



FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

KATEDRA
FYZIKY

Diplomová práce

Magnetronová depozice
tenkovrstvých slitin
ze systému W-Zr-Cu

Ondřej Hodan



FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ UNIVERZITY
V PLZNI

KATEDRA
FYZIKY

Diplomová práce

Magnetronová depozice
tenkovrstvých slitin
ze systému W-Zr-Cu

Ondřej Hodan

Vedoucí práce

prof. Ing. Petr Zeman, Ph.D.

© Ondřej Hodan, 2023.

Všechna práva vyhrazena. Žádná část tohoto dokumentu nesmí být reprodukována ani rozšiřována jakoukoli formou, elektronicky či mechanicky, fotokopírováním, nahráváním nebo jiným způsobem, nebo uložena v systému pro ukládání a vyhledávání informací bez písemného souhlasu držitelů autorských práv.

Citace v seznamu literatury:

HODAN, Ondřej. *Magnetronová depozice tenkovrstvých slitin ze systému W-Zr-Cu*. Plzeň, 2023. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd, Katedra fyziky. Vedoucí práce prof. Ing. Petr Zeman, Ph.D.

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej HODAN**
Osobní číslo: **A21N0081P**
Studijní program: **N0533A110046 Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Magnetronová depozice tenkovrstvých slitin ze systému W-Zr-Cu**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat a shrnout současné poznatky v oblasti přípravy a vlastností tenkovrstvých slitin W-Zr, Zr-Cu a W-Zr-Cu.
2. Zvládnout přípravu vrstev ze systému W-Zr-Cu na depozičním zařízení metodou magnetronového naprašování a provést charakterizaci jejich struktury, složení a vlastností.
3. Zpracovat, vyhodnotit a interpretovat získané výsledky analýz a nalézt korelace mezi složením, strukturou a vlastnostmi vrstev.



Rozsah diplomové práce: **50-80**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: **Prof. Ing. Petr Zeman, Ph.D.**
Katedra fyziky

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2023**





Doc. Ing. Miloš Železný, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Pavel Baroch, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Západočeská univerzita v Plzni má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Plzni dne 14. července 2023

.....

Ondřej Hodan

V textu jsou použity názvy produktů, technologií, služeb, aplikací, společností apod., které mohou být ochrannými známkami nebo registrovanými ochrannými známkami příslušných vlastníků.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a zkoumáním magnetronově naprašovaných tenkovrstvých materiálů ze systému W-Zr-Cu. Jedná se o zcela nové materiály, o kterých zatím nebyla publikována žádná studie. Cílem práce bylo připravit tyto materiály s širokým rozsahem složení a charakterizovat je pomocí různých analytických metod. Vrstvy byly zkoumány z hlediska struktury, mikrostruktury a povrchové morfologie pomocí rentgenové difrakce, skenovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Dále pak byly indentačními metodami měřeny mechanické vlastnosti, přičemž byl brán ohled na přítomnost pile-up efektů. V neposlední řadě byla také měřena elektrická rezistivita pomocí čtyřbodové metody. Naměřená data byla zpracovávána a diskutována v kontextu současného poznání dílčích systémů Zr-Cu, W-Zr a W-Cu.

Abstract

This thesis deals with the preparation and investigation of magnetron sputtered thin film materials from the W-Zr-Cu system. These are completely new materials about which no study has been published so far. The aim of the thesis was to prepare these materials in a wide range of compositions and to characterize them using various analytical methods. The films were investigated in terms of structure, microstructure and surface morphology using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Furthermore, mechanical properties were measured by indentation methods taking into account the presence of pile-up effects. Finally, the electrical resistivity was also measured using the four-point probe. The measured data were processed and discussed in the context of the current understanding of the Zr-Cu, W-Zr and W-Cu sub-systems.

Klíčová slova

W-Zr-Cu • magnetronové naprašování • struktura • pile-up • tvrdost • Youngův modul • rezistivita

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu práce prof. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D. za aktivní podporu, cenné rady a trpělivost, se kterou mi pomohl tento text dokončit. Dále bych rád poděkoval Ing. Michaele Červené, Ph.D. za představení depozičního systému, RNDr. Stanislavu Haviarovi, Ph.D. za konzultace metodiky zpracování výsledků a Ing. Radomíru Čerstvému, Ph.D. za provedení rentgenové difrakce a nanoindentací včetně pomoci s vyhodnocením získaných dat. Zvláštní poděkování si zaslouží Deepika Thakur, M.Sc., která mě naučila pracovat se systémy použitými v této práci a ochotně mi pomáhala řešit problémy, které se v jejím průběhu vyskytly.

Obsah

1 Úvod	3
2 Současný stav poznání	5
2.1 Slitiny ze soustavy Zr-Cu	5
2.1.1 Struktura	6
2.1.2 Povrch a mikrostruktura	9
2.1.3 Mechanické vlastnosti	10
2.1.4 Elektrické vlastnosti	13
2.1.5 Teplotní stabilita	14
2.2 Slitiny ze soustavy W-Zr	15
2.2.1 Struktura	15
2.2.2 Mikrostruktura	16
2.2.3 Nanokrystalické struktury	16
2.2.4 Mechanické vlastnosti	19
2.2.5 Elektrické vlastnosti	20
2.2.6 Teplotní stabilita	20
2.3 Slitiny ze soustavy W-Cu	22
2.3.1 Struktura	22
2.3.2 Mikrostruktura	23
2.3.3 Mechanické vlastnosti	25
2.3.4 Elektrické vlastnosti	27
3 Cíle práce	29
4 Použitá metodika	31
4.1 Příprava vzorků	31
4.1.1 Magnetronové naprašování	31
4.1.2 Depoziční systém	33
4.1.3 Depozice vzorků	34
4.2 Charakterizace vzorků	36
4.2.1 Rentgenová difrakce	36

4.2.2	Profilometrie	37
4.2.3	Skenovací elektronová mikroskopie	37
4.2.4	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	39
4.2.5	Mikroskopie atomárních sil	40
4.2.6	Indentace	42
4.2.7	Čtyřbodová metoda	45
5	Získané výsledky	47
5.1	Prvkové a fázové složení	47
5.2	Mikrostruktura	52
5.2.1	Povrchová morfologie	52
5.2.2	Vnitřní mikrostruktura	56
5.3	Mechanické vlastnosti	60
5.3.1	Zbytkové pnutí	60
5.3.2	Mikroindentace	61
5.3.3	Nanoindentace	63
5.4	Elektrické vlastnosti	71
6	Závěr	73
	Bibliografie	75
	Seznam obrázků	81
	Seznam tabulek	85

V současném materiálovém výzkumu přechází pozornost z konvenčních objemových materiálů na tenkovrstvé a nanostrukturované materiály. Ty se v mnoha ohledech liší, přičemž většina těchto rozdílů pramení z vyššího podílu povrchu a objemu. Vzhledem k tomu, že část materiálu, která je v kontaktu s prostředím a jinými materiály, je právě povrch, zdá se být rozumné soustředit se právě na něj. Pomocí různých depozičních metod je možné připravovat tenkovrstvé materiály, kde díky jejich malému objemu můžeme využívat i vzácnější prvky, které pak zlepšují vlastnosti celé součásti. Mezi tyto charakteristiky patří zejména vysoká tvrdost a otěruvzdornost. Nicméně u mechanických vlastností potenciál tenkých vrstev nekončí. Vrstvy mohou mít například také zajímavé katalytické a chemické vlastnosti, díky nimž je možné připravit materiály například s antibakteriálními či samočisticími schopnostmi. V kontextu moderní společnosti, která klade velký důraz na udržitelnost, je výzkum těchto materiálů velmi slibný a v budoucnu bude pravděpodobně zažívat další rozvoj.

Tato práce se zabývá novými tenkovrstvými materiály ze systému W-Zr-Cu, které v sobě spojují více zajímavých vlastností zmíněných výše. Tato práce se nicméně zaměřuje na mechanické a elektrické vlastnosti. Samotná práce je strukturována tak, že první její třetina se věnuje současnému poznání binárních systémů, ze kterých tento ternární sestává. Prostřední část textu je pak věnována metodice přípravy a charakterizace tenkovrstvých materiálů a jejímu použití v této práci. Poslední nejdůležitější část pak prezentuje data získaná pomocí těchto metod. Diskutována je struktura, mikrostruktura a povrchová morfologie vrstev, které byly analyzovány pomocí rentgenové difrakce, skenovací elektronové mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Prezentovány jsou také mechanické vlastnosti získané indentačními metodami. Ty jsou následně diskutovány z hlediska pile-up efektů a jejich vlivu na výsledky. Elektrická rezistivita měřená čtyřbodovou metodou je zkoumána v závislosti na složení připravených vrstev.

Současný stav poznání

2

Diplomová práce se zabývá zkoumáním magnetronově naprašovaných vrstev ze systému W-Zr-Cu a její obsah navazuje na výzkumný projekt Katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity. Pokud je autorovi známo, nebyla doposud publikována žádná studie zabývající se tenkovrstvými materiály tohoto složení a data získaná při tvorbě této práce tedy přináší zcela nové informace a poznatky z této oblasti. V následujících odstavcích je pojednáno o systémech, ze kterých je tento složen, tedy o Zr-Cu, W-Zr a W-Cu. Některé z nich byly na katedře v minulosti intenzivně zkoumány a vzniklo též několik článků, o které se budou další části této kapitoly opírat.

Slitiny Zr ve formě tenkých vrstev se ukázaly být velmi slibné pro aplikace v oblasti tvrdých a otěruvzdorných materiálů [1] stejně tak jako v oblasti korozní odolnosti [2]. Kromě toho byly také použity k vytváření antibakteriálních nebo biokompatibilních povrchů na bázi kovových skel [3]. Jak bude později ukázáno, slitiny Zr s Cu je možné připravit jako amorfnní materiály v širokém rozsahu složení. Cu jako taková má sama mnohé zajímavé vlastnosti. Jednou je již zmíněná schopnost ničit mikroorganismy, jako jsou bakterie [4]. Nelze nezmínit také výbornou elektrickou vodivost, která je v této práci rovněž zkoumána. Přidání W se zdá být logickým krokem, jelikož ten, vzhledem ke svým poměrně extrémním vlastnostem jako je teplota tání a tvrdost, by mohl v kombinaci s Zr a Cu upravit vlastnosti materiálu zajímavým způsobem.

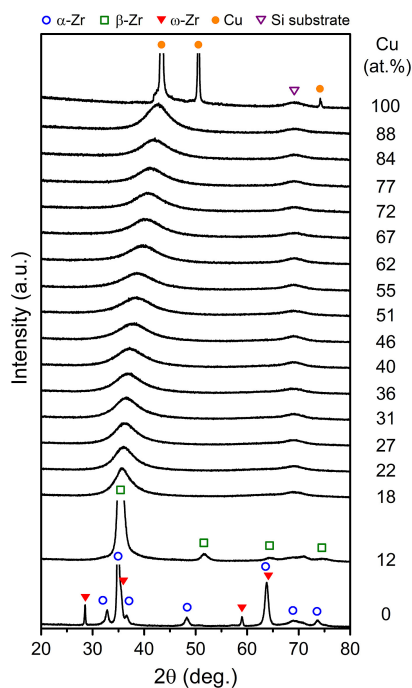
2.1 Slitiny ze soustavy Zr-Cu

Slitiny ze skupiny Zr-Cu vykazují mnohé zajímavé vlastnosti, které budou popsány v následujících odstavcích. Ukazuje se, že při jejich přípravě metodami PVD, jako je například magnetronové naprašování, je možné připravit amorfnní vrstvy v širokém rozsahu složení [5]. I proto je tento systém díky své jednoduchosti vhodný

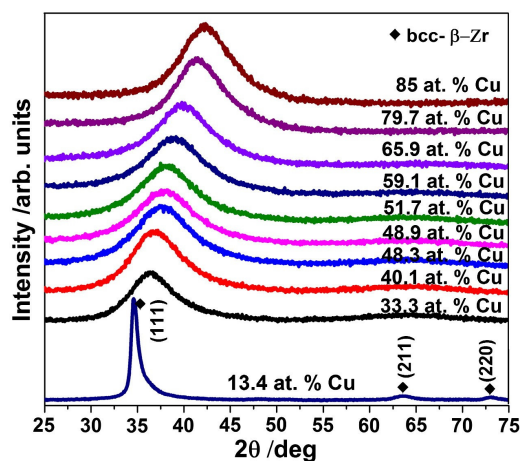
k jejich zkoumání [6]. Pro takové materiály je typická neexistence uspořádání na dlouhou vzdálenost, které je charakteristické pro krystalické materiály. Nicméně i pro amorfni látky vždy existuje více možností, jak lze charakterizovat organizaci atomů na krátké nebo střední vzdálenosti například z hlediska koordinačních čísel, násobnosti vazeb či preferovaných konfigurací atomů. Následující části se pokoušejí shrnout současnou znalost tohoto systému z více aspektů.

2.1.1 Struktura

Tato podkapitola je shrnutím znalostí o magnetronově naprašovaných tenkovrstvých slitinách ze systému Zr-Cu z hlediska atomární struktury a jejich změn v závislosti na složení. Pro systém Zr-Cu se pomocí magnetronového naprašování dvěma terči podařilo u deponovaných tenkých vrstev dosáhnout amorfni stejně jako krystalické struktury. V práci Zeman et al. byly naměřeny difraktogramy při různých složeních vrstev [5], kterými byla prokázána amorfni struktura od 18 do 88 at.% Cu, viz obr. 2.1a. Obdobné výsledky byly prezentovány i v jiném článku [7], kde byla též připravena amorfni fáze v obdobném rozsahu, jak je možné vidět na obrázku 2.1b.



(a) Převzato z Ref. [5]



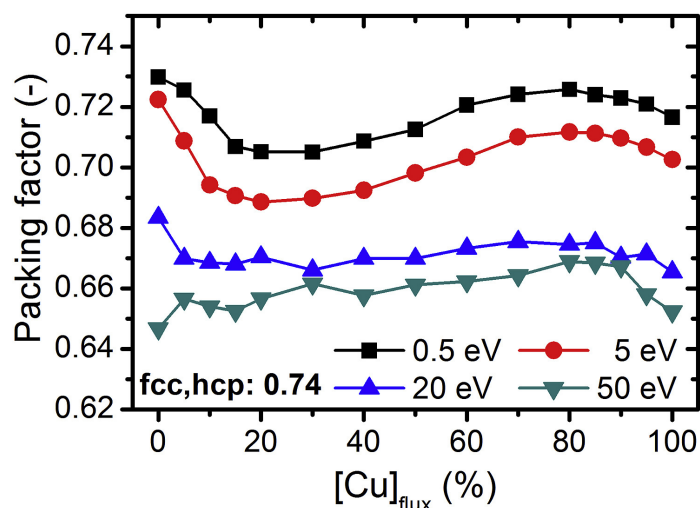
(b) Převzato z Ref. [7]

Obrázek 2.1: Rentgenové difraktogramy vrstev Zr-Cu různých složení.

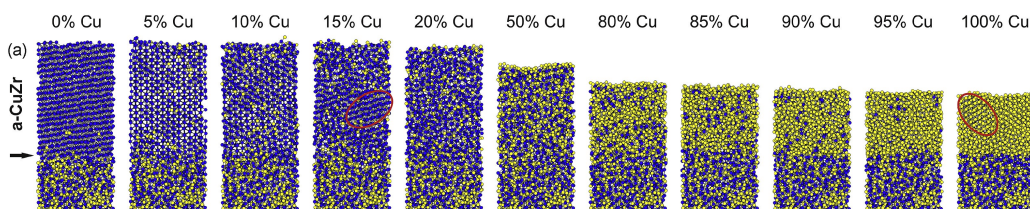
Díky datům z rentgenové difrakce bylo také ukázáno, že v případě složení, kde dominuje jeden z prvků, vzniká krystalické uspořádání. V takovém případě atomy majoritních prvků zaujmou pro ně termodynamicky výhodné polohy v mřížce, ve které je minoritní prvek rozpuštěn. Slitina tedy tvoří tuhý roztok, jehož druh obecně závisí, zejména v případě rovnovážných procesů, na velikosti atomů. Pokud vezmeme v úvahu empiricky zjištěné Slaterovy hodnoty, zjistíme, že atomový poloměr Zr je větší než u Cu (1,55 a 1,35 Å) [8]. Rozdíl nicméně není tak velký jako v případě typických intersticiálních roztoků a lze tedy předpokládat, že v tomto případě se bude jednat o substituční roztok. Při dominanci Zr tvoří matici jeho různé fáze, přičemž po depozici čistého Zr byly přítomny fáze α -Zr a ω -Zr. Pokud je přidáno asi 12 at.% Cu, tak data XRD jasně ukazují na dominanci fáze β -Zr. Při vysokém obsahu Cu bude Zr rozpuštěno v mřížce fcc-Cu.

Díky tomu, že roztok není připravován z taveniny, ale metodou PVD, nemusí se atomy nutně uspořádat do mřížky určené rovnovážným diagramem, který je k nahlédnutí například v publikaci Okamoto [9]. Když jsou fáze přítomné v materiálu připraveném magnetronovým naprašováním porovnány s fázemi očekávanými z rovnovážného diagramu, ukazuje se, že nejsou shodné. Pro vrstvu s 12 at.% Cu, pro kterou jsou dostupná data z XRD, by podle binárního diagramu měly být za pokojové teploty přítomny fáze α -Zr, která tvoří hcp strukturu [10], a CuZr_2 , nicméně to neodpovídá publikovaným datům, které ukázaly dominanci fáze β -Zr [5]. To odpovídá skutečnosti, že při vhodných podmínkách mohou být při depozicích atom po atomu připraveny metastabilní materiály, odpovídající například vysokoteplotním, zde zastoupené β -Zr [9], či vysokotlakým fázím dané látky, jako v případě ω -Zr [11].

Simulace molekulární dynamiky depozic Zr-Cu vrstev ukázaly na některé zajímavé změny vazebné struktury v závislosti na složení a energii nalétávajících částic. Mimo jiné bylo ukázáno, že *packing factor* s rostoucí energií nalétávajících částic klesal [12], viz obr. 2.2. Toto pozorování se ale liší od výsledků získaných pro různé iontové a kovalentní materiály, jako například ZrO_2 , kde byl trend opačný [13]. *Packing factor* pro čisté Zr vrstvy s nízkou energií dopadajících částic se ukázal být nejbližší teoretické hodnotě pro hcp a fcc strukturu (74 %) [12]. Zjištěná hodnota se ale i tak liší asi o 1 %, což lze vysvětlit přítomností i jiných fází než těsně uspořádaného α -Zr. Se stoupajícím obsahem Cu v toku atomů vznikají ve vrstvě stále menší krystaly, až vrstva přejde v amorfni. Další přidávání Cu pak způsobí přechod do její fcc mřížky, ačkoli s *packing faktorem*, i pro čisté Cu, nižším než pro Zr vrstvy. Výsledky simulací depozic na substrát z amorfniho $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ se ukázaly být v kvalitativním souladu s experimentálně získanými daty a výsledné polohy atomů jsou znázorněny na obrázku 2.3.



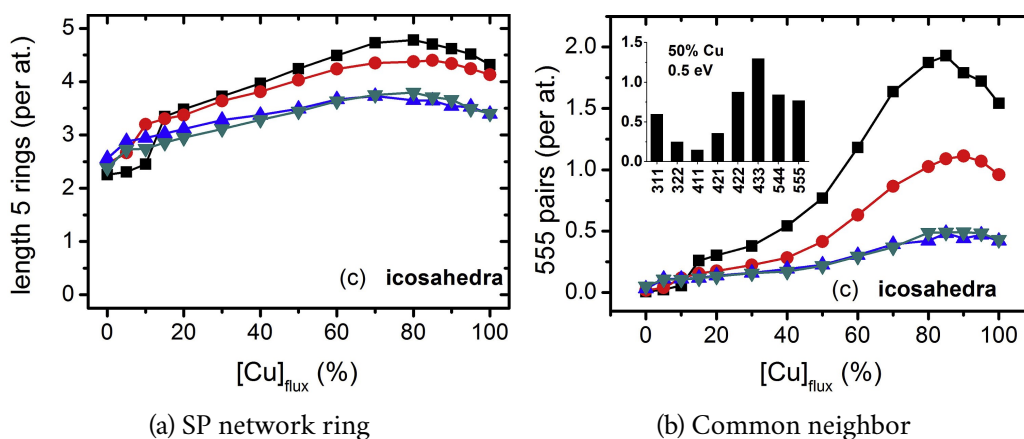
Obrázek 2.2: *Packing factor* simulovaných Zr-Cu vrstev v závislosti na složení toku a energii dopadajících atomů. Převzato z Ref. [12]



Obrázek 2.3: Polohy atomů po simulované depozici na amorfní substrát v závislosti na složení toku. Převzato z Ref. [12]

Pokud je počet atomů ve slitině více vyrovnán jeden druhému, atomy si začnou překážet a bude pro ně obtížnější zaujmout polohy odpovídající minimu energie. Atomy v takových podmínkách zamrznou, i díky vysokým rychlostem ochlazování daných metodou přípravy, v polohách, které odpovídají pouze lokálnímu minimu potenciální energie jako funkce poloh atomů. I přes absenci symetrie na dlouhou vzdálenost se ale dají identifikovat různá uspořádání například z hlediska statistik vazeb mezi atomy.

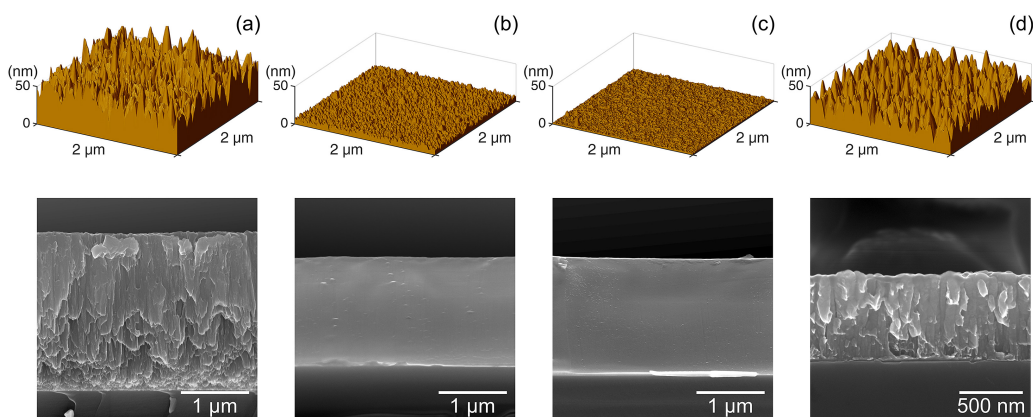
Pro tento systém se díky simulacím molekulární dynamiky ukázala preference tvorby klastrů, z nichž se ukazují být nejčtenější ikosahedrální, které jsou důležité pro kovová skla. [12]. Tyto klastry jsou také považovány za typické pro amorfní Zr-Cu [14]. Na obrázku 2.4 jsou znázorněny statistiky získané ze simulací, které na toto poukazují, konkrétně *shortest-path network ring* a *common neighbor statistic*. *Shortest-path network ring* počítá uzavřené smyčky vázaných atomů bez zkratk mezi nimi, přičemž prstence délky 5 jsou charakteristické pro ikosahedrální klastry, viz obr. 2.4a [12]. Komplementárně lze jejich přítomnost dokázat pomocí *common neighbor statistic*, kde jsou ikosahedrální klastry charakterizovány triádami 555.



Obrázek 2.4: Závislosti vybraných statistik charakterizujících ikosaedrální klastry na složení toku a energii dopadajících atomů. Převzato z Ref. [12]. černá - 0.5 eV, červená - 5 eV, modrá - 20 eV, zelená - 50 eV

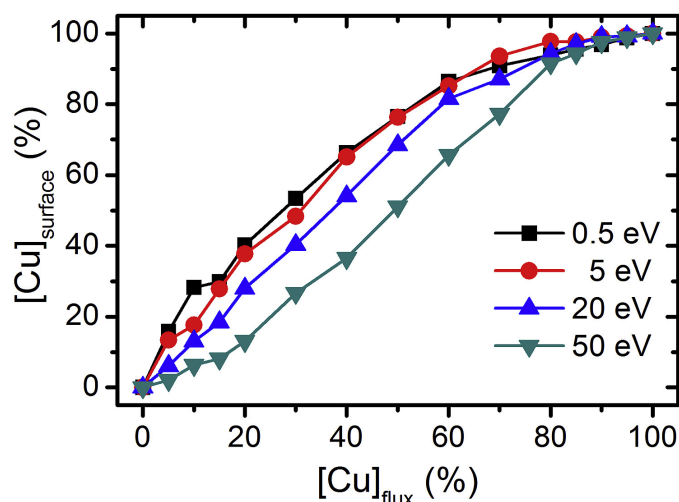
2.1.2 Povrch a mikrostruktura

Při zkoumání povrchové morfologie pomocí AFM se projevila charakteristická nízká povrchová drsnost amorfních vrstev (maximálně jednotky nm) [5], přičemž simulace jejich růstu ukázaly, že drsnost povrchu roste s energií dopadajících atomů [12]. Z obrázku 2.5 je patrné, že pro krajní oblasti složení snímky vykazovaly vysokou drsnost způsobenou přítomností jednotlivých krystalků uspořádaných do sloupcové struktury. Pro filmy bohatší na Cu (>50 at.%) si je možné povšimnout nižší drsnosti povrchu. To lze vysvětlit vyšším podílem iontů v toku rozprášených částic v důsledku *high density* (HD) módu HiPIMS, který byl použit pro Cu terč.



Obrázek 2.5: Povrchová morfologie (AFM) a mikrostruktura v lomu (SEM) vrstev Zr-Cu. Převzato z Ref. [5]. (a) 0 at.%, (b) 49 at.%, (c) 69 at.%, (d) 100 at.% Cu

Složení povrchu simulovaných vrstev (jednotky atomových vrstev) se ukázalo být odlišné od složení jejich zbytku a nalétávajících atomů [12]. Konkrétně se povrch ukázal být bohatší na Cu, přičemž tento efekt byl nejvýraznější při nízkých energiích dopadajících atomů, viz obr. 2.6. Tento jev je možné vysvětlit nižší povrchovou energií (111) Cu oproti (0001) Zr. Při zvyšování energie dopadajících částic je tento jev potlačen kvůli opětovnému rozprašování Cu, zejména s přihlédnutím na její vysoký rozprašovací výtěžek. Z hlediska smáčivosti povrchu se systém Zr-Cu ukázal být hydrofobní, jelikož kontaktní úhly pro všechny vrstvy kromě čistého Zr se pohybovaly mezi 98° a 108° [5].

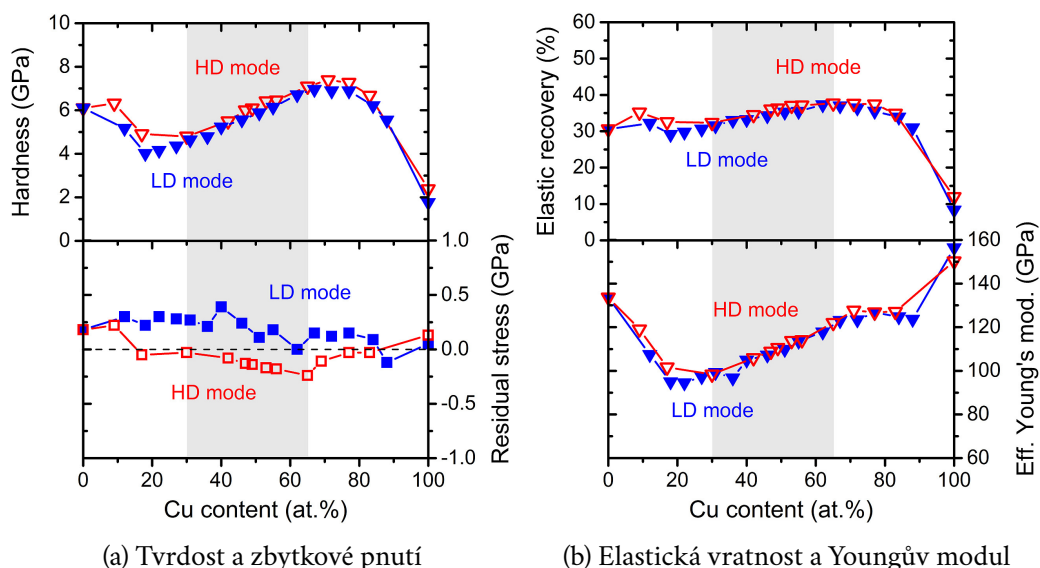


Obrázek 2.6: Závislost složení povrchu simulované vrstvy Zr-Cu na poměru prvků v toku a energii dopadajících atomů. Převzato z Ref. [12]

2.1.3 Mechanické vlastnosti

Slitiny Zr jsou zajímavé mimo jiné i svými mechanickými vlastnostmi, a proto se jejich zkoumání zdá být důležité pro charakterizaci tohoto systému. Ukazuje se, že hodnoty tvrdosti i Youngových modulů se v závislosti na složení a podmínkách depozice mění v širokých intervalech. Tvrdost, která je klíčovou vlastností související mimo jiné s otěruvzdorností rostla, pokud pomineme složení blízko krajním složením, kde je závislosti opačná, s obsahem Cu a pohybovala se od minimální hodnoty kolem 4 GPa pro asi 25 at.% Cu do maximální hodnoty 7,5 GPa pro asi 70 at.% Cu [5]. Na obrázku 2.7a jsou kromě tvrdostí zaneseny hodnoty zbytkových pnutí, které se též liší v závislosti na depozičním módu. Pro vysokohustotní mód (HD) bylo pro většinu vrstev naměřeno nízké kompresní pnutí. Zdá se, že to mělo, při porovnání s hodnotami tvrdosti, pozitivní vliv ve smyslu jejich zvýšení. Pomocí indentace byly analyzovány také Youngův modul a elastická vratnost, která byla nej-

nižší pro čistou měď, která tedy měla největší podíl plastické deformace, což koreluje s její dobrou houževnatostí [5]. Zbylé vzorky vykazovaly výrazně vyšší elastickou vratnost, přestože i tak stále dominovala plastická deformace. Zjištěné Youngovy moduly dosahovaly maxim pro čisté jednoprvkové vzorky, kdežto při přítomnosti obou druhů atomů docházelo ke změnám hodnot v širokém rozmezí téměř 30 GPa, jak je patrné z obr. 2.7b.



