



Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Pulzní magnetronová depozice tenkovrstvých
materiálů ze systému Zr-Si-B-C-N**

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Autor práce:

Tomáš Vytisk

Plzeň 2012

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce prof. RNDr. J. Vlčkovi, CSc. za jeho povzbuzování, motivaci, ochotu a vstřícný přístup během mého bakalářského studia na katedře fyziky. Dále bych chtěl také poděkovat mému konzultantovi Mgr. J. Kohoutovi a kolegovi Ing. P. Marešovi za jejich trpělivost a nedocenitelnou pomoc při zpracování této práce. V neposlední řadě chci také poděkovat své rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl všechnu použitou literaturu.

V Plzni dne 14. května 2012

.....

Obsah

1. Úvod	1
2. Současný stav problematiky	2
2.1. Materiály Zr-Si-B-C-N	2
2.2. ZrN a Zr(Si)N	2
2.3. ZrB ₂	4
2.4. Zr-B-N	6
2.5. Zr-B-C-N	8
2.6. Materiály s vyšší odolností vůči oxidaci	10
3. Cíl bakalářské práce	13
4. Zvolené metody zpracování	14
4.1. Depoziční procesy	14
4.1.1. Metoda chemická - CVD (Chemical Vapour Deposition)	14
4.1.2. Metoda fyzikální – PVD (Physical Vapour Deposition)	14
4.1.3. Technologie PVD	14
4.1.4. Napařování	15
4.1.5. Napařování	16
4.1.5.1. Nereaktivní napařování	16
4.1.5.2. Reaktivní napařování	17
4.1.5.3. Diodové napařování	17
4.1.5.4. DC napařování	17
4.1.5.5. RF napařování	17
4.1.5.6. DC magnetronové napařování	18
4.1.5.7. Napařování s předpětím	19
4.1.5.8. Magnetronové napařování s pulzním magnetronem	19
4.2. Depoziční aparatura	21
4.2.1. Popis depoziční aparatury	21
4.2.2. Složení terče a rozložení substrátů	23
4.3. Určení fázového složení	24
4.3.1. XRD (X-Ray Diffraction)	24
4.4. Mechanické vlastnosti	24
4.4.1. Měření tvrdosti	24

4.4.2. Měření Youngova modulu pružnosti.....	25
4.5. Měření depoziční rychlosti a pnutí	26
4.5.1. Měření tloušťky vrstvy	26
4.5.2. Měření pnutí ve vrstvě.....	26
4.6. Měření rezistivity vrstev	27
4.7. Termogravimetrická analýza.....	28
5. Výsledky a diskuze	29
5.1. Závislost vlastností Zr-Si-B-C na množství Si v erozní zóně	29
5.1.1. Depoziční podmínky	29
5.1.2. Fázové složení.....	29
5.1.3. Mechanické vlastnosti	30
5.1.4. Elektrická rezistivita	31
5.1.5. Oxidační odolnost	32
5.2. Závislost vlastností Zr-Si-B-C-N na množství N ₂ v komoře	33
5.2.1. Depoziční podmínky	33
5.2.2. Fázové složení.....	34
5.2.3. Mechanické vlastnosti	35
5.2.4. Elektrická rezistivita.....	38
5.2.5. Oxidační odolnost	38
6. Závěr.....	40
7. Použitá literatura.....	41

1. Úvod

Už při vzniku rodu Homo (člověk), kdy se začínají objevovat první nástroje, se společně s vývojem člověka začala vyvíjet i oblast materiálů. Zpočátku šlo o materiály, které poskytla příroda (dřevo, kamení apod.), ale jak se rozvíjel člověk, začalo se postupně i zvětšovat množství materiálů (keramiky, kovů atd.).

Před 30 000 lety se objevuje první keramika ve formě kostního popelu a mamutiho tuku, sušená na slunci. Lidé začínají objevovat výhody, které jim keramika přináší a začínají se objevovat a používat i jiné materiály, zejména hlíny. Ve starém Řecku se před 8000 lety začíná poprvé pálit keramika. 2000 let poté Egypťané objeví primitivní sklo ze slinutého křemene. Číňané kolem roku 600 vyrobí první porcelán. Stejným rozvojem prochází i kovové materiály. Koncem 19. století, během průmyslové revoluce, dochází k velkému rozšíření světa materiálů. Do této doby se nové materiály objevovaly spíše empirickou cestou. Nově přichází na řadu teoretický vývoj, který přináší materiály s výbornými vlastnostmi.

V dnešní době je nejmodernější způsob tvorby materiálů ve formě tenkých vrstev. Tento způsob nabízí vytváření materiálů s rozličnými vlastnostmi a použitím. Aplikace tenkých vrstev se rozšířila do všech odvětví lidské činnosti. Například samodezinfekční vrstvy TiO_2 [1], vrstvy ZnO pro fotovoltaické články [2] a nakonec právě vrstvy Zr-Si-B-C-N s mimořádně vysokou tvrdostí, které byly vytvořeny na katedře fyziky, fakulty aplikovaných věd. Tato práce se bude navazovat na předchozí výzkum těchto vrstev, kde se bude zejména sledovat jejich vysokoteplotní odolnost, ale i rezistivita pro případné použití v elektrotechnice.

Výzkum a vývoj tenkých vrstev má před sebou ještě dlouhou cestu. Pořád existuje mnoho vlastností a principů, které je nutno objasnit a rozšířit tak naše znalosti o další informace o chování a projevu přírodních zákonů. To neplatí jen ve fyzice tenkých vrstev nebo plazmatu, ale snad ve všech oblastech přírodovědeckých studií, které se ovlivňují a prolínají navzájem.

2. Současný stav problematiky

2.1. Materiály Zr-Si-B-C-N

Studie systému Zr-Si-B-C-N je založena na předchozích studiích [3][4], kdy bylo zjištěno, že systém Zr-B-C nabývá vysoké tvrdosti pro 15 % podílu Zr v erozní zóně. Pro tyto hodnoty se výsledná tvrdost pohybuje kolem 37 GPa a kompresivní pnutí je kolem 0,35 GPa. Vysokou tvrdost způsobuje přítomná nanokolumnární struktura ZrB₂. Elektrická vodivost je dostatečně vysoká (elektrická rezistivita se pohybuje kolem $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Tyto vrstvy mají oxidační odolnost za vysokých teplot nejvýše do 650 °C.[3]

Ve [4] byly studovány vrstvy Zr-B-C-N jejichž tvrdost se též pohybovala kolem 37 GPa pro 0 a 15 % podílu Zr v erozní zóně. Pro 0 % však vrstvy nabývají vysokých hodnot vnitřního pnutí 2,39 GPa oproti podílu 15 % Zr v erozní zóně, kde vrstvy vykazovaly vnitřní pnutí 0,11 GPa.

Přidáním N₂ do vrstev, bylo v článku [3] ukázáno, že se zlepší oxidační odolnost za vysokých teplot. Článek [5] uvádí, že zlepšení oxidační odolnosti se docílí přidáním Si do vrstev. Vlastnosti systému Zr-Si-B-C-N silně závisí na chemickém složení a vytvořených fázích (ZrB₂, ZrN, Zr-Si-N atd.), které určují mechanické vlastnosti a oxidační odolnost.

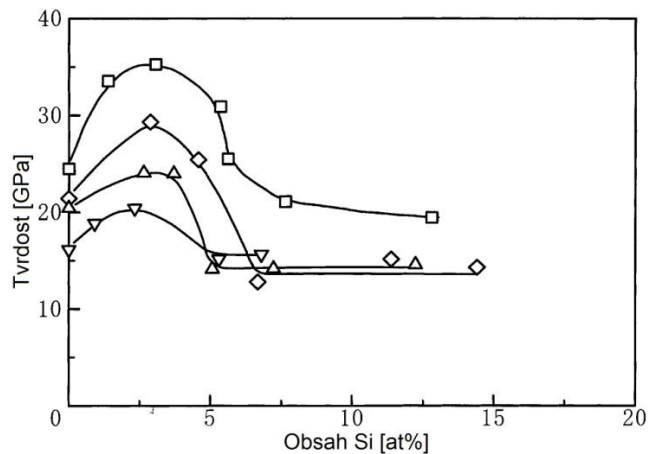
2.2. ZrN a Zr(Si)N

Tenké vrstvy nitridu zirkonia patří mezi metalické vrstvy s vysokou tvrdostí a dobrou odolností proti opotřebení. Jejich využití je zejména v řezných a tvářecích nástrojích.

V článku [6] je ukázáno, že mechanické vlastnosti ZrN jsou téměř stejné jako TiN. A protože ZrN má větší zápornou volnou energii soustavy, tak se lépe formuje a je stabilnější.

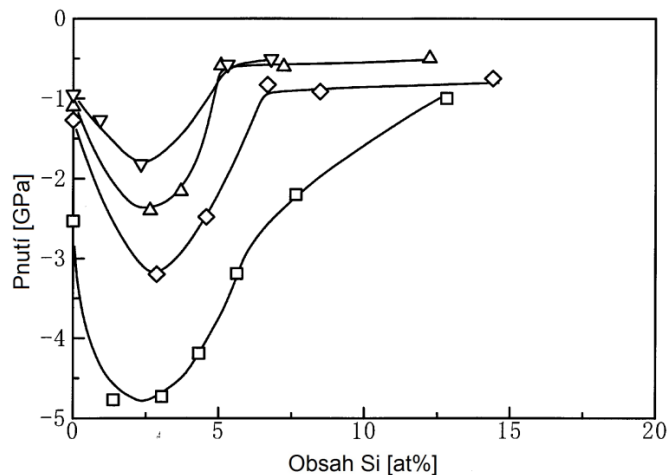
Článek [7] uvádí porovnání mezi ZrN a Zr-Si-N. Vrstvy byly vytvořeny v systému, který byl vyčerpán na vakuum o tlaku 0,05 mPa. Vstupní výkon zdroje byl 1000 W a frekvence RF zdroje 13,56 MHz. Deponováno bylo na nerezovou ocel. Terče byly použity ze zirkonia a křemíkového plátu. Křemíkové pláty byly postupně přidávány dle požadovaného množství křemíku ve vrstvě. Rychlost toku N₂ se měnila od 3 do 20 sccm a rychlost toku Ar byla konstantní 40 sccm. Tloušťka vrstev se pohybovala mezi 1,1 až 1,5 μm.

Na obrázku 1 je znázorněna závislost tvrdosti na obsahu křemíku v deponovaných vrstvách s proměnou rychlostí toku N₂ od 3 do 20 sccm. Hodnoty tvrdosti pro jednotlivé rychlosti toku mají maximum kolem 2,5 – 3 at.% obsahu křemíku. Dál pak tvrdost klesá a dostane se až pod tvrdost samotného ZrN. Nejvyšší dosažené tvrdost 35 GPa je pro rychlost toku dusíku 3 sccm. Pak tvrdost klesá s rostoucí rychlostí toku.



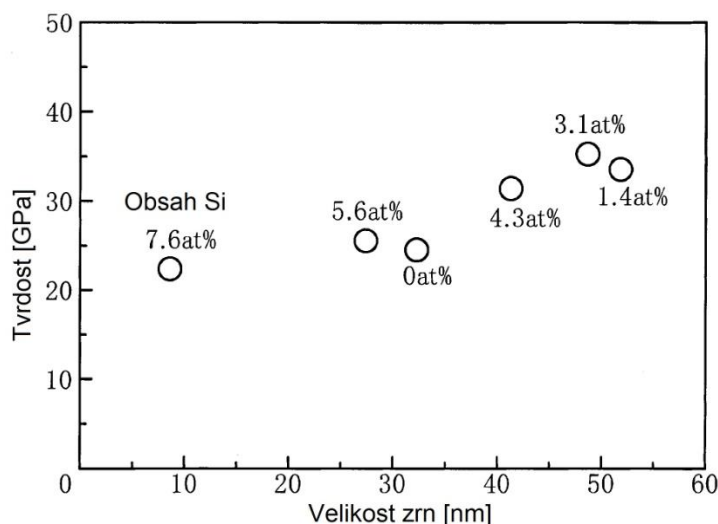
Obr. 1.: Tvrdost Zr-Si-N vrstev deponované pro různé hodnoty rychlosti toku N_2 :
□ - 3 sccm; ◇ - 5 sccm; △ - 10 sccm; ▽ - 20 sccm. Převzato z článku[7]

Dále bylo měřeno vnitřní pnutí pro zjištění souvislosti se změnou tvrdosti vrstev. Obrázek 2 ukazuje změnu vnitřního pnutí opět v závislosti na změně obsahu křemíku ve vrstvách. Veškeré měřené pnutí přítomné ve vrstvách je pnutí v tlaku. Můžeme si všimnout, že maximální pnutí odpovídá rychlosti toku 3 sccm, tedy kde byla zjištěna největší tvrdost. Změny tvrdosti jsou tedy přisuzovány změnám vnitřního pnutí.



Obr. 2.: Vnitřní pnutí Zr-Si-N vrstev deponované pro různé hodnoty rychlosti toku N_2 :
□ - 3 sccm; ◇ - 5 sccm; △ - 10 sccm; ▽ - 20 sccm. Převzato z článku[7]

V článku se také posuzuje vliv velikosti zrn křemíku na výše uvedené vlastnosti. Bylo zjištěno, že při rostoucí velikosti zrn úměrně roste i tvrdost vrstvy, jak je ukázáno na obrázku 3. Na stejném obrázku lze vidět i o kolik se zvedla tvrdost implementací Si do vrstvy. Velikost zrn je získaná z rentgenové difrakce, ta ukazuje velikost zrn v kolmém směru na rovinu vrstvy. Pro další měření byl použit mikroskop TEM s vysokým rozlišením.



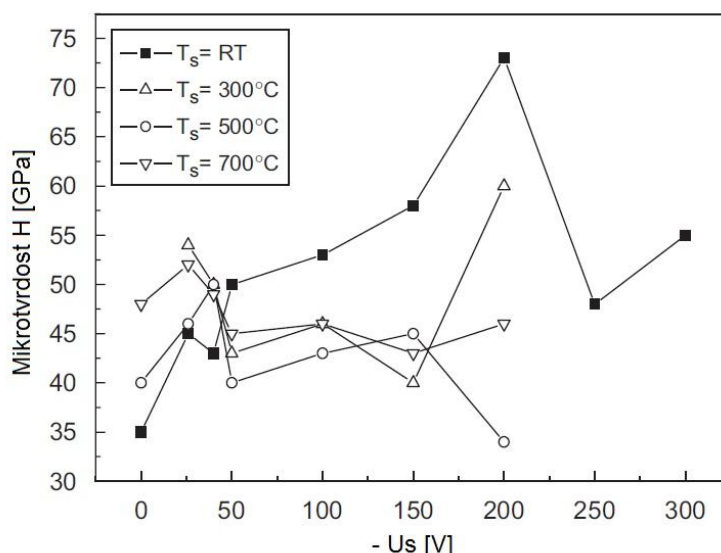
Obr. 3.: Vztah mezi tvrdostí a velikostí zrn Zr-Si-N. Převzato z článku [7].

Výsledky z TEM opravdu ukazují, že při vyšším obsahu Si ve vrstvě se vyskytuje nano-krytalická nebo amorfni fáze. Tyto výsledky jsou ale protikladné zjištěním v článku [8], kde TiSiN vrstvy mají obsah křemíku kolem 8 at.% a mají vysokou tvrdost až 50GPa. Nelze proto říci, že tvrdost vrstvy se zvyšuje s rostoucí velikostí zrn Si.

