu a ze vzniklého grafu lze snadno stanovit tloušťku  $h$  [nm] vytvořené vrstvy.

Známe-li tloušťku  $h$  deponované vrstvy, pak lze stanovit depoziční rychlost  $a_D$  podle následujícího vztahu:

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

kde  $t$  je doba depozice  $t$  [min]. Tloušťka vrstev byla stanovena jako aritmetický průměr ze tří měření provedených přes tento přechod v různých místech.

### Drsnost povrchu

Pro popis mikrogeometrie povrchu byla vyvinuta celá řada charakteristik, které mají statistický charakter. Nejčastěji se využívá střední aritmetická úchylka profilu –  $R_a$ ,

$$R_a = \frac{1}{l} \int |y(x)| dx \approx \frac{1}{l} \sum_{i=1}^n |y_i(x)| \quad , \quad (4.2)$$

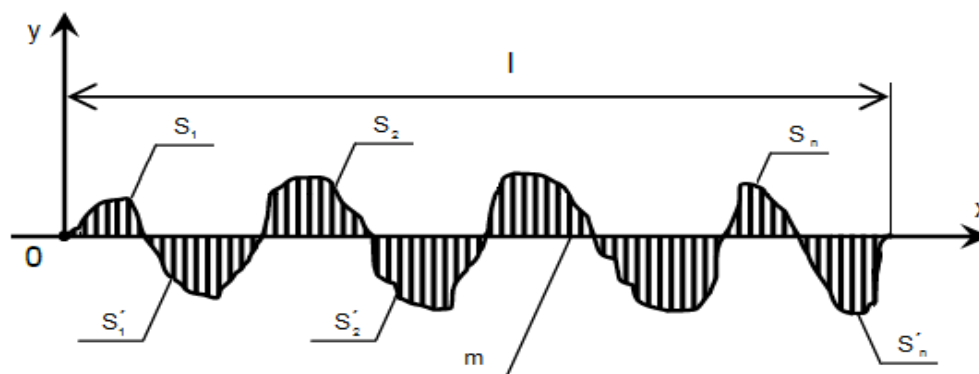
$x$  - úsečka profilu odečítaná na střední hodnotě

$y(x)$  - funkce popisující profil povrchu od střední čáry  $m$

$y_i$  - souřadnice  $i$ -tého bodu

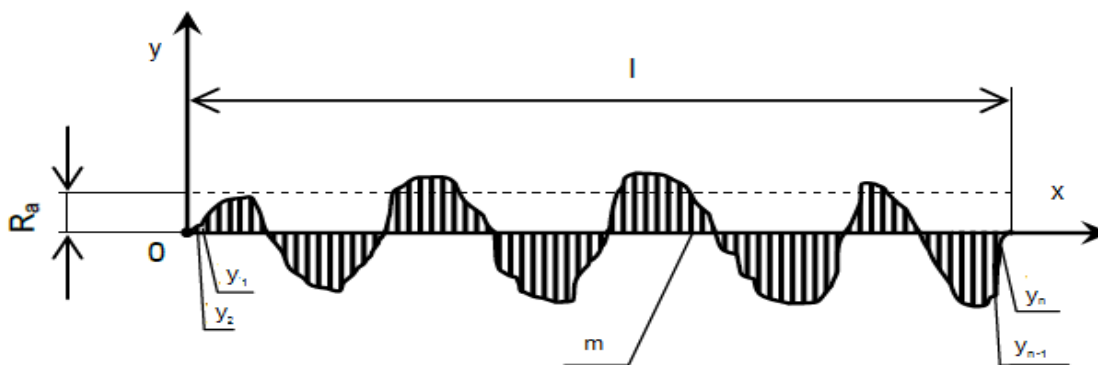
$l$  – základní délka, tj. délka úsečky, podél které mikrogeometrii povrchu určujeme

Střední aritmetická čára profilu  $m$  rozděluje profil tak, že v rozsahu základní délky jsou součty ploch nad ní (na obrázku 4.3 to jsou plochy označeny jako  $S_1, S_2, \dots, S_n$ ) a pod ní (na obrázku 4.3 to jsou plochy označeny jako  $S'_1, S'_2, \dots, S'_n$ ) stejné.[16]



Obr 4.3: Střední aritmetická čára profilu.[17]

Geometrický význam střední aritmetické úchyly profilu  $R_a$  je výška obdélníku sestrojeného nad střední čarou, který má stejnou plochu jako nerovnosti profilu, uzavřené profilem střední čáry – obr. 4.4.[16]



Obr 4.4: Geometrický význam hodnoty  $R_a$ . [17]

Dalším způsobem, jak popsat mikrogeometrii povrchu je zavedením tzv. střední kvadratické (směrodatné) úchyly profilu  $R_q$ .