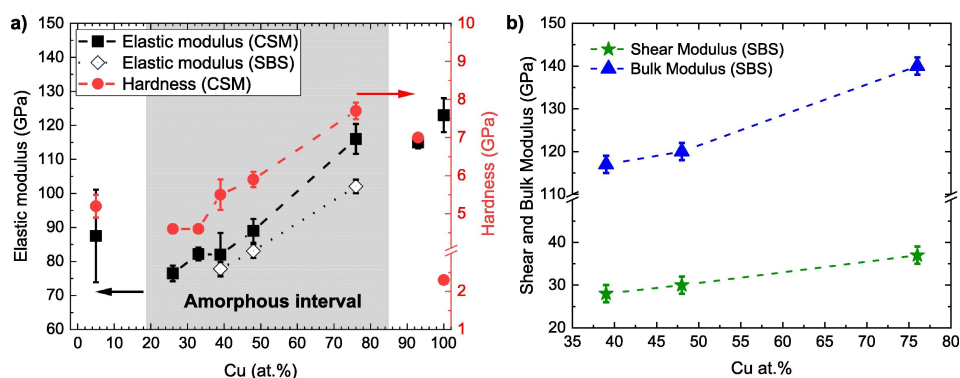
(a) Tvrdost a zbytkové pnutí

(b) Elastická vratnost a Youngův modul

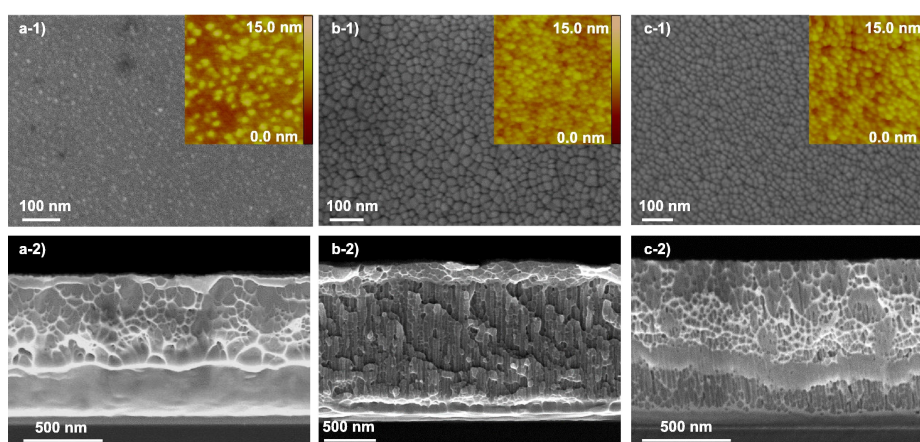
Obrázek 2.7: Vliv složení a režimu depozice na mechanické vlastnosti Zr-Cu. Převzato z Ref. [5]

V práci Brognara et al. byly zjištěny kvalitativně podobné závislosti tvrdosti a modulu na složení [6], viz obr. 2.8a. Kromě toho bylo také ukázáno, že mechanické vlastnosti těchto kovových skel příliš nezávisí na nanostruktúře, kterou se podařilo připravit jako sloupcovou při současném zachování amorfности, viz obr. 2.9b. Pomocí povrchové Brillouinovy spektroskopie byly naměřeny také stříhové a objemové elastické moduly, viz obr. 2.8b. Také byly provedeny tahové zkoušky na pružném substrátu. Ukázalo se, že vrstvy bohaté na Cu měly větší odolnost proti vzniku trhlin, jak je vidět na obrázku 2.10.

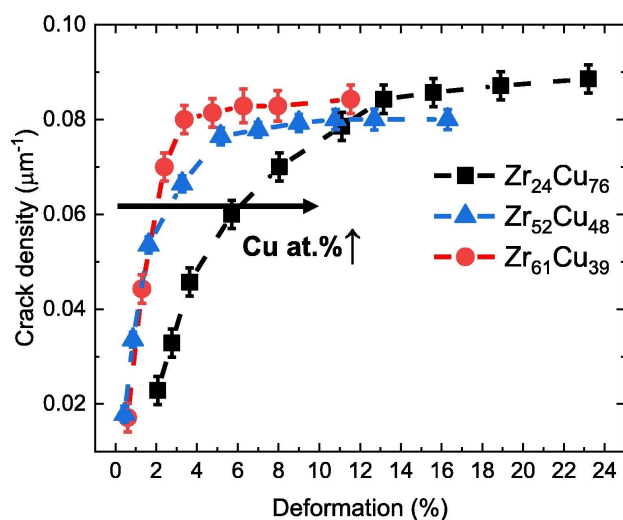
2. Současný stav poznání



Obrázek 2.8: Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Cu zjištěné nanoindentací (CSM) a povrchovou Brillouinovou spektroskopií (SBS). Převzato z Ref. [6]



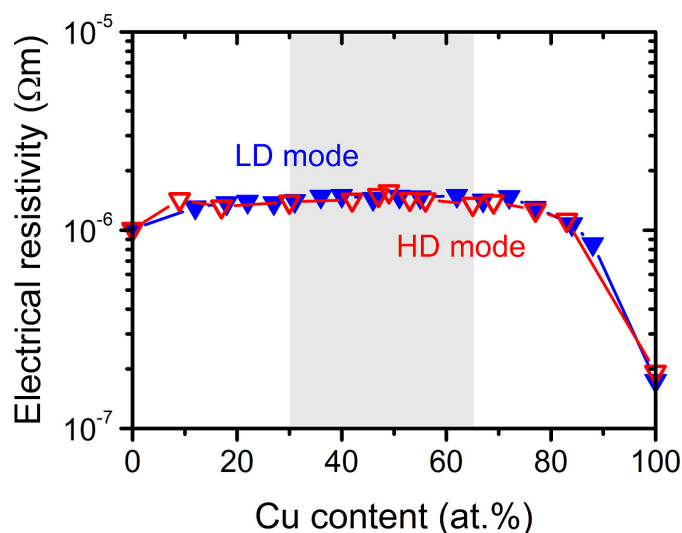
Obrázek 2.9: Povrchová morfologie (SEM, AFM) a mikrostruktura v lomu (SEM) vybraných vrstev Zr-Cu. Převzato z Ref. [6]. a-1,2) $Zr_{24}Cu_{76}$, b-1,2) $Zr_{52}Cu_{48}$, c-1,2) $Zr_{61}Cu_{39}$



Obrázek 2.10: Závislosti hustoty trhlin na deformaci vrstev Zr-Cu různých složení. Převzato z Ref. [6]

2.1.4 Elektrické vlastnosti

Jelikož systém Zr-Cu je slitinou dvou přechodových kovů, lze rozumně očekávat dobrou elektrickou vodivost v širokém rozsahu složení, zejména přihlédneme-li k faktu, že Cu je jedním z nejvíce vodivých prvků. V kovových materiálech z charakteru vazeb vyplývá existence téměř volných elektronů, které jsou velmi delokalizované a mohou se tak dobře pohybovat v krystalu. Volnost jejich pohybu, která může být charakterizována střední volnou dráhou, závisí na mnoha faktorech. Za prvé je omezena hranicemi krystalu, resp. monokrystalických struktur v materiálu (zrn). Dále pak samotnými defekty mřížce, jako jsou příměsové atomy, dislokace, vakance a další možné poruchy. V neposlední řadě jsou elektrony rozptylovány také srážkami s fonony, tedy s kvantovaným vlněním mřížce, které je za pokojové teploty dominantní složkou omezující střední volnou dráhu a v důsledku vodivost.



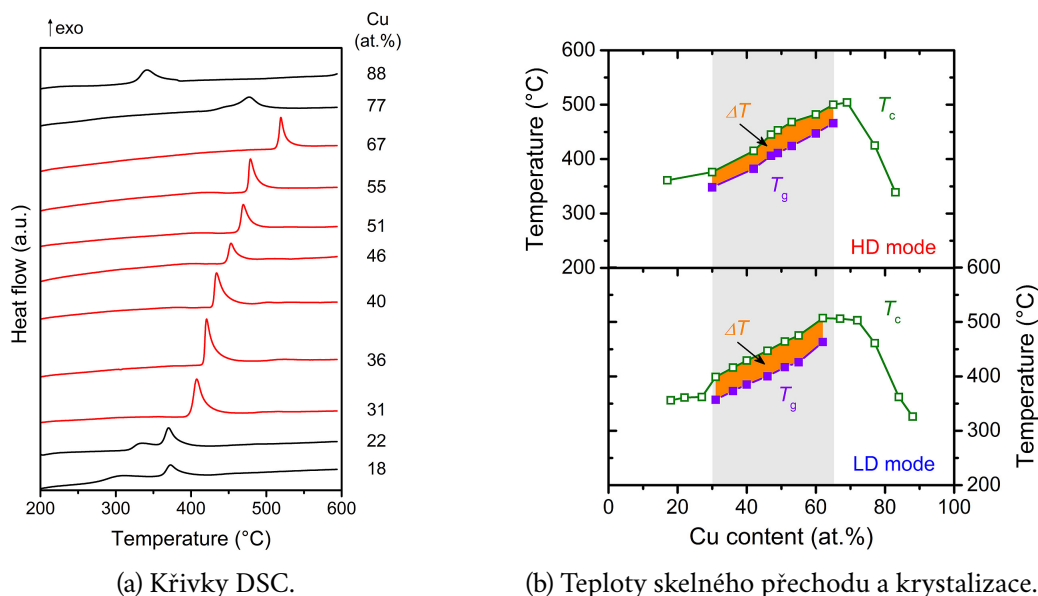
Obrázek 2.11: Rezistivita vrstev Zr-Cu v závislosti na složení a režimu depozice. Převzato z Ref. [5]

V této práci budou použita experimentální data elektrické vodivosti, která pak budou diskutována z hlediska složení a struktury analyzovaných vzorků. Na tenkovrstvém Zr-Cu byly naměřeny hodnoty elektrické vodivosti opět pro široké spektrum složení a režim depozice Cu [5], které jsou k nahlédnutí na obr. 2.11. Ukazuje se, že režim depozice má na rezistivitu pouze malý vliv. Z dat je patrné, že přidáním Zr do Cu se rezistivita rychle zvýší o téměř jeden dekadický řád, přičemž následně hodnoty zůstávají konstantní pro široký rozsah složení. Pro kompozice odpovídající téměř čistému Zr dochází k mírnému poklesu.

2.1.5 Teplotní stabilita

Je známo, že slitiny Zr-Cu je možné připravit ve formě kovových skel, které vykazují amorfní strukturu. Z dat XRD je patrné, že v rozsahu mezi 18 a 88 at.% Cu materiál již postrádal translační symetrii, viz obr. 2.1a. Pouze ta však není postačující podmínkou pro označení slovem sklo a kromě ní je zapotřebí také charakteristické chování, kdy při zahřívání nejprve dochází k postupné změně viskozity a měknutí materiálu. Tento proces se nazývá skelný přechod a jedná se o fázovou přeměnu druhého druhu, která vykazuje nespojitosť až v druhé derivaci volné energie. Při dalším zvyšování teploty pak dojde ke krystalizaci, kdy je zničena původní struktura, což následně může změnit vlastnosti a funkčnost materiálu. Znalost teploty skelného přechodu a krystalizace je proto nezbytná při konkrétních aplikacích.

Přítomnost skelného přechodu lze experimentálně prokázat pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), kdy skelný přechod a krystalizace vykazují typické charakteristiky na křivkách tepelného toku. Vysoký exotermický peak odpovídá krystalizaci, která představuje přechod do konfigurace s nižší energií, jejíž přebytek je uvolněn ve formě tepla. Skelný přechod je naopak charakteristický poklesem tepelného toku, ke kterému při zahřívání dochází před krystalizací. Data pro Zr-Cu s různým složením jsou pak na obr. 2.12a, kde jsou vrstvy s prokazatelným skelným přechodem označeny červeně. Z dat je patrné, že rozsah, kde je prokazatelně přítomen skelný přechod leží mezi 31 a 67 at.% Cu [5]. Na obrázku 2.12b jsou znázorněny rozsahy charakteristických teplot získaných z dat DSC. Data jsou rozlišena v závislosti na složení a režimu depozice.



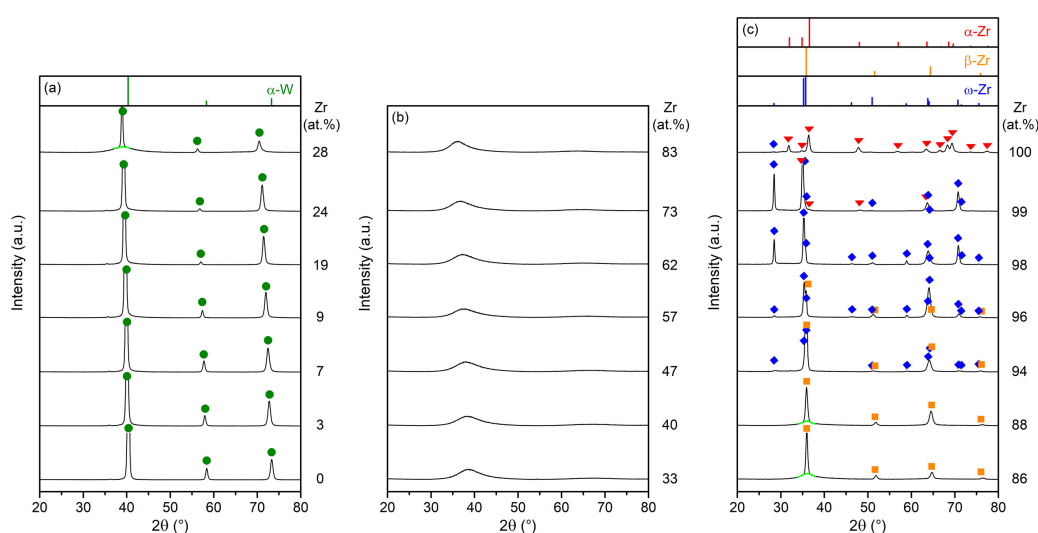
Obrázek 2.12: Data DSC pro různá složení vrstev Zr-Cu. Převzato z Ref. [5]

2.2 Slitiny ze soustavy W-Zr

Stejně jako Zr-Cu má i W-Zr potenciál k vytváření amorfních struktur a kovových skel. Kromě toho je tento systém zajímavý pro své mechanické vlastnosti, které jsou důležité pro tuto práci. Následující text shrnuje současné znalosti o tomto systému zejména z hlediska vlivu složení.

2.2.1 Struktura

I zde byly magnetronovým naprašováním připraveny vrstvy různých složení, které byly následně charakterizovány [15]. Z dat XRD se ukazuje, že při postupném přidávání Zr do W dochází nejprve k jeho rozpouštění v α -W, který krystalizuje v bcc mříži [16]. Tato struktura pak zůstává přítomna až asi do 28 at.% Zr [15]. Právě tato hodnota se ukazuje jako přechodová a je možné zde pozorovat existenci amorfni a krystalické fáze současně, o čemž bude psáno v následující podkapitole. Při dalším zvyšování obsahu Zr již dle dat XRD dominuje amorfni fáze, což je dobře vidět na obr. 2.13b. Na druhé straně, pokud je většinovým prvkem Zr, je již fázové složení o poznání složitější, viz obr. 2.13c. V rozsahu v složení mezi 86 a 100 at.% Zr dominují tři fáze včetně dvou metastabilních. Při 100% obsahu Zr je přítomna stabilní fáze α -Zr, nicméně už tak malé množství W jako 1 at.% dokázalo transformovat krystalickou mřížku do fáze ω -Zr(W). Fáze β -Zr(W) pak byla majoritní od 12 at.% W až do 14 at.% W, kde již nicméně byly patrné superpozice s amorfni peakem, značícím smíšenou amorfni-krystalickou strukturu.

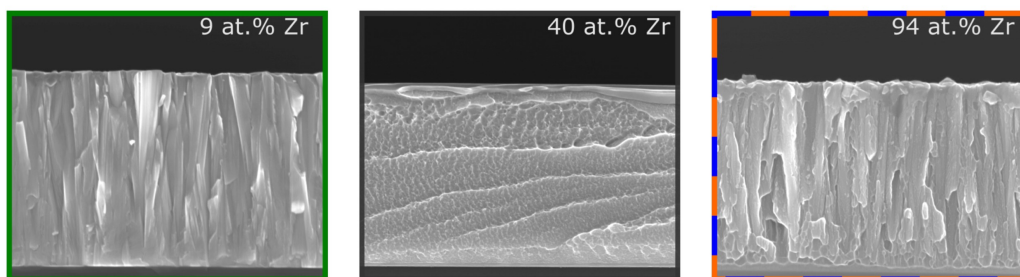


Obrázek 2.13: Rentgenové difraktogramy vrstev W-Zr v závislosti na složení. Převzato z Ref. [15]

Z těchto dat je při porovnání s rovnovážným diagramem [17] patrné, že se díky magnetronovému naprašování podařilo vytvořit několik metastabilních struktur. Z obrázku 2.13a si lze všimnout, že pro tyto slitiny s obsahem do 28 at.% W bylo v α -W rozpuštěno více Zr než by bylo možné dosáhnout rovnovážnými procesy. Na druhé straně spektra složení se kromě stabilní fáze podařilo stejně jako u Zr-Cu připravit β -Zr(W) a ω -Zr(W), jejichž poměr se měnil plynule se složením.

2.2.2 Mikrostruktura

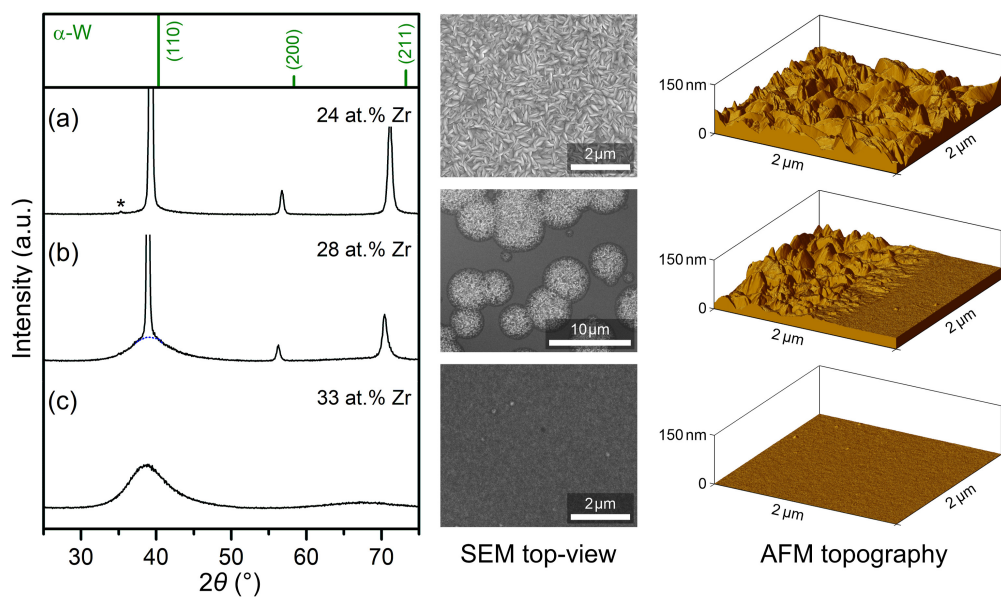
Vzorky krajních složení, pro které XRD vykazovalo krystalickou strukturu, měly na lomu sloupcovou strukturu s výškou téměř přes celou vrstvu. Ze SEM snímků lomů je pak patrné, že zejména vrstvy složené z α -W(Zr) měli husté uspořádání. Naproti tomu filmy, o kterých bylo známo, že jsou amorfni, měly strukturu na lomu protkanou vlásečnicemi s uspořádáním typickým pro kovová skla, viz obr. 2.14. Dle očekávání bylo pro amorfni vzorky dosaženo velmi nízké povrchové drsnosti, která nicméně okamžitě vymizela pro krystalické vrstvy. Jejich povrchová morfologie pak samozřejmě odráží sloupcovou strukturu a závisí kromě fázového složení také na podmínkách depozice.



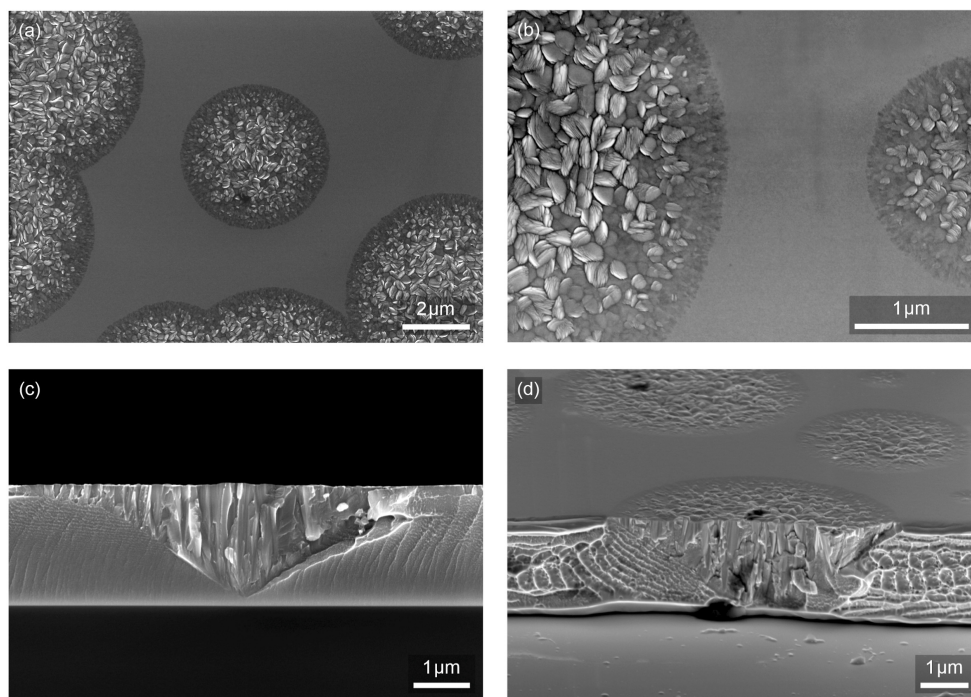
Obrázek 2.14: SEM snímky lomů vybraných vrstev W-Zr. Převzato z Ref. [15]

2.2.3 Nanokrystalické struktury

Dříve již bylo zmíněno, že při složeních odpovídajících přechodu mezi polykrystalickou a amorfni strukturou je možné pozorovat koexistenci obou fází. V příslušných difraktogramech je možné nalézt superpozici širokého nízkého peaku odpovídajícího amorfni struktuře a vysokého intenzivního peaku dané krystalické fází. Tyto superpozice jsou patrné z difraktogramů na obr. 2.13a nahoře a na obr. 2.13c dole. V těchto úzkých rozmezích složení pak analýza povrchu odhalila přítomnost kruhových polykrystalických útvarů, viz obr. 2.15.



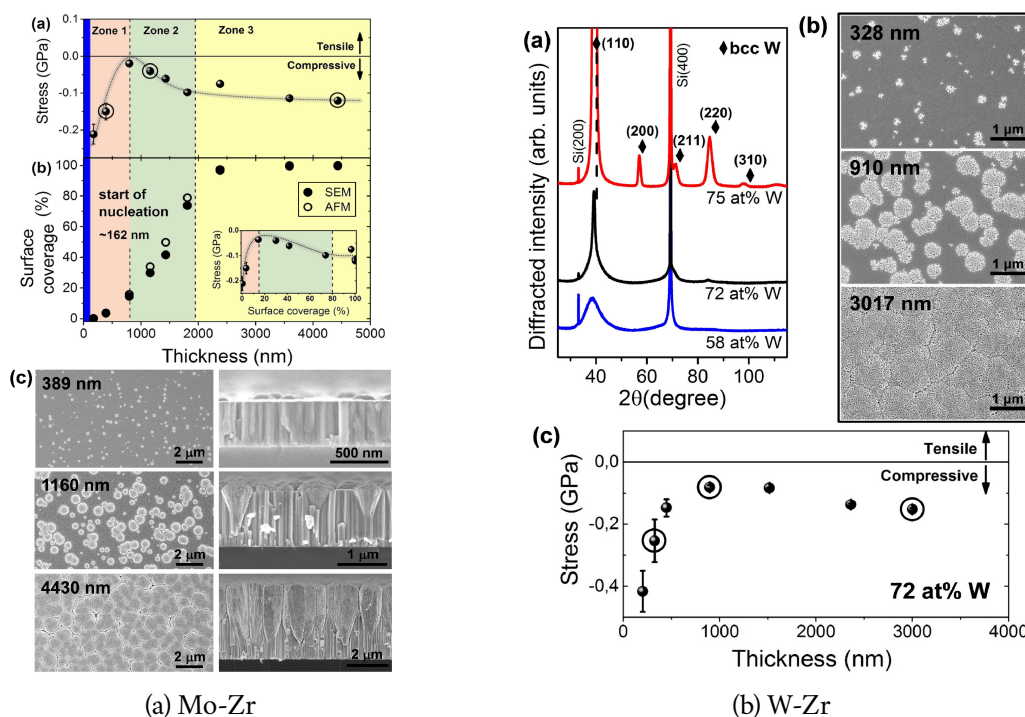
Obrázek 2.15: Rentgenové difraktogramy vrstev W-Zr při různých složeních spolu se snímky povrchu ze SEM a AFM. Převzato z Ref. [18]



Obrázek 2.16: SEM snímky povrchu a lomu vrstvy W-Zr (28 at.% Zr) s amorfně krystalickou strukturou. Převzato z Ref. [18]

2. Současný stav poznání

Důkladnější zkoumání mikrostruktury pak ukázalo, že směrem dovnitř materiálu se útvary zužují a tvoří jakýsi kuželovitý polykrystalický hrot, viz obr. 2.16. Tyto krystalické struktury jsou často propojeny mezi sebou, nicméně si stále zachovávají svůj kruhový tvar. Jejich okolí je pak tvořeno amorfni matricí, o čemž svědčí jak XRD, tak malá drsnost povrchu patrná z AFM snímků. EDS analýzou bylo také zjištěno, že obě fáze mají stejné prvkové složení [18]. Na obrázku 2.16 jsou SEM snímky této struktury na povrchu a v lomu, ze kterých je zřejmé, že velikost krystalků jej tvořící není náhodná. Největší krystalky jsou na povrchu ve středech útvarů a směrem ven se zmenšují. Průměry kruhů na povrchu se pohybují nejčastěji kolem $4\ \mu\text{m}$ a jejich rozdělení má ostrou maximální hodnotu kolem $4,4\ \mu\text{m}$. To je ve shodě s předpokladem, že povrchový průměr je úměrný hloubce primární nukleace [18]. Největší průměry pak odpovídají nukleaci blízko substrátu substrátu, viz obr. 2.16c.