2.3. ZrB₂

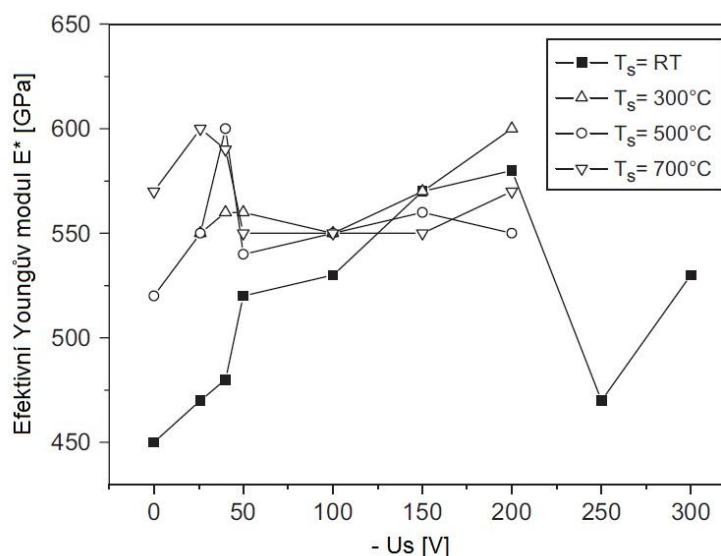
Borid zirkonia dosahuje vysoké tvrdosti až 22 GPa [9] a vysokého bodu tání vyššího než 3300K [10]. Má dobrou elektrickou vodivost a odolnost proti korozi. Podle článku [11] je jeho objemová rezistivita kolem $9 \times 10^{-8} \Omega \text{cm}$. Jeho využití je slibné pro vysokoteplotní aplikace v průmyslu. Limitem pro použití boridu zirkonia pro některé aplikace je jeho menší pevnost a odolnost proti oxidaci za vysokých teplot. Vlastnosti tohoto binárního systému ZrB₂ korespondují s vlastnostmi TiB₂ [12].

Mechanické vlastnosti TiB₂ jsou studovány v článku [13]. Protože vlastnosti těchto dvou systémů jsou srovnatelné, lze aplikovat poznatky získané z TiB₂ na ZrB₂. Vrstvy boridu titanu byly připraveny DC magnetronovou depozicí v inertní atmosféře Ar (99,999%) při pracovním tlaku 0,5 Pa. Napětí zdroje 900 W. Terč TiB₂ měl čistotu 99,5 %. Jako substrát byl použit křemík (001), nerezová ocel, rychlořezná ocel a karbid wolframu. Naprašování trvalo 15 min. Použité předpětí na substrátu se měnilo od 0 do 300 V a teplota substrátu rostla od pokojové teploty (RT) až do 700 °C (RT, 300, 500 a 700°C). Výsledky mechanických testů jsou ukázány na obrázku 4. Hloubka vniku při měření mikrotvrdości je 250 nm, tedy méně než 20 % z celkové tloušťky vrstvy.



Obr. 4.: Závislost mikrotrvdosti H na předpětí na substrátu U_s . Převzato z článku [13].

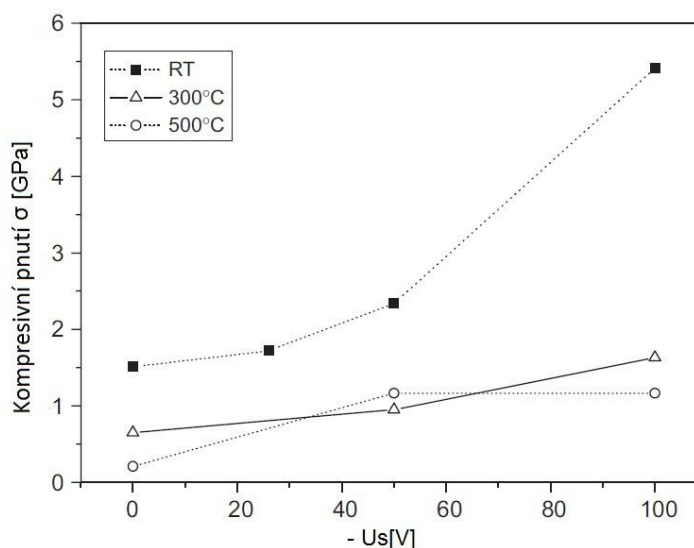
Z obrázku 4 je vidět, že všechny vrstvy jsou velmi tvrdé s tvrdostí minimálně 35 GPa. Další obrázek 5 ukazuje vysoký Youngův modul pružnosti. Pro pokojovou teplotu mikrotrvdost rostla s rostoucím předpětím substrátu do -200 V. Pak došlo k praskání vrstvy, což nepříznivě ovlivnilo tvrdost a Youngův modul. Při vyšších teplotách se nedosáhlo tak vysoké tvrdosti a není vidět závislost na rostoucím předpětí substrátu. Nejvyšší tvrdosti (73 GPa) a Youngova modulu (580 GPa) bylo dosaženo při pokojové teplotě a předpětí -200 V.



Obr. 5.: Závislost Youngova modulu E^* na předpětí na substrátu U_s . Převzato z článku [13].

Bylo zjištěno, že pnutí ve vrstvách je kompresivní a roste s rostoucím předpětí na substrátu. Zobrazeno na obrázku 6. Toto pnutí je tvořené vnitřním pnutím, vzniklým

iontovým bombardováním při růstu vrstvy. Poznatky z článku [13] shrnují závislost mechanických vlastností (zejména vnitřního pnutí) na předpětí substrátu.



Obr. 6.: Kompresivní pnutí vzniklé ve vrstvách TiB_2 na substrátu Si (001).

Převzato z článku [13].

2.4. Zr-B-N

Jak již bylo dříve uvedeno, že zirkonium má téměř stejné vlastnosti jako titan, tak chování systému Zr-B-N můžeme odhadnout z vlastností systému Ti-B-N. Lze tedy aplikovat znalosti z článku [14] pro systém Ti-B-N.

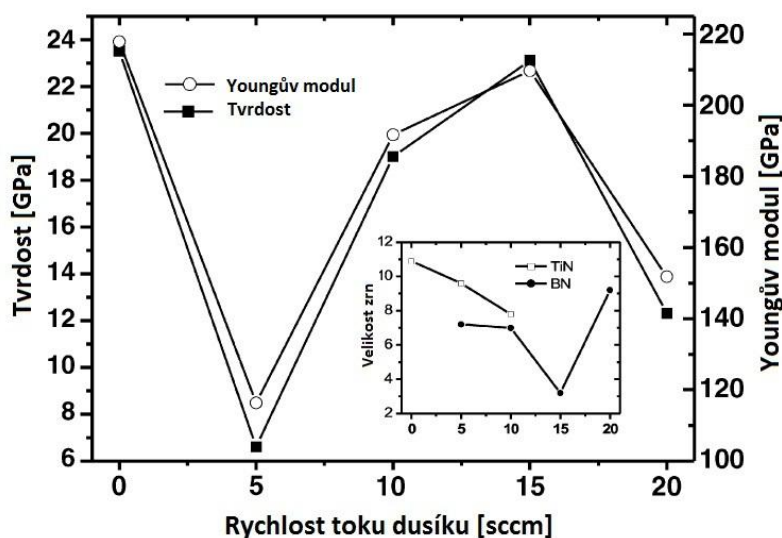
Článek [14] pojednává o strukturních a mechanických vlastnostech Ti-B-N povlaků vytvořených reaktivním DC magnetronovým naprašováním. Jako substrát bylo použito sklo Corning glass a AISI D2 nástrojová ocel. Byl použit terč o složení 90 wt% Ti a 10 wt% BN. Výkon DC zdroje aplikovaný na terč byl 200 W během celé depozice po dobu 1,5 hodiny. Během depozice byla konstantní teplota substrátu 150 °C. Rychlost toku Ar byla také konstantní 25 sccm. Během naprašování se měnila rychlost toku dusíku od 0 do 20 sccm s krokem 5 sccm. Bylo tak připraveno celkem 5 vzorků M1 – M5. Měnily se tak parametry při růstu TiB_2 , BN a TiN fází.

Chemické složení kompozitu bylo určeno EDS metodou a fázové XRD. výsledky jsou znázorněné v tabulce 1. Všechny vzorky obsahují tři fáze až na vzorek M1, který obsahuje pouze TiB_2 a TiN. V tomto případě obsahuje vzorek až 64 % TiB_2 a se zvyšující se rychlostí toku N_2 klesá až do hodnoty 25 %.

Tabulka 1

Vzorek	F _{Ar} [sccm]	F _N [sccm]	Ti[at.%]	B[at.%]	N[at.%]	relativní podíl fází [%]		
						TiB ₂	BN	TiN
						M1	25	0
M2	25	5	30,70	41,87	27,43	35,4	27,8	36,8
M3	25	10	30,25	37,70	32,05	27,2	31,3	41,5
M4	25	15	28,93	37,75	33,32	25,0	34,9	40,1
M5	25	20	31,00	37,41	31,59	28,0	29,3	42,7

Na triboskopu Hysitron byla získána nanotvrdost a Youngův modul. Na obrázku 7. Jsou znázorněné dva grafy, jeden pro výše uvedené mechanické vlastnosti a druhý pro velikost zrn také v závislosti na velikosti toku N₂. S rostoucím tokem N₂ klesá velikost zrn TiN. Velikost zrn BN také klesá, ale pouze do 15 sccm, potom pro 20 sccm velikost zrn opět vzrostla. Vzorek M1 dosáhl nejvyšší tvrdosti 23,52 GPa a nejvyššího Youngova modulu 217,82 GPa. Následuje významný pokles pro zvýšení toku dusíku z 0 na 5 sccm. To je způsobeno růstem BN fáze a snížením působení fáze TiB₂ s orientací (111) na TiN. Poté opět mechanické vlastnosti rostou s rostoucím tokem N₂. U vzorku M4 bylo zjištěno, že jsou všechna zrna orientována stejným směrem (200) a tudíž se nanotvrdost a Youngův modul přiblížily k maximu. Ale u toku N₂ = 20 sccm došlo k vymizení krystalické fáze TiN, zůstala jen amorfnní fáze a dochází k velkému růstu zrn BN.



Obr. 7.: Nanotvrdost a Youngův modul vzorků M1 – M5. Převzato z článku [14].

2.5. Zr-B-C-N

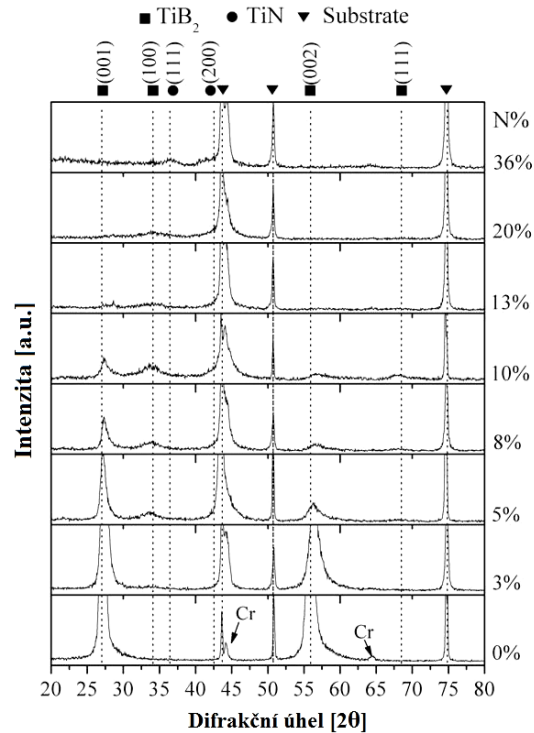
Dříve už bylo uvedeno, že Zr má téměř stejné vlastnosti jako Ti a chování systému Zr-B-C-N můžeme odhadnout z vlastností systému Ti-B-C-N. Lze tedy aplikovat znalosti z článku [15] pro systém Ti-B-C-N.

Strukturou a mechanickými vlastnostmi Ti-B-C-N se zabývá článek [15]. Ti-B-N systém vykazuje vysokou tvrdost a dobrou oxidační a korozní odolnost. Naproti tomu má však i vysoký koeficient tření (COF) o hodnotách (0,7 – 0,9). Ten závisí na fázovém složení vrstev. Různé karbidy, silicidy a amorfní fáze vykazují obecně menší koeficient tření než nitrity. Přidáním C, B a Si do vrstev a vytvořením a-Si₃N₄, a-BN, a-CN lze snížit COF a zvýšit otěruvzdornost. Avšak přidáním uhlíku do vrstvy se sníží její tvrdost a oxidační odolnost.[16]

V [15] se zabývají reaktivním naprašováním Ti-B-C-N z terče Ti-B-C složeného z TiB₂ a TiC v poměru 80:20. Naprašování probíhalo v plynné směsi Ar/N₂, kdy se obsah N₂ měnil s cílem měnit fázové složení vrstvy. Ti-B-C-N vrstvy byly naprašeny v depozičním systému P-CFUBMS s nevyváženým magnetronem. Jako substrát byla použita AISI 304 nerezová ocel a Si (100). Vzdálenost substrátu od terče byla 127 mm. Základní tlak komory byl menší než 1x10⁻⁴ Pa. Hustota energie na terči byla 5,7 W/cm². Během depozice byl pracovní tlak 0,27 Pa a konstantní tok plynu 20 ± 1 sccm. Tok N₂ rostl od 0 do 7 sccm. Teplota byla konstantní 250°C a během celé depozice bylo na substrátu předpětí – 50 V.

Chemické složení Ti-B-C-N filmu bylo závislé na množství dusíku v depoziční komoře. Jak rychlost toku N₂ rostla od 0 do 7 sccm, tak rostl i obsah N₂ ve vrstvě od 0 do 42 at.%. Naopak množství bóru ve vrstvě klesalo z 53 na 26 at.%. Také množství titanu lehce klesalo z 24 na 15 at. % a množství uhlíku z 15 na 11 at.%. Koncentrace nečistot ve vrstvách (kyslík a argon) byla menší než 5 at.%.

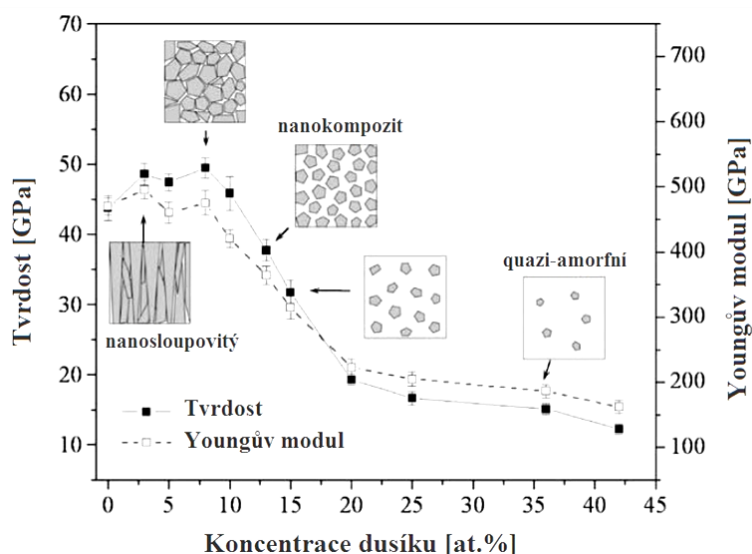
Na obrázku 8 je zobrazen XRD diagram naprašovaných vrstev s rozdílným obsahem N₂. Jak roste množství N₂ ve vrstvách, tak píky TiB₂ (001) a (002) klesají a rozšiřují se. Oproti tomu se objevily píky TiB₂ (100) a (111). Tyto změny jsou způsobené rozvíjející se polykrystalickou strukturou. Na diagramu je také vidět patrný nárůst TiN. Na žádném XRD diagramu nebyly detekovány krystalické píky TiC, to se přisuzuje amorfní fázi nebo možnosti existence uhlíku jako substitučního nebo intersticiálního atomu v TiB₂ mřížce.