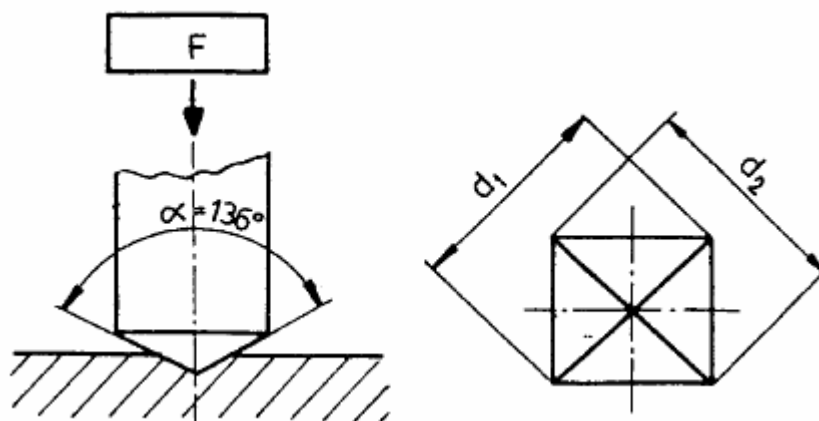
$$R_q = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} (y-m)^2 f(y) dy \right]^{1/2}, \quad (4.3)$$

kde  $f(y)$  je hustota pravděpodobnosti odchylky profilu  $y$  od jeho střední čáry  $m$ . Detailněji je tato problematika rozebrána v [16].

#### 4.2.2 Měření indentační mikrotvrlosti

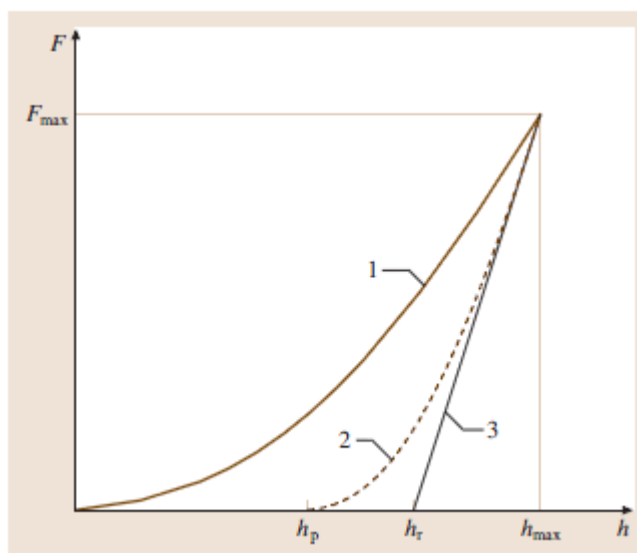
Tvrlost lze definovat jako odolnost povrchu materiálu proti deformaci způsobené vnikajícím tělesem – indentorem, přesného geometrického tvaru působením přesně definovaného zatížení. Mírou tvrdosti je konkrétní velikost trvalé plastické deformace.[18] O mikrotvrlosti hovoříme pohybuje-li se zatěžovací síla v desítkách mN.[15]

Pro měření mikrotvrlosti se často používá tzv. zkouška mikrotvrlosti dle Vickerse. Podstata zkoušky spočívá v tom, že diamantové vnikající těleso ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem  $136^\circ$  mezi protilehlými stěnami je vtlačováno do zkušebního tělesa. Velikost tvrdosti je úměrný otisku, který zůstane v materiálu po odlehčení indentoru.[18]



Obr 4.5: Schématicky znázorněné vnikající těleso použité při zkoušce mikrotvrlosti dle Vickerse.  $F$  – přitlačná síla,  $d_1, d_2$  – úhlopříčky čtvercové podstavy indentoru,  $\alpha$  – vrcholový úhel.[18]

Výsledkem měření mikrotvrlosti je tzv. indentační křivka – obr. 4.6, ta se skládá ze zatěžovací křivky, tedy z křivky, která vznikne postupným navyšováním zatěžovací síly  $F$  až do maximální požadované hodnoty  $F_{\max}$ , a odlehčovací křivky, tedy z křivky, která vznikne postupným snižováním zatěžovací síly  $F$  na původní hodnotu.[19]



Obr 4.6: Indentační křivka – výsledek měření mikrotvrlosti.[19]

1 - zatěžovací křivka, 2 - odlehčovací křivka, 3 – tečna k odlehčovací křivce v bodě maximální zátěže  $[F_{\max}, h_{\max}]$

Ze znalosti průběhu indentační křivky je možné stanovit, kromě indentační tvrdosti, i další důležité mechanické vlastnosti, jako např.: Youngův modul, elastickou vratnost, odolnost proti plastické deformaci aj.

Indentační tvrdost  $H_{IT}$  lze vypočítat podle následujícího vztahu: [19]

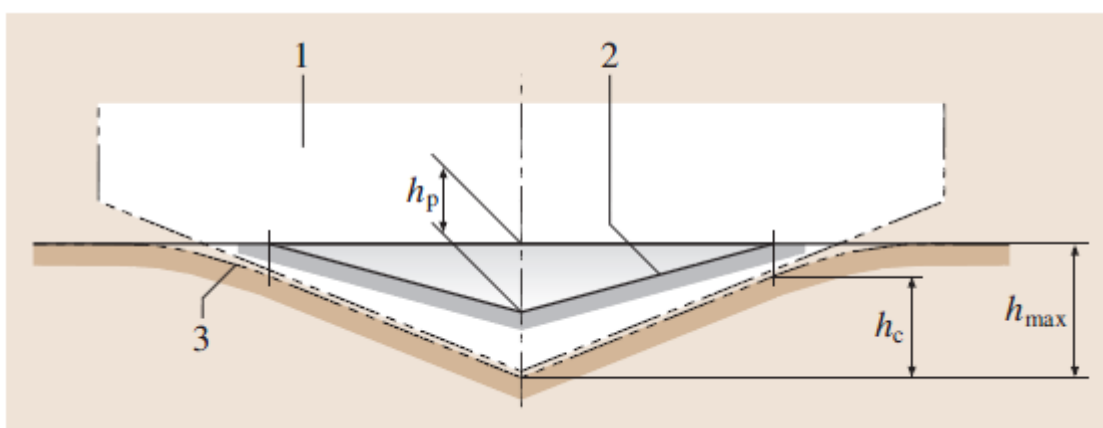
$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{24,5 h_c^2}, \quad (4.4)$$

kde  $h_c$  je kontaktní hloubka indentoru (viz obr 4.7).