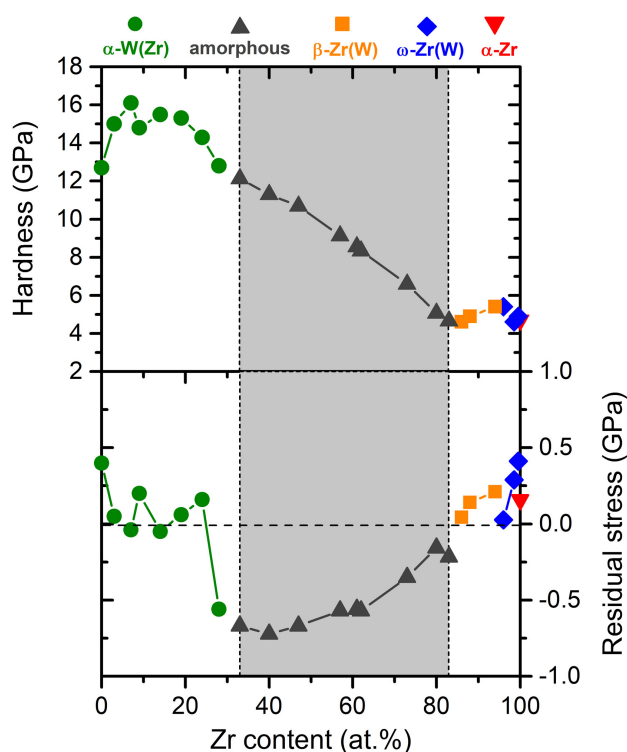
Obrázek 2.17: Závislost mikrostruktury a zbytkového pnutí na tloušťce vrstvy. Převzato z Ref. [19]

Tento efekt není ale vlastní jen tomuto systému. Podobný efekt byl pozorován také například v práci Borroto et al., kde byly zkoumány vrstvy na bázi Mo-Zr [19]. I zde byly pozorovány tyto špičaté krystalické útvary, pro které byl charakteristický nárůst jejich poměru k amorfni fázi s tloušťkou vrstvy. Kromě toho bylo v článku poukázáno na vývoj kompresního pnutí vrstev s rostoucí tloušťkou filmu a vývojem krystalických struktur. To vše je shrnuto na obrázku 2.17a, kde je růst vrstvy roz-

dělen do tří zón podle fází růstu nanokrystalů. V první zóně dochází k prvotním nukleacím a růstu krystalů aniž by se vzájemně dotýkaly. Zde dochází ke snižování kompresního pnutí, resp. růstu tahové složky v důsledku tohoto růstu [19]. V druhé zóně již dochází ke spojování kuželů a opětovnému růstu kompresní složky. Ve třetí zóně je pokryta většina povrchu a pnutí se ustálí na konečné hodnotě. Obdobný vývoj byl ve stejné studii pozorován i pro W-Zr, jehož data jsou na obrázku 2.17b.

2.2.4 Mechanické vlastnosti

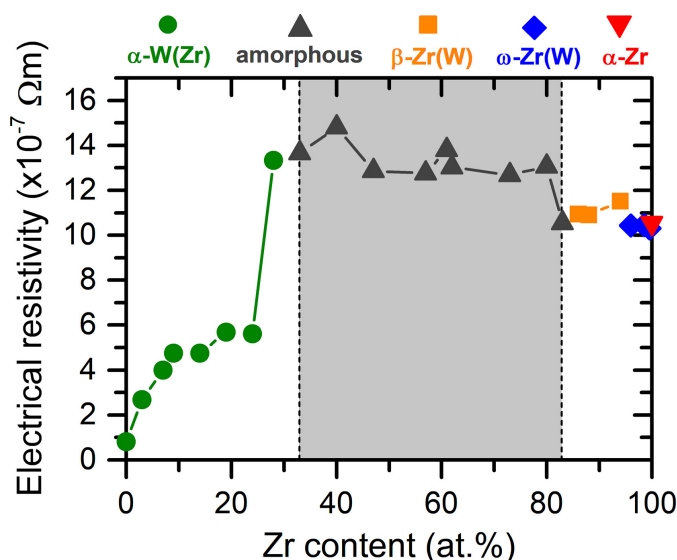
Tvrdości vrstev změřené nanoindentací jsou spolu s hodnotami zbytkového pnutí vykresleny na obrázku 2.18 [15]. Nejvyšší tvrdości je dosaženo pro krystalické vrstvy s nízkým obsahem Zr asi 13 at.%, kde k nárůstu tvrdości oproti čistému W dochází pravděpodobně díky příměsovému zpevnění. V oblasti amorfni fáze, na obrázku vyznačené šedě, byl s růstem podílu Zr zjištěn pokles tvrdości až na hodnoty nižší než 5 GPa, což je možné vysvětlit méně kovalentním charakterem vazeb Zr [15]. Při indentacích amorfniích filmů se objevily výrazné *shear bands*, což jsou jevy typické pro kovová skla. Krystalické vrstvy s převahou Zr naopak dosahovaly lokálního maxima tvrdości 5,4 GPa kolem 95 at.% Zr. U amorfniích vrstev bylo pozorováno kompresní zbytkové pnutí, zatímco pro krystalické vrstvy bylo převážně tahové.



Obrázek 2.18: Tvrdości a zbytkové pnutí vrstev W-Zr různých složení. Převzato z Ref. [15]

2.2.5 Elektrické vlastnosti

Závislost složení vrstvy a elektrické rezistivity tohoto systému, která je vykreslena na obr. 2.19, je méně monotónní než v případě Zr-Cu [15]. Při postupném zvyšování obsahu Zr dochází k hladkému růstu rezistivity z hodnoty $0,8 \times 10^{-7} \Omega m$ pro čistý W do $5,6 \times 10^{-7} \Omega m$ pro 24 at.% Zr. Při složení odpovídajícímu prvnému výskytu amorfnní fáze při 28 at.% Zr dochází ke skokovému nárůstu rezistivity k hodnotám kolem $13 \times 10^{-7} \Omega m$, které pak v celém rozsahu přítomnosti amorfnní fáze zůstávají víceméně konstantní. Ve zbytku vrstev s obsahem Zr od 83 at.%, které již byly opět krystalické, se rezistivita pohybovala kolem $11 \times 10^{-7} \Omega m$. [15]

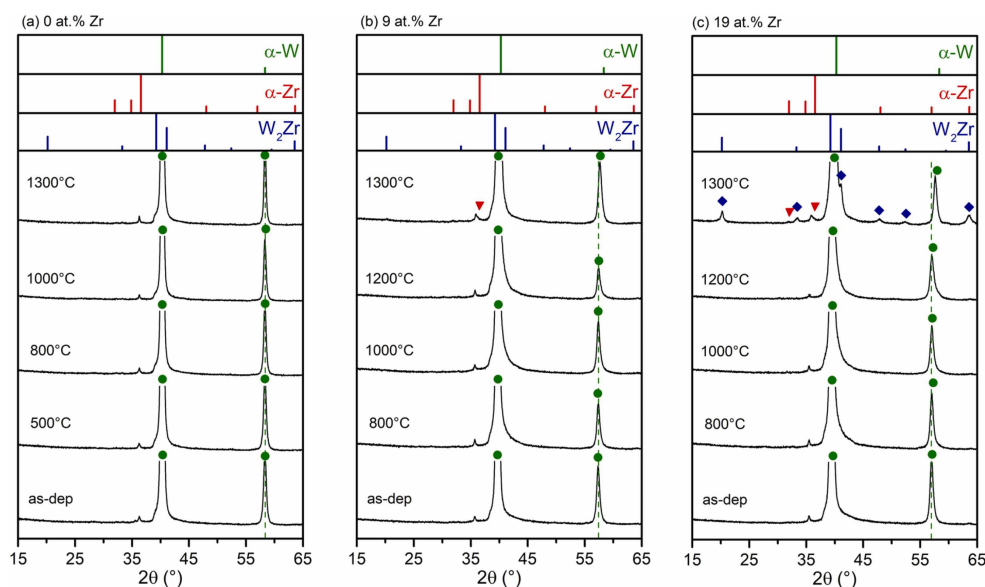


Obrázek 2.19: Závislost rezistivity vrstev W-Zr na složení. Převzato z Ref. [15]

2.2.6 Teplotní stabilita

Tepelné vlastnosti a stabilita tenkovrstvých materiálů ze systému W-Zr byly studovány jak pro krystalické vrstvy α -W(Zr), tak pro vrstvy s amorfnní strukturou [20]. Analýzy byly provedeny pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie, termogravimetrie, skenovací elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce.

Pro krystalické vrstvy bohaté na W byly při zahřívání až na $1300^\circ C$ v atmosféře Ar zaznamenány změny pouze ve struktuře, a nikoli v tepelném toku při zahřívání. Čistý α -W nevykazoval žádné změny fázového složení ani při $1300^\circ C$, viz obr. 2.20a. Naproti tomu tuhé roztoky s 9 at.% a 19 at.% Zr prošly precipitací, při které vznikly fáze α -Zr a W_2Zr , viz obr. 2.20b,c.

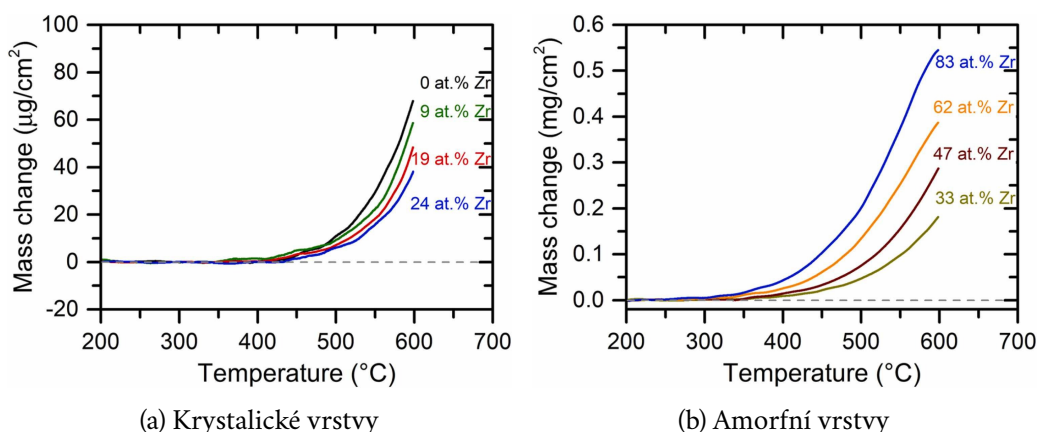


Obrázek 2.20: Rentgenové difraktogramy vrstev W-Zr po žíhání na různé teploty. Převzato z Ref. [20]

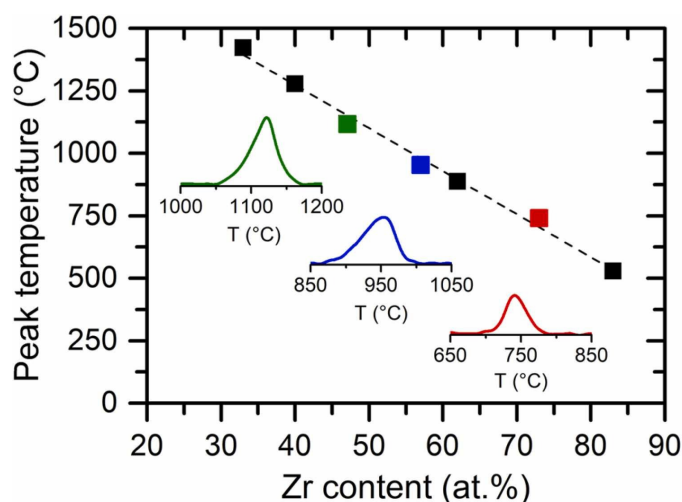
Měření pomocí termogravimetrie ve vzduchu pak ukázalo, že nárůst hmotnosti je nižší při vyšším obsahu Zr, viz obr. 2.21a. SEM snímky lomů vrstev po žíhání až na 600 °C ukázaly, že na povrchu vzniká ochranná oxidická vrstva, jejíž tloušťka se snižuje s obsahem Zr. To je možné vysvětlit těsnějším uspořádáním ZrO_2 oproti WO_3 , které brání difuzi O, ale také menším objemem oxidu na jeden atom kovu. Zmíněný pokles v nárůstu hmotnosti je důsledkem dokonalejší difuzní bariéry vytvořené oxidy Zr. S rostoucím obsahem Zr také dochází k amorfizaci oxidické vrstvy.

Pro složení odpovídající amorfním vrstvám analýza pomocí DSC ukázala, že stabilita vrstev klesá s obsahem Zr, jak je vidět na obr. 2.22. Všechny vrstvy byly žíhány na teplotu 1300 °C s výjimkou té s 33 at.% Zr, která vykazovala stabilitu až do teploty krystalizace 1420 °C, což je hodnota pro binární kovová skla poměrně vysoká [20]. Tento vzorek byl proto žíhán do 1500 °C. Po žíhání ve všech strukturách dominuje fáze α -Zr a W_2Zr odpovídající precipitátům v krystalických filmech.

Termogravimetrická měření na amorfních vrstvách ukázala, že na rozdíl od krystalických vrstev dochází při žíhání ve vzduchu k výraznějšímu nárůstu hmotnosti u vrstev s vyšším podílem Zr, viz obr. 2.21b. Snímky SEM pak ukázaly homogenitu žíhaných vrstev, kde nebyl znatelný přechod mezi vrstvou a jejím oxidem, přestože docházelo ke zvyšování tloušťky. EDS analýza lomu pak ukázala rovnoměrné rozložení prvků W, Zr a O v objemu vrstvy. K oxidaci materiálu došlo tedy rovnoměrně, přičemž poměr prvků dokazuje přítomnost podstechiometrických oxidů, které jsou též termodynamicky výhodné [20]. Při dalším růstu teploty nicméně dojde k dosažení stechiometrie a postupné krystalizaci vrstev.



Obrázek 2.21: Termogravimetrické křivky vrstev W-Zr na vzduchu. Převzato z Ref. [20]



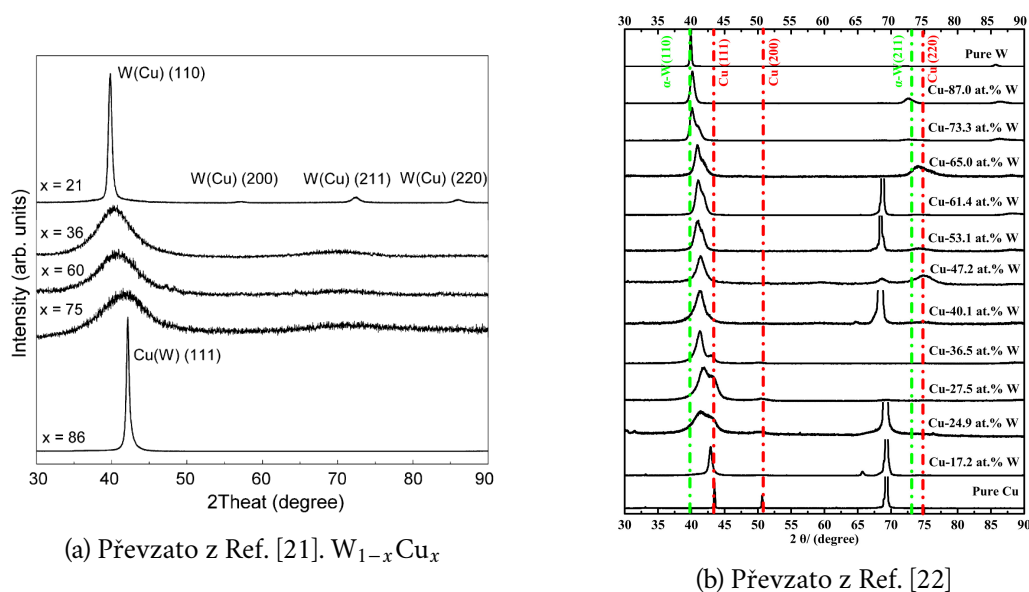
Obrázek 2.22: Závislost teploty krystalizačního peaku DSC na složení vrstev W-Zr. Převzato z Ref. [20]

2.3 Slitiny ze soustavy W-Cu

O tenkovrstvých materiálech ze soustavy W-Cu zatím nebylo publikováno mnoho prací, nicméně v této části autor shrnuje informace některých z nich.

2.3.1 Struktura

V práci Zong et al. byly na substrátu Si DC magnetronovým naprašováním připraveny vrstvy na bázi W-Cu s proměnným složením mezi 7 a 86 at.% Cu [21]. I zde byla pomocí rentgenové difrakce analyzována struktura vybraných vrstev a v rozsahu mezi 36 a 75 at.% byla prokázána přítomnost typických nízkých peaků amorfni



Obrázek 2.23: Rentgenové difraktogramy vrstev W-Cu různých složení.

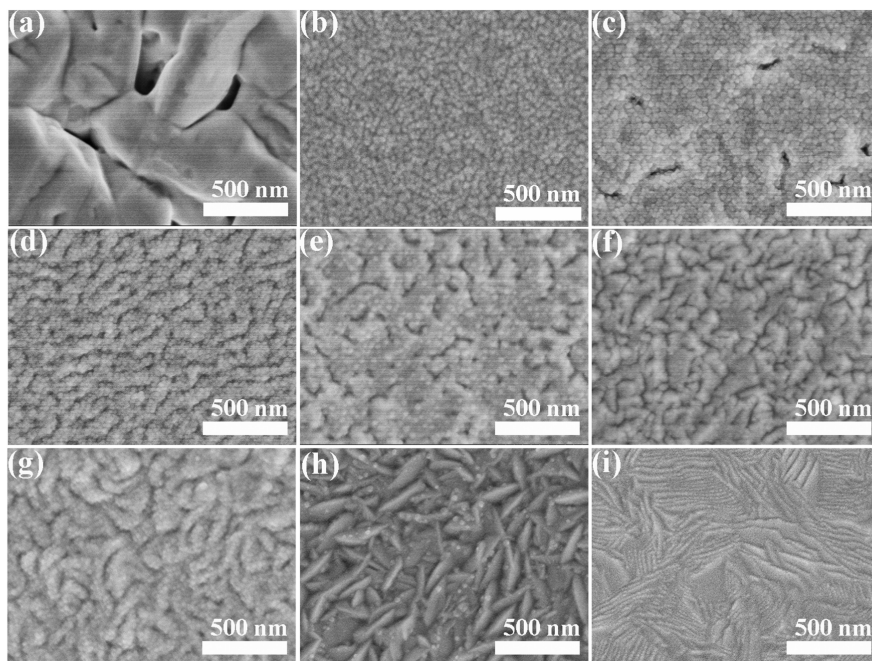
struktury. To ukazuje, že pomocí magnetronového naprašování je možné připravit amorfní vrstvy i pro binární systémy s téměř stejným atomovým poloměrem, který je pro oba prvky kolem $1,55 \text{ \AA}$ [8]. Příslušné difraktogramy s označenými význačnými peaky jsou vidět na obrázku 2.23a. Pro složení mimo amorfní oblast bylo pro 21 at.% Cu prokázána bcc struktura W(Cu). Naopak pro 86 at.% Cu byl tento prvek uspořádán do své rovnovážné fcc mřížky, ve které byl W rozpuštěn.

Obdobných výsledků bylo dosaženo práci Xie et al., kde byly vrstvy naprašovány za podobných podmínek rovněž na substráty Si s jemnějším spektrem kompozic [22]. Získané difraktogramy jsou k nahlédnutí na obrázku 2.23b, kde je možné vidět, že pro čisté jednovrstvkové vrstvy poloha peaků dobře souhlasí se standardy fází α -W a fcc-Cu. Při přidávání příměsí pak dochází k posunu peaků a jejich rozšiřování. Podle autorů toto rozšíření v rozsahu od 17,2 do 40 at.% W indikuje přítomnost amorfních a nanokrystalických oblastí současně, nicméně na části z nich jsou patrné také zdvojené peaky, které naznačují existenci dvoufázové krystalické struktury.

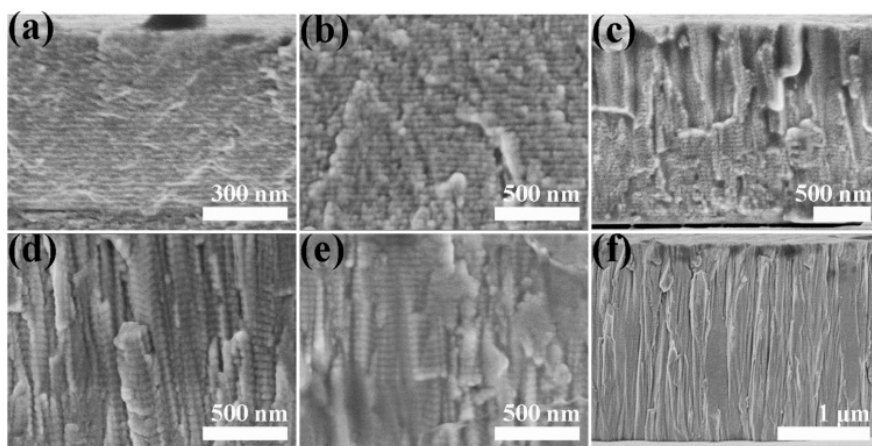
2.3.2 Mikrostruktura

Zkoumání povrchové morfologie pomocí SEM ukázalo její závislost na složení [22], kde se struktura měnila z velmi hrubozrnné, pro čisté Cu vrstvy, na jemné husté struktury. Ukazuje se, že s přibývajícím množstvím W dochází ke zjemňování a prodlužování zrn, viz obr. 2.24. Důkladnější analýza lomů vrstev také odhalila, že struktura je tvořena multivrstvým uspořádáním, kde jednotlivé vrstvy jsou kolem 20 nm tlusté. Tato multivrstvá struktura se také zdá být závislá na depoziční rychlosti a

frekvenci rotace substrátu. Snímky lomů vrstev, které toto vrstvení demonstrují, jsou na obrázku 2.25. Kontrast mezi jednotlivými úrovněmi, který je na snímcích patrný, pochází ze změn poměrů prvků ve vrstvách bohatých střídavě na Cu a W. Samovolná tvorba těchto nanovrstev je pravděpodobně důsledkem difuzních bariér, kterou je v tomto případě W.



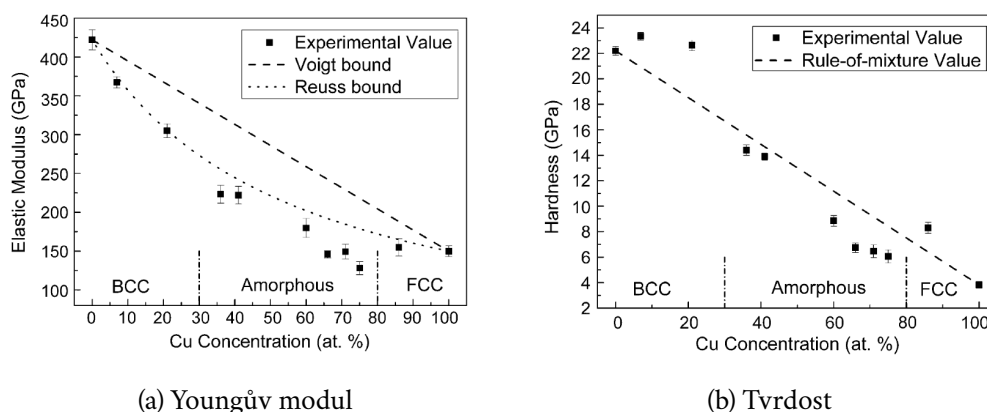
Obrázek 2.24: SEM snímky povrchů vrstev W-Cu různých složení. Převzato z Ref. [22]. (a) čisté Cu, (b) 24.9 at.% W, (c) 36.5 at.% W, (d) 40.1 at.% W, (e) 53.1 at.% W, (f) 60.0 at.% W, (g) 73.3 at.% W, (h) 87.0 at.% W, (i) čistý W



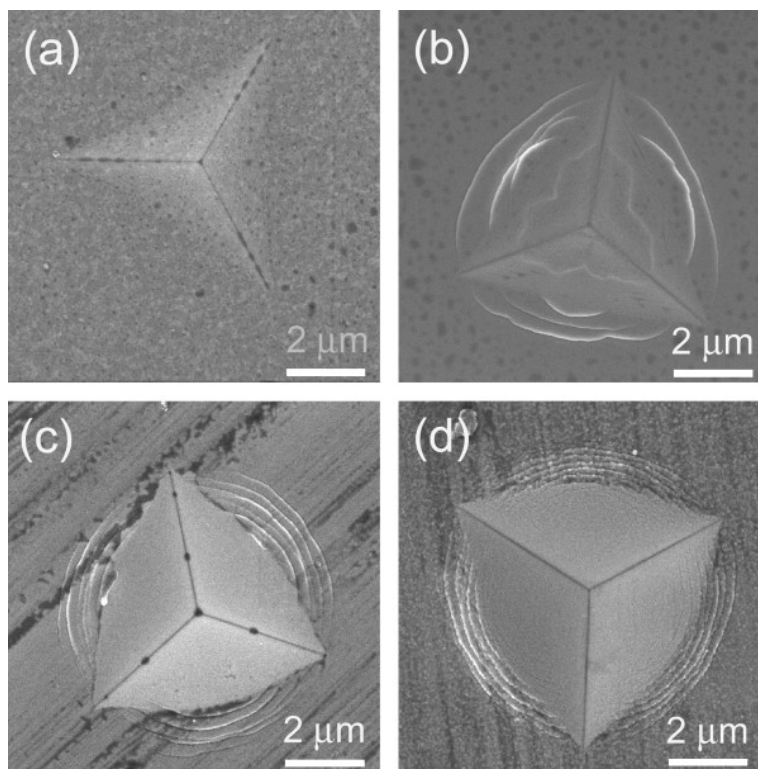
Obrázek 2.25: SEM snímky lomů vrstev W-Cu různých složení. Převzato z Ref. [22]. (a) 24.9 at.% W, (b) 36.5 at.% W, (c) 53.1 at.% W, (d) 73.3 at.% W, (e) 87.0 at.% W, (f) čistý W

2.3.3 Mechanické vlastnosti

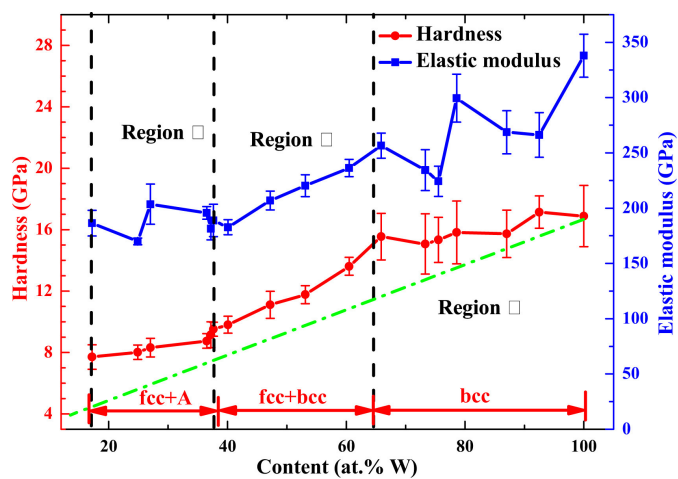
Mechanické vlastnosti vrstev na bázi W-Cu byly pomocí nanoindentačních metod měřeny v několika publikacích, a zde jsou srovnány výsledky některých z nich. Mechanické vlastnosti vrstev získaná v práci Zong et al. [21] jsou shrnuty na obrázcích 2.26a a 2.26b. Na obrázku 2.26a jsou kromě naměřených hodnot Youngova modulu vyznačeny také teoretické průběhy podle Voightova a Reussova modelu. Elastické moduly se pohybují v rozmezí širším než 300 GPa a stejně jako pro tvrdosti, které se také výrazně mění, dochází k poklesu hodnot v amorfní oblasti, což může být ještě umocněno po korekci na možné pile-upy, které budou diskutovány později. Snímky indentů také ukázaly přítomnost výrazných *shear bands* v případě amorfních vzorků, viz obr. 2.27, což naznačuje, že se jedná o kovová skla. Nanoindentační zkoušky mechanických vlastností byly provedeny též v práci Xie et al. [22]. Naměřené vlastnosti jsou shrnuty na obrázku 2.28. V této práci byly naměřeny vyšší tvrdosti než ty předpovězené lineární regresí tvrdostí čistých vrstev (*rule of mixtures*). Nicméně hodnoty jsou celkově výrazně nižší než ty naměřené například v publikaci [21].