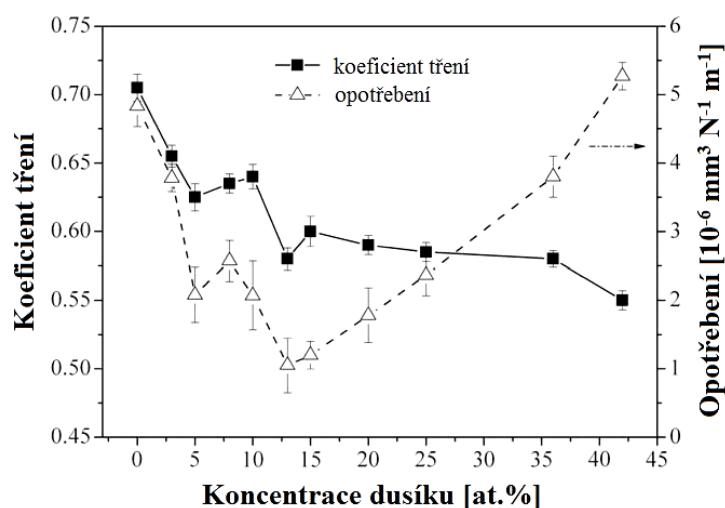
Obr. 8.: XRD diagram naprášených vrstev s rozdílným obsahem N_2 . Převzato z článku [15].

Tvrdość a Youngův modul naprášených vrstev jsou zobrazeny na obrázku 9. Společně s těmito vlastnostmi je v grafu zobrazen i schematický průběh vývoje mikrostruktury. S rostoucím množstvím N_2 od 0 do 3 at.%, roste tvrdość od 44 do 48 GPa a Youngův modul od 470 do 495 GPa. Vysoká tvrdość se udržovala mezi 45 a 49 GPa při $N\%$ od 3 do 10 at.%. Potom s rostoucím obsahem dusíku ve vrstvách začala tvrdość klesat až na 13 GPa a Youngův modul klesal až na hodnotu 160 GPa. Výsledky z XRD, XPS a TEM ukazují na odlišnou strukturu závislou na obsahu dusíku ve vrstvách a s tím i související vlastnosti vrstev. Pokud je množství dusíku ve vrstvách menší než cca 5 at.%, tak jsou vrstvy charakterizovány směsí nano-sloupcovitých zrn krystalické fáze $Ti(B,C)$ obklopené malým množstvím amorfnní fáze CN a volného uhlíku. Takové vrstvy vykazují vysokou tvrdość kolem 45 GPa, ale nízkou adhezi, pevnost, ořevzdornost a vysoký koeficient tření (0,62 – 0,7). Koeficient tření a opotřebení jsou zobrazeny na obrázku 10. Tyto vlastnosti jsou způsobeny významnou částí TiB_2 struktury a nedostatkem amorfnní fáze BN. Při vzrůstu obsahu dusíku na 8 – 15 at.%, atomy dusíku nahradí substituční atomy bóru v $Ti(B,C)$, což vede k poklesu této fáze, k vzrůstu fáze $Ti(N,C)$ a amorfnní fáze BN. Takové vrstvy se skládají z nano-krystalických $Ti(B,C)$ a $Ti(N,C)$ obklopené amorfnní fází BN, volného C a formou CN. U těchto vrstev došlo k mírnému poklesu tvrdości, ale k významnému zlepšení adheze, ořevzdornosti a snížení koeficientu tření. S dalším přidáváním dusíku (>20 at.%) výsledky ukazují velký pokles tvrdé fáze $Ti(B,C)$, doprovázený s formací velkého množství amorfnní

fáze BN, která vede ke snížení tvrdosti a otěrvzdornosti. Zvětšení množství amorfnní fáze BN však vyvolá růst opotřebení. A jak ukazuje obrázek 10 koeficient tření, oproti zvyšujícímu se opotřebení, klesá se snižujícím se množstvím Ti(B,C) až na 0,54.



Obr. 9.: Tvrdost a Youngův modul v závislosti na koncentraci N_2 . Převzato z článku [15].

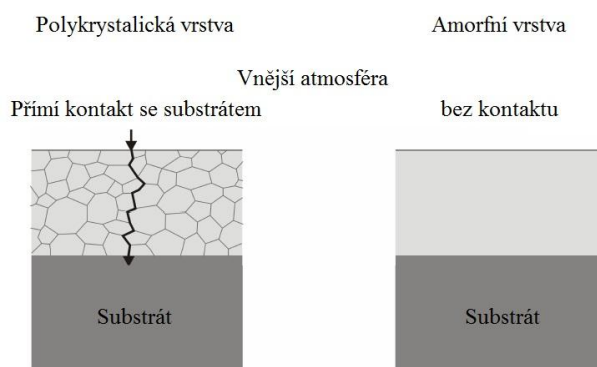


Obr. 10.: Závislost koeficientu tření a opotřebení na koncentraci N_2 . Převzato z článku [15].

2.6. Materiály s vyšší odolností vůči oxidaci

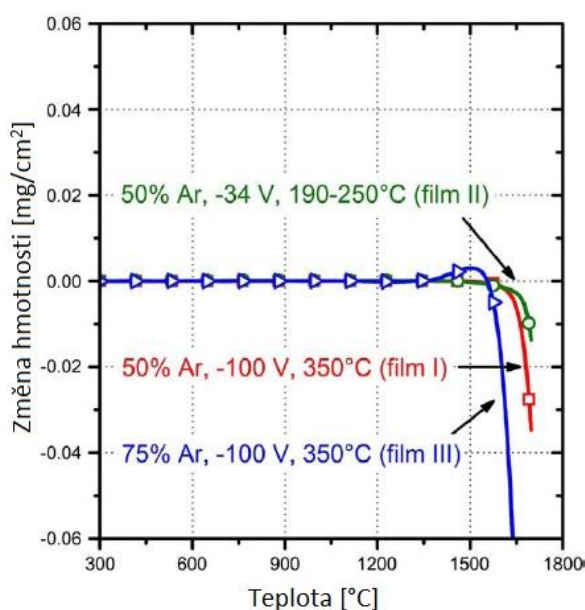
Odolnost vůči oxidaci je určena fázovým složením daného materiálu. Proto vývoj materiálů s vyšší odolností proti oxidaci za vysokých teplot závisí na studiu jednotlivých fází (TiC, TiN, Ti-Si-N, Zr-Si-N atd.). Společnou vlastností těchto materiálů je jejich polykrystalická struktura. Vrstvy jsou složeny ze zrn, jejichž hranice jsou přímo spojeny s povrchem vrstvy a vystavují tak substrát nebezpečí oxidace. Princip je znázorněn na obrázku 11. Toto je hlavní důvod proč super tvrdé vrstvy mají slabou oxidační odolnost pro teploty vyšší než 1000 °C. Jednou z možností jak tento problém vyřešit je použití amorfnních

materiálů. Zamezit přímému propojení hranicemi zrn s povrchem. Obklopit tyto zrna amorfni fází.[17]



Obr. 11.: Rozdíl mezi polykrytalickou a amorfni vrstvou vůči oxidaci. Převzato z [17].

Článek [18] studuje teplotní stabilitu Si-B-C-N vrstev. Tyto vrstvy byly připraveny reaktivní DC magnetronovou depozicí. Vrstvy I a III byly deponovány při teplotě substrátu 350°C a předpětí bylo $V_b = -100$ V. Teplota substrátu vrstev II se pohybovala od 190 – 250 °C a floating potential $V_f = -34$ V. Termogravimetrické měření probíhalo až do 1700°C. Test byl proveden v heliové atmosféře. Jak lze pozorovat na obrázku 12, tak ve filmech nedochází k žádným hmotnostním změnám přibližně do 1400 °C. Vrstvy I a II, deponované při 50 % podílu Ar, vykazují vyšší stabilitu než vrstva III, která byla deponována při 75 % podílu Ar. Při teplotách 1500 °C a 1580 °C dochází ke ztrátě hmotnosti, nejspíše uvolňováním dusíku z vrstev. Změny v hmotnosti u vrstvy III jsou způsobeny vypařováním čistého křemíku, který má teplotu tání 1414 °C.



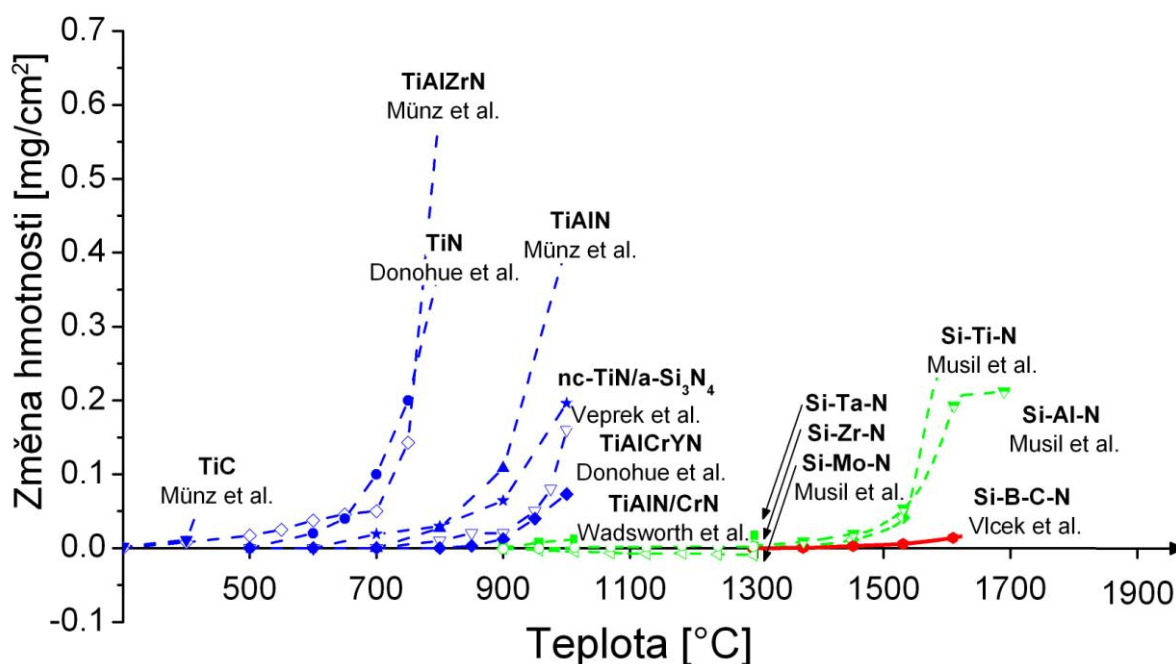
Obr. 12.: Průběh termogravimetrických křivek pro Si-B-C-N. Převzato z [18].

Vysoká odolnost proti oxidaci je podle [19] u Si-B-C-N způsobena vytvořením tenké a husté vrstvy oxidu, která zabraňuje další oxidaci. V povrchové vrstvě se vyskytuje křemík, kyslík a v malé míře uhlík. V Si-B-C-N keramice v povrchové vrstvě dochází k těmto reakcím: Si_3N_4 reaguje s kyslíkem za vzniku SiO_2 a plynného dusíku. Volný uhlík oxiduje na CO a bor na B_2O_3 . Oxid boru se vypařuje pak při teplotách nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Ve vrstvě pak zůstává a SiO_2 a uhlík ve vazbě Si-C-O.

Teplotní stabilita amorfních vrstev kov-Si-N je určena jejich krystalizační teplotou, která závisí na třech faktorech. První faktor je teplotní stabilita jednotlivých fází, ze které se skládá vrstva. Druhým faktorem je prvkové složení atmosféry během žíhání a poslední vliv je vnitřní difúze prvků v substrátu během žíhání.[17]

Na obrázku 13 jsou uvedené příklady oxidační odolnosti některých tenkých vrstev. Slouží pro lepší představu a seznámení se s výsledky, kterých se v poslední době dosáhlo.

Oxidační odolnost ve vzduchu - porovnání



Obr. 13.: Výběr některých vrstev pro vzájemné porovnání.

3. Cíl bakalářské práce

Cíle bakalářské práce jsou:

- Prostudovat současný stav problematiky v oblastech přípravy a vlastností materiálů na bázi Zr-Si-B-C-(N).
- Zvládnout přípravu vrstev Zr-Si-B-C-(N) na depoziční aparatuře Balzers BAS 450.
- Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky a vnitřního pnutí vrstev.
- Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

4. Zvolené metody zpracování

4.1. Depoziční procesy

Metody depozice tenkých vrstev lze rozdělit na dva základní přístupy:

4.1.1. Metoda chemická - CVD (Chemical Vapour Deposition)

CVD je depozice atomů nebo molekul za vysokých teplot redukcí nebo dekompozicí par obsahující chemické látky, které má materiál obsahovat. Redukce je obvykle za účasti vodíku při zvýšené teplotě a dekompozice je při tepelném rozkladu.[20]

4.1.2. Metoda fyzikální – PVD (Physical Vapour Deposition)

Při PVD procesu je materiál z pevné nebo kapalné formy převeden do plynné fáze, která kondenzuje na substrátu a vytváří požadovanou vrstvu. [21] Využívá se tedy hlavně fyzikálních principů jako napaření, naprášení nebo iontové plátování. [22] PVD je oproti CVD více šetrnější k životnímu prostředí, depozice se provádí za relativně nižších teplot než u CVD a vytvořené vrstvy mají menší vnitřní pnutí. Výhodou PVD je možnost aplikace na rychlořezné oceli.[21]

4.1.3. Technologie PVD

Hlavní depoziční metody znázorněné na obrázku 14 patří mezi metody ekologicky šetrné a dovolují vytvářet velké množství druhů vrstev, kdy jejich tloušťku resp. depoziční rychlost lze zvolit. Podle aplikací, ve kterých mají být vrstvy použity, lze lépe vytvořit touto PVD technologií specifické vlastnosti vrstev (mechanické, tepelné, oxidační, korozní odolnost, elektrická rezistivita apod.)[22]

Při PVD depozici se využívá vakuového prostředí, kdy materiál z terče a případně i z pracovního plynu dosahuje substrátu, na kterém se vytváří požadovaná vrstva. Oproti CVD částice dopadají kolmo na substrát. Atomy v prostoru mezi terčem a substrátem mají delší střední volné dráhy. To je způsobeno nižšími teplotami a vakuem. Ve vakuovém prostředí se také redukuje plynová kontaminace během depozičního procesu a zvyšuje se tak čistota vytvořených vrstev.[22]

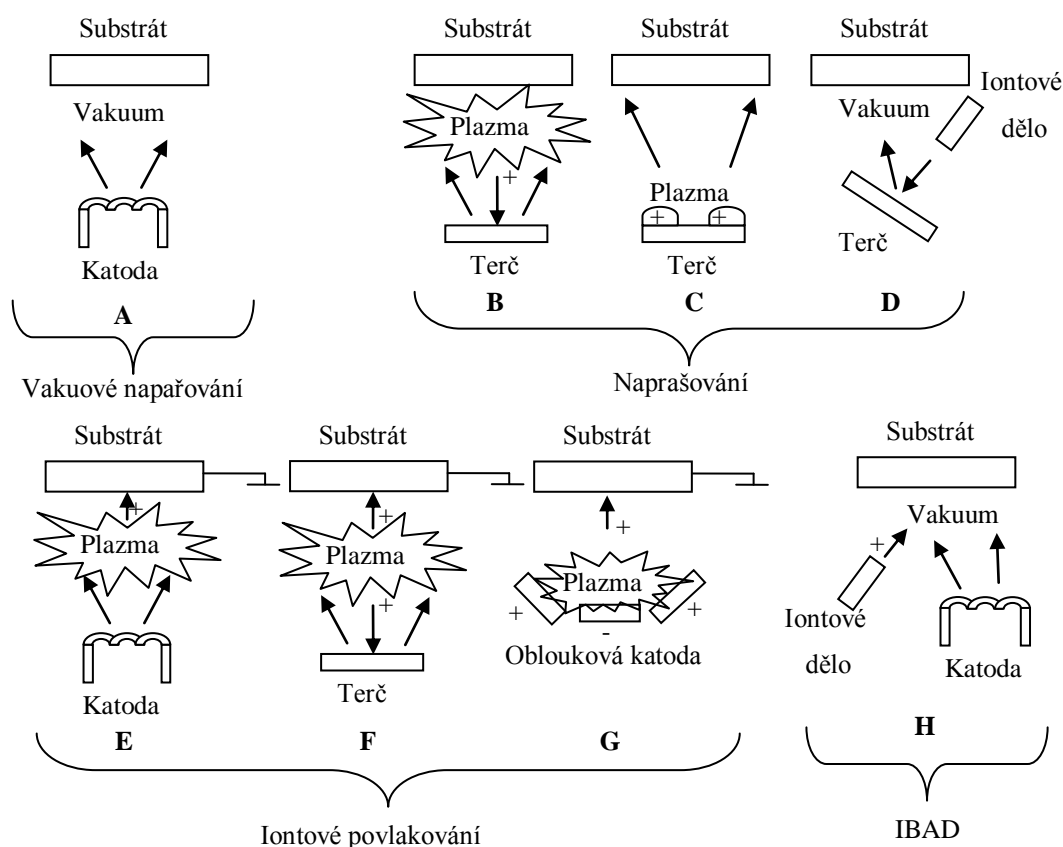
PVD depozice může vytvářet vrstvy nejen na součástkách z oceli, hliníku nebo plastů, ale i na velmi tenkých foliích z PP a PE, které mohou mít tloušťku jen pár milimetrů a to bez jejich tepelné degradace.[22]