Kontaktní hloubka je dána vztahem:

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

kde  $h_r$  se stanoví z tečny k odlehčovací křivce v místě maximální zatěžovací síly  $F_{max}$  a  $\varepsilon$  je korekce tvaru hrotu, konkrétně pro Vickersův indentor  $\varepsilon = 0,75$ . [19]



Obr 4.7: Schématické znázornění indentačního procesu. [19]

1 – indentační hrot, 2 – tvar vtečeniny po odejmutí indentačního hrotu, 3 – tvar vtečeniny při nejvyšší zátěži

$h_p$  – plastická hloubka

Další důležitou materiálovou konstantou, která popisuje elastické vlastnosti materiálu je indentační  $E_{IT}$  modul. Jeho velikost můžeme určit na základě následujícího vztahu:

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}}, \quad (4.5)$$

kde  $\nu_s$  je Poissonova konstanta měřené vrstvy,  $\nu_i$  je Poissonova konstanta indentoru ( pro diamant 0,07),  $E_i$  je modul indentoru a  $E_r$  je redukovaný modul indentačního kontaktu, který je dán vztahem:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A_p}} \frac{1}{C_s}, \quad (4.6)$$

kde  $\beta$  faktor korekce závislý na geometrii indentoru,  $A_p$  je plocha vytvořená indentorem a

$$C_s = \left( \frac{dh}{dF} \right)_{F_{max}}.$$

U vytvořených tenkých vrstev materiálu nemusíme vždy znát jejich Poissonovu konstantu  $\nu_s$ . Proto se zavádí tzv. redukovaný Youngův modul  $E^*$ . [15]

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

Plocha pod zatěžovací křivkou (viz obr. 4.6) vyjadřuje celkovou práci  $W_t$ , jejíž elastická složka práce  $W_e$  odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou. Zavádí se další parametr popisující vlastnosti daného materiálu to tzv. elastická vratnost  $W_e^*$ , která je dána vztahem: [15]

$$W_e^* = \frac{W_e}{W_t} \quad (4.8)$$

Maximální velikost přípustné zatěžovací síly je limitována tím, aby nedocházelo k ovlivnění vlastností vrstvy substrátem pod ní. Nejvyšší přípustná zatěžovací síla je tedy taková, kdy indentor pronikne maximálně do hloubky 10% z celkové tloušťky vrstvy.

Měření indentační mikrotvrdosti tenkých vrstev systému Cr-Cu-O v rámci této bakalářské práce byla prováděna na počítačem řízeném mikrotvrdoměru FISCHERSCOPE HCU 100 vybaveným Vickersovým hrotem. [15] Pro měření byla použita maximální zatěžovací síla  $F_{max} = 20\text{mN}$  a na každém vzorku bylo v různých místech provedeno 25 měření.

Mezi výsledky nebyla zařazena měření, u kterých se průběh indentační křivky výrazně lišil od jejího ideálního průběhu (viz obr. 4.6), např. v důsledku nerovnosti povrchu. Dále nebyla k výsledkům přidána taková měření jejichž výsledky nesplňovali Grubbsův statistický test s koeficientem spolehlivosti 95%.

## 5 Výsledky měření a diskuze

Tato část bakalářské práce je věnována diskuzi naměřených výsledků. Měření byla prováděna na 7 vzorcích tenkých vrstev materiálu na bázi Cr-Cu-O. Vzorky byly připraveny Ing. Jakubem Blažkem na experimentálním zařízení, popsaném v kapitole 4.1, v rámci rozsáhlejšího výzkumného projektu, který probíhá na katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni.

### 5.1 Depoziční parametry

Během depozice byly substráty udržovány na teplotě  $T = 500^{\circ}\text{C}$ , výkon zdroje nastaven na  $P_d = 0,6 \text{ kW}$ , což odpovídá průměrné výkonové hustotě v pulzu  $\approx 30 \text{ W}\times\text{cm}^{-2}$ , celkový tlak byl regulován na hodnotu  $p_T = 1,5 \text{ Pa}$ . Dalšími parametry depozice jsou opakovací frekvence  $f_r = 20 \text{ kHz}$  a střída  $\frac{\tau}{T} = 50\%$ , kde  $\tau$  je doba trvání pulzu a  $T$  je doba celé periody. Tenké vrstvy Cr-Cu-O byly deponovány na monokrystal křemíku s orientací Si (100) o tloušťce  $h = 625 \mu\text{m}$ .