Obrázek 2.26: Mechanické vlastnosti vrstev W-Cu v závislosti na složení. Převzato z Ref. [21]



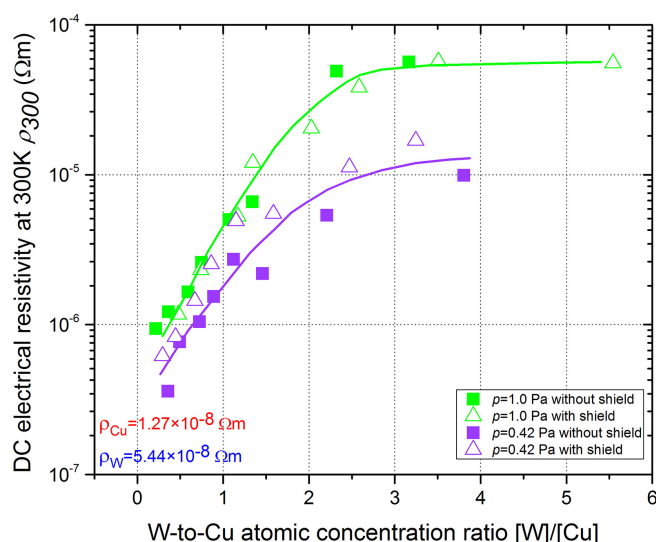
Obrázek 2.27: SEM snímky indentačních vtisků na vrstvách W-Cu různých složení. Převzato z Ref. [21]. (a) $\text{Cu}_{21}\text{W}_{79}$, (b) $\text{Cu}_{36}\text{W}_{64}$, (c) $\text{Cu}_{60}\text{W}_{40}$, (d) $\text{Cu}_{71}\text{W}_{29}$



Obrázek 2.28: Tvrdost a Youngův modul získané nanoindentací v závislosti na složení vrstev W-Cu. Převzato z Ref. [22]

2.3.4 Elektrické vlastnosti

Ve studii zkoumající W-Cu vrstvy připravované magnetronovým naprašováním pod nízkým úhlem s dvěma protilehlými magnetrony byla mimo jiné zkoumána elektrická rezistivita v závislosti na složení [23]. Byly porovnávány hodnoty pro různé tlaky pracovního plynu při depozicích a v závislosti na přítomnosti deskové bariéry oddělující dva magnetrony ve výšce pár centimetrů nad substrátem. Ukazuje se, že s rostoucím obsahem W se rezistivita výrazně zvyšuje téměř přes 2 řády, viz obr.2.29. To kvalitativně odpovídá rozdílu rezistivit těchto prvků, kde W ji má několikanásobně vyšší, nicméně hodnoty zde získané jsou o více než dva řády vyšší než objemové rezistivity čistých prvků. To je pravděpodobně důsledkem vysoké porozity připravených vrstev.



Obrázek 2.29: Závislost elektrické rezistivity W-Cu na poměru prvků. Převzato z Ref. [23]

Cíle práce

3

1. Prostudovat a shrnout současné poznatky v oblasti přípravy a vlastností binárních a ternárních tenkovrstvých slitin ze systému W–Zr–Cu.
2. Připravit vrstvy W–Zr–Cu s proměnným obsahem W a konstantním poměrem Zr/Cu metodou magnetronové depozice a provést charakterizaci jejich složení, struktury, mikrostruktury, povrchové morfologie a mechanických a elektrických veličin.
3. Zpracovat, vyhodnotit a interpretovat výsledky provedených analýz a pokusit se nalézt korelace mezi složením, strukturou a vlastnostmi připravených vrstev.

Použitá metodika

4

Tato kapitola je věnována metodice využití v této práci jak pro přípravu vrstev, tak k jejich charakterizaci. Tímto způsobem je také i rozčleněna. První část se věnuje technologii magnetronové depozice a přípravě vzorků, zatímco druhá je zaměřena na metody jejich charakterizace. Toto snad pomůže čtenáři lépe přiblížit celý proces tvorby této práce. Na obsah následujících stran je pak také odkazováno v kapitole 5, kde jsou výsledky těchto metod prezentovány a diskutovány.

4.1 Příprava vzorků

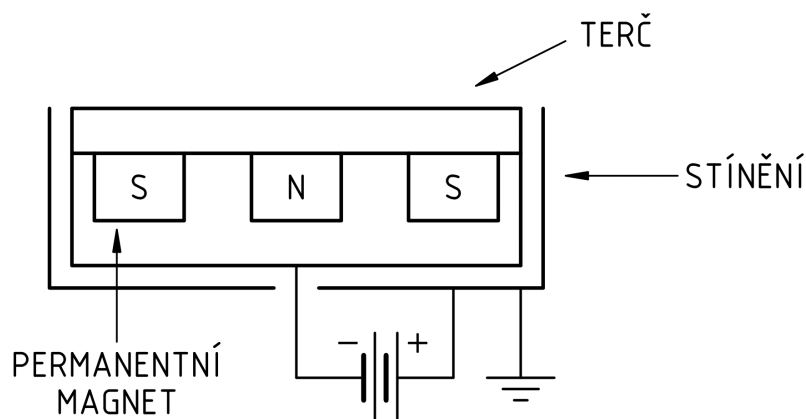
Na následujících odstavcích jsou popsány postupy a technologie použité při depozici vrstev. Nejprve je stručně vysvětlen obecný fyzikální princip magnetronového naprašování. Dále je pak už konkrétněji popsána konfigurace použitého systému a podmínky při depozicích.

4.1.1 Magnetronové naprašování

Metody PVD (*physical vapor deposition*), tedy fyzikální depozice z plynné fáze, jsou příslušníkem skupiny různých přístupů k přípravě povlaků a vrstev. Hlavním rozdílem oproti některým jiným postupům je, že při depozici z plynné fáze dochází k růstu vrstvy atom po atomu. Z toho pak plynou některé důležité důsledky, jako například vysoká chladicí rychlost důležitá pro přípravu amorfních materiálů. Kromě toho je možné do určité míry řídit energii a intenzitu toku atomů dopadajících na substrát a díky tomu připravovat vrstvy s optimální strukturou a vlastnostmi.

Magnetronové naprašování, kterým byly připraveny vrstvy pro tuto práci, je technologie známá již od 30. let 20. století [24], přestože v současné době stále pociťuje značný rozvoj. Stejně jako u DC naprašování je k tvorbě toku atomů využíváno bombardování terče, což je materiál umístěný na katodě, kladnými ionty pracovního plynu, které vznikly v plazmatu a byly urychleny elektrickým polem v oblasti

katodového spádu. Kinetická energie je následně předána atomům v terči, které v důsledku toho mohou opustit povrch pevné látky. Kromě toho při kontaktu iontu s terčem vznikají sekundární elektrony, které jsou klíčové pro udržení výboje. Tyto rozprášené atomy poté mohou zkondenzovat na substrátu, kterému předají svou energii. Magnetronové naprašování se oproti této základní konfiguraci liší v použití magnetického pole, které je nejčastěji generováno permanentními magnety v zařízení zvaném magnetron. Toto magnetické pole ovlivňuje trajektorie volných nosičů náboje a to zejména pohyblivých elektronů, které pak konají gyrační pohyby kolem siločar a jsou tak zadržovány v blízkosti terče, kde probíhají téměř všechny ionizační procesy. Důsledkem ovlivnění pohybu elektronů je také tzv. Hallův proud, který v důsledku driftu elektronů kolem osy magnetronu teče blízko povrchu terče a který může být i výrazně vyšší než je proud výboje. Planární konfigurace magnetronu, podobná té použité pro depozice v této práci, je znázorněna na obrázku 4.1.



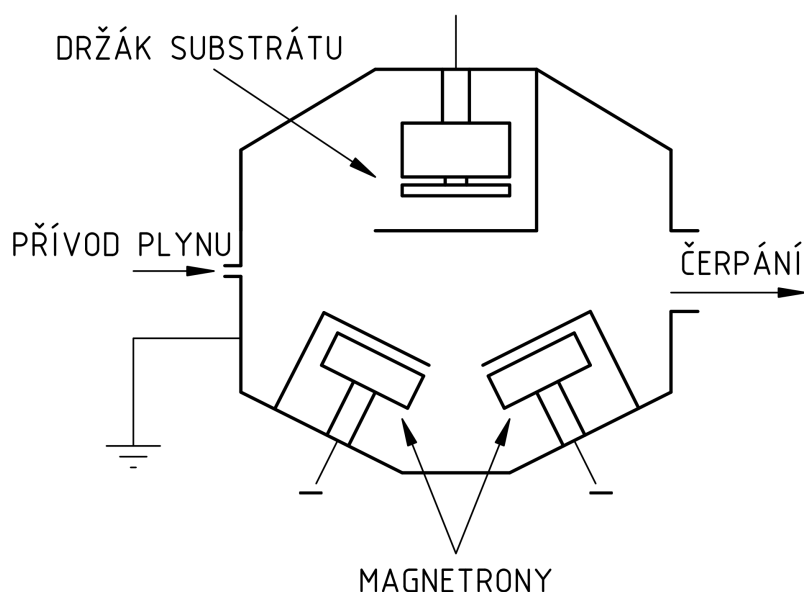
Obrázek 4.1: Zjednodušené schematické znázornění magnetronu.

Rozprašovaný terč je umístěn na zbytku magnetronu, jehož důležitou částí jsou permanentní magnety tvořené centrálním a vnějším prstencovým magnetem s obrácenou polaritou. Tímto způsobem je vytvořeno požadované magnetické pole nad povrchem terče. Elektrické pole nutné k zapálení a udržení výboje je realizováno přivedením záporného potenciálu vzhledem k uzemněné anodě. Kolem magnetronu, kromě směru depozice, je v těsné blízkosti uzemněné stínění. To má za úkol zabránit vytvoření výboje pomocí omezení vzdálenosti mezi elektrodami na úroveň, kdy již není možné daným napětím elektrony urychlit na energii dostatečné pro ionizaci pracovního plynu. Nezbytné je také účinné chlazení magnetronu, jelikož rozprašování je velmi neefektivní proces, kde je většina energie přivedené dopadajícími ionty přeměněna na teplo.

Kromě popsaného DC režimu magnetronového naprašování byl v této práci použit tzv. HiPIMS režim (*high power impulse magnetron sputtering*), při kterém je do výboje dodáván výkon ve formě stejnosměrných pulzů s nízkou frekvencí (<10 kHz) a střídou (<10 %) [25]. Tento postup umožňuje dosáhnout vyšších stupňů ionizace plazmatu i pokud bude střední výkon srovnatelný s DC výkonem na stejném terči. HiPIMS režim se od svého nepulzního protějšku liší i v dalších zásadních charakteristikách. Jednou z nich je větší počet ionizovaných rozprášených atomů, což má za následek vrácení větší části rozprášených atomů zpět na terč, který pak sami rozprašují (*self-sputtering*). Vyšší podíl iontů i v toku deponovaných atomů pak rozšiřuje možnosti v řízení energie dopadajících iontů pomocí změn intenzity elektrického pole v jeho blízkosti (v přielektrodové oblasti) skrze změny potenciálu na držáku substrátů.

4.1.2 Depoziční systém

Všechny depozice byly realizovány pomocí systému *AJA International ATC 220-V*. Celý systém sestává z mnoha částí, nicméně zde jsou zmíněny pouze ty nejdůležitější naprosto klíčové pro přípravu vrstev. Hlavní součástí je vakuová komora, která je nezbytná pro celý proces a ve které vlastní depozice probíhají. Dosažení dostatečně čistého vakua je důležité jak z hlediska čistoty prostředí, tak kvůli realizaci výboje a transportu rozprášených atomů na substrát. K čerpání komory je používána kombinace turbomolekulární vývěvy s předčerpávací vícestupňovou Rootsovou vývěvou. Pracovním plynem je v tomto systému Ar, který je kromě chemické inertnosti vhodnou volbou z hlediska dobrého poměru ceny a schopnosti rozprašovat. Uspořádání komory je graficky znázorněno na obrázku 4.2. V komoře je upevněn držák substrátu, na který je možné upevnit vzorky pomocí *lock and load* systému, jež využívá malé přechodové komůrky umožňující vložení substrátů bez zavzdušnění hlavní komory. Pro depozice materiálů je možné používat až čtyři magnetrony zároveň, což umožňuje provádět depozice složitých víceprvkových materiálů. Na terče je při stejnosměrných režimech jako DC a HiPIMS, přiváděn záporný potenciál vzhledem k uzemněné anodě, kterou je stěna komory. Samotný držák substrátu pak může být uzemněn nebo na něj může být pomocí dalšího elektrického zdroje přiveden nejčastěji záporný potenciál, což umožňuje regulaci potenciálového spádu u substrátu. V případě této práce byl ale držák substrátu na tzv. plovoucím potenciálu. To znamená, že tato součást nebyla připojena do obvodu, ale samotný výboj způsobil jeho nabití pohyblivějšími elektrony na lehce záporný potenciál.



Obrázek 4.2: Zjednodušené schematické znázornění depozičního systému.

4.1.3 Depozice vzorků

Jednotlivé depozice byly provedeny na sérii substrátů, které mohou být použity pro různá měření. Většina analýz pro účely této práce byla provedena na vzorcích s monokrystalickým substrátem Si o orientaci (100). Výjimkou byla měření elektrické rezistivity, pro které byl použit zoxidovaný Si. Všechny substráty byly před depozicí vyčištěny pomocí ultrazvukové čističky a následně očištěny izopropylalkoholem. Samotná vakuová komora byla také před každou depozicí odčerpána na tlaky výrazně nižší než při depozici, aby došlo k odplynění komory a odstranění molekul adsorbovaných na stěnách. Tyto tlaky se pro všechny depozice pohybovaly řádově v jednotkách 10^{-5} Pa. Samotné depozice pak probíhaly v Ar atmosféře při tlaku 0,533 Pa.

Jelikož bylo nutné řídit rychlost depozice všech tří prvků naráz, bylo dosažení požadovaného složení obtížnější než pro binární systém. Naším cílem bylo připravit vrstvy o tloušťce $2 \mu\text{m}$ s konstantním poměrem Zr a Cu, který byl zvolen jako 1:1. Měnit se měl pouze jejich poměr k obsahu W. Po každé z depozic bylo dosažené složení měřeno pomocí EDS, a jelikož se často nepodařilo dosáhnout požadovaných charakteristik, bylo připraveno o něco více vzorků než bylo nakonec použito pro další analýzy. Poměr jednotlivých prvků ve vrstvě byl řízen různými parametry v závislosti na režimu daného terče. Na terčích provozovaných v DC módu, kterými byly v tomto případě W a Zr, byly toky atomů regulovány výkonem výboje. Pro HiPIMS režim, který byl v našem případě použit terči Cu, mohou být podmínky

napájení určeny třemi parametry. Těmi byly v našem případě napětí, frekvence a čas, po který je napětí v jedné periodě zapnuto. HiPIMS výboj byl na tomto terči použit z důvodu omezení depoziční rychlosti, která je příliš velká kvůli vysokému rozprašovacímu výtěžku Cu. Kromě toho použití HiPIMS režimu, jak bylo řečeno výše, zvyšuje podíl iontů v toku na substrát, což může být užitečné z hlediska dodatečně dodané energie, která může napomoci densifikaci a zlepšení vlastností vrstvy.

Před spuštěním depozice je nutné vždy vypočítat řídicí parametry tak, aby byla připravená vrstva správně tlustá se správným poměrem prvků. Z toho důvodu byly měřeny depoziční rychlosti jednotlivých magnetronů pomocí piezoelektrického senzoru. Na něm nadeponovaný materiál měnil jeho hmotnost a tím i jeho rezonanční frekvenci, jejíž změna je měřena. V závislosti na naměřených hodnotách pak byly upravovány hodnoty napájení terčů a časů depozic. Výkony na DC magnetronech (W, Zr) byly měněny v rozsahu od 0 do 250 W, což je horní hranice možného dodaného výkonu. Konkrétně na terči W se výkon zvyšoval, za účelem růstu jeho depoziční rychlosti, až do dosažení zmíněné horní hranice při 42 at.% W. Od tohoto obsahu výše byl poměr prvků řízen ostatními magnetrony. Na terči Cu v HiPIMS módu byl držen konstantní čas pulzu 200 μ s. Napětí pak bylo nastaveno, aby bylo dosaženo stabilního HD (*high density*) módu, přičemž tato hodnota se snižovala s opotřebením terče. Samotná depoziční rychlost Cu byla řízena frekvencí. Výkon na terči Zr pak byl řízen pro konečnou úpravu mezivprvkových poměrů. Konkrétní hodnoty elektrických parametrů jednotlivých depozic zkoumaných 11 vzorků jsou shrnuty v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Elektrické parametry magnetronů při depozicích zkoumaných vrstev.

W (at.%)	P_{Zr} (W)	P_W (W)	U_{Cu} (V)	t_{ON} (μ s)	f (Hz)
0	220		625	200	19
9	245	35	625	200	19
20	245	90	635	200	23
32	245	165	635	200	25
42	245	250	640	200	31
52	180	250	665	200	27
58	105	250	690	200	25
67	96	250	700	200	17
80	63	250	700	200	9
89	32	250	700	200	5
100		250			

4.2 Charakterizace vzorků

V této části jsou popsány metody charakterizace materiálů, které byly použity pro účely této práce. Většina prostoru je věnována metodám charakterizace materiálů, které jsou vzhledem k jejich obecné známosti popsány velmi stručně z hlediska fyzikálních principů, na jejichž základě fungují, a jejich konkrétního použití v této práci. Naopak některé z částí popisující metodiku analýzy dat specifickou pro tuto práci jsou popsány o něco podrobněji.

4.2.1 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce patří mezi klíčové metody pro charakterizaci struktury nejen v materiálovém výzkumu. Využívá rozptylu rentgenového záření na elektronových obalech atomů uspořádaných v materiálu, přičemž při různých polohách zdroje záření a detektoru pak může docházet k interferenci a vzniku difrakčních minim a maxim. Při ozařování krystalu dojde ke konstruktivní interferenci rozptýleného záření za podmínek daných Braggovou rovnicí, které zjednodušuje difrakci jako interferenci odrazů od jednotlivých krystalografických rovin krystalu:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Existují různé experimentální konfigurace, lišící se hlavně ve vzájemné poloze detektoru, zdroje a vzorku. Asi nejdůležitější z nich, používaná pro analýzu práškových a polykrystalických materiálů, se nazývá Bragg-Brentano. Ta využívá synchronního pohybu detektoru i rentgenky vzhledem ke vzorku. Možnost a zároveň nutnost použití polykrystalických vzorků vyplývá z toho, že využíváme difrakci od mnoha různě orientovaných zrn, přičemž v každém malém intervalu úhlu θ k ní dochází pro jejich různé orientace.

Dále v této práci jsou prezentovány difraktogramy získané pomocí metody GIXRD (*grazing incidence X-ray diffraction*), což je v podstatě modifikace uspořádání Bragg-Brentano. V této konfiguraci, která je velmi důležitá pro analýzu tenkých vrstev, je úhel mezi primárním paprskem a povrchem vzorku nastaven na konstantní nízké hodnotě obvykle do pár stupňů. Tím je pak dosaženo potlačení odezvy materiálu substrátu. Difrakční úhel je pak řízen pouze změnami polohy detektoru. V této práci byla tato metoda s incidenčním úhlem 2° použita k analýze fázového složení porovnáním poloh a intenzit peaků naměřených spekter s těmi získanými měřeními objemových standardů jednotlivých fází přítomných prvků. Vlnová délka zde použitého záření byla $1,54 \text{ \AA}$ odpovídající charakteristickému záření $\text{CuK}\alpha$.

4.2.2 Profilometrie

Pro měření povrchové morfologie jsou používána různá zařízení, pomocí kterých je možné určit například drsnost povrchu nebo jiné veličiny jako je tloušťka. Nejzákladnější možností je použití profilometru na bázi mechanického stylusu [26]. Dalšími modernějšími možnostmi je optické profilometry nebo přístroje na bázi AFM nebo STM. Pro účely této práce byl použit systém *Dektak 8 Stylus Profiler* a to konkrétně pro měření tlouštěk a zbytkového pnutí deponovaných vrstev.

Měření tloušťky bylo realizováno pomocí zakrytí malé oblasti substrátu. Po následné depozici byl vytvořen ostrý schod, kde substrát rychle přechází v plně vyvinutou vrstvu. Pomocí profilometru byl poté naměřen lineární profil povrchu přes toto rozhraní. Ze získaných dat pak byla analyzována kolmá vzdálenost dvou rovnoběžných přímk procházejících povrchem vrstvy a substrátu. Měření bylo prováděno zpravidla třikrát, přičemž za výslednou hodnotu je považován aritmetický průměr z měření. Tato metoda může mít nicméně některá omezení jako je možnost poškození vrstvy v případě měkkých materiálů nebo omezení přesnosti měření u drsných vzorků [27].

Zbytkové pnutí vrstvy bylo získáno měřením profilu nadeponovaného vzorku při pokojové teplotě. Rozlišujeme pnutí tepelné, které je důsledkem rozdílu teplotních roztažností vrstvy a substrátu, a vnitřní, které zahrnuje ostatní vlivy jako mikrostruktura a rozdílnost mřížek substrátu a vrstvy [28]. To se pak projeví prohnutím vzorku, které je konvexní pro tahové pnutí a konkávní pro kompresní pnutí. Toto prohnutí je tedy možné změřit profilometrem a přepočítat na pnutí, což je nejčastěji realizováno Stoneyho formulí [29].

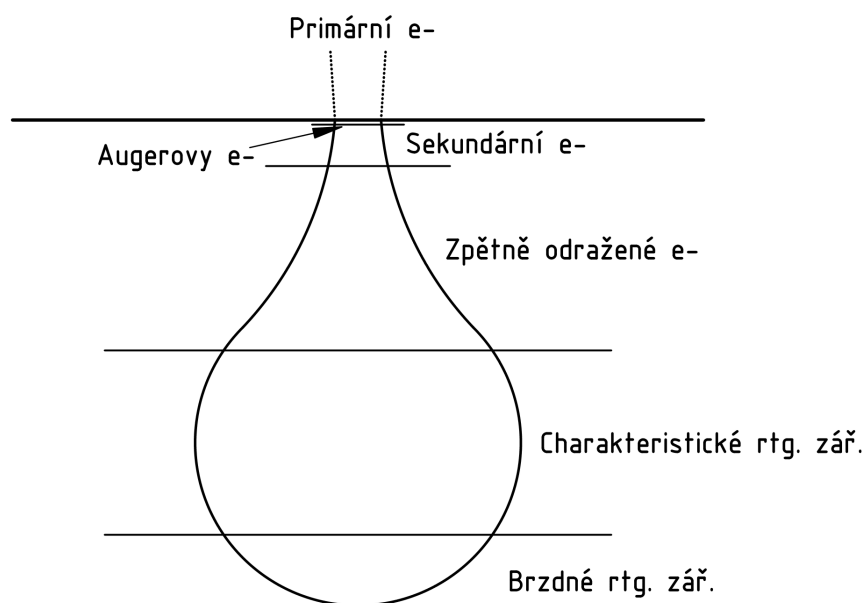
4.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscope*, SEM) je zařízení, které k mapování povrchu využívá urychlený soustředěný elektronový paprsek, který následně interaguje se vzorkem. Pro omezení rozptylu elektronů o molekuly vzduchu a kontaminaci součástí je nutné vysoké vakuum [30]. Pro mapování povrchu je pak zapotřebí sledovat změny interakce paprsku s materiálem na různých místech, což je prováděno detekcí částic, které jsou produkty této interakce.

Při této interakci dochází k rozptylu primárních elektronů, přičemž pro detekci jsou důležité ty částice, kterým se podaří uniknout zpět ze vzorku s energií ne o mnoho nižší než primární. Tyto elektrony se označují jako zpětně odražené (*backscattered electrons*, BSE). Další možností je pak detekce nízkoenergetických sekundárních elektronů, které byly uvolněny z materiálu v důsledku nepruž-

ných srážek primárních elektronů s elektrony vázanými v materiálu. Právě kvůli jejich nízké energii a pozici detektoru, nejčastěji po straně, je možné lépe zachytit morfologii povrchu, díky stínicímu efektu a zvýraznění hran, které se zde projevují. Tyto elektrony jsou ve většině případů detekovány pomocí Everhart-Thornley detektoru, který obsahuje scintilátor, světlovod a fotonásobič pro vytvoření detekovatelného signálu. Jelikož scintilátor potřebuje pro generaci obvykle viditelných fotonů urychlené elektrony, je zapotřebí silné elektrické pole, které je ale nutné odstínit kvůli omezení ovlivnění primárního svazku. To je realizováno pomocí Faradayovy klece, která je na nižším, nicméně také kladném potenciálu nutném pro přitažení sekundárních elektronů.

V důsledku interakce vznikají i další produkty jako je charakteristické rentgenové záření a Augerovy elektrony, které jsou důsledkem uvolnění energie při elektronových deexcitacích do nižších neobsazených stavů po vyrazení některého elektronu z vnitřních slupek. Kromě toho je uvolňováno spojitě brzdné záření v důsledku zpomalování elektronů v objemu materiálu. Každá ze zmíněných částic nicméně dokáže uniknout z jiné hloubky materiálu a taktéž z jiné projektované plochy, což znamená odlišná rozlišení jejich detekce. Znázornění interakčního objemu včetně hloubky původu jednotlivých sekundárních částic způsobených dopadem primárních elektronů je na obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Zjednodušené znázornění interakčního objemu SEM.

Skenovací elektronový mikroskop *Hitachi SU-70* byl v této práci použit ke snímkování povrchu a vtisků po indentačních měřeních jako komplementární metoda k AFM. Samostatně byl SEM použit ke snímkování mikrostruktury vrstev na lomu. Tento systém byl také použit pro měření EDS spektra, které je popsáno na následujících odstavcích. Při pozorování zmíněných lomů byl použit detektor sekundárních elektronů, který je pro tyto účely vhodný z hlediska zdůraznění povrchové morfologie. Velikost urychlovacího napětí bylo ve většině případů 15 nebo 20 kV. Indikované zvětšení bylo pro obecné lomové snímky 25 000×.

4.2.4 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie

Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) je mikroskopická analytická metoda používaná k rozboru prvkového složení povrchu zkoumaného vzorku. Základní princip této metody spočívá v detekci spektra charakteristického rentgenového záření, které je důsledkem deexcitací elektronů ve vnitřních slupkách atomů. Pro umožnění tohoto procesu je nutné uvolnit některou z energetických hladin tím, že je přítomný elektron z atomu zcela uvolněn nebo excitován do některé z volných vyšších hladin. K tomu je třeba elektronům předat dostatečné množství energie, která je v případě EDS dodávána urychleným svazkem elektronů.

Jelikož soustředění energetických elektronů a vysoké vakuum je nutné i pro systémy elektronových mikroskopů, jsou detektory EDS často jejich součástí. Nejčastěji jsou používány detektory na bázi lithiem dopovaných křemíkových monokrystalů (*solid state detector*, SSD), kde po dopadu ionizujícího záření dojde ke generaci náboje úměrného energii fotonu [31]. Pro omezení šumu je taktéž nutné intenzivní chlazení například tekutým dusíkem.

Energiové rozlišení EDS se pohybuje v nižších stovkách eV a právě to je jedna z nevýhod oproti metodám WDS (*wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*) nebo EELS (*electron energy loss spectroscopy*). Nicméně EDS má vysoké rychlosti pořizování spekter, zejména z toho důvodu, že snímá všechny vlnové délky zároveň. Prostorové rozlišení je dáno zaostřením primárního elektronového paprsku a interakcemi uvnitř materiálu přičemž charakteristické záření pochází z velké části interakčního objemu, viz obr. 4.3. Spektrum tohoto záření je pak možné podle potřeby měřit v jednotlivých bodech nebo skenovat celé plochy a zmapovat povrch podle obsahu vybraných prvků.

EDS analýza byla v této práci použita k rozboru prvkového složení všech připravených vzorků. Konkrétně byl použit systém *Thermo Scientific UltraDry*, který byl připojen na skenovací elektronový mikroskop *Hitachi SU-70*. K nahrání spekter bylo použito urychlovací napětí 10 kV. Kvantitativní analýza byla realizována porovnáním spekter vrstev s polohami a intenzitami vybraných peaků objemových standardů W, Zr a Cu, přičemž přesnost této analýzy byla definována jako 1 at.%. Při analýze byl vždy kromě množství prvků, jež byly součástí vrstev, analyzován také obsah O a Ar, kvůli odhalení kontaminaci vrstvy složkami vzduchu. Obsah O se ale u všech vzorků pohyboval kolem 2 at.%.