4.1.4. Napařování

Princip napařování spočívá v tom, že materiál (kov nebo slitina) se ohřívá a tuhá nebo kapalná fáze se přemění na páry (buď přímo vypařováním, nebo sublimací), které kondenzují na substrátu. K ohřívání materiálu se používá[20]:

- odporový ohřev
- vířivé proudy
- elektronový svazek
- obloukový výboj
- laser

Pro napařování se používají nejčastěji materiály s nízkou teplotou tání a vypařování, pokud je bod tání vyšší jako například u nitridů, karbidů apod. tak se používá tzv. reaktivní odpařování, kdy se využívá chemické reakce mezi plynem a kovem.[20]

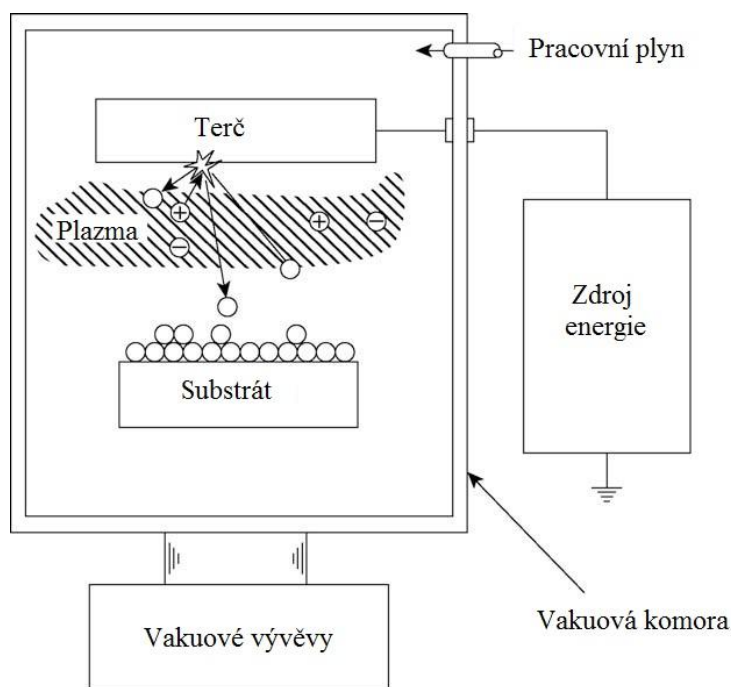


Obr. 14.: PVD techniky: (A) vakuové napařování, (B a C) plazmatické napařování, (D) napařování ve vakuu, (E) iontové povlakování v plazmatu se zdrojem tepleného vypařování, (F) iontové povlakování s napařovacím zdrojem, (G) obloukové napařování, (H) depozice za asistence iontového děla s tepleným napařováním.

4.1.5. Naprašování

Komora při naprašování je naplněna pracovním plynem. Tlak pracovního plynu je $10 - 10^{-3}$ Pa. Mezi terčem, materiálem, který se rozprašuje, a substrátem se nachází plazma. Jde o částečně ionizovaný kvazineutrální plyn, složený z elektronů, iontů a neutrálních částic. Na terči je záporné předpětí a tak jsou kladné ionty pracovního plynu urychlovány elektrickým polem a dopadají na povrch terče, odkud vyrážejí atomy materiálu. Tyto vyražené atomy projdou výbojem a dopadají na substrát, kde vytváří tenkou vrstvu. Naprašování znázorněné na obrázku 15 (a stejně tak i další metody) lze dále rozdělit podle toho, jaký typ plynu se nachází v depoziční komoře. Buď se v komoře nachází pouze inertní plyn (Ar, Xe, Ne, Kr, He) nebo je spolu s ním ještě přiveden plyn reaktivní. Celkem existuje několik metod naprašování a jejich různých kombinací. Základní rozdělení je[4]:

- Podle přítomnosti reaktivního plynu (nereaktivní a reaktivní naprašování)
- Podle napájecího zdroje (DC a RF naprašování)
- Podle přítomnosti magnetického pole (diodové a magnetronové naprašování)



Obr. 15.: Základní schéma naprašování. Převzato z knihy [21].

4.1.5.1. Nereaktivní naprašování

U nereaktivního naprašování je přítomen při depozičním procesu pouze pracovní plyn (nejčastěji Ar) a výsledná vrstva má stejné chemické složení jako má terč. [20]

4.1.5.2. Reaktivní naprašování

Při reaktivním naprašování se společně s pracovním plynem přivádí do komory reaktivní plyn (dusík, metan, kyslík, sulfan). Vznikají tak nové chemické sloučeniny (nitridy, karbidy, oxidy, sulfidy), ze kterých se pak skládá deponovaná vrstva.[19]

4.1.5.3. Diodové naprašování

Princip diodového naprašování je v podstatě uveden v kapitole 4.1.5. Jde tedy o metodu, kdy se využívá terče jako katody a substrátu jako anody. Komora je naplněna pouze inertním plynem. Metodu lze rozdělit na DC a RF.

4.1.5.4. DC naprašování

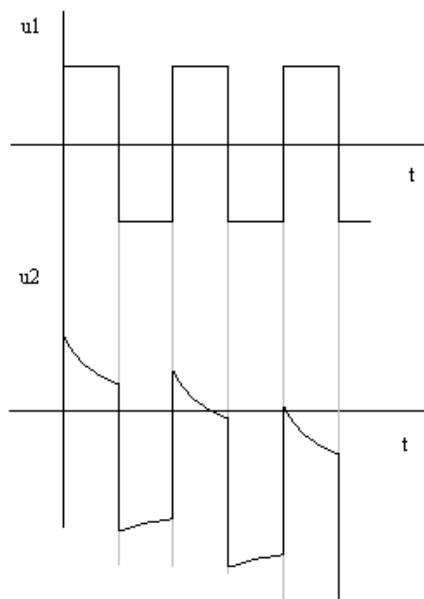
Jedno z nejjednodušších a nejdříve vyvinutých metod naprašování bylo právě DC. Lze se setkat také s názvy katodové nebo diodové naprašování.[20] Na terč je přivedeno záporné napětí několika kV. V depoziční komoře se musí udržovat alespoň minimální tlak 1,33 Pa, protože při nižším tlaku samotný výboj nelze udržet. Naopak při vyšším tlaku se rozprášené atomy více srážejí s částicemi plynu a dojde k většímu rozptylu a klesá účinnost depozice. Další nevýhodou vyššího tlaku je, že částice dopadají na terč s nižší energií. To je způsobeno velkým množstvím částic a nevyužijí tak celý katodový spád. Z toho vyplývá i nižší depoziční rychlost. DC naprašování také nenabízí možnost rozprašování dielektrických materiálů, protože katoda musí být vodivá, aby se na ní mohlo přivést záporné napětí. Je nutný velký ohřev substrátu a vysoká hodnota napětí. Z těchto důvodů se DC naprašování v dnešní době už skoro nepoužívá.

4.1.5.5. RF naprašování

Nevýhodu nemožnosti použití dielektrických materiálů u DC metody odstranilo využití RF naprašování. Tato metoda je založena na využití střídavého napětí na elektrodách. Nejčastější použitá frekvence je 13,56 MHz. Protože kladné ionty mají menší hybnost než elektrony, tak se elektroda, na kterou je připojeno střídavé napětí nabíjí záporně. Elektroda s dielektrikem, tedy rozprašovaný terč, je kapacitně spojena s plazmatem a tak nezáleží, jestli je materiál terče vodivý nebo ne.

Terč se tedy chová jako kondenzátor, který je střídavě vybíjen a nabíjen. V tomto případě, průběh napětí na terči pomalu klesá z kladných hodnot až do záporné polarity. Tento pokles je způsoben elektrony, které mají větší hybnost než ionty. Průběh napětí na terči je znázorněn na obrázku 16. RF naprašování tedy odstranilo nevýhodu DC metody. Výboj lze udržet při nižších tlacích tzn. vyšší čistota vytvořené vrstvy a použití dielektrika. Bohužel

rychlost depozice je velmi malá a to je podstatnou nevýhodou. V průmyslu se tento typ depozice již nevyužívá.[4]

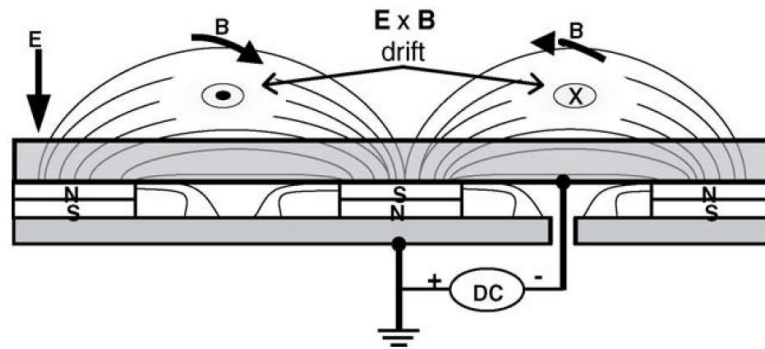


Obr. 16.: Přiváděné napětí na terč (u_1) a průběh napětí na terči (u_2). Převzato z [4]

4.1.5.6. DC magnetronové naprašování

Použití magnetického pole přináší oproti diodovému naprašování mnoho výhod. U diodového naprašování bylo potřeba vysokého výkonu k udržení plazmatického výboje a docházelo k zahřívání substrátu. Naopak u magnetronového naprašování se efektivně využívají vyražené sekundární elektrony. Jejich volná dráha pohybu se zakříví dle magnetických siločar, elektrony jsou drženy blízko povrchu terče, přispívají k větší hustotě plazmatu a sniží tak tedy potřebný výkon. [21]

Obrázek 17 ukazuje planární magnetron. Kvůli jeho geometrii je tok elektronů usměrňován magnetickým polem a soustředěn do jedné uzavřené křivky. V této oblasti má plazma největší hustotu. Dochází zde tedy i k nejsilnějšímu rozprašování materiálu na terči. Tato oblast, odkud jsou atomy terče nejvíce vyráženy, se nazývá erozní zóna. [20]



Obr.17.: Princip planárního magnetron. Převzato z knihy [21].

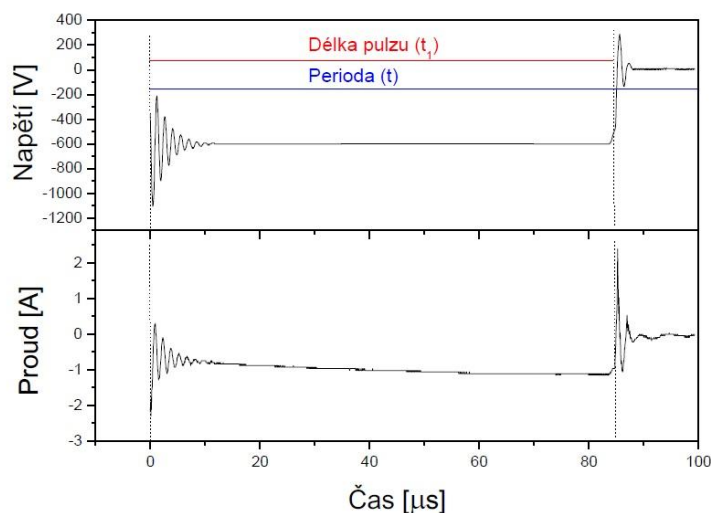
4.1.5.7. Naprašování s předpětím

V blízkosti substrátu jsou elektrická pole, která jsou modifikována za cílem řízení toku a energie nabitých dopadajících částic. To je dosaženo požadovaným záporným předpětím na substrátu. S napětím na terči od -1000 do -3000 V jsou nejčastěji používána předpětí na substrátu -50 do -300 V. Předpětí způsobí, že kromě atomů z terče dopadají na substrát i ionty plynů a ionizované atomy z terče. Ty tam dopadají s velkou energií a způsobí tak změnu struktury vznikajícího filmu. Tato technika se používá pro všechny konfigurace depozice vrstev. Naprašování s předpětím je účinné pro změnu vlastností vrstev, ale velmi náročně aplikovatelné v průmyslu. [20]

4.1.5.8. Magnetronové naprašování s pulzním magnetronem

Existuje několik důvodů pro používání pulzní magnetronové depozice. Oproti RF magnetronovému naprašování má pulzní mnohem vyšší depoziční rychlost a menší frekvenci (typicky 50 – 250 kHz).[21] Další důvod je, že terč často změní své povrchové složení. Příčinou této změny jsou reaktivní plyny, které často vytvoří na povrchu terče dielektrický film. Tato dielektrická vrstva se vytvoří tam, kde je slabé magnetické pole a neprobíhá zde intenzivně rozprašování. Vznikají pak elektrické průrazy, vytvářející se mezi záporně nabitým terčem a kladným nahromaděným nábojem na povrchu dielektrické vrstvy. Průrazem dielektrické vrstvy vznikají oblouky a dojde k lokálnímu natavování terče.[23] Vznikají pak problémy jako nižší životnost terče a vady v deponovaných vrstvách. To lze odstranit použitím pulzního naprašování. Princip spočívá v tom, že při použití obdélníkového nebo sinusového průběhu, jsou při kladné polaritě elektrony přitahovány zpět na terč a dojde k neutralizování kladného náboje. Mimo pulz je terč chlazen, takže nedojde k přehřátí a roztavení terče, protože jeho tepelné vlastnosti jsou ovlivněny průměrným výkonem.[4] Tvar impulzu z aparatury Balzers je zobrazen na obrázku 18. Pro zvolení tvaru impulzu, kvůli

dostatečné ochraně před vytvořením oblouku, je nutné spočítat kritickou hodnotu trvání záporné periody.



Obr. 18.: Typický průběh napětí a proudu při pulsní magnetronové depozici na aparatuře Balzers. Převzato z [4].

Pro výpočet délky záporného pulzu se využije vztahu pro kondenzátor:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2)$$

Kde C je kapacita kondenzátoru, Q je náboj, U je napětí, ϵ_r je relativní permitivita, ϵ_0 je permitivita vakua, S je plocha kondenzátoru a d je vzdálenost mezi deskami kondenzátoru.

Potom platí:

$$j_i t = \frac{Q}{S} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{U}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 E \quad (3)$$

Kde j_i je proudová hustota a t je doba po kterou proud teče na terč. E je intenzita vzniklého elektrického pole.