U jednotlivých depozic tenkých vrstev materiálu na bázi Cr-Cu-O připravených pro tuto bakalářskou práci byl záměrně měněn parciální tlak kyslíku ( $p_{\text{O}_2}$ ). Provedená měření budou tedy sloužit k získání trendů závislostí vlastností tenkých vrstev na parciálním tlaku kyslíku. Pro nastavení požadované hodnoty  $p_{\text{O}_2}$  bylo postupováno tak, že nejprve došlo zapálení výboje v čistém argonu. Poté byl snížen parciální tlak argonu ( $p_{\text{Ar}}$ ) na takovou hodnotu, aby společně s požadovaným parciálním tlakem kyslíku vytvořili celkový tlak  $p_T = 1,5 \text{ Pa}$ . S využitím PID regulace byl pomocí průtoku kyslíku ( $\Phi_{\text{O}_2}$ ) nastaven parciální tlak kyslíku na požadovanou hodnotu.

Konkrétní hodnoty proměnných pracovních parametrů jednotlivých depozic tenkých vrstev jsou uvedeny v tabulce 5.1, kde je,  $p_{\text{O}_2}$  [Pa] – parciální tlak kyslíku,  $\Phi_{\text{Ar}}$  [sccm] – průtok argonu,  $\Phi_{\text{O}_2}$  [sccm] – průtok kyslíku,  $I_d$  [A] – proud na zdroji,  $U_d$  [V] – napětí na zdroji,  $t$  [min] - celkový čas depozice.

Tab. 5.1: Hodnoty pracovních parametrů během depozice.

$p_{O_2}$ [Pa]	$\Phi_{Ar}$ [sccm]	$\Phi_{O_2}$ [sccm]	$I_d$ [A]	$U_d$ [V]	$t$ [min]
0,00	14,5	0,00	1,55	376 – 364	40
0,04	14,2	4,50 – 4,92	1,35 – 1,45	401 – 424	40
0,08	13,8	4,05 – 4,65	1,45 – 1,55	396 – 403	50
0,12	13,3	3,65 – 4,50	1,45	382 – 413	69
0,16	12,9	4,18 – 4,57	1,55	380 – 390	90
0,45	13,3	9,03 – 9,95	1,25	451 – 456	71
1,50	0,0	18,60 – 19,30	1,55	392 – 396	102

## 5.2 Vlastnosti tenkých vrstev CrCuO

V důsledku změny  $p_{O_2}$  u jednotlivých experimentů dochází ke změně depoziční rychlosti  $a_D$ . Mají-li se tloušťky připravovaných vrstev co nejméně lišit musí dojít ke korekci doby naprašování. Doba depozice je stanovena na základě průběhu a velikosti depozičních rychlostí z předchozích experimentů.

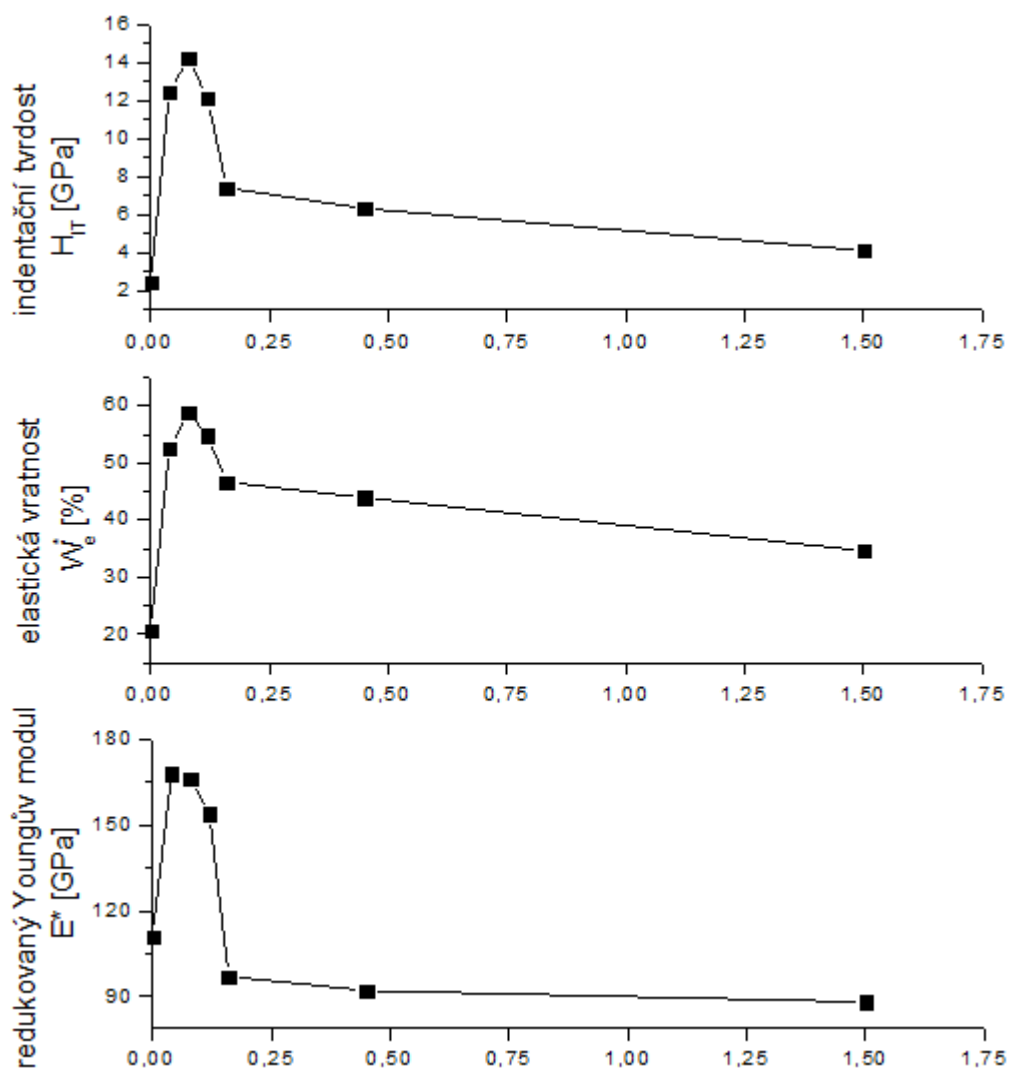
K získání tloušťky, depoziční rychlosti a mechanických vlastností deponovaných vrstev byly použity metody, které jsou zmiňovány v kapitole 4.2. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.2 a graficky znázorněny v závislosti na parciálním tlaku kyslíku na obr. 5.1 až 5.3.