4.2.5 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (*atomic force microscope*, AFM) je mikroskopická metoda řadící se mezi metody SPM (*scanning probe microscopy*). Ty využívají mikrosondy, kterou je případně AFM hrot umístěný na pružném nosníku pohybující se po vzorku. Základním principem metody je detekce silových interakcí mezi hrotem a vzorkem, které jsou převáděny na informaci o výšce povrchu v daném bodě. AFM může snímkovat v několika režimech pracujících na různých principech, nicméně povrch vzorku je vždy skenován hrotem. Pro dosažení vysokého rozlišení je nutné řídit pohyb hrotu s vysokou přesností, přičemž ta je nutná jak v laterálním, tak kolmém směru. Z toho důvodu je využíváno piezoelektrických elementů, pomocí nichž je možné ovládat jemný posun pouze změnou přiloženého elektrického pole.

Zmíněné interakční síly jsou případně nenabitého a nemagnetického nosníku superpozicí přitažlivých Van der Waalsových sil, které jsou důsledkem interagujících dipólových momentů, a odpuzivých sil vzniklých v důsledku elektrostatického odpuzování elektronových obalů a dalších kvantových efektů, které se projeví při velkém přiblížení hrotu k povrchu. Síly působící na nosník jsou měřeny pomocí laserového paprsku, který se něj odráží do sektorové fotodiody. Při změně sil dojde k průhybu nosníku, výchylce laserového paprsku a změně signálu na jednotlivých sektorech. Výchylky jsou pak zpracovávány a převedeny na informaci o výšce způsobem, který závisí na použitém režimu. Jako tři základní režimy lze označit:

- kontaktní (*contact*)
- bezkontaktní (*non-contact*)
- pokleповý (*tapping*)

První ze jmenovaných je nejzákladnější režim měření na AFM, kdy je vzájemná vzdálenost nastavena tak, aby dominovaly odpudivé síly. Pokud při pohybu dojde ke změně výšky, změní se působící síly a systém to detekuje. Reakcí je pak nejčastěji zpětnovazební úprava výšky tak, aby došlo k navrácení do původního prohnutí. Tyto opravné korekce pak odpovídají výšce povrchu v daném místě. Druhou méně častou možností je pak přímý přepočítání průhybu nosníku na vzdálenost. Kontaktní režim má nicméně některé nevýhody, které snižují atraktivitu jeho použití. Například hrot je zde v podstatě tažen po povrchu, čímž může dojít k poškození vzorku nebo k degradaci samotného hrotu.

Při nekontaktním módu se hrot naopak pohybuje v oblasti přitažlivých sil, kde jsou působící síly mnohem nižší a snadno tak nedojde k vyvolání strukturálních změn ve vzorku. Princip měření je v tomto případě o něco složitější, jelikož zde je nosník pomocí piezoelektrického prvku aktivně rozkmitáván blízko své rezonanční frekvence, kde je citlivost amplitudy kmitání nosníku velice citlivá na frekvenci. Povrch je skenován stejně jako v předchozím případě s tím rozdílem, že změna interakčních sil vyvolá posun rezonanční frekvence a tím i změnu amplitudy kmitání, kterou pak můžeme detekovat a opět navrátit do původního stavu korekcí výšky vzorku. Nevýhodou tohoto režimu jsou jeho omezené možnosti při přítomnosti kondenzovaných kapalin, které jsou pak systémem detekovány namísto povrchu vzorku. To je možné obejít použitím poklepového módu, ve kterém je zvýšením amplitudy buzení jednou za čas dosaženo kontaktu hrotu se vzorkem. Při dostatečné amplitudě je pak možné proniknout vrstvou kapaliny a zmapovat tak skutečnou topografii.

AFM bylo v této práci použito ke snímkování povrchů jednotlivých vzorků a také vtisků po indentačních měřeních. K tomu byl použit systém *SmartSPM* od *AIST-NT*. Všechny snímky byly pořízeny pomocí bezkontaktního módu. Pro zkoumání povrchu byly naskenovány čtvercové skeny o rozměrech 5×5 a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Na větších z nich pak byla prováděna analýza drsností R_a a S_a pomocí softwaru *Gwyddion*. Drsnost R_a je možné z profilu povrchu na úsečce vypočítat jako:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$$

Funkce polohy na úsečce $z(x)$ je pak odchylka od průměrné výšky povrchu. Analýza byla na každém vzorku prováděna na 15 úsečkách různých směrů, ze kterých byl vypočítán aritmetický průměr. Je třeba říci, že software má pro přesné měření drsnosti zabudované filtrování zvlnění povrchu, které odpovídá delším vlnovým délkám. Alternativní hodnotou charakterizující drsnosti je S_a , která oproti R_a využívá součtu hodnot na ploše následujícím způsobem:

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy$$

Kromě měření drsnosti byly AFM snímky indentů použity k analýze skutečných projektovaných ploch, jak je popsáno v následující sekci.

4.2.6 Indentace

Tenké vrstvy mají obecně omezené možnosti pro měření mechanických vlastností. Některé konvenční metody používané u objemových materiálů zde z pochopitelných důvodů selhávají. Dominantním způsobem analýzy mechanických vlastností jsou tedy různé indentační metody. Ty spočívají v penetraci materiálu tvrdým indentorem nejčastěji pyramidovitého tvaru. Data, která je tímto způsobem možné získat jsou mimo jiné tvrdost a Youngův modul. Tyto hodnoty jsou často analyzovány pomocí metodiky představené Oliverem a Pharrrem (dále zkracováno jako O-P) [32]. Prvním jejím krokem je zjištění tvarové funkce indentoru, neboli závislosti projektované plochy vzniklého vtisku na hloubce v následujícím tvaru:

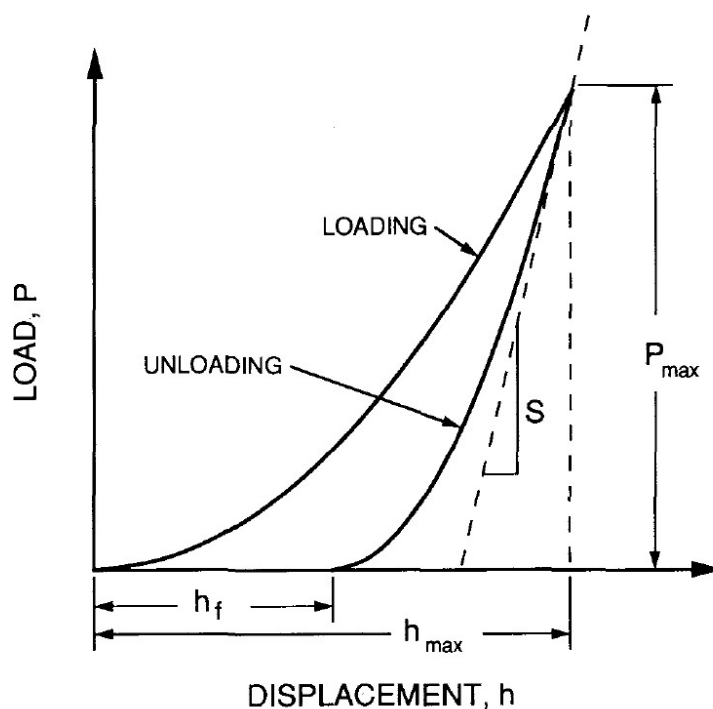
$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + \dots$$

První člen výrazu vyjadřuje tvarovou funkci ideálního neztupeného Berkovičova indentoru, přičemž koeficient C_0 je roven 24,5. Ostatní členy pak mají za úkol vyjádřit odchylku od tohoto ideálu a zachytit změny v důsledku ztupení hrotu, které jsou důležité zejména při malých indentačních hloubkách. Tvarovou funkci je nutné změřit před samotnou analýzou. To se provádí nejčastěji indentacemi známých referenčních materiálů vhodných vlastností. Samotná kontaktní hloubka v rovnici vystupující ale neodpovídá celkové hloubce od kontaktu s povrchem, ale zachycuje v sobě tzv. *sink-in* efekt, tedy propad materiálu kolem indentoru, který je kvantifikován následujícím způsobem:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S}$$

Konstanta ϵ zachycující tvar indentoru je pro Berkovičův hrot 0,75 a veličiny ve zlomku označují sílu a tuhost při odlehčování při maximální zátěži, viz obr. 4.4. Kontaktní hloubka je pak vypočítána jako:

$$h_c = h_{max} - h_s = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S}$$



Obrázek 4.4: Znázornění tvaru indentační křivky. Převzato z Ref. [32]

Při znalosti tvarové funkce i kontaktní hloubky při dané indentaci je možné tvrdost a elastický modul vypočítat podle následujících vztahů:

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$$

Tento redukovaný Youngův modul E_r neodpovídá modulu zkoumaného materiálu, jelikož na měření má vliv i pružnost samotného indentoru, který je nejčastěji z diamantu. Naměřená hodnota je se skutečným modulem materiálu E propojená známým vztahem takto:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}$$

Poissonovo číslo a Youngův modul indentoru jsou označeny jako ν_i a E_i . První člen na pravé straně je převrácenou hodnotou tzv. efektivního Youngova modulu:

$$E_{eff} = \frac{E}{1 - \nu^2}$$

V této práci byly použity dvě různé indentační systémy. Prvním z nich byl *Fischerscope H100 microindenter* s Vickersovým diamantovým hrotem. Měření mechanických vlastností bylo realizováno na každém ze vzorků indentací dvaceti pěti pravidelně uspořádaných vpichů. Z analýzy získaná data obsahují mimo jiné tvrdost, efektivní Youngův modul nebo elastickou vratnost. Druhý použitý systém byl *Hysitron TI 950 Triboindenter*, z jehož dat byly získány tvrdost a Youngův modul, který je zde ale na rozdíl od zařízení Fisherscope redukován. Tento nanoindentor je jako většina podobných komerčních zařízení založen na metodě podle O-P. Data byla získávána z šestnácti indentací na každém vzorku, přičemž za výslednou hodnotu je brán aritmetický průměr.

Některé materiály při indentacích vykazují deformace plastického charakteru, které při zatěžování způsobí navršení materiálu kolem indenteru, které je v literatuře označováno jako *pile-up*. Tímto efektem ale dojde ke zvětšení skutečné kontaktní plochy mezi indentorem a materiálem, kterou ale metoda O-P zachytit nedokáže. Tato odchylka pak může způsobit zkreslení hodnot tvrdosti v některých případech až o více než 50 %. Tento efekt se ale vyskytuje jen u některých materiálů a ukazuje se, že náchylnost na tvorbu *pile-upů* lze kvantifikovat parametrem h_f/h_{max} snadno získatelným z indentačních dat. Pro materiály, které vykazují nízké mechanické zpevnování, s tímto parametrem větším než 0,7 dochází k tvorbě *pile-upů* a odchylce tvrdosti a Youngova modulu podle O-P od reálných hodnot. [33].

Autorovi není známa žádná spolehlivá metoda, která by umožnila kompenzaci tohoto jevu jen za pomoci indentačních dat. V této práci bylo přistoupeno k možnosti přímého měření ploch pomocí snímků AFM. K analýze snímků byly použity dvě různé metody, které vycházejí z předpokladu, že skutečná kontaktní plocha při maximálním zatížení je ohraničena vrcholy *pile-upů* kolem residuálních vtisků [34]. První z metod je přímé měření (dále označované jako DM, *direct measurement*), které spočívá v ručním vytvoření masek v softwaru Gwyddion, jejichž plochu pak lze odečíst. Alternativní způsob aproximuje tvar každého ze tří *pile-upů* polovinou elipsy (dále jako SE, *semi-ellipse*) [35]. Pro výpočet její plochy je tedy nutné znát délky hlavních a vedlejších poloos elips. Hlavní poloosa odpovídá polovině hrany indentu, jehož tvar je přibližně rovnostranný trojúhelník. Délku jeho strany pak můžeme vyjádřit pomocí kontaktní hloubky, pokud dáme do rovnosti jeho plochu a projektovanou plochu ideálního Berkovičova indentoru:

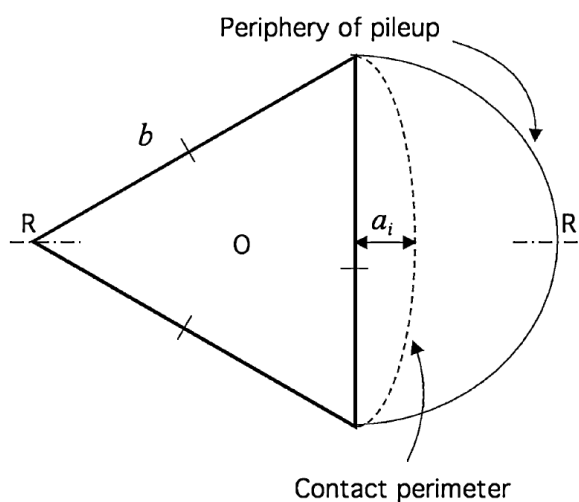
$$\frac{b^2}{4} \tan 60^\circ = 24,5 h_c^2$$
$$b \approx 7,531 h_c$$

Délky vedlejších poloos je nutné naměřit jako kolmé vzdálenosti nejvyšších bodů pile-upů od stran trojúhelníka a_i , viz obr. 4.5. Plochy všech pile-upů (polovin elips) pak lze vypočítat takto:

$$A_{PU} = \frac{\pi b}{4} \sum a_i \approx 5,915 h_c \sum a_i$$

Skutečnou projektovanou plochu nakonec získáme jako součet plochy dle O-P a ploch pile-upů:

$$A = A_{OP} + A_{PU} \approx A_{OP} + 5,915 h_c \sum a_i$$

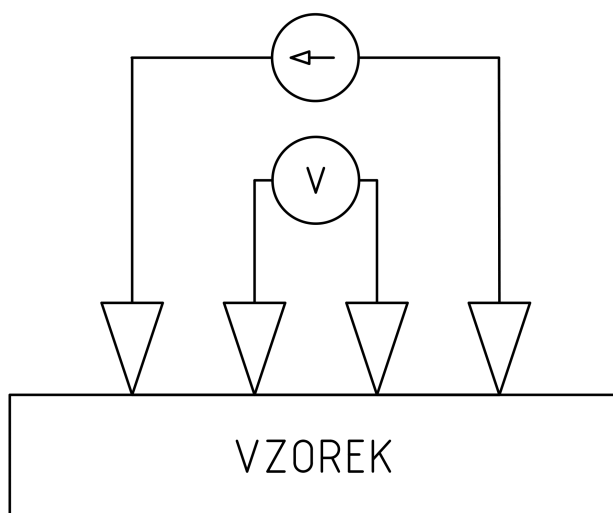


Obrázek 4.5: Schematické znázornění indentu včetně jednoho z pile-upů aproximovaného elipsou. Převzato z Ref. [35]

4.2.7 Čtyřbodová metoda

Čtyřbodová metoda je hojně používanou technikou pro měření elektrických vlastností tenkých vrstev. Tímto způsobem je možné měřit jak rezistivitu tak i další veličiny jako například koncentrace nosičů náboje. Její varianta pro měření vodivosti je založena na měření napětí mezi dvěma elektrodami při známém proudu protékajícím vzorkem. To může být prováděno v různých konfiguracích. Nejzákladnějším způsobem je použití pouze dvou hrotových elektrod, které jsou připojeny ke zdroji proudu a zároveň jsou využity k měření napětí mezi nimi. Často významnou složkou elektrického odporu, který se ale v tomto případě přičítá k odporu vzorku je kontakt mezi elektrodami a vzorkem. Tento dodatečný rezistor pak může značně ovlivnit výsledky měření díky úbytku napětí na něm.

Toto lze téměř dokonale eliminovat pomocí čtyřbodového uspořádání, kde jsou čtyři hrotové elektrody uspořádány nejčastěji ekvidistantně na jedné přímce. V tomto případě je proud do vzorku dodáván vnějšími elektrodami, přičemž vnitřní elektrody jsou použity k měření napětí separátním elektrickým obvodem, viz obr. 4.6. Díky tomu, že přes tyto hroty prochází zanedbatelný proud, je úbytek napětí na kontaktech velmi malý.



Obrázek 4.6: Zjednodušené schematické znázornění čtyřbodové metody pro měření rezistivity.

Při známém proudu a naměřeném napětí je pak možné vypočítat tzv. *sheet resistivity* ρ_s , která odpovídá odporu vrstvy jednotkové plochy s nějakou tloušťkou t . Pro nekonečně širokou vrstvu pak je možné odvodit následující vztah [36]:

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} \approx 4,5324 \frac{U}{I}$$

Pro reálné vzorky, které mají své rozměry omezené je nutné použít korekční faktor:

$$\rho_s = C(s, d, a) \frac{U}{I}$$

Korekční faktor kromě rozměrů vzorků d a a závisí na vzdálenosti elektrod s a je vždy menší než zmíněná teoretická hodnota 4,5324. Pro dostatečně velké vzorky se k této hodnotě korekční faktor asymptoticky přibližuje. Veličinu ρ_s lze pak při znalosti tloušťky snadno převést na rezistivitu jako:

$$\rho = t \rho_s$$

Získané výsledky

5

Tato kapitola se zabývá výsledky získanými pomocí metod popsaných výše. Jejím cílem je analýza naměřených dat a jejich diskuze v kontextu současného poznání. Hlavním cílem je charakterizovat strukturu a vybrané vlastnosti vrstev v závislosti na jejich prvkovém složení.

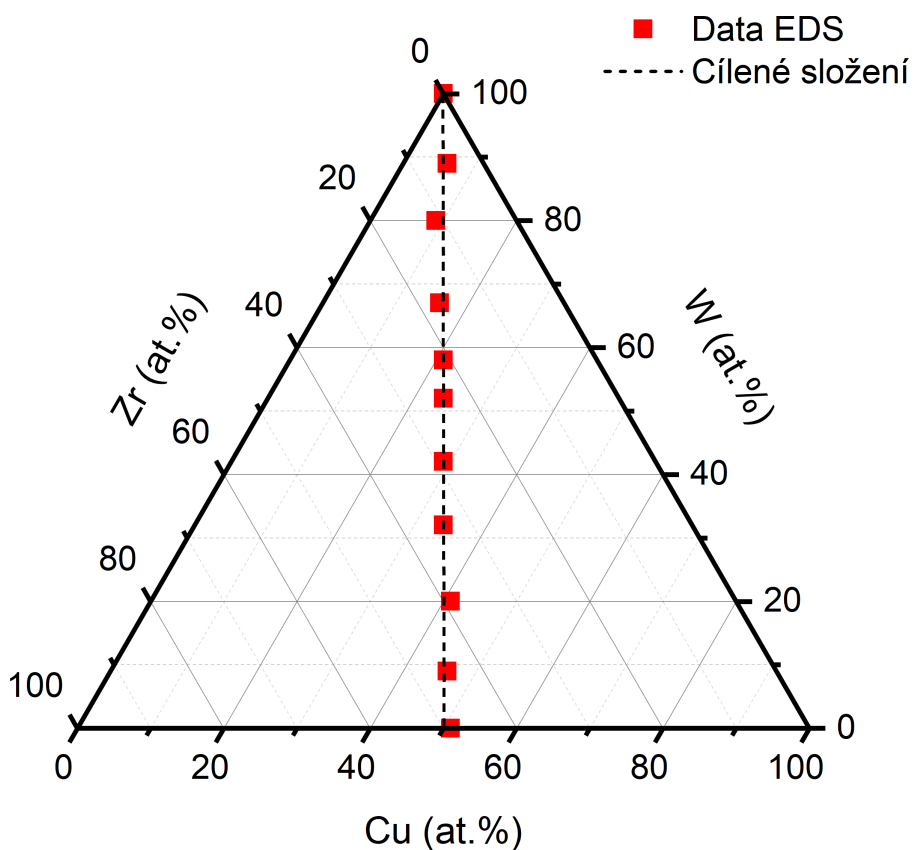
5.1 Prvkové a fázové složení

Ze všech připravených vrstev bylo vybráno celkem 11 se složením blízkým požadovanému. Toto prvkové složení bylo změřeno pomocí EDS a je znázorněno v ternárním diagramu na obr. 5.1. Konkrétní číselné hodnoty jsou pak k nahlédnutí v tabulce 5.1. V dalších částech této kapitoly jsou analyzovány a diskutovány změny charakteristik materiálu v závislosti na tomto složení. Vzhledem k tomu, že poměr Zr/Cu zůstává téměř konstantní, je možné s dostatečnou přesností identifikovat materiál pouze jediným parametrem, kterým bude v následujícím textu hlavně obsah W.

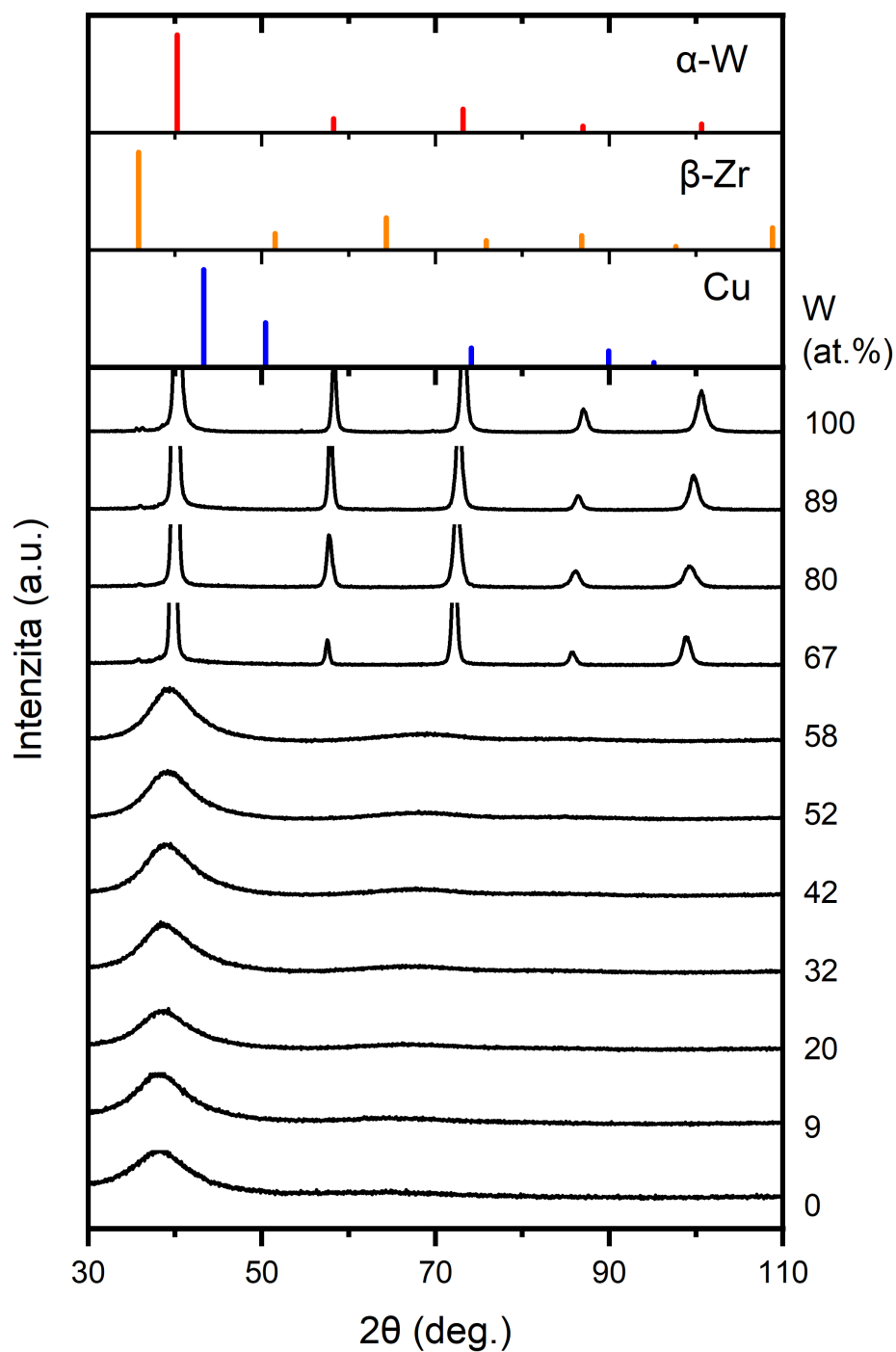
Ke zkoumání uspořádání materiálu na atomové úrovni bylo využito GIXRD. Naměřené difraktogramy pak byly použity k vyhodnocení fázového složení a charakteristických meziatomových vzdáleností. Na obrázku 5.2 můžeme vidět příslušné křivky, z jejichž tvaru je okamžitě vidět, že vrstvy s obsahem do 58 at.% W jsou amorfní. Tato pro kovy netypická struktura je důsledkem jak velké chladicí rychlosti dané metodou přípravy, kde je teplo získané z jednotlivých atomů dopadajících na substrát rychle odvedeno, tak vhodného složení materiálu. Kritická rychlost chlazení, která je důležitým parametrem pro dosažení amorfního stavu, je ovlivnitelná množstvím příměsí, kterými jsou z hlediska W matrice Zr a Cu. Tyto prvky, které sami snadno tvoří amorfní fázi v širokém rozsahu složení se zdají být vhodnými kandidáty pro omezení difuze, která je nutná pro dosažení energeticky výhodné krystalické struktury.

Tabulka 5.1: Prvkové složení jednotlivých vzorků.

W (at.%)	Zr (at.%)	Cu (at.%)
0	49	51
9	45	46
20	39	41
32	34	34
42	29	29
52	24	24
58	21	21
67	17	16
80	11	9
89	5	6
100	0	0



Obrázek 5.1: Prvkové složení připravených vrstev znázorněné v ternárním diagramu.



Obrázek 5.2: Rentgenové difraktogramy jednotlivých vrstev s polohami a relativními intenzitami peaků vybraných standardů.

Vrstvy s vyšším obsahem W naproti tomu vykazovaly vysoké úzké peaky charakteristické pro krystalické materiály. Jejich poloha a intenzita je na obrázku 5.2 porovnávána s peaky standardů různých fází čistých prvků. Data z vrstvy čistého W velmi dobře korespondují s těmi pro fázi α -W, která má bcc strukturu. Pro zbylé tři krystalické vrstvy tomu není jinak, nicméně s rostoucím množstvím Zr a Cu dochází k mírnému posunu jejich peaků k nižším úhlům, což koresponduje se zvyšováním odpovídajících mezirovinných vzdáleností. Tento efekt lze vysvětlit zvyšujícím se množstvím Zr, které má oproti podobně velkým W a Cu větší atomový poloměr (1,55 oproti 1,35 Å [8]) a svou přítomností v mřížce způsobuje její roztažení.

Přítomnost α -W i přechod z krystalické do amorfni struktury se z hlediska obsahu příměsí dobře shoduje s informacemi z literatury pro W-Zr [15] a W-Cu [21]. V obou případech bylo dosaženo změny fáze kolem 30 at.% Zr nebo Cu. V případě našeho ternárního W-Zr-Cu je ale situace o mnoho složitější. Zde je možné měnit navíc poměr mezi Zr a Cu. Složení vrstvy lze tedy jednoznačně určit dvěma parametry. Jelikož zde zkoumané vzorky mají ale poměr mezi Zr a Cu téměř konstantní, viz tab. 5.1, zmapovali jsme fázovou strukturu pouze ve velmi omezené oblasti. Pro kompletní prozkoumání systému by bylo potřeba pro každý dostatečně jemný krok změny podílu jednoho z prvků měnit podíl zbylých dvou prvků, což by samozřejmě výrazně prodloužilo už tak vysokou časovou náročnost depozic a experimentů.