Potom t_{krit} můžeme vyjádřit:

$$t_{krit} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{j_i} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{I} S \quad (4)$$

Kde I je proud na terč a S je plocha erozní zóny terče. Pokud se překročí kritická délka pulzu t_{krit} dojde k průrazu dielektrika a vytvoření oblouku na terči. Parametr E_{krit} se nazývá dielektrická pevnost. Různé sloučeniny, tvořící dielektrickou vrstvu na terči, mají různé kritické délky impulzu.[23] Velikost impulzu v případě aparatury Balzers je 85 % z celé periody signálu.

4.2. Depoziční aparatura

4.2.1. Popis depoziční aparatury

Všechny vzorky vrstev Zr-Si-B-C-N byly vytvořeny v depoziční aparaturě Balzers BAS 450 s modifikovaným držákem substrátů. Schéma aparatury je na obrázku 19. Konstrukční parametry systému jsou:

Vakuová komora:

- Průměr: 445 mm
- Výška: 500 mm
- Vnitřní povrch uzemněné stěny: cca 1 m²
- Objem: cca 75 l

Rozprašovaný terč:

- Umístěn nad planárním nevyváženým pulsním magnetronem
- Společně s magnetronem chlazen vodou během depozice
- Rozměry: 254 x 127 mm
- Plocha: 323 cm², erozní zóna 170 cm²
- Materiál B₄C překrývaný destičkami Zr a Si o rozměrech 55 x 25 a 55 x 12 mm.

Modifikovaný kruhový držák substrátů:

- Průměr: 70 mm
- Infračerveně vyhříváný do 1000 °C
- Měření teplot termočlánkem typu J
- Vzdálenost terč – substrát: $d_{ts} = 100$ mm

Pulsní zdroj napětí pro magnetron:

- Frekvence: 0,5 - 50 kHz
- Maximální napětí: 1000 V
- Maximální proud: 120 A

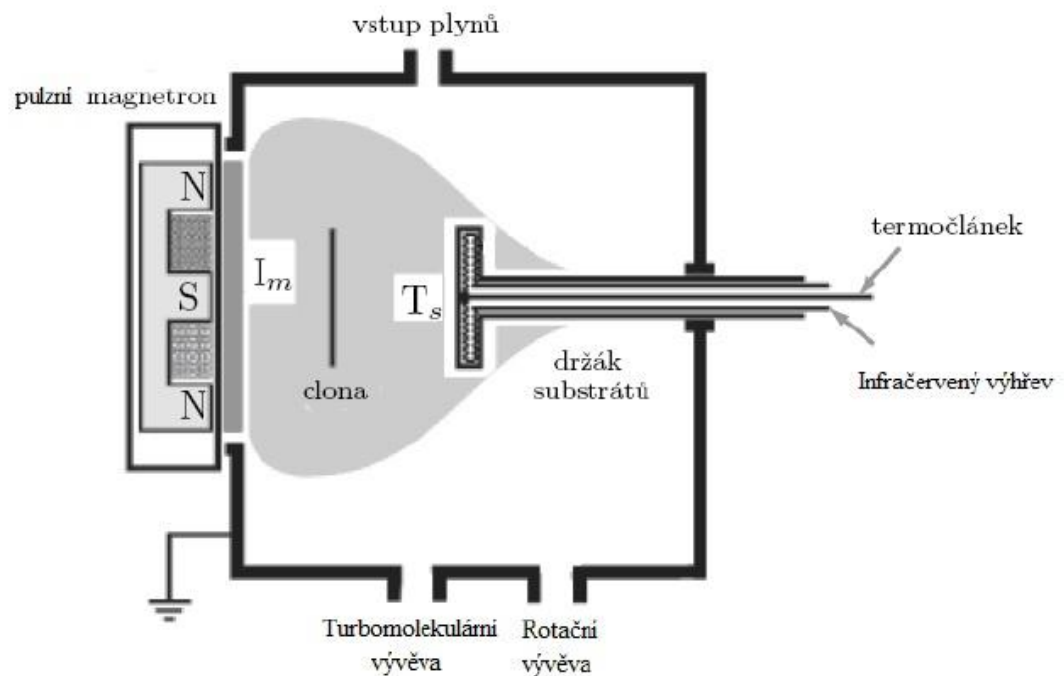
Čerpací systém:

- Rotační olejová vývěva **ALCATEL 2033C2** pro dosažení primárního vakua; čerpací rychlost $30 \text{ m}^3/\text{hod}$ pro vzduch
- Turbomolekulární vývěva **Pfeiffer THM 1600 MP** pro dosažení vysokého vakua. Mezní tlak $< 10^{-8}$ mbar. Čerpací rychlost pro N_2 1400 l/s . Přečerpávána membránovou vývěvou **Pfeiffer Vakuum MVP 160-3**, s čerpací rychlostí pro vzduch $10 \text{ m}^3/\text{hod}$, mezní tlak 200 Pa .

Měření tlaku:

- Piraniho měrky pro střední a vysoké vakuum pro měření tlaku v komoře a obou vývěvách
- Ionizační měrka pro měření základního tlaku před depozicí ($\sim 10^{-3} \text{ Pa}$)
- Velmi přesný kapacitron MKS 600 pro měření tlaku během depozice ($0,5 \text{ Pa}$)

Pro snížení obsahu vodíku ve vrstvách byly plyny (Argon a dusík) z tlakových lahví přiváděny co nejkratším potrubím. Průtoky plynů byly řízeny řídicí jednotkou **MKS Multi Gas Controller 647C**.

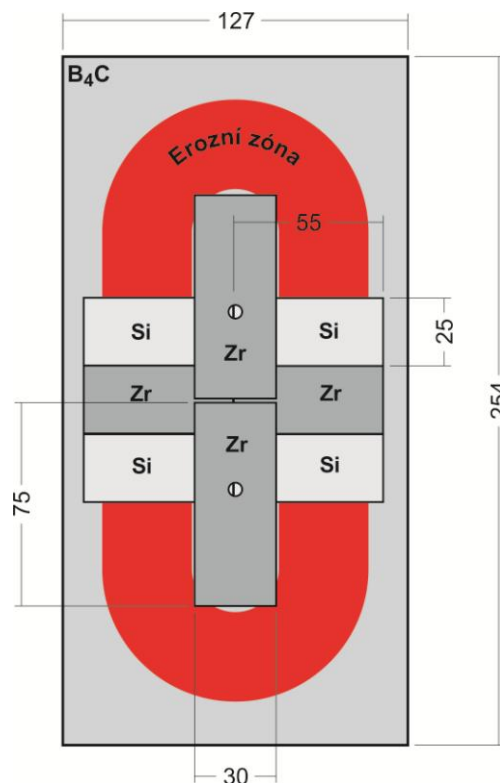


Obr. 19.: Schéma aparatury Balzers.

4.2.2. Složení terče a rozložení substrátů

Pro depozici byl použit terč, který se skládal z B_4C plátu o rozměrech 127 x 254 mm o čistotě 99,9 %. Tento plát byl překryt dvěma Zr držáky o rozměrech 30 x 75 mm. Držáky byly připevněny ocelovými šrouby, které nezasahovaly do erozní zóny. Pod držáky byly vloženy Zr a Si destičky o rozměrech 25 x 55 mm. Rozmístění destiček na terči bylo vždy rovnoměrné, tedy na každé straně držáku byl stejný počet destiček (platí pro Zr i Si). Každá destička nebo držák zasahuje do erozní zóny určitým podílem. Každý roh držáku 1,25% a každá destička, při výše uvedených rozměrech, 5%. Schematické znázornění terče je na obrázku 20.

Při každé depozici bylo na kruhovém držáku vzorků umístěno sedm substrátů P-dopovaného křemíku s orientací (100). Jeden o rozměrech 25 x 25 mm (pro měření mechanických vlastností), jeden o rozměrech 5 x 35 mm (pro měření vnitřního pnutí) a pět o rozměrech 10 x 10 mm (pro další analýzy). Na držáku se nacházelo jako substrát také sklo o rozměrech 15 x 25 mm pro měření elektrických vlastností. Všechny substráty byly upevněny kovovými plíšky, které byly k substrátu přitlačovány šroubky.



Obr. 20.: Schéma rozložení terče. V tomto případě konkrétně s rozložením destiček pro 15% Zr a 20% Si.

4.3. Určení fázového složení

Fázové složení je v této práci určeno pomocí XRD (X-Ray Diffraction).

4.3.1. XRD (X-Ray Diffraction)

Rentgenová difrakce slouží k určení fázového složení vrstev. Jde o nedestruktivní metodu využívající principu odrazu rentgenových paprsků od krystalografických rovin. Aby došlo ke konstruktivní interferenci, musí být splněna Braggova rovnice:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Kde d je mezivrstevná vzdálenost, θ je úhel mezi dopadajícím svazkem a difrakční rovinou, n je řád reflektance a λ je vlnová délka rentgenového záření. Výsledkem měření je spektrum, kde podle polohy difrakčních čar lze určit jaké fáze se ve vrstvě nachází. Intenzita difrakčních čar je úměrná množství dané fáze ve vrstvě. Jde tedy o metodu kvalitativní a kvantitativní.

4.4. Mechanické vlastnosti

Mezi nezanedbatelné vlastnosti Zr-Si-B-C-N vrstev patří vlastnosti mechanické. Zejména pak hlavně tvrdost vrstvy a Youngův modul pružnosti.

4.4.1. Měření tvrdosti

Odpor materiálu vůči vniknutí cizího tělesa je vyjádřen tvrdostí materiálu. Na této definici je založena většina přístrojů pro měření tvrdosti. Zkoušky měření tvrdosti lze rozdělit buď na statické a dynamické nebo vrypové, vnikací a odrazové. Nejčastěji se používají metody vnikací (Vickers, Rockwell, Brinell). Indentor, vnikající těleso, se vtlačí určitou silou do materiálu a pak se měří rozměry (tvar) vtisku. V případě tenkých vrstev nepřipadají klasické metody měření tvrdosti v úvahu, protože by měřily tvrdost vrstvy společně se substrátem. Proto se měří mikrotvrdost tenkých vrstev, kdy je zvolena vhodně malá síla.

V této práci byl použit mikrotvrdoměr Fischerscope H100, který umožňuje proměřit celou zatěžovací resp. odlehčovací křivku (závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle) a určit tzv. univerzální tvrdost. Zatěžovací sílu je možné volit v rozsahu 0,4 - 1000 mN a pro tato měření byla zvolena síla 20 mN. Toto zatížení bylo zvoleno, aby se zamezilo vlivu tvrdosti substrátu (průnikem do velké hloubky) a odstranil se vliv povrchových nerovností. Indentorem je diamantový hrot dle Vickerse (pyramida s vrcholovým úhlem 136°).

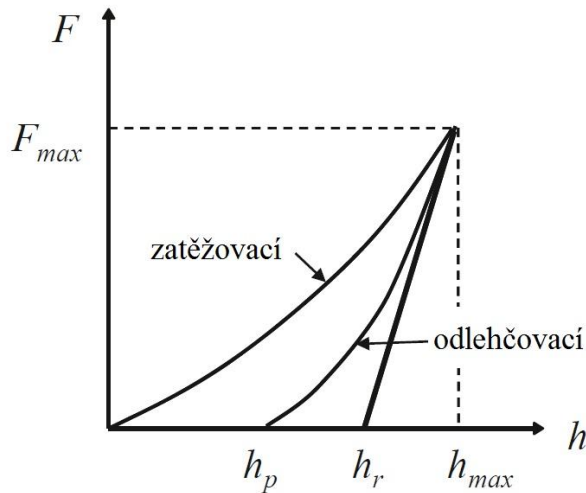
Indentační tvrdost H je určena ze vztahu:

$$H = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (6)$$

Kdy F_{max} je maximální zatěžovací síla a A_p je obsah plochy promítnuté do roviny povrchu vzorku. Pro Vickersův hrot je $A_p = 26,43h_c^2$. Kde h_c^2 je korigovaná hloubka vniku do vzorku. Tato hloubka je určena vztahem:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \quad (7)$$

h_{max} je maximální hloubka vniku, h_r je plastická hloubka určená průsečíkem tečny k odlehčovací křivce na ose hloubky vniku (obr. 21) a ε je korekční faktor závislý na tvaru hrotu indentoru. Pro jehlan $\varepsilon = 0,75$.



Obr. 21.: Průběh indentačního testu. Převzato z [24].

Na obr. 21 je zobrazen průběh testu měření mikrotvrdosti. Celková plocha pod zatěžovací křivkou vyjadřuje vykonanou práci při deformaci. Plocha mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou udává plastickou práci a plocha pod odlehčovací křivkou je elastická práce. Poměrem těchto dvou prací lze definovat elasticitu daného materiálu. [24]

4.4.2. Měření Youngova modulu pružnosti

Youngův modul je dalším důležitým mechanickým parametrem. Obecně je Youngův modul definován z Hookova zákona:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (8)$$

Kdy E je Youngův modul pružnosti v tahu nebo tlaku, ε je poměrné prodloužení (deformace) a σ vyjadřuje působící napětí. Youngův modul tedy určuje, jak moc se plasticky deformuje materiál dle přiloženého napětí. Modul pružnosti lze změřit na mikrotvrdoměru Fischerscope H100 společně s mikrotvrdostí. Ve fyzice tenkých vrstev se používá efektivní Youngův modul pružnosti E^* :

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (9)$$

E je klasický Youngův modul pružnosti a ν je Poissonova konstanta, která vyjadřuje poměr mezi napětím ve směru aplikované zátěže a napětím, které je k tomuto směru kolmé. Mikrotvrdoměr Fischerscope H100 změří tento efektivní Youngův modul a umožní tak spočítat poměr H^3/E^{*2} . Tento poměr vyjadřuje odolnost materiálu vůči plastickým deformacím. [25]

4.5. Měření depoziční rychlosti a pnutí

Tloušťka vrstvy, ze které se stanovuje depoziční rychlost a pnutí ve vrstvách se měří na přístroji Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco umístěném na "plovoucím" stolku, který minimalizuje vliv vibrací a otřesů podlahy. Při měření pnutí a tloušťky vrstvy je zatížení hrotu nastaveno na 15 mN.

4.5.1. Měření tloušťky vrstvy

Při měření tloušťky vrstvy se využívá schodu, který vznikl na substrátu při depozici. Jelikož část vzorku je během depozice zakryta držákem, vznikne tak oblast bez deponované vrstvy. Vznikne tak rozdíl mezi povrchem samotného substrátu a povrchem vrstvy. Tento rozdíl je roven tloušťce nadeponované vrstvy. Měření probíhá mechanicky, kdy diamantový hrot zatížený určenou silou kopíruje profil zkoumaného vzorku po zvolené dráze a na základě vertikální polohy hrotu vytvoří převodní jednotka odpovídající signál. Délka dráhy pohybu hrotu je 1,5 mm a čas měření jednoho vzorku je 18 s. Ze získaného grafu odečteme pak velikost schodu.

4.5.2. Měření pnutí ve vrstvě

Pro měření pnutí ve vrstvě byly použity vzorky o rozměrech 5 x 35 mm. Měření opět probíhalo na přístroji Dektak 8. Dráha přejezdu hrotu po vzorku byla prodloužena na 30 mm. Při zadávání parametrů měření pnutí je nutné vědět na jaký substrát byla vrstva deponována. Přístroj vytvoří graf vnitřního pnutí. Vnitřní pnutí lze určit z následující rovnice [26]:

$$\sigma^* = \frac{E_s h_s^2}{6h_v R(1 - \nu_s)} \quad (10)$$

Kde E_s je Youngův modul substrátu, h_s tloušťka substrátu, ν_s Poissonovo číslo substrátu, h_v je tloušťka vrstvy a R je poloměr křivosti vzorku. Pro poloměr křivosti v závislosti na průhybu vzorku δ . Za předpokladu, že $\delta \ll R$, platí následující vztah, kde L je referenční délka:

$$R = \frac{L^2}{8\delta} + \frac{\delta}{2} \quad (11)$$

Při započítání průhybu substrátu před depozicí musí být poloměr křivosti R ještě modifikován:

$$R = \frac{R_{před} \times R_{po}}{R_{před} - R_{po}} \quad (12)$$

Kde $R_{před}$ je poloměr křivosti substrátu před depozicí a R_{po} je poloměr křivosti vzorku po depozici.