Tab. 5.2: Změřené a spočtené hodnoty vlastností tenkých vrstev CrCuO připravených při různých parciálních tlacích kyslíku.

$p_{O_2}$ [Pa]	$h$ [nm]	$R_a$ [nm]	$R_q$ [nm]	$a_D$ [nm.min <sup>-1</sup> ]	$H_{IT}$ [GPa]	$W_e^*$ [%]	$E^*$ [GPa]
0,00	3670	2,9	6,6	91,8	2,4	20,6	111
0,04	2280	82,0	115,2	57,0	12,4	52,4	168
0,08	2110	71,2	97,0	42,2	14,2	58,8	166
0,12	2210	95,3	126,3	32,0	12,1	54,7	154
0,16	3780	56,1	86,0	42,0	7,4	46,6	97
0,45	2580	1,3	1,6	36,3	6,3	43,9	92
1,50	2290	5,8	8,2	22,5	4,1	34,6	88



### 5.3 Diskuze výsledků



Obr. 5.1: Grafické vyjádření závislosti indentační tvrdosti  $H$ , elastické vratnosti  $W_e^*$  a redukovaného Youngova modulu  $E^*$  na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ .

Z obrázku 5.1 je patrné, že elastická vratnost, indentační tvrdost i redukovaný Youngův modul vykazují podobnosti ve svých trendech.

Nejnižší hodnota indentační tvrdosti  $H_{IT} = 2,4$  GPa byla naměřena pro vzorek deponovaný při nulovém parciálním tlaku kyslíku. S jeho postupným navyšováním roste u tenkých vrstev indentační tvrdost. Ta nabývá svého maxima  $H_{IT} = 14,2$  GPa při parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 0,08$  Pa. S dalším navyšováním parciálního tlaku kyslíku  $p_{O_2}$  dochází k poklesu indentační tvrdosti na hodnotu  $H_{IT} = 7,4$  GPa (při  $p_{O_2} = 0,16$  Pa). I pro další výrazné navýšení parciálního tlaku kyslíku až na hodnotu  $p_{O_2} = 1,5$  Pa indentační tvrdost pozvolna klesá k hodnotě 4,1 GPa.

Obdobný průběh závislosti na parciálním tlaku kyslíku nastává i pro elastickou vratnost, kdy nejnižší hodnota elastické vratnosti  $W_e^* = 20,6\%$  je naměřena u vrstvy, která byla deponována bez přítomnosti kyslíku. Při navyšování hodnoty parciálního tlaku kyslíku roste hodnota elastické vratnosti a při  $p_{O_2} = 0,08$  Pa nabývá svého maxima  $W_e^* = 58,8\%$ . Pro další zvyšování parciálního tlaku kyslíku dochází k poklesu elastické vratnosti na hodnotu  $W_e^* = 34,6\%$  při  $p_{O_2} = 1,5$  Pa.

Redukovaný Youngův modul začíná na hodnotě  $E^* = 111$  GPa, pro vzorek deponovaný bez přítomnosti kyslíku, se zvyšující se hodnotou parciálního tlaku kyslíku nabývá svého maxima  $E^* = 168$  GPa, při  $p_{O_2} = 0,04$  Pa, a s dalším navýšením parciálního tlaku kyslíku až na hodnotu  $p_{O_2} = 1,5$  Pa postupně klesá na hodnotu  $E^* = 88$  GPa.

Vzhledem k tomu, že struktura a prvkové složení vrstev nejsou k dispozici objasnění příčin změn mechanických vlastností lze provést pouze na úrovni hypotézy – změna mechanických vlastností může souviset se změnami prvkového složení v důsledků různé míry otrávení použitého terče.

Napouštíme-li depoziční komoru v průběhu depozice reaktivním plynem –  $O_2$ , pak se tento plyn usazuje jak na stěnách depozičního systému tak i na rozprašovaném terči (viz kapitola 2.1.3). V erozivních zónách je v průběhu depozice terč vystaven intenzivnějšímu iontovému bombardu, a tak ve srovnání s obvodovými částmi terče, v těchto zónách dochází k intenzivnějšímu rozprašování povrchu terče a tedy jeho čištění od případné oxidové vrstvy. Vzhledem ke geometrii složeného terče (viz obr. 4.1) jsou

erozivní zóny v místech, kde je terč složen převážně z chromu a lze tedy předpokládat, že chromová část terče zůstává nepokryta vrstvou oxidu ve srovnání s měděnou částí terče. Dochází tak k výraznější oxidaci měděných částí terče. Z toho lze usuzovat, že vytvořené tenké vrstvy budou obsahovat, do určitého parciálního tlaku kyslíku, vyšší podíl chromu.