Kromě přítomných fází byly z poloh peaků také analyzovány již zmíněné meziatomární vzdálenosti. Přesněji pro amorfni vzorky lze z polohy maxima difraktogramu získat odhad vzdálenosti nejbližších sousedů podle následujícího vztahu [37]:

$$d = \frac{1,23 \lambda_{X\text{-ray}}}{2 \sin \theta_{max}}$$

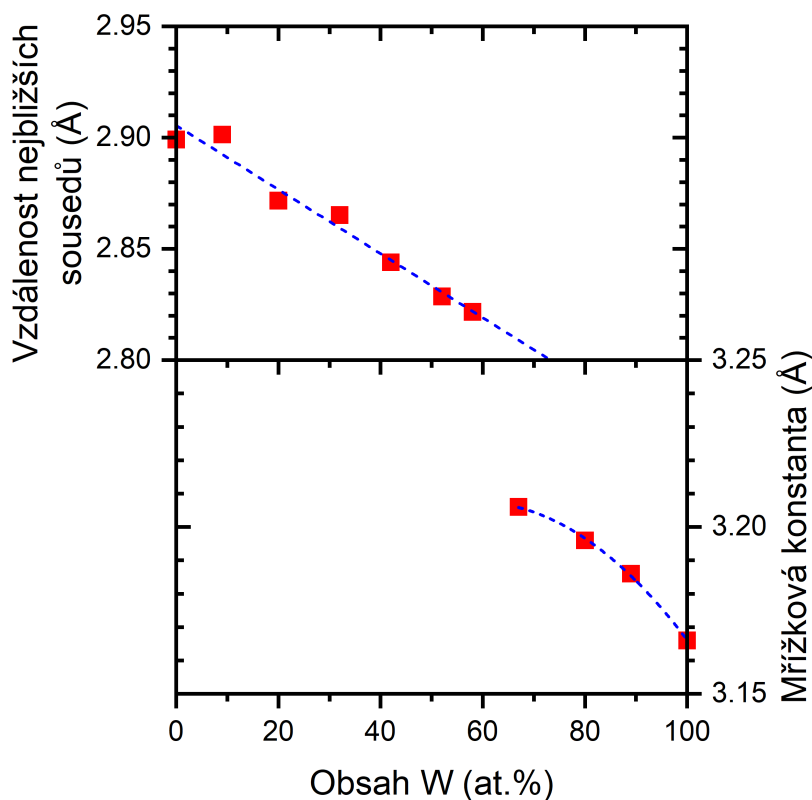
Jak je vidět z difraktogramů na obrázku 5.2, polohy amorfni maxim korespondují s polohami nejintenzivnějších krystalických peaků, které odpovídají rovinám (110) bcc mřížky. Z jejich poloh je pak možné z Braggovy rovnice vypočítat mezirovinné vzdálenosti daných rovin, které lze poté při znalosti uspořádání atomů přepočítat na mřížkový parametr. Vývoj zjištěných parametrů v závislosti na složení je znázorněn na obrázku 5.3. Číselná data získaná z rentgenové difrakce jsou pak také shrnuta v tabulce 5.2. Je třeba podotknout, že mřížkové parametry zde odpovídají tzv. *stress-free* hodnotě při nulovém pnutí.

Přidáváním Zr a Cu do W tedy dochází ke zvyšování meziatomových vzdáleností zejména v důsledku přidávání větších atomů Zr. V rozsahu amorfni složení dochází v důsledku zvýšení obsahu Zr a Cu o 58 at.% k nárůstu vzdálenosti nejbližších sousedů o téměř 0,1 Å. Tento vztah se zdá být velmi dobře lineární, jak je na obrázku 5.3 znázorněno proložením přímkou. V krystalické oblasti pak došlo

přidáním 33 at.% Zr a Cu ke změně mřížkové konstanty o více než 0,05 Å. Zde už je nicméně závislost více nelineární, což by mohlo naznačovat přítomnost i jiných fází než rentgenovou difrakcí detekovaného α -W. Pokud by se zvyšováním množství příměsí docházelo k nárůstu segregace těchto dalších fází, mohlo by dojít k ovlivnění mřížkových konstant z důvodu změny množství Cu a Zr rozpuštěných v dominantní fázi α -W.

Tabulka 5.2: Polohy peaků rentgenové difrakce a odpovídající meziatomové vzdálenosti. Hodnoty d_0 odpovídají nejkratší meziatomové vzdálenosti u amorfních vzorků a a_0 je *stress-free* mřížková konstanta krystalických vzorků.

Obsah W (at.%)	$2\theta_{amorf.}$ (deg.)	$2\theta_{bcc(110)}$ (deg.)	d_0 (Å)	a_0 (Å)
0	38.15		2.899	
9	38.12		2.901	
20	38.53		2.872	
32	38.62		2.865	
42	38.92		2.844	
52	39.14		2.829	
58	39.24		2.822	
67		39.73		3.206
80		39.86		3.196
89		39.99		3.186
100		40.25		3.166



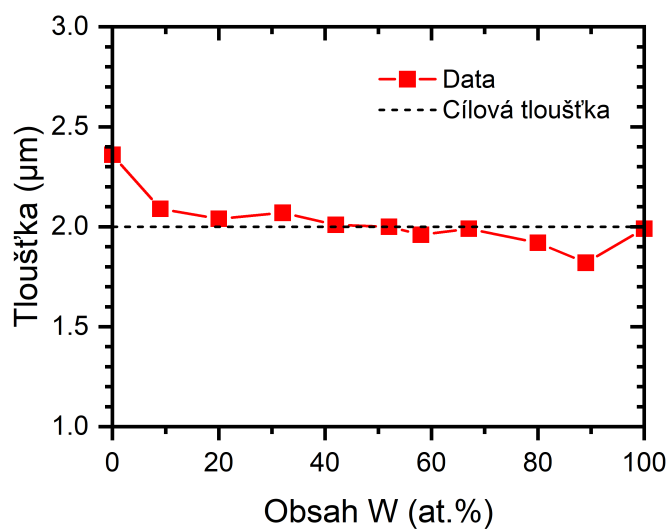
Obrázek 5.3: Charakteristické meziatomové vzdálenosti v závislosti na složení. Modré křivky jsou polynomiální aproximace ve smyslu nejmenších čtverců.

5.2 Mikrostruktura

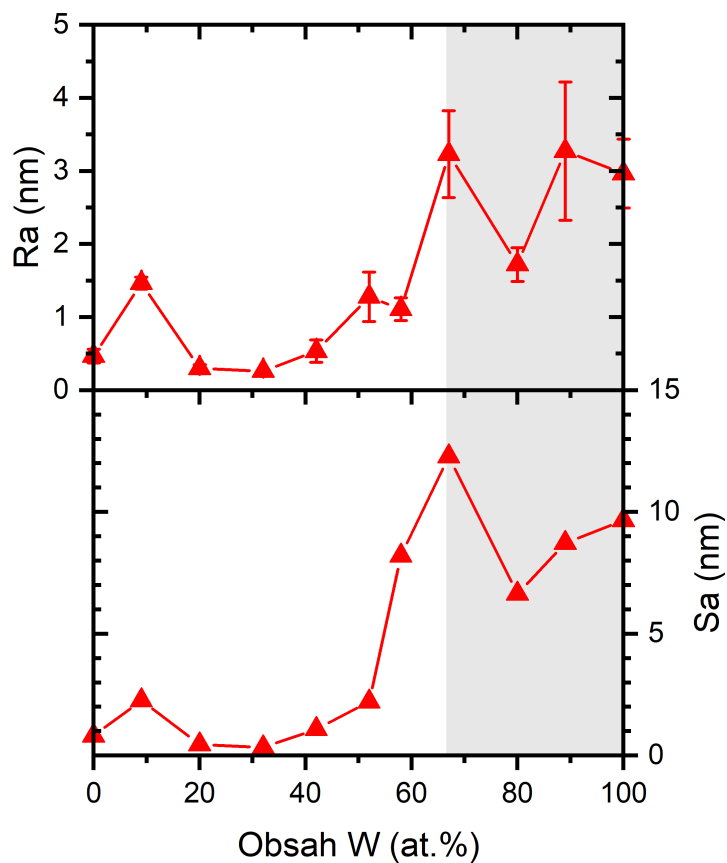
5.2.1 Povrchová morfologie

Následující odstavce popisují výsledky získané při zkoumání morfologie povrchu. K tomu bylo použito AFM skenování, které nám poskytuje přesná data i o třetím rozměru. Kromě toho jsou do této části zařazeny i tloušťky vrstev, které jsou se strukturou úzce spojeny.

Tloušťky všech vzorků byly měřeny pomocí povrchové profilometrie tak, že byl změřen schod mezi oblastmi, kde byla nadeponována vrstva a kde byl holý substrát. Výsledné hodnoty jsou vykresleny na obrázku 5.4. Naším cílem bylo připravit všechny vrstvy s podobnou tloušťkou okolo $2 \mu\text{m}$ z důvodu zachování přibližně stejných podmínek pro rozvoj mikrostruktury. Z dat je patrné, že výraznější odchylka od této cílové hodnoty byla zjištěna pouze u čistého ZrCu, které má nicméně amorfni charakter, a tudíž by jeho struktura nebo povrchové vlastnosti neměly být tloušťkou ovlivněny.

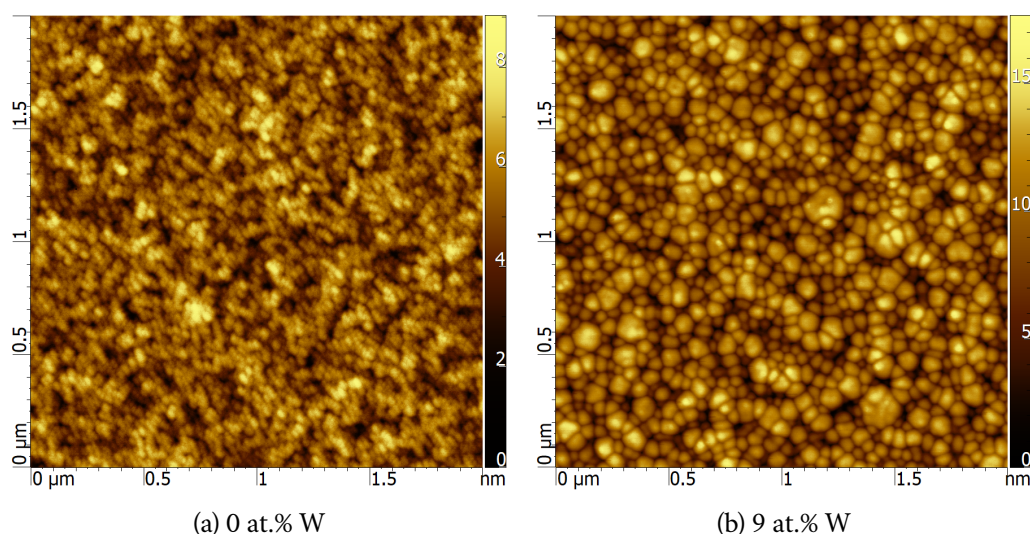


Obrázek 5.4: Tloušťka připravených vrstev v závislosti na obsahu složení.



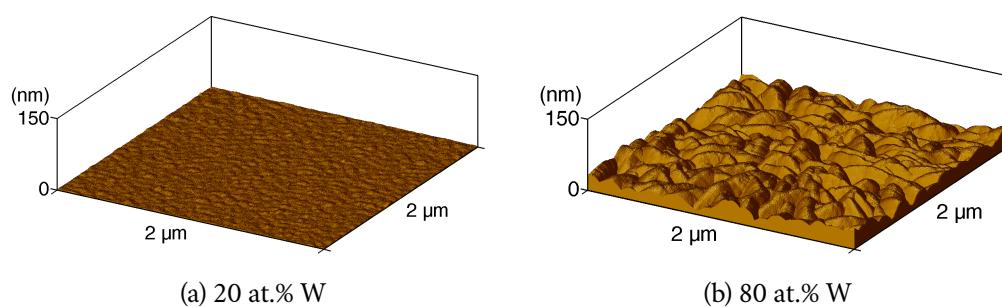
Obrázek 5.5: Drsnosti vzorků v závislosti na složení. Šedá zóna označuje krytalické vrstvy.

Všechny analýzy drsnosti byly prováděny v softwaru Gwyddion, který provádí automatizované výpočty různých druhů s využitím filtrů mimo jiné pro izolaci delších vlnových délek k oddělení zvlnění a samotné drsnosti struktury. Způsob analýz byl popsán v kapitole 4.2.5, a proto jsou zde pouze prezentovány zjištěné drsnosti R_a a S_a , viz obr. 5.5. Prvních 5 amorfních vrstev s nejmenším obsahem W vykazuje velmi malou povrchovou drsnost pod 1 nm kromě vrstvy s 9 at.% W. Přestože XRD potvrdila jeho amorfní strukturu, vrstva má zajímavou povrchovou morfologii, která se ze snímků povrchu zdá mít náznaky sloupcové mikrostruktury, viz obr. 5.6b. Tento vzorek bude ještě diskutován dále v sekci 5.2, kde je ukázána jeho struktura na lomu. Snímky ostatních čtyř amorfních vrstev pak mají podobnou morfologii s velmi hladkým povrchem pro ně typickým, viz obr. 5.6a.

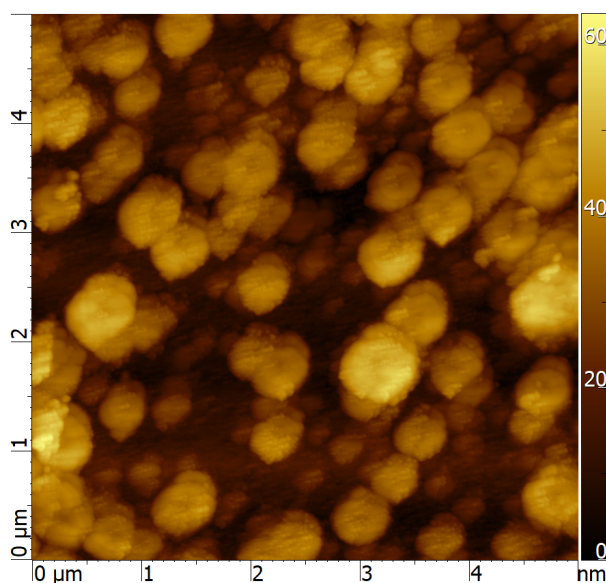


Obrázek 5.6: AFM snímky povrchu vybraných amorfních vrstev. Nkontaktní mód. $2 \times 2 \mu m^2$

S dalším přidáváním W pak drsnost stoupá a při složeních odpovídajících krystalickým vrstvám dosahuje maximálních hodnot. Trojrozměrné snímky z AFM na obrázku 5.7 pak ukazují velký rozdíl v povrchové drsnosti mezi amorfními a krystalickými vrstvami. V krystalické oblasti byla také zjištěna výrazně vyšší směrodatná odchylka hodnot R_a daná rozdíly mezi jednotlivými měřeními na různých místech povrchu. Hodnoty S_a oproti R_a , díky rozdílnému způsobu jejich vyhodnocování, vykazují vyšší rozdíl mezi amorfními a krystalickými vrstvami, nicméně kvalitativně spolu obě křivky dobře souhlasí. Pouze u vrstvy s 58 at.% W byla zjištěna výrazná deviace. Při bližším zkoumání morfologie této vrstvy se pak ukazuje, že na povrchu jsou roztroušeny větší útvary o výšce pár desítek nm a průměru i přes $0,5 \mu m$, viz obr. 5.8. Díky tomu, že jsou tyto útvary celkem velké, mohlo dojít při vyhodnocování R_a k jejich záměně za zvlnění povrchu a odfiltrování. K tomuto filtrování ale při vyhodnocování S_a nedochází, a proto je získaná hodnota o tolik vyšší.

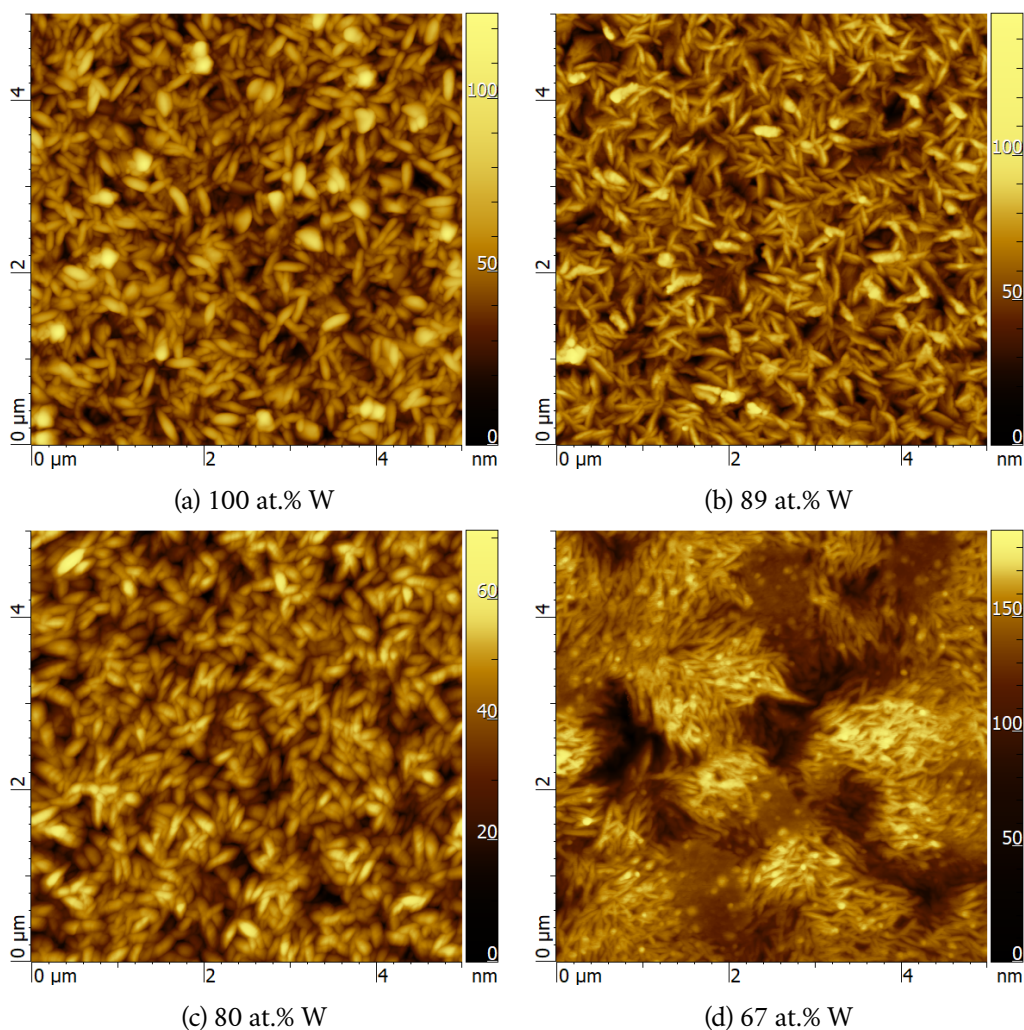


Obrázek 5.7: Trojrozměrné AFM snímky povrchu amorfního a krystalického vzorku. Nekontaktní mód. $2 \times 2 \mu\text{m}^2$



Obrázek 5.8: AFM snímek povrchu vrstvy s 58 at.% W. Nekontaktní mód. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

Krystalické vrstvy vykazují, navzdory vzájemně odlišným drsnostem, podobnou povrchovou strukturu, viz obr. 5.9. Povrch je tvořen podlouhlými oválnými zrny různých rozměrů. Na čistém W se rozměry největších z nich pohybují kolem $300 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, nicméně v jejich okolí nachází mnoho dalších menších. Orientace a poloha těchto zrn se zdá být náhodná, nicméně spolu se zvyšováním podílu Zr a Cu dochází, zvláště pro vzorek s 67 at.% W, k jejich seskupování, zvyšování excentricity zrn s rozměry kolem $280 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ a korelaci vzájemné orientace.

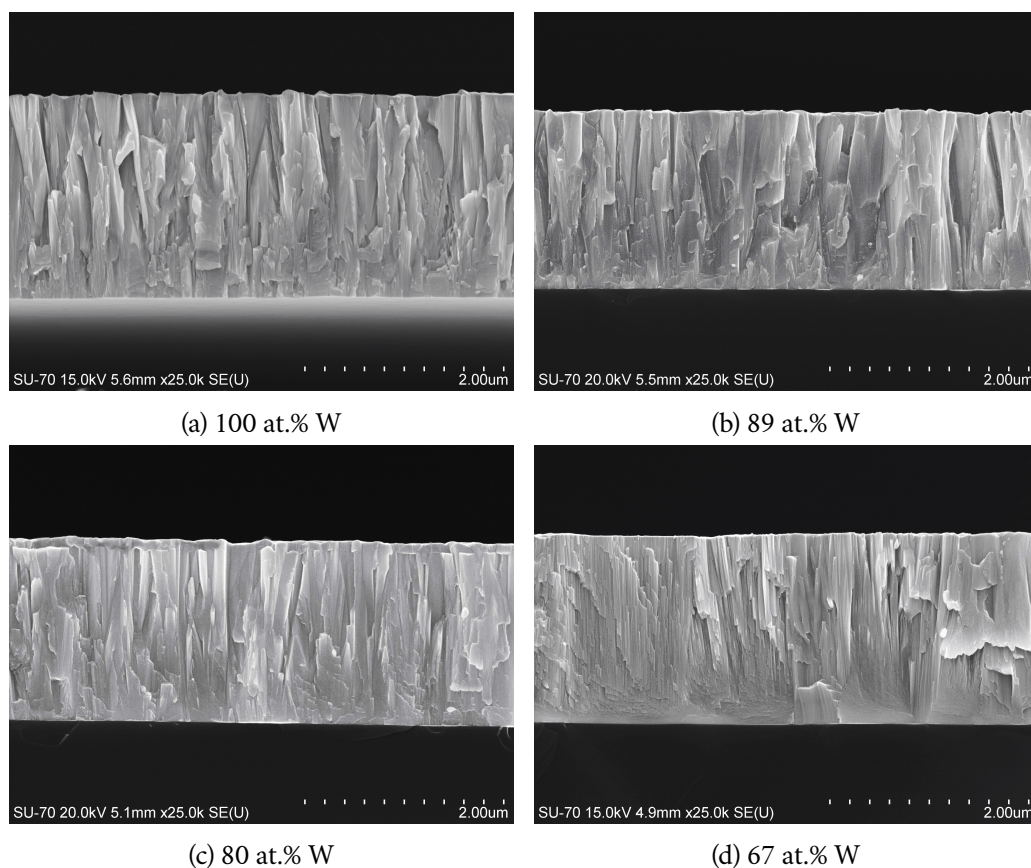


Obrázek 5.9: AFM snímky povrchu krystalických vrstev. Nekontaktní mód. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

5.2.2 Vnitřní mikrostruktura

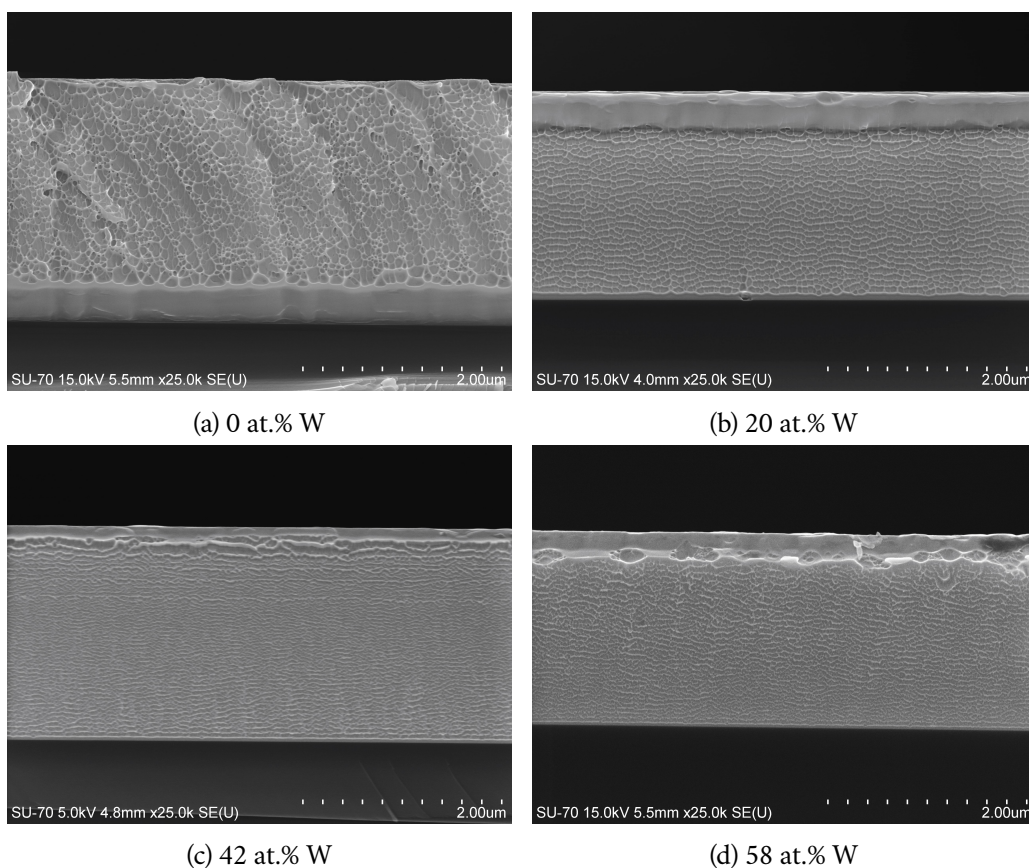
V této části jsou prezentovány snímky lomů vybraných vrstev, které byly pořízeny skenovací elektronovou mikroskopií. Je zde diskutována jejich vnitřní mikrostruktura, která se lišila v závislosti na prvkovém složení.

Krystalické vrstvy dle očekávání vykazovaly typickou sloupcovou strukturu a jejich vybrané snímky jsou k nahlédnutí na obrázku 5.10. Při bližším pohledu si lze všimnout, že pro čistý W je struktura tvořena jednotlivými sloupci ve tvaru písmene V, přičemž porozita se nezdá být příliš velká a celková struktura vrstvy se zdá být kvalitní. Vzhledem k Thorntonově zónovému modelu [38] je možné tento materiál zařadit do přechodové zóny T. S postupným snižováním obsahu W je možné pozorovat postupnou densifikaci současně se zmenšováním šířky jednotlivých sloupců.



Obrázek 5.10: SEM snímky lomů krystalických vrstev. Zvětšení: 25 000 \times . Měřítka na snímcích. Různá urychlovací napětí.

Pro krystalickou vrstvu s 67 at.% W, který je nejbližší přechodu do amorfni fáze, je tato densifikace maximální a vizuálně se struktura zdá být nejtěsnější. To souhlasí s pozorováním povrchové morfologie, kde bylo také pozorováno zjemňování elipsovitého zrn, velmi pravděpodobně odpovídajícím vrcholům jednotlivých sloupců, viz sekce 5.2.1. Kromě toho se zejména na části této vrstvy blíže u substrátu nachází oblasti, na kterých sloupcová či krystalická struktura není patrná a je možné, že se jedná o amorfni fázi, která se díky své poloze hlouběji ve vrstvě a malému objemu neprojevila na difraktogramech. Tato hypotéza by pak podporovala domněnku o přítomnosti dalších nedetekovaných fází vyslovenou v části 5.1. Postupnou densifikaci, korelující se snižováním podílu W, je pak možné přičíst vlivům souvisejícím se změnou složení.

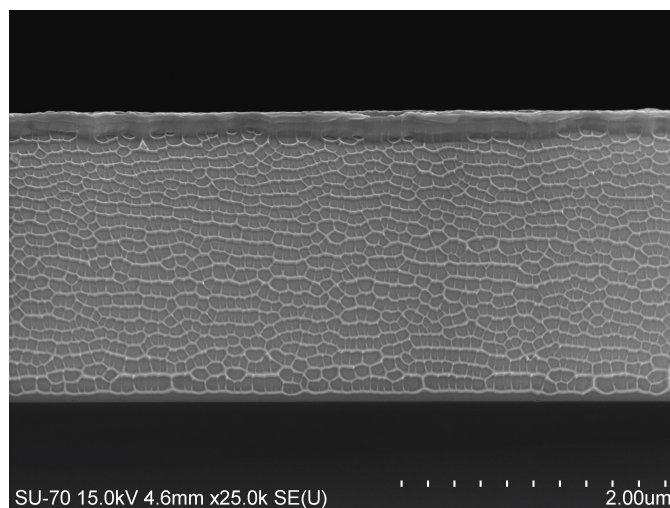


Obrázek 5.11: SEM snímky lomů amorfních vrstev. Zvětšení: 25 000 \times . Měřítko na snímcích. Různá urychlovací napětí.