4.6. Měření rezistivity vrstev

Jednou z důležitých fyzikálních veličin, sloužící pro zjištění elektrických vlastností, je konduktivita γ neboli vodivost. Obecná definice konduktivity je taková, že vodivost je konstanta úměrnosti, která vyjadřuje vztah mezi proudovou hustotou \mathbf{j} a intenzitou elektrického pole \mathbf{E} v dané mikroskopické oblasti látky, tj.:

$$\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E} \quad (13)$$

Jednotkou konduktivity je S/m (siemens/metr) = $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Převrácená hodnota konduktivity se nazývá rezistivita ρ :

$$\rho = \frac{1}{\gamma} \quad (14)$$

Měření rezistivity lze provádět různými způsoby. Asi nejvíce rozšířená je tzv. čtyřbodová metoda, kterou vypracoval v roce 1954 L. B. Voldée. Výhodou této metody je, že není nutná geometrická znalost vzorku, pouze jeho tloušťka a to v případě, kdy je mnohem menší než ostatní rozměry. Odpadá i speciální příprava měřících sond, které stačí jen přitisknout k měřenému povrchu vzorku. Musí se ale dát pozor na správnou volbu kovu, ze kterého jsou sondy vyrobeny, aby se vyloučil usměrňující hradlový jev. Čtyři ostré hroty jsou přitlačeny kolmo na povrch měřeného vzorku. Vzdálenost mezi kontakty je konstantní 1,047 mm. Dvěma krajními kontakty se přivádí proud ze stejnosměrného zdroje a na vnitřních kontaktech se měří rozdíl potenciálů.[27]

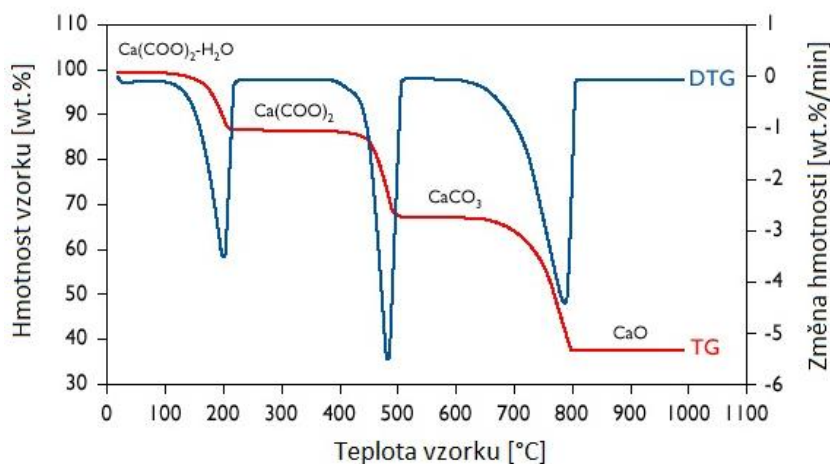
$$\rho = \frac{U}{I} b F_b C K_h K_t \quad (15)$$

Z poloempirického vztahu (15) lze určit rezistivitu. Kde U je napětí na vnitřních hrotech, I je proud mezi vnějšími hroty, b je tloušťka vzorku, F_b je korekce na tloušťku, C je korekce na plošný rozměr, K_h je geometrická korekce rozměrů hlavice a K_t je korekce na teplotu v místnosti. Hodnoty daných korekcí jsou tabelovány v [27].

4.7. Termogravimetrická analýza

Pro termogravimetrickou analýzu studovaných vrstev byl použit termogravimetrický analyzátor Setaram Thermogravimetric TAG 2400. Termogravimetrická analýza TG (nebo TGA) patří mezi termické analýzy, které experimentálně sledují fyzikální a chemické děje systému při jeho ohřevu. Základním jevem termických analýz je změna entalpie – tepelné energie uložené v jednotkovém množství látky. Konkrétně u termogravimetrie se sleduje kvantitativní změna hmotnosti vzorku. Při statickém procesu se popisuje okamžitá hmotnost w v závislosti na čase t při isothermickém ději. U dynamického procesu se zaznamenává hmotnost vzorku při programovém růstu teploty. Teplota T je funkcí času ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Rychlost ohřevu vzorku ovlivňuje tvar naměřené termogravimetrické křivky. Čím vyšší je rychlost ohřívání, tím je užší interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti a může tak dojít k zanedbání malých změn na křivce.[28]

Někdy je možné zaznamenávat i první derivaci termogravimetrické křivky. Tato metoda se označuje DTG (diferenční termogravimetrická analýza) a umožňuje lepší rozlišení jednotlivých procesů probíhajících během ohřívání vzorku. Lze určit tak jestli vzorek získá hmotnost (tyto procesy jsou adsorpce, absorpce a reakce pevná látka – plyn) nebo jestli dojde ke ztrátě hmotnosti (dehydratace, desorpce, dekompozice, sublimace apod.).[29] Na obrázku 22 je zobrazen příklad křivky z TG a DTG analýzy monohydrátu oxalátu vápenatého.



Obr. 22.: Příklad TG a DTG křivky.

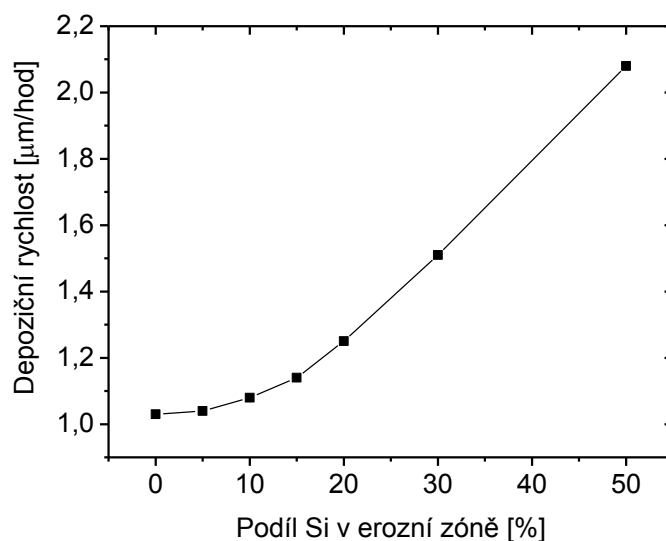
5. Výsledky a diskuze

5.1. Závislost vlastností Zr-Si-B-C na množství Si v erozní zóně

5.1.1. Depoziční podmínky

Vrstvy Zr-Si-B-C byly naprášeny v depoziční aparatuře Balzers BAS 450 PM. Před deposicí byl substrát čištěn acetonem 15 min v ultrazvukové čističce. Depozice probíhala v argonu o tlaku 0,5 Pa. Planární nevyvážený magnetron byl řízen pulzním DC zdrojem s frekvencí 10 kHz a průměrný výkon na terči byl 500 W. Duty cycle definovaný jako podíl doby trvání pulzu na době trvání celé periody byl 85%. Substráty byly vyhřívány na konstantní teplotu 450 °C. Terč byl tvořen plátem B₄C překrytým destičkami Zr (konstantně 15%) a Si (0, 5, 10, 15, 20, 30, 50%) v erozní zóně. Celkem tak bylo vytvořeno sedm vzorků série A (A1 – A7) s různým množstvím Si v erozní zóně.

Depoziční rychlost se měnila v závislosti na množství Si v erozní zóně, jak ukazuje Obrázek 23. S rostoucím množstvím Si roste i depoziční rychlost. Tato závislost je dána větší rozprašovací rychlostí Si než B₄C v nereaktivní atmosféře.

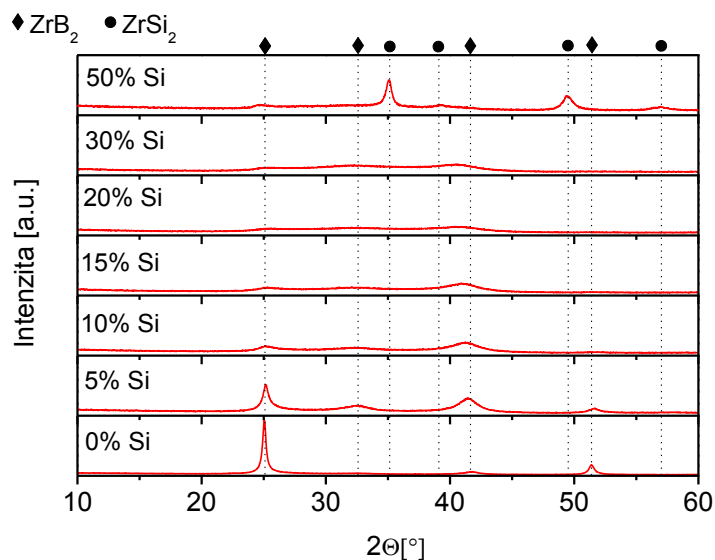


Obr. 23.: Závislost depoziční rychlosti na podílu Si v erozní zóně při stálém podílu 15% Zr. Vzorky byly deponovány v čisté Ar atmosféře.

5.1.2. Fázové složení

Fázové složení vzorků A1 – A7 ukazují difraktogramy na obrázku 24. Při 0 % podílu Si v erozní zóně jsou zjevné dva píky, které naznačují kolumnární strukturu vytvořenou ve vrstvě. Konkrétně se jedná o píky ZrB₂ (001) na pozici $2\theta = 25,21^\circ$ a ZrB₂ (100) na pozici $2\theta = 32,60^\circ$. Se vzrůstajícím podílem Si v erozní zóně dochází ke snižování intenzity píku

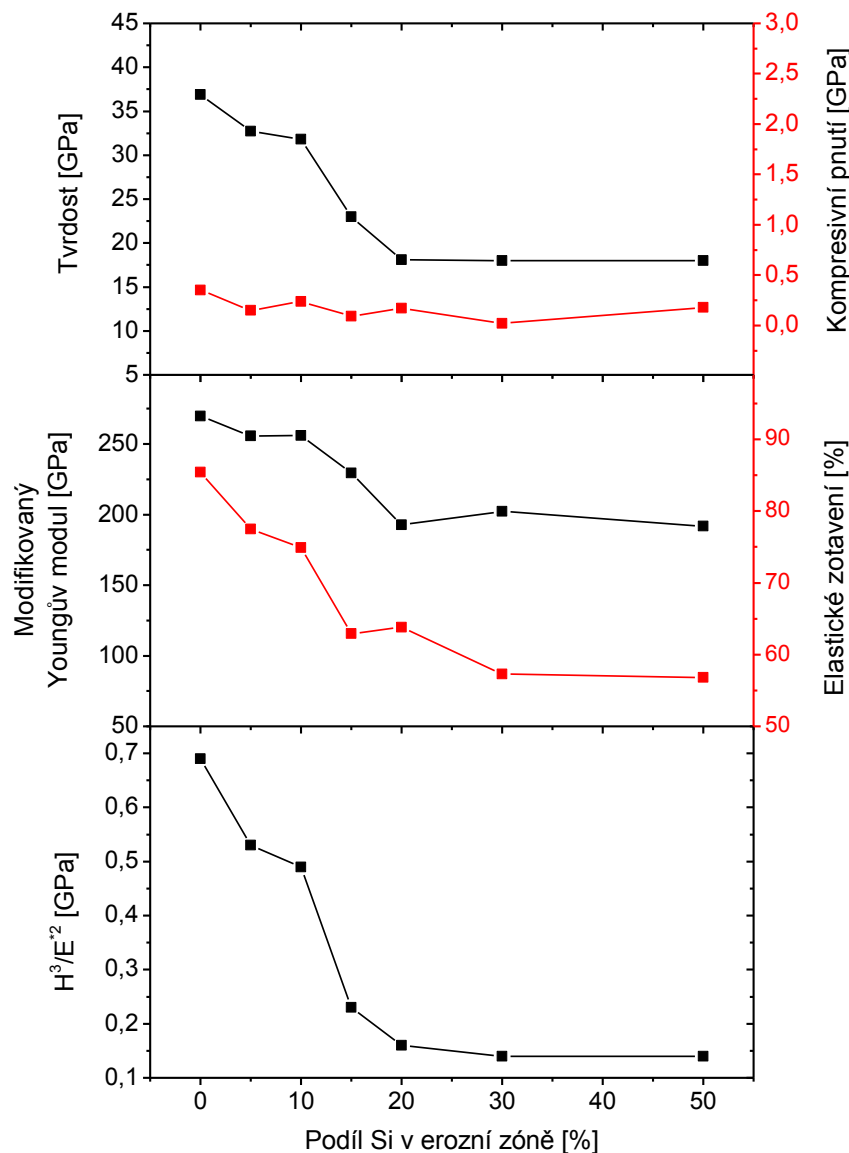
ZrB₂ a k jeho rozšíření. To je pravděpodobně způsobeno zmenšováním velikosti zrn ve vrstvě. Dále se začne objevovat nový široký pík naznačující existenci amorfní fáze. Tato fáze je nejspíše tvořena atomy Si, B a C. Pro 50 % Si dochází k úplnému zmizení ZrB₂ a formuje se nanokrystalická struktura ZrSi₂.



Obr. 24.: XRD diagramy Zr-Si-B-C vrstev deponované v čisté Ar atmosféře při 15% Zr a s proměnným podílem Si.

5.1.3. Mechanické vlastnosti

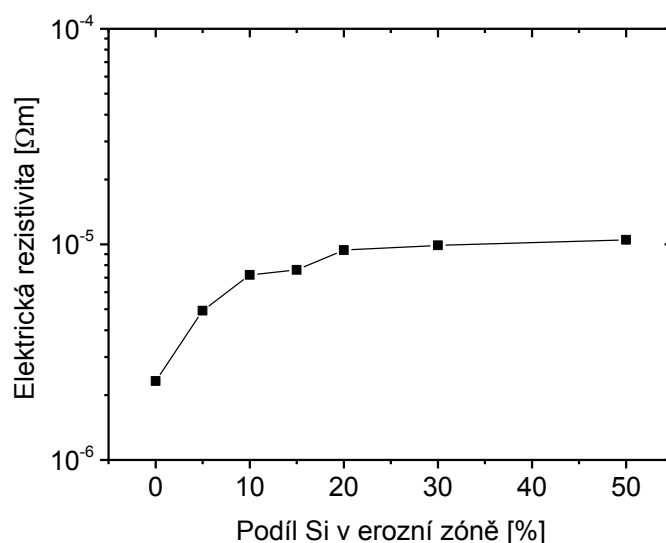
Jak ukazuje obrázek 25 mechanické vlastnosti (tvrdost, modifikovaný youngův modul pružnosti a elastické zotavení) klesají s rostoucím podílem Si v erozní zóně. Nejvyšší tvrdost (37 GPa), modifikovaný Youngův modul (270 GPa) a koeficient H^3/E^2 (0,7 GPa) vykazuje vzorek A1 tvořený strukturou ZrB₂. Přidáváním Si do erozní zóny, nabývají tyto vlastnosti strmého poklesu přibližně do 20 % Si. S dalším nárůstem Si v erozní zóně už vzorky nevykazují tak prudký pokles. Jak je uvedeno v odstavci 5.1.2, pro 50 % Si se ve struktuře formuje ZrSi₂. Tato fáze nemá prakticky žádný vliv na uvedené vlastnosti. Kompresivní pnutí ve vrstvách nevykazuje skoro žádnou závislost na rostoucím podílu Si v erozní zóně.



Obr. 25.: Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Si-B-C série A deponované při 15 % Zr v erozní zóně terče.