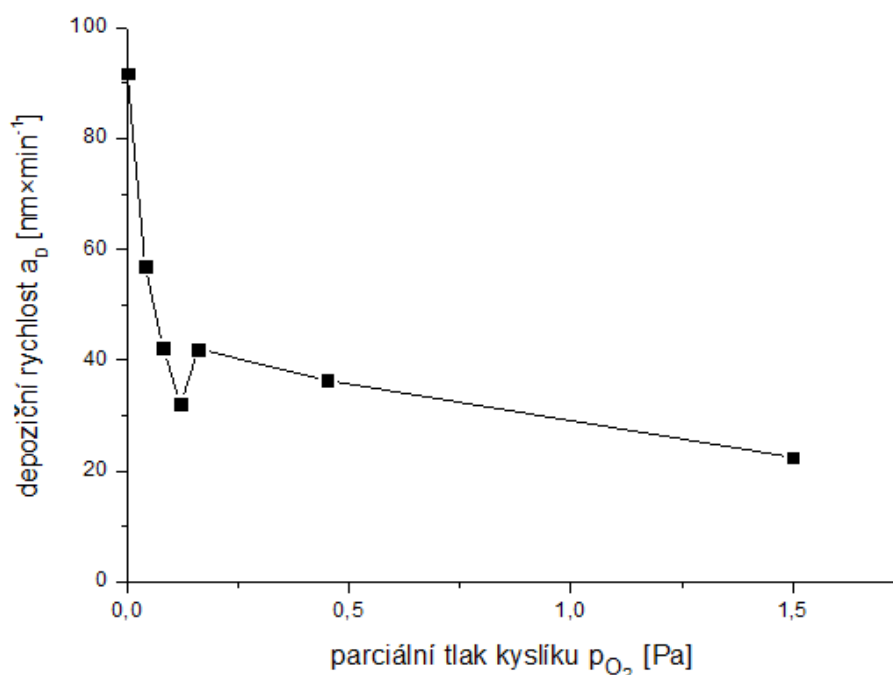
S dalším nárůstem parciálního tlaku kyslíku bude docházet k pokrytí chromových částí terče oxidovou vrstvou, přestože jsou vystaveny intenzivnějšímu iontovému bombardu, a podíl chromu v celkovém složení tenké vrstvy se tak začne snižovat.

Průběhy grafů na obrázku 5.1 by tak mohly být vysvětleny na základě strukturních zónových modelů (structural zone models – SZM), které vyvinuli Barna a Adamik.[20]

Pro malé hodnoty parciálního tlaku  $p_{O_2}$  ( $p_{O_2} \leq 0,08$  Pa) je vytvořená tenká vrstva složena převážně z oxidu chromu s relativně malou příměsí mědi a má krystalickou strukturu – a vyšší hodnoty mechanických vlastností.

S narůstající hodnotou parciálního tlaku kyslíku ( $p_{O_2} > 0,08$  Pa) dochází v důsledku zvýšení poměrného zastoupení mědi, ke zmenšování zrn krystalové struktury a s dalším zvýšením poměrného zastoupení mědi dochází k amorfizaci struktury (= krystalová struktura je zcela potlačena a vrstva je amorfní), s čímž je spojen i pokles mechanických vlastností.

Pro potvrzení, nebo vyvrácení této hypotézy by bylo potřeba zjistit prvkové a fázové složení tenkých vrstev například pomocí metody rentgenové fluorescence a rentgenové difrakce.

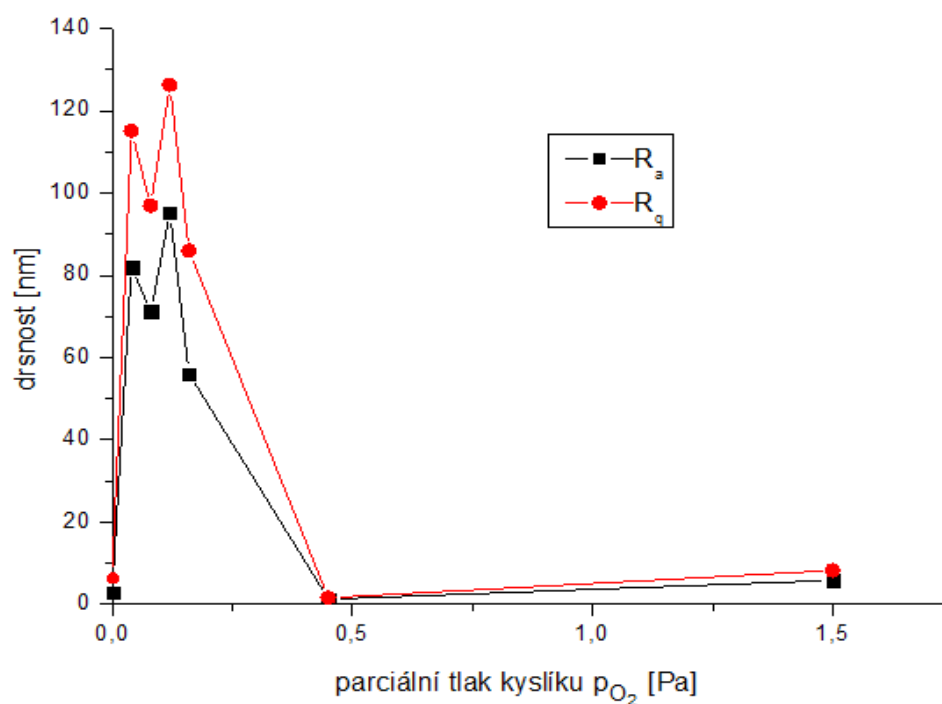


Obr. 5.2: Grafické vyjádření závislosti depoziční rychlosti  $a_D$  na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ .