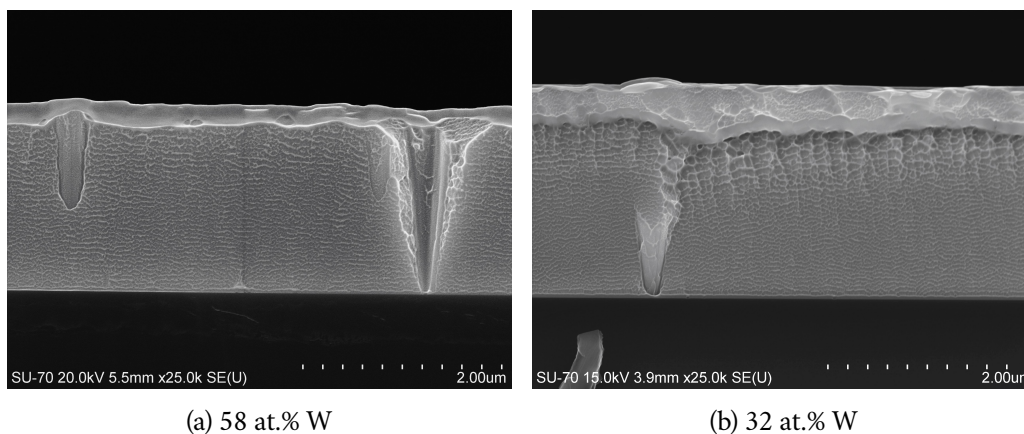
Všechny amorfnní vrstvy vykazovaly na lomu většinou velmi podobnou strukturu, která má typickou žilkovanou morfologii, viz obr. 5.11. Ta je důsledkem uvolnění energie ve formě plastické deformace lokalizované v omezených pásech zvaných *shear bands*, které jsou charakteristické pro kovová skla. Rozdíly ve struktuře těchto vrstev je možné přiřknout jak změnám materiálových vlastností, které se mění s prvkovým složením, ale také způsobu zlomení, který je při manuálním provedení neopakovatelný. V sekci 5.2.1 byla také slíbena revize struktury vrstvy s 9 at.% W, jelikož se na povrchu zdály být zrnům podobné útvary naznačující přítomnost sloupců a krystalické struktury. Na obrázku 5.12 je k nahlédnutí jeden ze snímků lomu této vrstvy, který ukazuje, že struktura se od ostatních amorfnních neliší.

Na lomech některých z amorfnních vrstev se také objevily zajímavé hrotové útvary, viz obr. 5.13, jejichž průměr se zvyšoval směrem k povrchu. Bylo nalezeno pár velkých hrotů, jejichž špička byla na rozhraní vrstvy a substrátu. Kromě nich byly přítomny další, které začínaly v různých výškách vrstvy a byly pouze omezené výšky. Zatím není jisté, jestli se může jednat o polykrystalické útvary podobné těm,

které byly pozorovány například u systému W-Zr [18, 19]. Nasvědčuje tomu fakt, že tyto objekty byly nalezeny v amorfní vrstvě nejbližší ke přechodovému složení do krystalické struktury, tedy 58 at.%. Názna této struktury byl ale nalezen také na vzorku s 32 at.%. Přestože se může jednat o nějaký krystalický útvar, je možné, že se jedná pouze o oblasti vytrženého materiálu, které mají z nějakého důvodu takovouto specifickou geometrii.



Obrázek 5.12: SEM snímek lomu vrstvy s 9 at.% W. Zvětšení: 25 000×. Měřítka na snímcích. Urychlovací napětí 15 kV



(a) 58 at.% W

(b) 32 at.% W

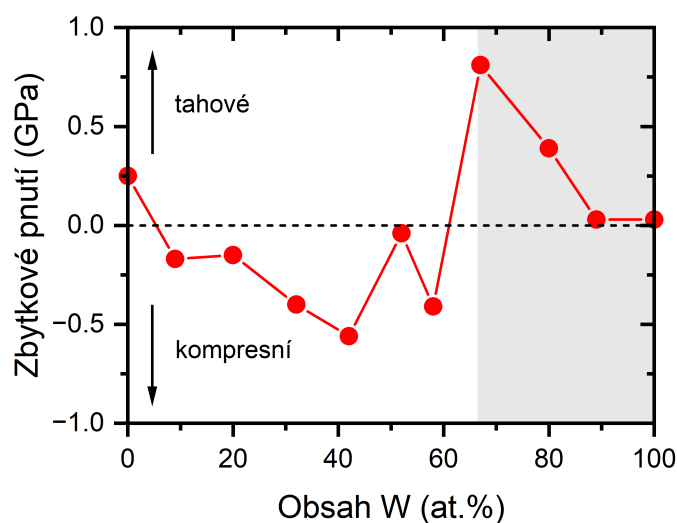
Obrázek 5.13: Hrotové útvary na SEM snímcích lomů amorfních vrstev. Zvětšení: 25 000×. Měřítka na snímcích. Různá urychlovací napětí.

5.3 Mechanické vlastnosti

Součástí práce je také zhodnocení mechanických vlastností jednotlivých vrstev a jejich závislosti na složení. Tvrdosti a elastické moduly byly změřeny dvěma indentačními metodami, které byly popsány v části 4.2.6. První z metod využívající zařízení Fisherscope, zde bude pro rozlišení označena jako mikroindentace a druhá, realizovaná pomocí zařízení Hysitron, jako nanoindentace.

5.3.1 Zbytkové pnutí

Pro všechny připravené vrstvy bylo změřeno zbytkové pnutí vrstev pomocí profilometrie. Z výsledných hodnot, které jsou k nahlédnutí na obrázku 5.14, je patrné, že pro amorfni vrstvy kromě čistého ZrCu je přítomno malé kompresní pnutí po většinou nižší než $0,5 \text{ GPa}$. Ukazuje se, že takto malá pnutí neohroží přilnavost, ale naopak mohou zlepšit mechanické vlastnosti [5]. Po přechodu do oblasti krystalických vrstev dochází k prudké změně na vyšší tahové pnutí, které následně klesá, jak se složení blíží čistému W.



Obrázek 5.14: Zbytkové pnutí připravených vrstev. Šedá zóna označuje krystalické vrstvy.

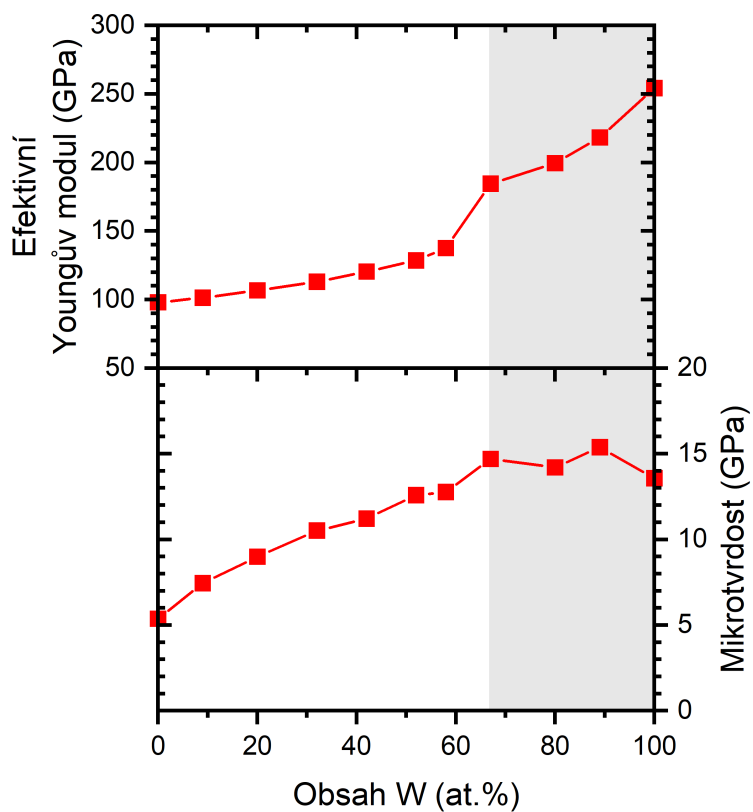
5.3.2 Mikroindentace

Data získaná indentací diamantovým Vickersovým hrotem silou 10 mN jsou vy-psána v tabulce 5.3 Výsledné tvrdosti a elastické moduly jsou také vykresleny na obrázku 5.15. Obě dvě veličiny se mění přes široký rozsah hodnot. Efektivní Youngův modul se s přidáváním obsahu W mění od 100 do 140 GPa pro amorfní vrstvy. Hodnoty pak dále s rostoucí strmostí narůstají až do maximálních 254 GPa pro čistý W. Tvrdost také roste téměř monotónně od asi 5 GPa do hodnot kolem 15 GPa pro krystalické vrstvy, kde už hodnoty zůstávaly víceméně stejné.

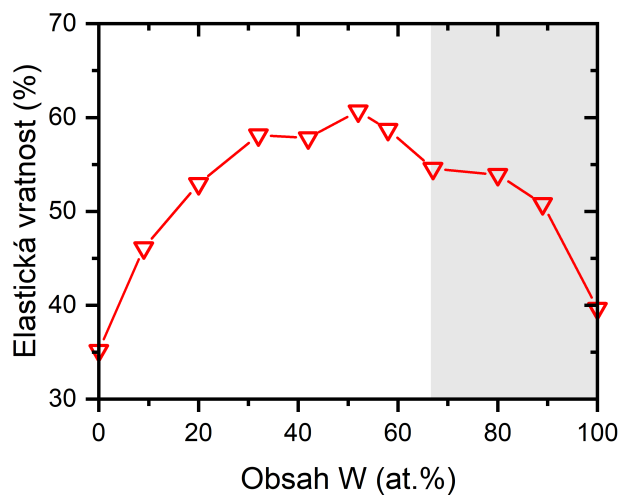
Tabulka 5.3: Mechanické vlastnosti naměřené mikroindentací v závislosti na složení.

Obsah W (at.%)	E_{eff} (GPa)	H (GPa)	W_e (%)	H/E_{eff} (-)
0	98	5.4	35.2	0,055
9	101	7.4	46.1	0,073
20	107	9.0	52.9	0,084
32	113	10.5	58.1	0,093
42	120	11.2	57.8	0,093
52	129	12.6	60.7	0,098
58	138	12.8	58.7	0,093
67	187	15.0	54.1	0,080
80	200	14.2	53.9	0,071
89	218	15.4	50.8	0,070
100	254	13.6	39.7	0,053

Při dalším rozboru indentačních křivek se ukazuje, že také elastická vratnost se pro různé vrstvy výrazně měnila a dosáhla svého maxima pro 50 at.% W, kde dokonce překročila 60 %, viz obr. 5.16. Pro většinu složení, kromě pár krajních, kde hodnota pro ZrCu poklesla až na 35 %, se pak hodnoty nacházely nad 50 %.



Obrázek 5.15: Mechanické vlastnosti naměřené mikroindentací v závislosti na složení. Šedá zóna označuje krystalické vrstvy.



Obrázek 5.16: Elastická vratnost indentaci v závislosti na složení. Šedá zóna označuje krystalické vrstvy.

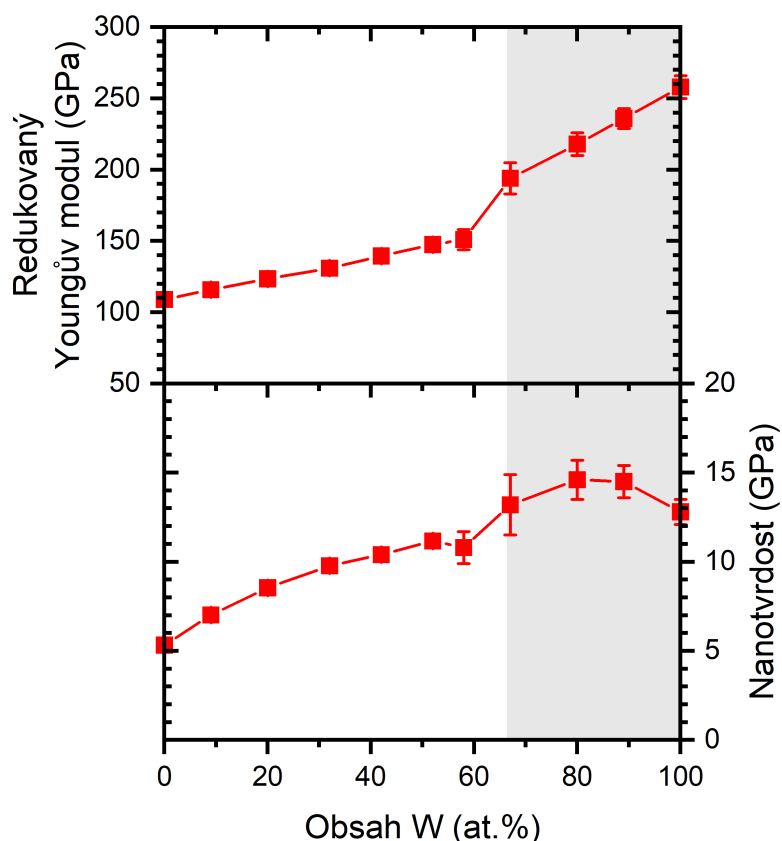
5.3.3 Nanoindentace

Parametry indentace se zde oproti datům s předchozí sekce liší v použití Berkovičova indentoru a dvou různých zatížení. Při nižší zátěži 5 mN byly měřeny amorfni vrstvy s nízkou povrchovou drsností. Pro drsnější vzorky pak byla použita dvojnásobná zátěž. Získané hodnoty jsou znázorněny na obrázku 5.17 a vypsány v tabulce 5.4. Při porovnání z mikroindentačními výsledky je patrné, že kvalitativně jsou si průběhy velmi podobné. Nicméně závislost redukovaného Youngova modulu na složení je pro nanoindentační data více lineární oproti konvexním průběhům pozorovaným výše. Tvrdosti se od sebe příliš neliší, přičemž obě metody vykazují konkávní rostoucí průběh v amorfni oblasti s následnou konstantností pro krystalické vrstvy.

Tabulka 5.4: Mechanické vlastnosti naměřené nanoindentací v závislosti na složení.

Obsah W (at.%)	E_r (GPa)	H (GPa)
0	109.0	5.32
9	115.9	7.01
20	123.5	8.54
32	130.9	9.78
42	139.5	10.4
52	147.5	11.17
58	151	10.8
67	194	13.2
80	218	14.6
89	236	14.5
100	258	12.8

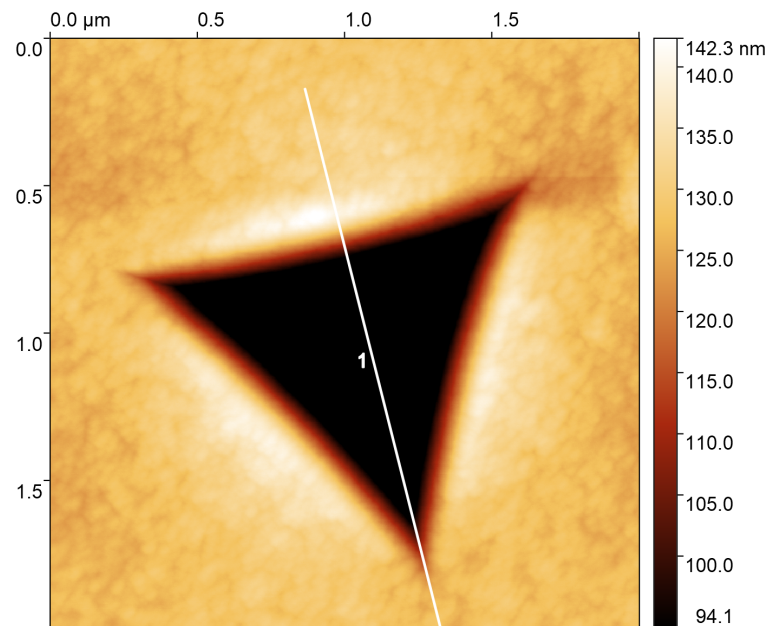
Jak bylo popsáno v sekci 4.2.6, pile-upy kolem indentů mohou značně zkreslit výsledné hodnoty tím, že skutečná projektovaná kontaktní plocha bude větší než ta vypočítána standardními metodami (Oliver-Pharr). Měřením vtisků například pomocí AFM je možné zkorigovat tyto hodnoty ploch a tím pádem i mechanických vlastností tak, aby lépe odpovídaly skutečnosti. Na obrázku 5.18 je AFM snímek vtisku, vytvořeného Berkovičovým indentorem do ZrCu vrstvy, kolem něhož je možné pozorovat pile-upy. Jejich tvar může pomoci přiblížit také řez povrchem na obrázku 5.19. Při porovnání s jinými pile-upy v literatuře je vidět, že tento konkrétní patří mezi menší z nich.



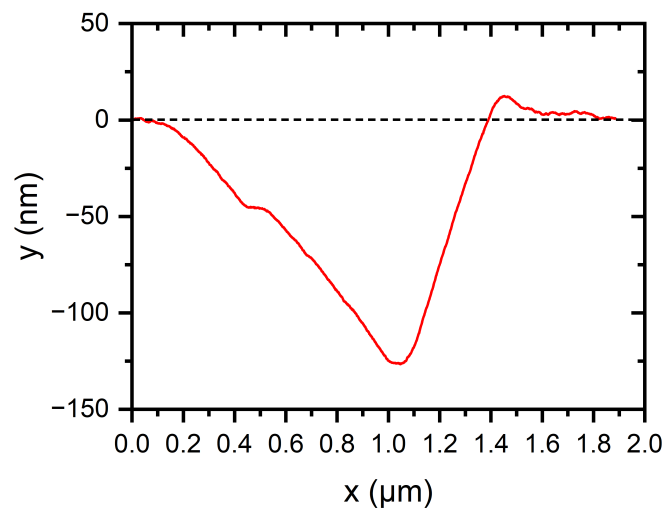
Obrázek 5.17: Mechanické vlastnosti naměřené nanoindentací v závislosti na složení. Šedá zóna označuje krystalické vrstvy.

Kvůli časové náročnosti měření byly pro kvantifikaci vlivu pile-upů na mechanické vlastnosti vybrány pouze tři vrstvy podél rozsahu amorfních složení, konkrétně ty s 0, 32 a 52 at.% W, přičemž se nepředpokládala přítomnost pile-upů na krystalických vrstvách. Náchylnost materiálů k tvorbě pile-upů je možné kvantifikovat parametrem h_f/h_{max} , kde h_f je hloubka rezidulárního vtisku bez pile-upů a h_{max} je hloubka indentu při maximálním zatížení, přičemž materiály s hodnotami parametru vyššími než 0,7 bez mechanického zpevnování budou obětmi tohoto efektu.

Hodnoty těchto charakteristických hloubek byly k dispozici pouze pro vybrané tři vzorky, nicméně z dat mikroindentace máme k dispozici hodnoty elastické vratnosti, pro které můžeme předpokládat, že jsou monotónní funkcí parametru h_f/h_{max} . Jelikož při konečném snižování zátěže při indentacích dochází ideálně pouze k elastickým deformacím, při poklesu h_f oproti h_{max} bude docházet k růstu podílu elastické deformace, přičemž pro limitní hodnotu $h_f = 0$ bude deformace čistě elastická. Při kontrole hodnot tabulky 5.4 se pak ukazuje, že v rozsahu od 0 do



Obrázek 5.18: AFM snímek vtisku Berkovičova indentoru v ZrCu při 5 mN.



Obrázek 5.19: Řez vtiskem z obrázku 5.18 odpovídající vyznačené úsečce.

52 at.% W je pokryt celý obor hodnot W_e od asi 35 do 60 %. U všech těchto vrstev byly patrné pile-upy střední velikosti a tedy se zdá, že by mohly být přítomny i na čtyřech krystalických vrstvách bohatých na W. AFM snímky mikroindentů skutečně drobné pile-upy odhalily, nicméně ty pravděpodobně výsledky ovlivnily pouze minimálně, jelikož svou velikostí jsou srovnatelné s povrchovou drsností. Je možné, že toto je důsledek odlišného chování krystalických vrstev bohatých na W z hlediska mechanického zpevnování.

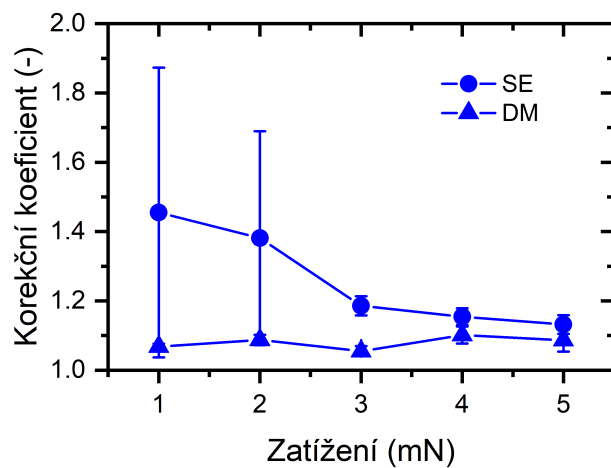
Na každé ze tří vybraných vrstev bylo provedeno pět sérií indentací, z nichž každá sestávala z pěti vtisků vytvořených při zátěžích od 1 do 5 mN. Pomocí dvou v sekci 4.2.6 popsaných metod, aproximace polovinou elipsy (*semi-ellipse*, SE) a kompletně ruční měření (*direct measurement*, DM), byly následně pro každou ze tří vrstev změřeny kontaktní plochy všech vtisků ve vybraných třech sériích s nejčistším povrchem. Pro stejné zátěže pak byl z příslušných tří hodnot vypočítán aritmetický průměr a hrubě odhadnuta směrodatná odchylka. Tyto naměřené plochy pak byly vyděleny plochami podle O-P získanými pouze z nanoindentačních dat pro získání bezrozměrných korekčních koeficientů γ , které jsou včetně odhadů směrodatných odchylek na obrázku 5.20. Na spodních dvou grafech si je pak možné všimnout, že chybí některé hodnoty odpovídající nižším zátěžím. Tato data byla ze statistiky vyřazena hlavně kvůli velké povrchové drsnosti, která zcela znemožnila přesné měření ploch.

Pro nejtvrdší vrstvu (52 at.%) byla získána oproti zbylým dvěma velká směrodatná odchylka, což je možné přisoudit opět vysoké drsnosti společně s malým rozměrem vtisků, které ztížily měření. Při bližším pohledu na zbylé dva grafy je patrné, že koeficienty získané dvěma metodami jsou si v obou případech nejbližší v případě nejvyšší zátěže. Pro nižší síly se pak tyto hodnoty dále odchyľují a zvyšuje se jejich nejistota. Z tohoto důvodu byla k reprezentaci vzorků vybrána pouze data indentů pro maximální zatížení 5 mN. Kromě toho je tato hodnota, při které byla měřena většina vrstev na nanoindentoru při standardním měření. Volba jedné zátěže také vyloučí vliv efektů způsobujících změny naměřených mechanických vlastností v závislosti na síle a napomůže lepší porovnatelnosti výsledků. Korekční koeficienty pro 5 mN zátěže jsou pak shrnuty v tabulce 5.5 a vykresleny na obrázku 5.21. Pokud pak tyto hodnoty použijeme ke korekci tvrdostí a Youngových modulů podle O-P dostaneme hodnoty v tabulkách 5.6 a 5.7 a na obrázku 5.22.

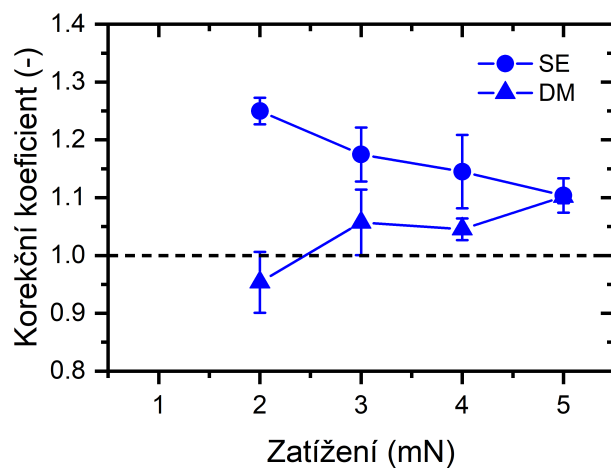
Tabulka 5.5: Korekční koeficienty získané při zátěži 5 mN

Obsah W (at.%)	γ_{SE} (-)	γ_{DM} (-)
0	1.13 ± 0.02	1.09 ± 0.02
32	1.10 ± 0.02	1.102 ± 0.006
52	1.3 ± 0.1	1.06 ± 0.06

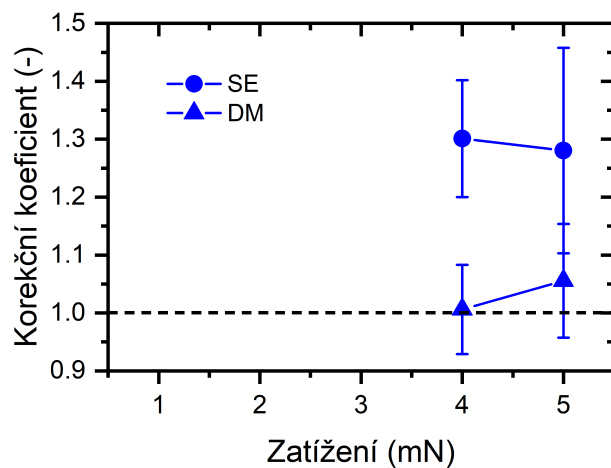
Hodnoty podle O-P, které ale byly vypočítány pouze ze třech indentací se stejnou zátěží, dobře zachycují lehkou konkávnost závislosti tvrdostí na složení, která je viditelná na datech standardního měření, viz obr. 5.17. Pro dva vzorky s nejnižším obsahem W jsou si hodnoty korigované dvěma metodami velmi blízké, nicméně v případě drsného vzorku s 52 at.% W se odchyľují do opačných směrů. Jelikož data



(a) 0 at.% W



(b) 32 at.% W



(c) 52 at.% W

Obrázek 5.20: Korekční koeficienty pro jednotlivé vzorky v závislosti na zátěži.

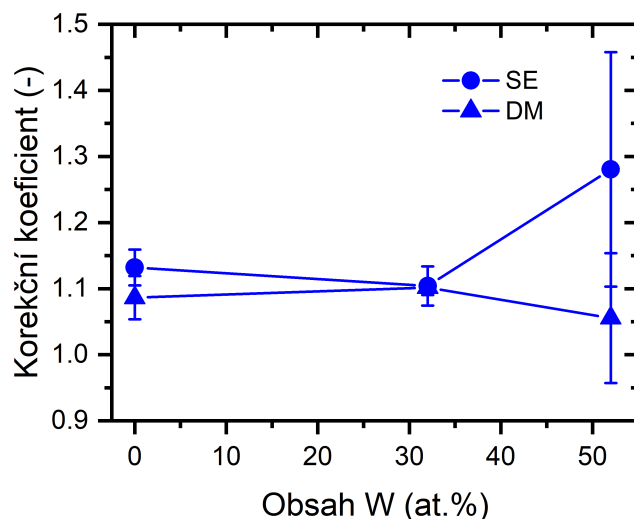
Tabulka 5.6: Naměřené a korigované hodnoty Youngových modulů.

Obsah W (at.%)	$E_{O-P}(GPa)$	$E_{SE}(GPa)$	$E_{DM}(GPa)$
0	103.7 ± 0.2	97.5 ± 0.7	99.5 ± 0.9
32	126.9 ± 0.5	$121.8 \pm 1,1$	120.9 ± 0.6
52	146.2 ± 0.6	129 ± 5	142 ± 4

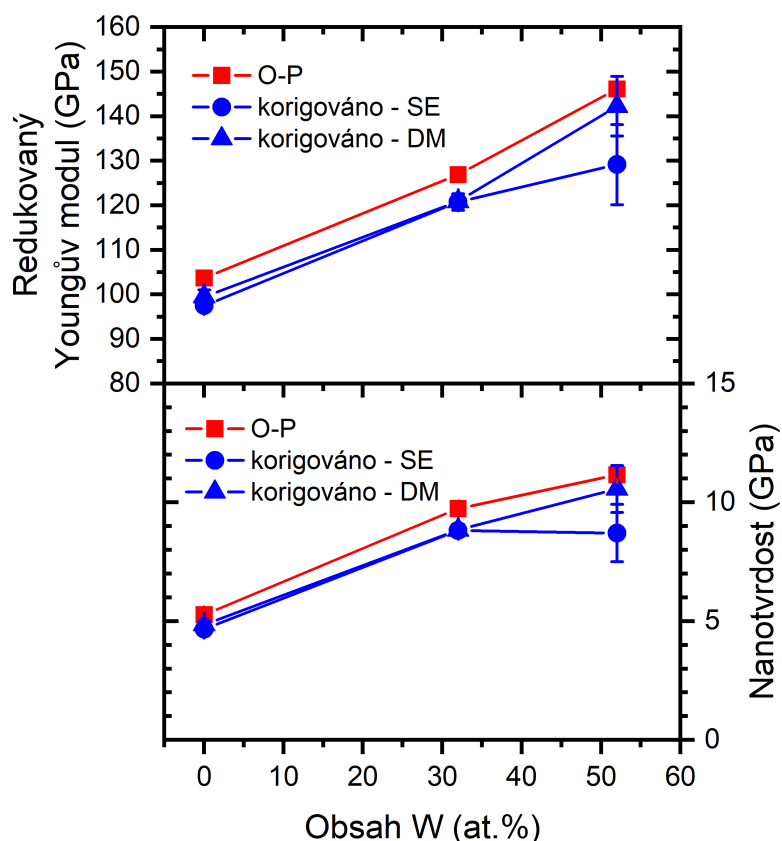
Tabulka 5.7: Naměřené a korigované hodnoty tvrdostí.