5.1.4. Elektrická rezistivita

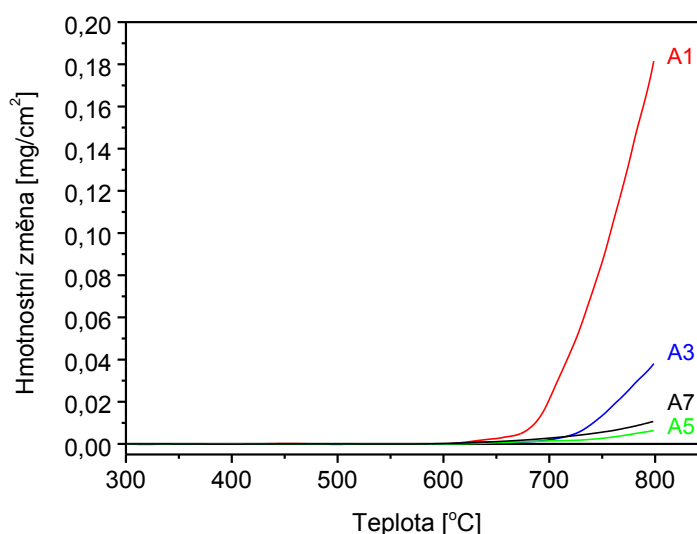
Závislost rezistivity série vzorků A na podílu Si v erozní zóně ukazuje obrázek 26. S rostoucím podílem Si do 20 %, elektrická rezistivita série A stoupá od $2,3 \times 10^{-6} \Omega m$ do $9,4 \times 10^{-6} \Omega m$. Od tohoto podílu Si, rezistivita stoupá už jen nepatrně do $1,0 \times 10^{-5} \Omega m$ pro 50 % Si v erozní zóně. Zde je opět patrné, že vznikající struktura $ZrSi_2$ prakticky neovlivňuje rezistivitu vrstev stejně tak má malý vliv amorfnní fáze B, C, Si (obr. 24).



Obr. 26.: Elektrická rezistivita vrstev Zr-Si-B-C série A naprašované v čisté atmosféře Ar s konstantním podílem 15% Zr a proměnným podílem Si.

5.1.5. Oxidační odolnost

Jak může být vidět na obrázku 27, oxidační odolnost byla měřena pro vzorky A1, A3, A5 a A7. Vzorek A1 s 0 % Si na terči vykazuje menší oxidační odolnost než vzorky s obsahem Si. S rostoucí teplotou nad 650 °C u vzorku A1 dochází k velkým hmotnostním změnám. Přidáváním Si do 20 % v erozní zóně výrazně zlepšuje oxidační odolnost vrstev do teploty 800 °C. Při 20 % zastoupení Si na terči dochází k nejmenším hmotnostním změnám (menším než 0,01 mg/cm²), a jak lze vyčíst z obrázku 27, další zvyšování zastoupení Si v erozní zóně nějak výrazně neovlivňuje oxidační odolnost vrstev. Vzorek A7 s 50 % Si v erozní zóně vykazuje slabě nižší oxidační odolnost oproti vzorku s 20 % Si v erozní zóně. To může být způsobeno přítomností čistého Si ve vrstvě, což bylo potvrzeno XRD analýzou provedenou po oxidaci při 800 °C. Tato vyšší oxidace může být způsobena mechanismem, který je popsán [30].



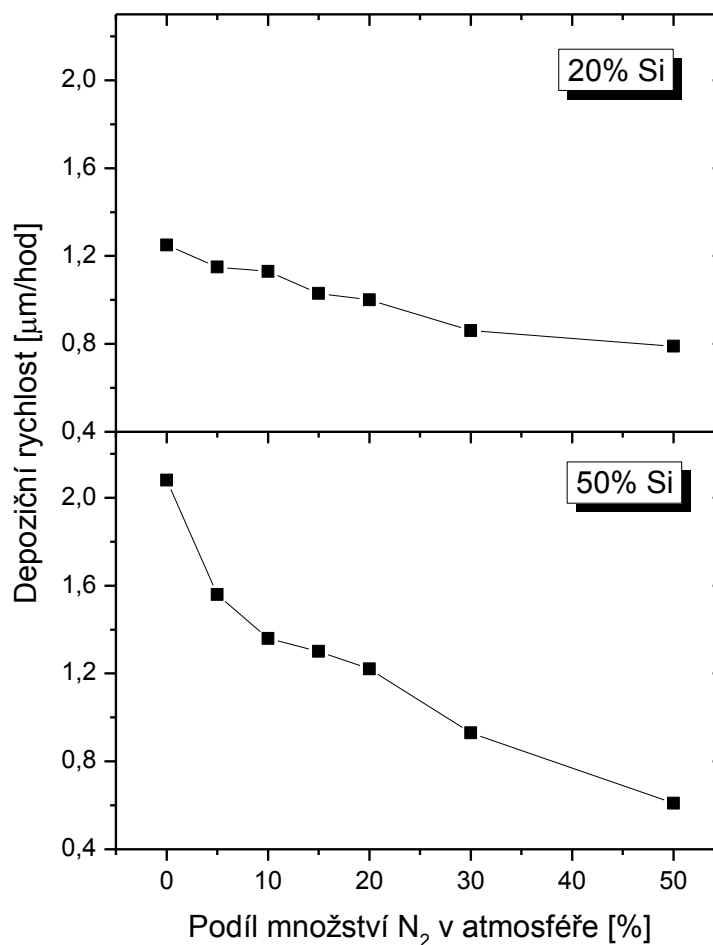
Obr. 27.: Termogravimetrické křivky vzorků A1(0 % Si), A3(10 % Si), A5(20 % Si), A7(50 % Si). V závorce je uveden podíl Si v erozní zóně. Vrstvy byly žháný v syntetickém vzduchu.

5.2. Závislost vlastností Zr-Si-B-C-N na množství N₂ v komoře

5.2.1. Depoziční podmínky

Vrstvy Zr-Si-B-C-N byly naprašovány v depoziční aparatuře Balzers BAS 450 PM. Před deposicí byl substrát čištěn acetonem 15 min v ultrazvukové čističce. Magnetron byl řízen pulzním DC zdrojem s frekvencí 10 kHz a průměrný výkon na terči byl 500 W. Duty cycle definovaný jako podíl doby trvání pulzu na době trvání celé periody byl 85%. Substráty byly vyhřívány na konstantní teplotu 450 °C. Terč byl tvořen plátem B₄C, destičkami Zr (15 %) a destičkami Si (20 % pro sérii vzorků B nebo 50 % pro sérii vzorků C) v erozní zóně. Depozice probíhala ve výbojové směsi plynu Ar – N₂ o celkovém tlaku 0,5 Pa. Podíl N₂ ve výbojové směsi byl 0, 5, 10, 15, 20, 30 a 50 % N₂. Byly tak vytvořeny dvě série po sedmi vzorcích B1 – B7 a C1 – C7.

Na obrázku 28 je znázorněna závislost rychlosti depozice vrstev na podílu N₂ ve výbojové atmosféře. V horní části obrázku 28 je zobrazena série B. Lze vidět, jak rychlost depozice klesala s rostoucím podílem N₂ v atmosféře. Tento pokles rychlosti je způsoben snižováním rozprašovací rychlosti Si, Zr a B₄C s rostoucím podílem N₂. Spodní část obrázku 28 zobrazuje sérii C. I v případě většího podílu Si (50 %) v erozní zóně opět depoziční rychlost klesá s rostoucím podílem N₂ v atmosféře.

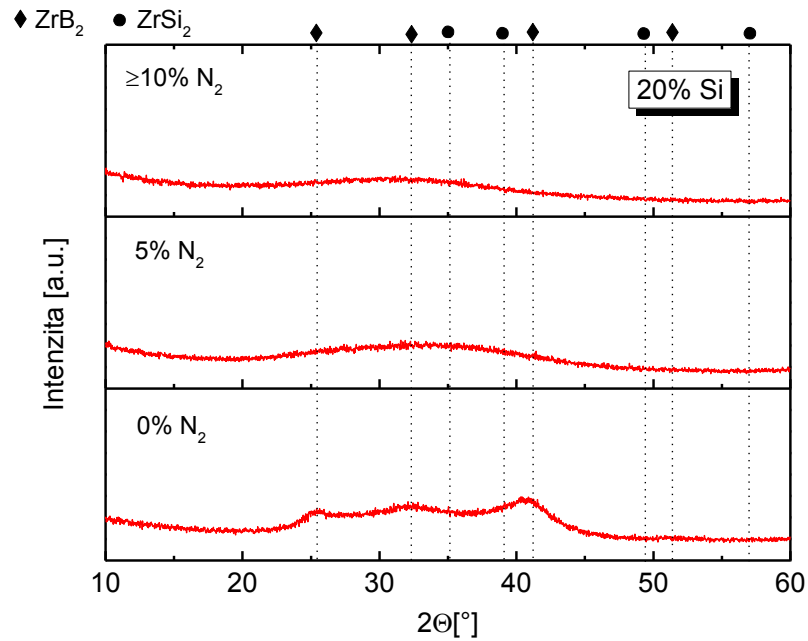


Obr. 28.: Závislost depoziční rychlosti na podílu N₂ v atmosféře. Při 15 % Zr a 20 % Si v erozní zóně (horní část obrázku) a 50 % Si (spodní část obrázku).

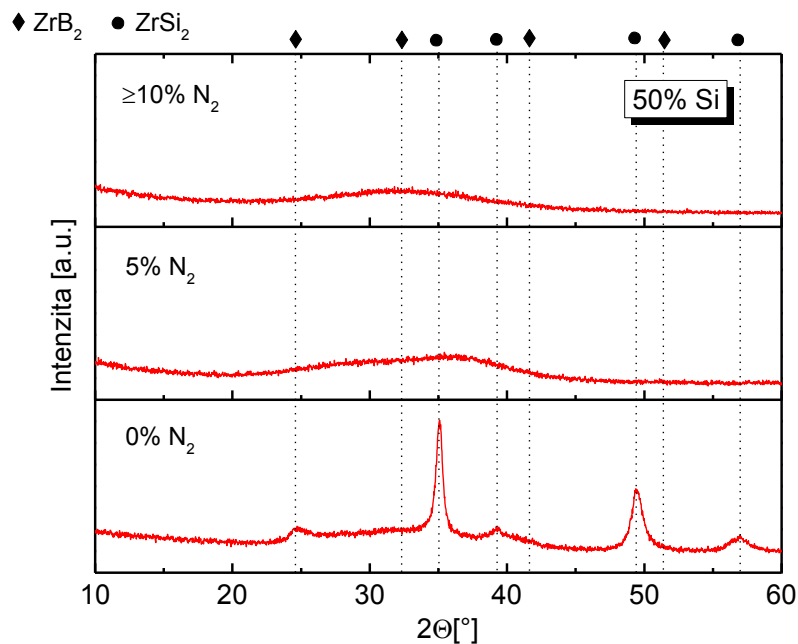
5.2.2. Fázové složení

XRD diagram na obrázku 29 ukazuje fázové složení série B (20 % Si v erozní zóně). U vzorku B1, s 0 % podílem N₂ ve výbojové atmosféře dominuje polykrystalická fáze ZrB₂. Přidáváním N₂ do atmosféry (≥ 5 % N₂) vznikají zcela amorfni vrstvy Zr-Si-B-C-N.

Série vzorků C (50 % Si v erozní zóně) je zobrazena na obrázku 30. U této série je dominantní strukturou ZrSi₂. Se zvyšováním podílu N₂ v atmosféře, se stejně jako u předchozí série B formuje ve vrstvách amorfni fáze.



Obr. 29.: XRD diagramy série B. Vzorky s 15 % Zr a 20 % Si v erozní zóně.

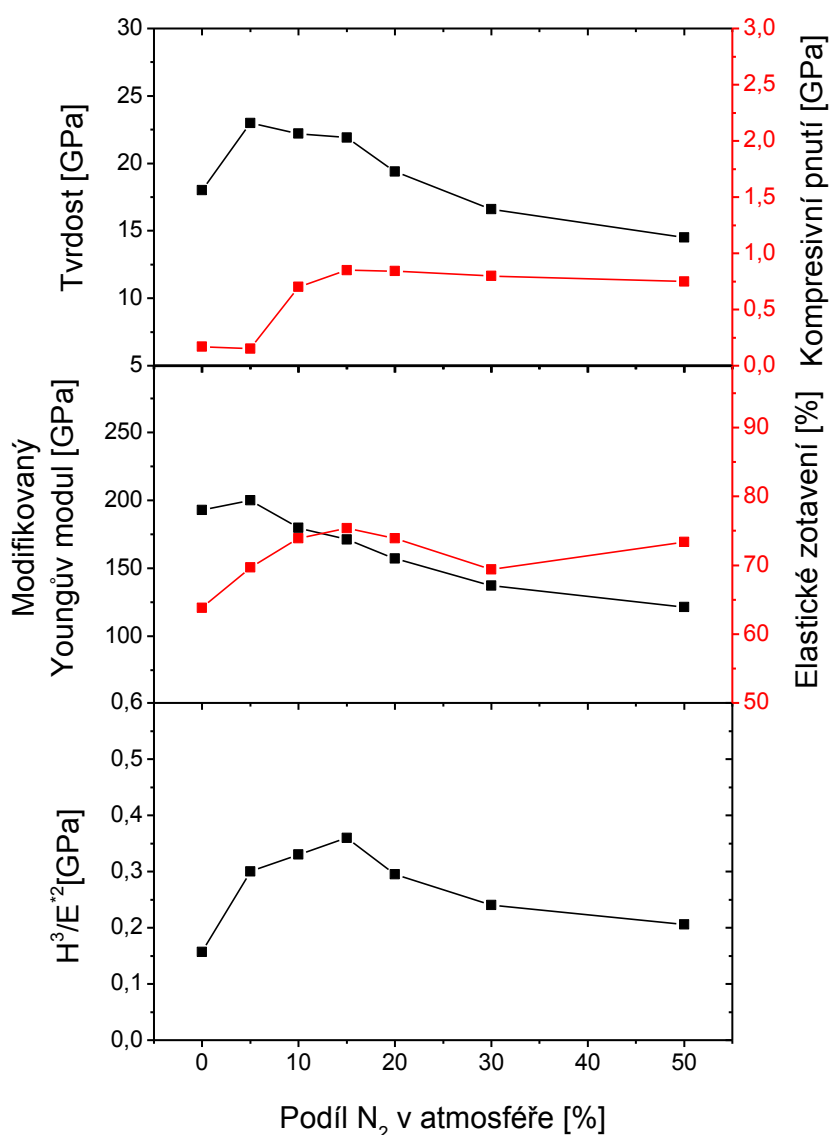


Obr. 30: XRD diagramy série C. Vzorky s 15 % Zr a 50 % Si v erozní zóně.