Grafické vyjádření závislosti depoziční rychlosti na parciálním tlaku kyslíku – obr. 5.2 je ve shodě s kapitolou 2.1.3. Velikost depoziční rychlosti nabývá svého maxima  $a_D = 91,8 \text{ nm} \times \text{min}^{-1}$  pro depozici bez přítomnosti kyslíku ( $p_{O_2} = 0,0 \text{ Pa}$ ) a s přibývajícím parciálním tlakem kyslíku dochází ke snižování depoziční rychlosti až k hodnotě  $a_D = 22,5 \text{ nm} \times \text{min}^{-1}$  při parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2} = 1,5 \text{ Pa}$ .

Narušení klesající tendence depoziční rychlosti (vrstvy připravené při  $p_{O_2} = 0,12 \text{ Pa}$  a  $p_{O_2} = 0,19 \text{ Pa}$ ) může být vysvětleno možným přechodem z krystalického uspořádání materiálu na uspořádání amorfni – jak již bylo diskutováno v souvislosti s obr. 5.1.

Uspořádání částic v amorfni látkách je (oproti krystalickému uspořádání) zcela náhodné a proto u materiálu na bázi Cr-Cu-O s amorfni uspořádáním lze očekávat nižší hustotu než u téhož materiálu s krystalickým uspořádáním. Jsou-li vzorky tvořeny srovnatelným množstvím materiálu, pak u tenkých vrstev s amorfni strukturou dojde v důsledku nižší hustoty k nárůstu tloušťky (ze které je následně počítána depoziční rychlost).



Obr. 5.3: Grafické vyjádření závislosti drsností  $R_a$ ,  $R_q$  na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$ .

Z obrázku 5.3 je zřejmé, že s přibývajícím parciálním tlakem kyslíku dochází k růstu drsností  $R_a$  a  $R_q$  a pro  $p_{O_2} = 0,12$  Pa nabývají svého maxima  $R_a = 95,3$  nm,  $R_q = 126$  nm. Pro další zvýšení parciálního tlaku kyslíku velikost drsností  $R_a$  a  $R_q$  klesá ( $p_{O_2} = 0,45$  Pa,  $R_a = 1,6$  nm,  $R_q = 1,3$  nm) a zůstává na hodnotách  $<10$  nm i pro další nárůst parciálního tlaku kyslíku ( $p_{O_2} = 1,5$  Pa,  $R_a = 5,8$  nm,  $R_q = 8,2$  nm).

Výrazný rozdíl v hodnotách drsností vzorků deponovaných při nízkých ( $p_{O_2} = 0,04 \div 0,16$  Pa) a vyšších ( $p_{O_2} \geq 0,45$  Pa) parciálních tlacích může být vysvětlen tím, že vzorky deponované při nízkých tlacích ( $p_{O_2} = 0,04 \div 0,16$  Pa) vytvářejí krystalovou strukturu na rozdíl od vzorků, deponovaných při vyšších tlacích ( $p_{O_2} \geq 0,45$  Pa), u kterých lze očekávat pokles velikosti zrna, až dojde k amorfizaci struktury a snížení drsnost jak bylo ukázáno například v [21].

## 6 Závěr

V rámci této bakalářské práce byly zpracovány tři cíle.

Prvním cílem bylo prostudovat současný stav problematiky vytváření vrstev na bázi Cr-Cu-O a získané poznatky shrnout v teoretické části bakalářské práce. Tento cíl je rozebrán v kapitole 2 Současný stav problematiky, kde je v první části kapitoly stručně popsáno magnetronové naprašování a druhá část kapitoly je věnována materiálům na bázi Cr-Cu-O.

Dalším cílem bylo seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev na bázi Cr-Cu-O a vybranými měřicími metodami používanými k analýze jejich vlastností. Experimentální zařízení, ve kterém byly vzorky připraveny, je, společně s měřicími přístroji použitými pro analýzu vlastností vrstev, popsáno v kapitole 4 Metody zpracování.

Hlavním cílem bylo provést vybraná měření a v experimentální části bakalářské práce vyhodnotit korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vytvořených vrstev. Z výsledků, které jsou uvedeny v kapitole 5.2, může být konstatováno, že množství kyslíku, které je během depozice přítomno v depoziční komoře má výrazný vliv na mechanické vlastnosti připravovaných tenkých vrstev. Pro závislost mechanických vlastností na parciálním tlaku kyslíku můžeme výsledné grafy (viz např. 5.1) rozdělit do dvou oblastí – 1. naprašování při nízkém parciálním tlaku kyslíku ( $p_{O_2} \approx 0,04 \div 0,12$  Pa) a 2. naprašování při vyšším parciálním tlaku kyslíku ( $p_{O_2} \approx 0,45 \div 1,5$  Pa). Hodnoty indentační tvrdosti, redukovaného Youngova modulu, elastické vratnosti i drsností  $R_a$ ,  $R_q$  jsou pro oblast nižšího parciálního tlaku kyslíku výrazně vyšší než tyto hodnoty pro oblast vyššího parciálního tlaku kyslíku. Maximální hodnoty indentační tvrdosti a elastické vratnosti ( $H_{IT} = 14,2$  GPa,  $W_e = 58,8$  %) byly dosaženy pro parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0,08$  Pa a drsnosti  $R_a = 71,2$  nm a  $R_q = 97,0$  nm. Rozdíly těchto veličin by mohly být vysvětleny změnami v prvkovém složení a struktuře jednotlivých vrstev, které lze očekávat v důsledku rozdílného otrávení jednotlivých částí terče při různých parciálních tlacích kyslíku.