Obsah W (at.%)	$H_{O-P}(GPa)$	$H_{SE}(GPa)$	$H_{DM}(GPa)$
0	5.28 ± 0.03	$4.66 \pm 0,07$	4.86 ± 0.09
32	9.74 ± 0.08	8.82 ± 0.15	8.84 ± 0.09
52	11.16 ± 0.06	8.7 ± 0.7	10.6 ± 0.6

elastické vratnosti stejně jako pozorování vtisků naznačují zmenšování pile-upů s růstem obsahu W, je pravděpodobnější scénář podle DM metody. Jelikož neurčitost korekčních koeficientů je poměrně velká a navíc je možné, že korekční faktor s rostoucím obsahem W začíná rychleji klesat, není možné s jistotou odvodit funkční závislost korekčního koeficientu na složení. Pro přesnější zkorigování výsledků pro všechny vrstvy by bylo zapotřebí provést větší množství měření ploch indentů na každém ze vzorků.

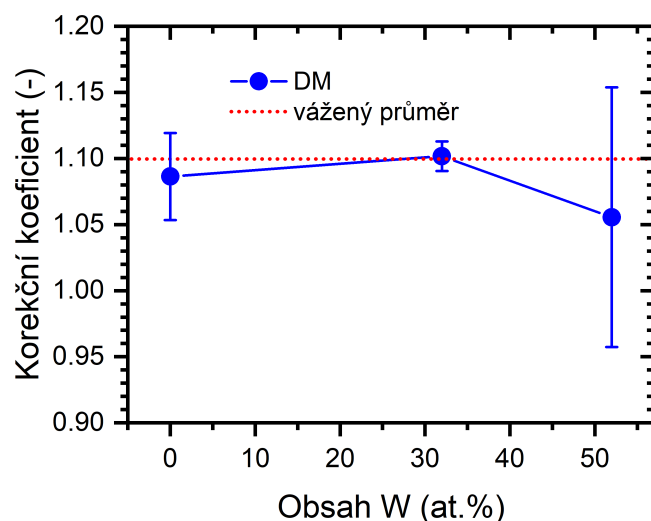


Obrázek 5.21: Korekční koeficienty získané při zátěži 5 mN.



Obrázek 5.22: Korigované hodnoty Youngova modulu a tvrdosti.

Pokud zahrneme data získaná podle SE metody, je možné pokusit se alespoň o odhad hodnoty korekčního koeficientu pro ostatní amorfní vrstvy. Jelikož jeho funkční závislost na složení je neznámého tvaru, zdá se být rozumné provést aproximaci polynomem. Zde máme nicméně k dispozici pouze tři datové body, a proto nejvyšším stupněm polynomu, který by mohlo mít smysl použít, je druhý. Při interpolaci dat parabolou z rozložení bodů vyplývá, že její maximum bude ležet mezi 0 a 32 at.% W. Pravděpodobně ale lze očekávat spíše monotónní závislost vzhledem tomu, že ta byla pozorována u nekorigovaných mechanických i jiných veličin. Další vyzkoušenou možností byla aproximace přímkou ve smyslu nejmenších čtverců, kde bylo využito vážené varianty této metody tak, aby došlo k započítání dosti odlišných rozptylů v jednotlivých bodech. Směrnice této přímky odpovídala nárůstu asi o 0,003 na 10% změnu obsahu W. Tyto změny můžeme vzhledem ke srovnatelné magnitudě směrodatných odchylek korekčních koeficientů zanedbat a proložit data konstantní funkcí danou váženým průměrem, viz obr. 5.23. Díky malému rozptylu u prostředního vzorku došlo k přitažení průměru blíže tomuto bodu.



Obrázek 5.23: Korekční koeficienty proložené konstantní funkcí. (DM, 5 mN)

V práci Haviar et al. [39] byla pomocí AFM také měřena skutečná kontaktní plocha vpichů do amorfního Zr-Cu. V této publikaci byla korekce zachycena v koeficientu β upravující relaci pro redukovaný Youngův modul:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_{O-P}}}$$

Hodnota tohoto koeficientu byla získána porovnáním ploch a Youngových modulů získaných metodou O-P a měření pomocí AFM a byla určena jako 1,09. Při porovnání s koeficientem získaným v této práci ale musíme vzít v úvahu, že ten je definován jako podíl ploch:

$$\gamma = \frac{A_{AFM}}{A_{O-P}}$$

Korigovaná hodnota Youngova modulu se tedy vypočítá následovně:

$$E_r^{AFM} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{AFM}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{\frac{A_{O-P}}{A_{O-P}} A_{AFM}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{\frac{A_{AFM}}{A_{O-P}} \sqrt{A_{O-P}}}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\gamma}} \frac{S}{\sqrt{A_{O-P}}}$$

Z tohoto pak vyplývá, že hodnota ekvivalentní β je $\sqrt{\gamma}$. Pro naši empirickou hodnotu $\gamma = 1,1$ je tedy koeficientu β ekvivalentní hodnota asi 1,05. Tento rozdíl 0,4 je možné přisoudit zejména velmi omezené možnosti přesného měření projektovaných ploch, jak bylo diskutováno výše. Dalším důvodem může být použití jiných

zátěží při indentacích, což může mít také vliv na velikost pile-upů, respektive korekčních koeficientů. S použitím v této práci získané hodnoty můžeme odhadnout, že při analýze mechanických vlastností metodou podle O-P došlo k nadhodnocení tvrdostí o 10 % a Youngových modulů o 5 %.

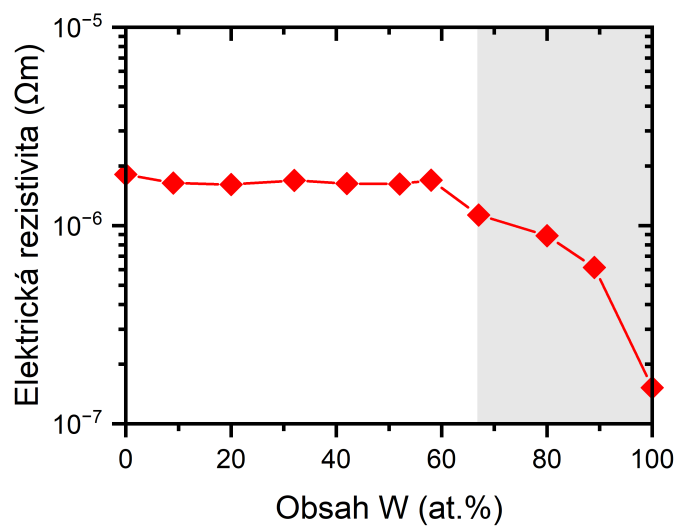
Z předchozí diskuze je vidět, jak omezené nástroje pro korekci pile-up efektů zatím máme k dispozici, a že i pro hrubý odhad magnitudy korekce je potřeba pořízení alespoň pár AFM snímků vtisků, což je i při dobré znalosti polohy indentů a bez následné analýzy snímků práce i na několik hodin. Jediným východiskem se v tuto chvíli zdá být nalezení spolehlivého způsobu korekce jen z indentačních křivek, což je do této chvíle nevyřešený problém.

5.4 Elektrické vlastnosti

Elektrická rezistivita vrstev byla změřena pomocí čtyřbodové metody popsané v kapitole 5.4. Výsledky jsou vypsány v tabulce 5.8 a vykresleny na obrázku 5.24. Z dat je patrné, že rezistivita vrstvy pro 0 at.% W, tedy $Zr_{49}Cu_{51}$, přibližně odpovídá hodnotám získaným z literatury, viz sekce 2.1.4. Drobná odchylka může být připsána vlivům jako povrchová oxidace nebo rozdíly v atomové struktuře ovlivněné podmínkami při depozici. V rozsahu složení odpovídajícím amorfním vzorkům zůstávají hodnoty téměř konstantní a až na přechodové hodnotě 67 at.% W pak dochází k poklesu rezistivity. Strmost klesání se pak zvyšuje s rostoucím obsahem W až nakonec při 100 % rezistivita spadne až na hodnoty opět o něco vyšší než říká literatura, viz sekce 2.2.5. Elektrickou vodivost mohl kromě prvkového složení ovlivnit také samotný přechod z amorfní do polykrystalické formy, který přinesl jak translační symetrii, tak nové defekty ve formě například hranic zrn.

Tabulka 5.8: Hodnoty elektrické rezistivity v závislosti na složení.

Obsah W (at.%)	Rezistivita ($\times 10^{-7} \Omega\text{m}$)
0	18.1
9	16.4
20	16.1
32	16.9
42	16.3
52	16.2
58	16.9
66	15.9
67	11.3
80	8.9
89	6.1
100	1.5



Obrázek 5.24: Rezistivita vrstev v závislosti na obsahu W. Šedá zóna označuje krystalické vrstvy.

Pomocí magnetronového naprašování se podařilo úspěšně připravit vrstvy z ternárního systému W-Zr-Cu. Pro depozice bylo využito režimu HiPIMS na terči Cu, zatímco ostatní magnetrony využívaly režim DC. S přesností na 2 at.% se podařilo pro všechny zkoumané vrstvy udržovat poměr mezi Zr a Cu 1:1, přičemž obsah W se měnil zhruba po 10 at.%. Takto bylo získáno 11 vzorků s tloušťkou vrstev kolem 2 μm , které pak byly dále charakterizovány.

Rentgenová difrakce prokázala přítomnost amorfni struktury pro vrstvy do 58 at.% W. Pro vyšší obsah W, konkrétně více než 67 at.%, byly připraveny krystalické vrstvy. Obsah příměsí z hlediska W odpovídající přechodu mezi amorfni a krystalickou strukturou je blízký hodnotám známým ze systémů W-Zr a W-Cu. Fázové složení krystalických vrstev odpovídá struktuře α -W, přičemž rentgenová difrakce ukázala, že se zvyšováním množství příměsových atomů Zr a Cu dochází k expanzi mřížky pravděpodobně důsledkem substituce atomů W větším Zr. Pro amorfni vrstvy byly z poloh maxim difraktogramů vypočítány vzdálenosti nejbližších sousedů. Ty se s rostoucím množstvím Zr a Cu zvyšovaly také.

Povrchová morfologie amorfni vrstev odpovídala očekáváním. Jejich povrchová drsnost byla velmi nízká, přičemž pro většinu amorfni vrstev byly zjištěny hodnoty $R_a < 1 \text{ nm}$. Ty se nicméně s rostoucím obsahem W zvyšovaly a po dosažení přechodu do krystalické struktury ještě více skokově vzrostly. Mikrostruktura amorfni vrstev na lomu vykazovala žilkovanou strukturu typickou pro kovová skla. Krystalické vzorky naproti tomu vykazovaly sloupcovou mikrostrukturu, která odpovídá přechodové zóně strukturního modelu podle Thorntona. Hustota krystalických vrstev rostla s množstvím Zr a Cu, přičemž při 67 at.% W, nejbliže přechodu do amorfni oblasti, byly na lomu patrné zóny bez zjevné sloupcové struktury a to zejména v blízkosti substrátu.

Zbytkové pnutí vrstev měřené povrchovou profilometrií bylo pro amorfnní vrstvy kromě čistého ZrCu bylo kompresního charakteru. Toto pnutí bylo mírné a jeho hodnoty nepřekročily 0,6 GPa. U všech krystalických vrstev bylo naopak zjištěno pnutí tahové, pro 67 at.% W téměř 0,85 GPa, které klesalo k nízkým hodnotám s rostoucím množstvím W. Tvrdost a Youngův modul byly zkoumány pomocí indentačních metod. Nanoindentací naměřený redukovaný Youngův modul s přidáváním W monotónně rostl od 110 do 260 GPa. Tento trend sledovala také nanotvrdost, která dosáhla maxima téměř 15 GPa pro vrstvy s 80 a 89 at.% W. Zjištěné tvrdosti pro čisté vrstvy ZrCu a W se shodují s daty z literatury.

Na třech vrstvách v rozsahu amorfnních složení byly dvěma metodami změřeny projektované kontaktní plochy reziduálních vtisků po nanoindentaci, které byly zvětšené v důsledku přítomnosti pile-upů. Získaná data byla diskutována a použita ke korekci hodnot tvrdostí a Youngových modulů těchto tří materiálů. S použitím dostupných informací byl také navrhnout odhad globálního korekčního koeficientu pro všechny amorfnní vrstvy.

Elektrická rezistivita měřená čtyřbodovou metodou byla téměř konstantní pro všechny amorfnní vrstvy. Naproti tomu pro ty krystalické vrstvy začala klesat rezistivita s rostoucím podílem W, přičemž pro čistý W to bylo o více než dekadický řád. Hodnoty byly pro krajní složení, tedy ZrCu a W, v dobrém souladu s literaturou.

Diplomová práce je první studií na přípravu tenkých vrstev z ternárního systému nejen na katedře fyziky, ale i v odborné literatuře. Přináší první výsledky, které jsou základem pro další experimenty, které se budou věnovat vysokoteplotnímu chování těchto materiálů a podrobnému vyšetřování přechodové oblasti mezi krystalickými a amorfnními vrstvami.

Bibliografie

1. CHUANG, Ching-Yen; LEE, Jyh-Wei; LI, Chia-Lin; CHU, Jinn P. Mechanical properties study of a magnetron-sputtered Zr-based thin film metallic glass. *Surface and Coatings Technology*. 2013, roč. 215, s. 312–321. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.101>. Proceedings of the 39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF).
2. CHUANG, Ching-Yen et al. Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution. *Thin Solid Films*. 2013, roč. 529, s. 338–341. ISSN 0040-6090. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.065>. TACT2011 International Thin Films Conference.
3. CHU, Jinn P. et al. Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: Antibacterial property and durability study for medical application. *Thin Solid Films*. 2014, roč. 561, s. 102–107. ISSN 0040-6090. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.111>. Properties and Applications of Thin Film Metallic Glasses.
4. GRASS, Gregor; RENSING, Christopher; SOLIOZ, Marc. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface. *Applied and Environmental Microbiology*. 2011, roč. 77, č. 5, s. 1541–1547. Dostupné z DOI: [10.1128/AEM.02766-10](https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10).
5. ZEMAN, P.; ZÍTEK, M.; ZUZJAKOVÁ, Š.; ČERSTVÝ, R. Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, roč. 696, s. 1298–1306. ISSN 0925-8388. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.098>.
6. BROGNARA, Andrea et al. Effect of composition and nanostructure on the mechanical properties and thermal stability of Zr_{100-x}Cu_x thin film metallic glasses. *Materials & Design*. 2022, roč. 219, s. 110752. ISSN 0264-1275. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110752>.
7. APREUTESEI, M. et al. Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr-Cu thin film metallic glasses. *Thin Solid Films*. 2014, roč. 561, s. 53–59. ISSN 0040-6090. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.111>.

- 1016/j.tsf.2013.05.177. Properties and Applications of Thin Film Metallic Glasses.
8. SLATER, J. C. Atomic Radii in Crystals. *The Journal of Chemical Physics*. 2004, roč. 41, č. 10, s. 3199–3204. ISSN 0021-9606. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1725697.
 9. OKAMOTO, H. Cu-Zr (Copper-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2012, roč. 33, č. 5, s. 417–418. ISSN 1863-7345. Dostupné z DOI: 10.1007/s11669-012-0077-1.
 10. CARPENTER, J.S. et al. The Suppression of Instabilities via Biphasic Interfaces During Bulk Fabrication of Nanograined Zr. *Materials Research Letters*. 2015, roč. 3, č. 1, s. 50–57. Dostupné z DOI: 10.1080/21663831.2014.941954.
 11. LIU, Wei; LI, Baosheng; WANG, Liping; ZHANG, Jianzhong; ZHAO, Yusheng. Simultaneous ultrasonic and synchrotron x-ray studies on pressure induced α - ω Phase transition in zirconium. *Journal of Applied Physics - J APPL PHYS*. 2008, roč. 104. Dostupné z DOI: 10.1063/1.2987001.
 12. HOUSKA, Jiri; MACHANOVA, Pavla; ZITEK, Michal; ZEMAN, Petr. Molecular dynamics and experimental study of the growth, structure and properties of Zr–Cu films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, roč. 828, s. 154433. ISSN 0925-8388. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154433>.
 13. HOUSKA, Jiri. Molecular dynamics study of the growth of crystalline ZrO₂. *Surface and Coatings Technology*. 2016, roč. 304, s. 23–30. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.004>.
 14. BOKAS, George et al. On the role of Icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu-Zr metallic glasses by Molecular Dynamics simulations and Density Functional Theory computations. *Intermetallics*. 2013, roč. 43, s. 138–141. Dostupné z DOI: 10.1016/j.intermet.2013.07.022.
 15. ČERVENÁ, M.; ČERSTVÝ, R.; DVOŘÁK, T.; REZEK, J.; ZEMAN, P. Metastable structures in magnetron sputtered W–Zr thin-film alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021, roč. 888, s. 161558. ISSN 0925-8388. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161558>.
 16. VÜLLERS, FT.N.; SPOLENAK, R. Alpha- vs. beta-W nanocrystalline thin films: A comprehensive study of sputter parameters and resulting materials' properties. *Thin Solid Films*. 2015, roč. 577, s. 26–34. ISSN 0040-6090. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.01.030>.

17. OKAMOTO, H.; SCHLESINGER, M.E.; MUELLER, E. W (Tungsten) Binary Alloy Phase Diagrams. In: *Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2016, s. 621–621. Dostupné z DOI: 10.31399/asm.hb.v03.a0006217.
18. ZEMAN, P.; HAVIAR, S.; ČERVENÁ, M. Self-formation of dual glassy-crystalline structure in magnetron sputtered W–Zr films. *Vacuum*. 2021, roč. 187, s. 110099. ISSN 0042-207X. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110099>.
19. BORROTO, A. et al. Controlling surface morphology by nanocrystalline/amorphous competitive self-phase separation in thin films: Thickness-modulated reflectance and interference phenomena. *Acta Materialia*. 2019, roč. 181, s. 78–86. ISSN 1359-6454. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.036>.
20. ČERVENÁ, M.; HOUŠKA, J.; ČERSTVÝ, R.; ZEMAN, P. On thermal stability and oxidation behavior of metastable W–Zr thin-film alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022, roč. 925, s. 166599. ISSN 0925-8388. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166599>.
21. ZONG, R.L.; WEN, S.P.; ZENG, F.; GAO, Y.; PAN, F. Nanoindentation studies of Cu–W alloy films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, roč. 464, č. 1, s. 544–549. ISSN 0925-8388. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.033>.
22. XIE, Tianle et al. The evolution of hardness in Cu-W alloy thin films. *Materials Science and Engineering: A*. 2018, roč. 729, s. 170–177. ISSN 0921-5093. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.035>.
23. EL BEAINOU, Raya et al. W-Cu sputtered thin films grown at oblique angles from two sources: Pressure and shielding effects. *Surface and Coatings Technology*. 2018, roč. 343, s. 153–159. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.062>. Selected papers of the “E-MRS 2017 – Symposium Q”.
24. GREENE, J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2017, roč. 35, č. 5, s. 05C204. ISSN 0734-2101. Dostupné z DOI: 10.1116/1.4998940.
25. SARAKINOS, K.; ALAMI, J.; KONSTANTINIDIS, S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*. 2010, roč. 204, č. 11, s. 1661–1684. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>.

26. TAUDT, Christopher. Related Works and Basic Considerations. In: *Development and Characterization of a Dispersion-Encoded Method for Low-Coherence Interferometry*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2022, s. 5–37. ISBN 978-3-658-35926-3. Dostupné z DOI: 10.1007/978-3-658-35926-3_2.
27. OHRING, Milton. Chapter 10 - Characterization of Thin Films and Surfaces. In: OHRING, Milton (ed.). *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. Second Edition. San Diego: Academic Press, 2002, s. 576–579. ISBN 978-0-12-524975-1. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50013-6>.
28. SCARDI, P.; POLONIOLI, P.; FERRARI, S. Residual stress in stabilized zirconia thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 1994, roč. 253, č. 1, s. 349–355. ISSN 0040-6090. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90346-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90346-8).
29. STONEY, G. Gerald. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* [online]. 1909, roč. 82, č. 553, s. 172–175 [cit. 2023-06-02]. ISSN 09501207. Dostupné z: <http://www.jstor.org/stable/92886>.
30. ZHOU, Weilie; APKARIAN, Robert; WANG, Zhong Lin; JOY, David. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. 2007, s. 1–40.
31. SHINDO, Daisuke; OIKAWA, Tetsuo. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. In: *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Tokyo: Springer Japan, 2002, s. 81–102. ISBN 978-4-431-66988-3. Dostupné z DOI: 10.1007/978-4-431-66988-3_4.
32. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992, roč. 7, č. 6, s. 1564–1583. ISSN 2044-5326. Dostupné z DOI: 10.1557/JMR.1992.1564.
33. BOLSHAKOV, A.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Finite Element Studies of the Influence of Pile-up on the Analysis of Nanoindentation Data. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 1996, roč. 436, s. 141. Dostupné z DOI: 10.1557/PROC-436-141.
34. CHARLEUX, Ludovic et al. A method for measuring the contact area in instrumented indentation testing by tip scanning probe microscopy imaging. *Acta Materialia*. 2014, roč. 70, s. 249–258. Dostupné z DOI: 10.1016/j.actamat.2014.02.036.

35. KESE, Kwadwo; LI, Zhicheng; BERGMAN, Bill. Method to Account for True Contact Area in Soda-Lime Glass During Nanoindentation with the Berkovich Tip. *Materials Science and Engineering: A*. 2005, roč. 404, s. 1–8. Dostupné z DOI: 10.1016/j.msea.2005.06.006.
36. SMITS, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal*. 1958, roč. 37, č. 3, s. 711–718. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>.
37. KIM, C. O.; JOHNSON, W. L. Amorphous phase separation in the metallic glasses $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sb}_y)_{1-x}\text{Au}_x$. *Phys. Rev. B*. 1981, roč. 23, s. 143–147. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevB.23.143.
38. THORNTON, John A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1974, roč. 11, č. 4, s. 666–670. ISSN 0022-5355. Dostupné z DOI: 10.1116/1.1312732.
39. HAVIAR, Stanislav et al. Nanoindentation and microbending analyses of glassy and crystalline Zr(Hf)Cu thin-film alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2020, roč. 399, s. 126139. ISSN 0257-8972. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126139>.

Seznam obrázků

2.1	Rentgenové difraktogramy vrstev Zr-Cu různých složení.	6
2.2	<i>Packing factor</i> simulovaných Zr-Cu vrstev v závislosti na složení toku a energii dopadajících atomů.	8
2.3	Polohy atomů po simulované depozici na amorfní substrát v závislosti na složení toku.	8
2.4	Závislosti vybraných statistik charakterizujících ikosahedrální klastry na složení toku a energii dopadajících atomů.	9
2.5	Povrchová morfologie (AFM) a mikrostruktura v lomu (SEM) vrstev Zr-Cu.	9
2.6	Závislost složení povrchu simulované vrstvy Zr-Cu na poměru prvků v toku.	10
2.7	Vliv složení a režimu depozice na mechanické vlastnosti Zr-Cu.	11
2.8	Mechanické vlastnosti vrstev Zr-Cu zjištěné nanoindentací (CSM) a povrchovou Brillouinovou spektroskopií (SBS).	12
2.9	Povrchová morfologie (SEM, AFM) a mikrostruktura v lomu (SEM) vybraných vrstev Zr-Cu.	12
2.10	Závislosti hustoty trhlin na deformaci vrstev Zr-Cu různých složení.	12
2.11	Rezistivita vrstev Zr-Cu v závislosti na složení a režimu depozice.	13
2.12	Data DSC pro různá složení vrstev Zr-Cu.	14
2.13	Rentgenové difraktogramy vrstev W-Zr v závislosti na složení.	15
2.14	SEM snímky lomů vybraných vrstev W-Zr.	16
2.15	Rentgenové difraktogramy vrstev W-Zr při různých složeních spolu se snímky povrchu ze SEM a AFM.	17

2.16	SEM snímky povrchu a lomu vrstvy W-Zr (28 at.% Zr) s amorfně krystalinickou strukturou.	17
2.17	Závislost mikrostruktury a zbytkového pnutí na tloušťce vrstvy.	18
2.18	Tvrдость a zbytkové pnutí vrstev W-Zr různých složení.	19
2.19	Závislost rezistivity vrstev W-Zr na složení.	20
2.20	Rentgenové difraktogramy vrstev W-Zr po žíhání na různé teploty. . .	21
2.21	Termogravimetrické křivky vrstev W-Zr na vzduchu.	22
2.22	Závislost teploty krystalizačního peaku DSC na složení vrstev W-Zr. .	22
2.23	Rentgenové difraktogramy vrstev W-Cu různých složení.	23
2.24	SEM snímky povrchů vrstev W-Cu různých složení.	24
2.25	SEM snímky lomů vrstev W-Cu různých složení.	24
2.26	Mechanické vlastnosti vrstev W-Cu v závislosti na složení.	25
2.27	SEM snímky indentačních vtisků na vrstvách W-Cu různých složení. .	26
2.28	Tvrдость a Youngův modul získané nanoindentací v závislosti na složení vrstev W-Cu.	26
2.29	Závislost elektrické rezistivity vrstev W-Cu na poměru prvků.	27
4.1	Zjednodušené schematické znázornění magnetronu.	32
4.2	Zjednodušené schematické znázornění depozičního systému.	34
4.3	Zjednodušené znázornění interakčního objemu SEM.	38
4.4	Znázornění tvaru indentační křivky.	43
4.5	Schematické znázornění indentu včetně jednoho z pile-upů aproximovaného elipsou.	45
4.6	Zjednodušené schematické znázornění čtyřbodové metody pro měření rezistivity.	46
5.1	Prvkové složení připravených vrstev znázorněné v ternárním diagramu.	48
5.2	Rentgenové difraktogramy jednotlivých vrstev s polohami a relativními intenzitami peaků vybraných standardů.	49
5.3	Charakteristické meziatomové vzdálenosti v závislosti na složení. . . .	52
5.4	Tloušťka připravených vrstev v závislosti na obsahu složení.	53

5.5	Drsnosti vzorků v závislosti na složení.	53
5.6	AFM snímky povrchu vybraných amorfních vrstev.	54
5.7	Trojrozměrné AFM snímky povrchu amorfního a krystalického vzorku.	55
5.8	AFM snímek povrchu vrstvy s 58 at.% W	55
5.9	AFM snímky povrchu krystalických vrstev.	56
5.10	SEM snímky lomů krystalických vrstev.	57
5.11	SEM snímky lomů amorfních vrstev.	58
5.12	SEM snímek lomu vrstvy s 9 at.% W.	59
5.13	Hrotové útvary na SEM snímcích lomů amorfních vrstev.	59
5.14	Zbytkové pnutí připravených vrstev.	60
5.15	Mechanické vlastnosti naměřené mikroindentací v závislosti na složení.	62
5.16	Elastická vratnost indentaci v závislosti na složení.	62
5.17	Mechanické vlastnosti naměřené nanoindentací v závislosti na složení.	64
5.18	AFM snímek vtisku Berkovičova indentoru v ZrCu při 5 mN.	65
5.19	Řez vtiskem z obrázku 5.18 odpovídající vyznačené úsečce.	65
5.20	Korekční koeficienty pro jednotlivé vzorky v závislosti na zátěži.	67
5.21	Korekční koeficienty získané při zátěži 5 mN.	68
5.22	Korigované hodnoty Youngova modulu a tvrdosti.	69
5.23	Korekční koeficienty proložené konstantní funkcí.	70
5.24	Rezistivita vrstev v závislosti na obsahu W.	72

Seznam tabulek

4.1	Elektrické parametry magnetronů při depozicích zkoumaných vrstev.	35
5.1	Prvkové složení jednotlivých vzorků.	48
5.2	Polohy peaků rentgenové difrakce a odpovídající meziatomové vzdálenosti.	51
5.3	Mechanické vlastnosti naměřené mikroindentací v závislosti na složení.	61
5.4	Mechanické vlastnosti naměřené nanoindentací v závislosti na složení.	63
5.5	Korekční koeficienty získané při zátěži 5 mN	66
5.6	Naměřené a korigované hodnoty Youngových modulů.	68
5.7	Naměřené a korigované hodnoty tvrdostí.	68
5.8	Hodnoty elektrické rezistivity v závislosti na složení.	72