5.2.3. Mechanické vlastnosti

Z horní části obrázku 31 lze vyčíst, že vrstva série B (20 % podíl Si v erozní zóně) při 0 % podílu N_2 ve výbojové atmosféře dosahuje tvrdosti 18 GPa a nízkého kompresivního pnutí 0,17 GPa. Při vzrůstu podílu N_2 v atmosféře na 5 %, dojde k zvýšení tvrdosti až na 23 GPa s ještě nižším pnutím 0,15 GPa. Důvodem může být vznik pevných vazeb Si – N. S dalším zvyšováním podílu N_2 až do 15 % tvrdost vrstev mírně klesne až na hodnotu

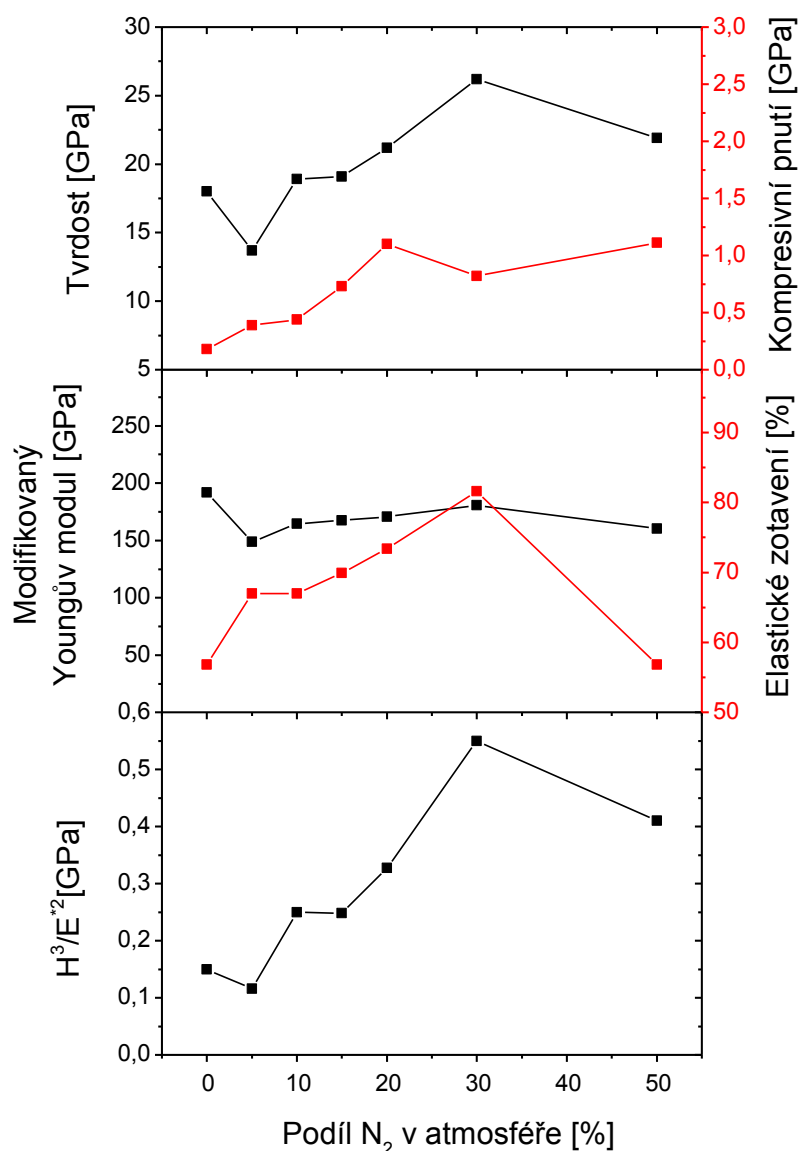
22 GPa. Naopak u pnutí dojde ke strmému nárůstu na hodnotu 0,85 GPa. S dalším zvyšováním podílu N₂ v atmosféře klesne tvrdost až na 14,5 GPa a pnutí klesne na 0,75 GPa. Snížení tvrdosti vrstev je nejspíše zapříčiněno vytvořením B – N vazeb, u nichž byl v případě amorfních materiálů prokázán negativní vliv na tvrdost vrstev [31]. Stejný průběh jako křivka tvrdosti ukazuje i křivka Youngova modifikovaného modulu ve spodní části obrázku 31. Na modifikovaný Youngův modul pružnosti a tvrdost navazuje veličina H^3/E^{*2} , určující odolnost vrstvy vůči plastické deformaci. Pro vzorek s 15 % podílem N₂ v atmosféře se $H^3/E^{*2} = 0,36$ GPa.



Obr. 31.: Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Si-B-C-N série B deponované při 15 % Zr a 20 % Si v erozní zóně terče.

Mechanické vlastnosti série C (50 % podíl Si v erozní zóně) popisuje obrázek 32. Vzorek deponovaný v čistě argonové atmosféře bez N₂ vykazuje tvrdost 18 GPa a nízké

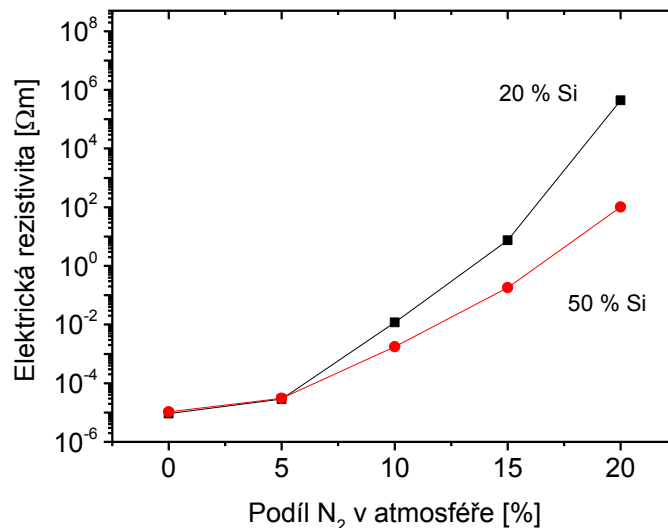
kompresivní pnutí 0,18 GPa. U vzorku C2, deponovaný s 5 % N₂ ve výbojové atmosféře, tvrdost klesla na 14 GPa. Tento pokles tvrdosti lze vysvětlit nejspíše vymizením krystalické fáze ZrSi₂. Další zvýšení N₂ v atmosféře vede ke zvýšení tvrdosti až na 26 GPa, které dosahuje vzorek C6 (podíl 30 % N₂ v atmosféře). To se přisuzuje vzniku pevných vazeb Si – N. C6 má také nízké kompresivní pnutí 0,82 GPa. Při 50 % N₂ v atmosféře se pravděpodobně vytvoří B – N vazby, které způsobí snížení tvrdosti vrstev na 21,9 GPa. Křivka veličiny H^3/E^{*2} ukazuje, že při 30 % podílu N₂ v atmosféře, nabývá vrstva největší odolnosti vůči plastické deformaci ($H^3/E^{*2} = 0,55$ GPa).



Obr. 32.: Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Si-B-C-N série C při 15 % Zr a 50 % Si v erozní zóně terče.

5.2.4. Elektrická rezistivita

Elektrickou rezistivitu série B a C popisuje obrázek 33. Vzorky B1 a C1 dosahují vysoké vodivosti (nízké rezistivity). U vzorku B1 je rezistivita vrstvy kolem $9,1 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ a vzorek C1 vykazuje rezistivitu kolem $1,1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$. Při zvýšení podílu N_2 v atmosféře na 5 %, rezistivita lehce vzroste. Pro vzorek B2 se rezistivita pohybuje kolem $2,9 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ a pro vzorek C2 kolem $3,1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$. Prudký vzrůst rezistivity s rostoucím podílem N_2 je důsledek vytvoření amorfnní fáze s velkým obsahem N. Na obrázku 33 je zobrazen pouze průběh rezistivity do podílu 20 % N_2 v atmosféře, protože pro vyšší podíl N_2 se vrstvy staly izolanty a nabývají tak vysoké rezistivity.

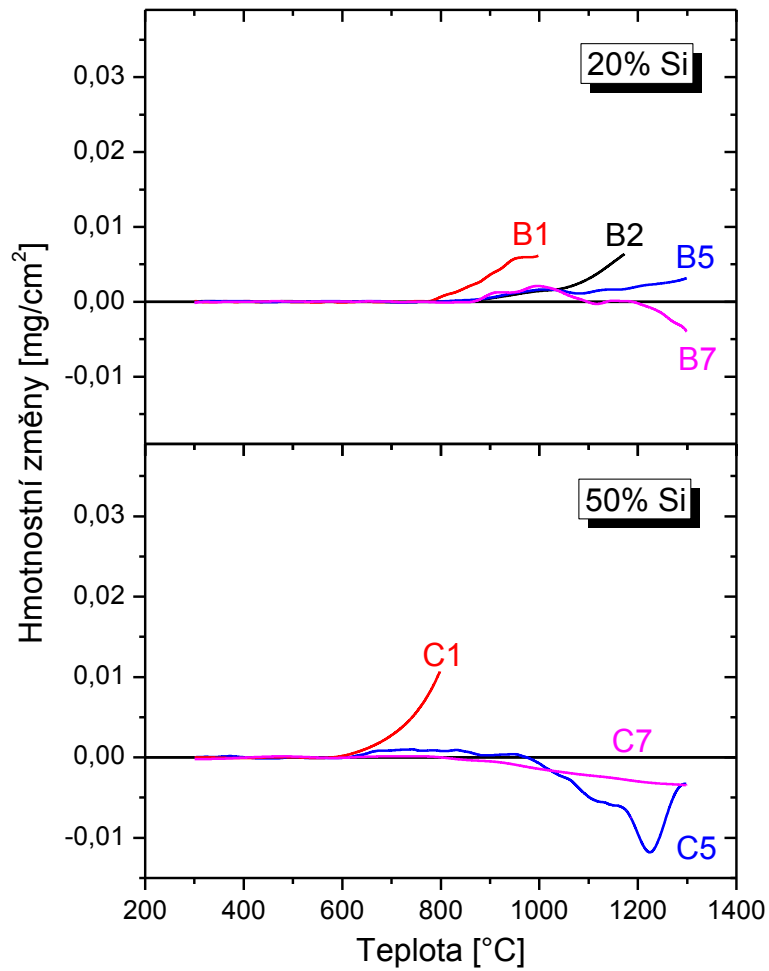


Obr. 33.: Elektrická rezistivita vrstev série B (20 % Si na terči) a C (50 % Si na terči).

5.2.5. Oxidační odolnost

Na obrázku 34 lze vidět změny v hmotnosti vzorků série B a C v závislosti na teplotě. V horní části obrázku 34 je zobrazena oxidační odolnost série B. Tato série byla měřena jen pro podíl N_2 0, 5, 20 a 50 % ve výbojové atmosféře. Měřené vzorky nevykazují žádné hmotnostní změny do teploty 800 °C. Nejvyšší teplotní odolnosti dosahují vzorky při 20 a 50 % podílu N_2 ve výbojové atmosféře. Jejich celková změna hmotnosti není větší než $0,01 \text{ mg/cm}^2$ až do teploty 1300 °C. U série C, zobrazené ve spodní části obrázku 34, byly termogravimetricky analyzovány vzorky s 0, 20 a 50 % podílem N_2 ve výbojové atmosféře. Vzorek deponovaný při 0 % N_2 v atmosféře prakticky nevykazoval žádné hmotnostní změny do 600 °C. Vzorky C5 (20 % N_2 v atmosféře) a C7 (50 % N_2 v atmosféře) mají teplotní

odolnost do 900 °C, při dalším zvýšení teploty se ve vrstvách aktivuje těkavost nestabilních fází.



Obr. 34.: Oxidační odolnost vrstev Zr-Si-B-C-N. Série B je zobrazena v horní části a série C v dolní části obrázku. Podíl N_2 ve výbojové atmosféře je u série B: 0 % (B1), 5 % (B2), 20 % (B5) a 50 % (B7) a u série C: 0 % (C1), 20 % (C5) a 50 % (C7).

6. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo nalezení korelace mezi depozičními parametry (složení terče a výbojové atmosféry při depozici) a vlastnostmi vytvořených vrstev. Na vrstvy byly kladeny následující požadavky: dobrá oxidační odolnost za vysokých teplot při minimální degradaci mechanických vlastností a vysoká vodivost vrstev. Za tímto účelem byly vytvořeny tři série vrstev (A, B, C).

První série A vrstev Zr-Si-B-C byla deponována v Ar výbojové atmosféře a erozní zóna terče obsahovala 15 % podíl Zr a měnil se podíl Si. Nejlepší mechanické vlastnosti vykazoval vzorek A1 deponovaný s 0 % podílem Si v erozní zóně. Jeho tvrdost se pohybovala kolem 37 GPa. Tento vzorek měl i nejvyšší vodivost z celé série. Na druhé straně však vzorek A1 má z celé série nejhorší oxidační odolnost. Při zvyšování podílu Si v erozní zóně klesala tvrdost a elektrická vodivost vrstev, ale zlepšovala se jejich oxidační odolnost. Tyto změny vlastností způsobuje vymizení krystalické struktury ZrB_2 a existence amorfnní struktury. Pro podíl Si v erozní zóně ≥ 20 % je tvrdost vrstev, elektrická vodivost a H^3/E^{*2} téměř konstantní a hmotnostní změny do 700 °C jsou menší než 0,01 mg/cm².

Na základě těchto výsledků se pro další série vzorků vrstev Zr-Si-B-C-N stanovil podíl Si v erozní zóně 20 % (série B) a 50 % (série C). U těchto dvou sérií výbojová atmosféra obsahovala mix Ar s měnícím se podílem N₂.

U Série B, dojde přidáváním N₂ (až do 15 % podílu) do výbojové atmosféry ke zlepšení mechanických vlastností. Maximální tvrdost z této série je 23 GPa. Elektrická vodivost vrstev se zhoršuje přidáváním N₂. Nejlepší oxidační odolnosti dosahují vzorky s 20 a 50 % podílem N₂ v atmosféře, které mají hmotnostní změny menší než 0,01 mg/cm² do 1300 °C. Zlepšení oxidační odolnosti vrstev je způsobeno vymizením polykrystalické struktury ZrB_2 (pro ≥ 5 % N₂ v atmosféře) a vznik zcela amorfnních vrstev.

U Série C, vzorek vytvořený s 0 % N₂ v atmosféře vykazuje nanokrystalickou strukturu $ZrSi_2$. Vymizením této struktury a formování amorfnních vrstev (pro ≥ 5 % N₂ v atmosféře) dojde ke zlepšení mechanických vlastností až do 30 % podílu N₂ v atmosféře, kde vrstvy dosahují tvrdosti až 26 GPa. Elektrická vodivost vrstev se zhoršila a pro větší podíl N₂ než 20 % se vrstvy staly izolanty. Oxidační odolnost vrstev série C se oproti sérii B nijak výrazně nezlepšila.

7. Použitá literatura

- [1] P. Baroch, *Surface and Coatings Technology* 193 (2005) 107-111
- [2] A. M. K. Dagamseh, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7844-7850
- [3] J. Vlček, předložený k publikaci v *Surface and Coatings Technology*.
- [4] P. Mareš, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2011)
- [5] S. Levine, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2757
- [6] W. D. Sproul, *Thin Solid Films* 107 (1983) 141-147
- [7] T. Mae, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 954-958
- [8] K. Miura, *Journal of the Japan Institute of Metals* 59 (1998) 303
- [9] C. Mroz, *American Ceramic Society Bull.* 72 (1993) 126
- [10] P. Rogl, *Calphad* 12 (1988) 191
- [11] C. C. Wang, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 1627
- [12] F. Monteverde, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 279–288
- [13] M. Mikula, *Vacuum* 82 (2008) 278–281
- [14] L. García-González, *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007) 362–366
- [15] Jianliang Lin, *Acta Materialia* 58 (2010) 1554–1564
- [16] A. Matthews, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 5463
- [17] J. Musil, *Solid State Phenomena* 127 (2007) 31-36
- [18] P. Zeman, *Thin Solid Films* 519 (2010) 306–311
- [19] P. Steidl, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2007)
- [20] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films* (1992)
- [21] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2009)
- [22] M. Mattox, *Handbook of Physical Vapour deposition (PVD) processing*, (1998)
- [23] P. Calta, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2011)
- [24] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation* (2011)
- [25] J. Musil, *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering*, Chapter 10 (2005)
- [26] J. Gunnars, *Materials Science and Engineering A336* (2002) 7-21
- [27] T. Tölg a kol. (2002) *Fyzikální praktikum*. ZČU, Plzeň.
- [28] J. Vaníček, TÚ Liberec, *Metody termické analýzy* (2004).
- [29] <http://www.anasys.co.uk/library/tga1.htm> [dne 6.4.12]
- [30] E. Eakins, *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 42A (2011) 878
- [31] Y. H. Lu, Y. G. Shen, K. Y. Li. *Applied Surface Science* 253 (2006) 1631-1638