## 7 Literatura

- [1] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, kapitola v knize: Material Surface Processing by Directed Energy Techniques, Y. Pauleau, European Materials Research Society Series, 2006, ISBN-13: 978-0080444963
- [2] K. Rusňák, skripta z předmětu Aplikovaná fyzika vyučovaný na ZČU v roce 2011/12 v Plzni, <[http://www.kfy.zcu.cz/Rusnak/sylabus.afy.Rus\\_12.htm](http://www.kfy.zcu.cz/Rusnak/sylabus.afy.Rus_12.htm)> dostupné ve 22. týdnu 2012
- [3] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, Vacuum 56(3) (2000), 159-172, DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- [4] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček a kolektiv, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, Thin Solid Films 475(1-2) (2005), 208-218, DOI: 10.1016/j.tsf.2004.07.041
- [5] R.D. Arnell, P.J. Kelly, Recent advances in magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Elsevier 112(1) (1999), 170-176, DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00749-X
- [6] K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar, Oxygen potentials, Gibbs' energies and phase relations in the Cu-Cr-O system, J. Mater. Sci. 21(8) (1986) 2753–2758, DOI: 10.1007/BF00551483
- [7] Materials Science International Team, MSIT<sup>®</sup> and P. Perrot: Chromium – Copper – Oxygen, G. Effenberg, S. Ilyenko, (ed.), SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-00771-2\_9

- [8] X.L. Xu, W.K. Chen, J. Li, First-Principles Study of O<sub>2</sub> Adsorption and Dissociation on the CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) Surface, *J. Mol. Struct.: Theochem* 860(1-3) (2008), 18-23, DOI: 10.1016/j.theochem.2008.03.024
- [9] S. Boumaza, R. Bouarab, M. Trari, A. Bouguelia, Hydrogen photo-evolution over the spinel CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Energy Conversion and Management* 50(1) (2009), 62-68, DOI: 10.1016/j.enconman.2008.08.027
- [10] J. Yan, L. Zhang, H. Yang a kolektiv, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under simulated sunlight irradiation, *Solar Energy* 83(9) (September 2009), 1534-1539, DOI:10.1016/j.solener
- [11] K. Sanjay, S. Marinel, M. Miclau, C. Martin, Fast synthesis of CuCrO<sub>2</sub> delafossite by monomode microwave heating, *Materials Letters* 70 (2012 ), 40-43, DOI: 10.1016/j.matlet.2011.11.091
- [12] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic removal of M<sup>2+</sup> (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup>) over new catalyst CuCrO<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials* 158(2-3) (2008), 257-263, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.074
- [13] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO<sub>2</sub>, *Solar Energy* 80(3) (2006), 272-280, DOI: 10.1016/j.solener.2005.02.018
- [14] T.W. Chiu, Y.C. Yang, A.C. Yeh a kolektiv, Antibacterial property of CuCrO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition, *Vacuum* (2012), DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.04.026
- [15] J. Blažek, Reaktivní magnetronová depozice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrstev a určení jejich vlastností: diplomová práce, Plzeň: Západočeská univerzita, Fakulta aplikovaných věd, 2009, 61, Vedoucí diplomové práce J. Musil



- [16] J. Fiala, I. Kraus, Povrchy a rozhraní, 1. vyd. České vysoké učení technické v Praze, 2009, ISBN 978-80-01-04248-9
- [17] E. Veličková, Rozměrová a tvarová přesnost, přesnost polohy, drsnost povrchu, VŠB – TU OSTRAVA, Fakulta bezpečnostního inženýrství, <<http://www.fbi.vsb.cz/export/sites-root/fbi/040/cs/sys/resource/PDF/presnost.pdf>> dostupné ve 22. týdnu 2012
- [18] P. Doležal, B. Pacal, Hodnocení mikrotvrlosti struktur materiálů, VUT v Brně Fakulta strojního inženýrství Ústav materiálových věd a inženýrství, <<http://ime.fme.vutbr.cz/Files/Studijni%20opory/hmsm/Mikrotvrlost.pdf>> dostupné ve 22. týdnu 2012
- [19] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, Springer Handbook of Materials Measurement Methods, kapitola v knize: Mechanical Properties, Springer (2006), ISBN: 978-3-540-20785-6
- [20] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, kapitola v knize Nanostructured hard coating, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2005), ISBN 978-0-387-25642-9
- [21] Irzaman, H. Darmasetiawan, H. Hardhienata a kolektiv, Surface roughness and grain size characterization of annealing temperature effect for growth gallium and tantalum doped  $Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO_3$  thin films, Atom Indonesia 35(1) (2009), 57 – 67