

**Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd**

**Tenké vrstvy Sn-Cu-O a Sn-Cu-N vytvářené
magnetronovým naprašováním**

Mgr. Martin Hromádka

**disertační práce
k získání akademického titulu doktor
v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

Školitel: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Katedra: Katedra fyziky

Plzeň 2018

**University of West Bohemia
Faculty of Applied Sciences**

**Thin Sn-Cu-O and Sn-Cu-N Films Prepared by
Magnetron Sputtering**

Mgr. Martin Hromádka

**A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy
in the field of Plasma Physics and Physics of Thin Films**

Supervisor: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Department: Department of Physics

Plzeň 2018

Předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Na tomto místě bych rád poděkoval zejména svému školiteli prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. za vedení během studia, a především za sdělení velkého množství rad a zkušeností, které mi pomohly při řešení daných úkolů. Dále bych rád poděkoval vedoucímu katedry fyziky prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za všestrannou podporu během celého mého studia.

Velké díky patří i všem mým kolegům, kteří mi pomohli při řešení mnoha problémů a přispěli k tomu, že vznikla tato práce. V neposlední řadě bych rád také poděkoval rodičům a přátelům za podporu při mých rozhodnutích.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně na základě výsledků dosažených během doktorského studia a odborné literatury, která je uvedena v seznamu literatury.

V Plzni dne 28. října 2018

.....
Mgr. Martin Hromádka

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| 1. ÚVOD | 6 |
| 2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY..... | 7 |
| 2.1 Naprašování..... | 7 |
| 2.1.1 Magnetronové naprašování | 8 |
| 2.2 Vlastnosti tenkých vrstev | 9 |
| 2.2.1 Systém tenká vrstva – substrát..... | 10 |
| 2.2.2 Mechanismus růstu tenké vrstvy | 11 |
| 2.2.3 Prvkové složení vrstev | 12 |
| 2.2.4 Fázové složení vrstev | 12 |
| 2.2.5 Mikrostruktura vrstev..... | 13 |
| 2.2.6 Nanokrystalické materiály | 15 |
| 2.2.7 Zbytkové pnutí ve vrstvách..... | 16 |
| 2.3 Vlastnosti oxidů cínu (Sn-O) | 17 |
| 2.4 Vlastnosti nitridů cínu (Sn-N) | 20 |
| 2.5 Vlastnosti tenkých vrstev na bázi Me-Cu-O a Me-Cu-N | 20 |
| 2.5.1 Vlastnosti tenkých vrstev na bázi Me-Cu-O | 21 |
| 2.5.2 Vlastnosti tenkých vrstev na bázi Me-Cu-N | 22 |
| 2.6 Transparentní vodivé oxidy (TCO) | 24 |
| 3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE | 26 |
| 4. METODY ZPRACOVÁNÍ..... | 27 |
| 4.1 Experimentální zařízení | 27 |
| 4.1.1 Čerpací a vakuový systém..... | 27 |
| 4.1.2 Depoziční systém..... | 28 |
| 4.1.3 Skládaný terč pro řízení koncentrace přidané mědi | 29 |
| 4.2 Příprava substrátu..... | 30 |
| 4.3 Návrh a podmínky experimentů..... | 30 |
| 4.4 Analytické metody | 32 |
| 4.4.1 Rentgenová difrakce (XRD)..... | 32 |
| 4.4.2 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) | 33 |
| 4.4.3 Rentgenová fluorescence (XRF)..... | 34 |
| 4.4.4 Měření tloušťky vrstev, drsnosti povrchu a makropnutí | 34 |
| 4.4.5 Měření mechanických vlastností | 36 |
| 4.4.6 Měření tribologických vlastností | 39 |
| 4.4.7 Ohybový test | 40 |
| 4.4.8 Měření elektrických vlastností..... | 41 |
| 4.4.9 Měření optických vlastností | 42 |

| | |
|--|------------|
| 5. VÝSLEDKY A DISKUZE | 44 |
| 5.1 Vrstvy Sn-Cu-O | 44 |
| 5.1.1 Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-O | 44 |
| 5.1.2 Prvkové složení vrstev Sn-Cu-O | 46 |
| 5.1.3 Fázové složení vrstev Sn-Cu-O | 47 |
| 5.1.4 Mechanické vlastnosti | 51 |
| 5.1.5 Tribologické vlastnosti | 54 |
| 5.1.6 Vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi vrstev Sn-Cu-O | 56 |
| 5.1.7 Elektrické vlastnosti | 58 |
| 5.1.8 Optické vlastnosti | 59 |
| 5.2 Vliv předpětí na vlastnosti vrstev Sn-Cu-O | 61 |
| 5.2.1 Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí | 61 |
| 5.2.2 Prvkové složení vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí | 62 |
| 5.2.3 Fázové složení vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí | 64 |
| 5.2.4 Mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí | 65 |
| 5.2.5 Tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí | 67 |
| 5.2.6 Vztah mezi mechanickými a tribolog. vlastnostmi vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí | 68 |
| 5.3 Odolnost vrstev Sn-Cu-O vůči vzniku trhlin při ohybu | 69 |
| 5.4 Vliv parametrů užitých při tribologickém testu na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O | 73 |
| 5.4.1 Vliv materiálu tribologické kuličky a použité zátěže na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O | 73 |
| 5.4.2 Vliv relativní vlhkosti na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O | 75 |
| 5.4.3 Vliv teploty použité při tribologickém testu na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O | 76 |
| 5.5 Vrstvy Sn-Cu-N | 79 |
| 5.5.1 Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-N | 79 |
| 5.5.2 Prvkové složení vrstev Sn-Cu-N | 80 |
| 5.5.3 Fázové složení vrstev Sn-Cu-N | 81 |
| 5.5.4 Mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N | 83 |
| 5.5.5 Tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N | 85 |
| 5.5.6 Elektrické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N | 86 |
| 6. ZÁVĚR | 88 |
| Vrstvy Sn-Cu-O | 88 |
| Vrstvy Sn-Cu-N | 89 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 90 |
| SEZNAM PRACÍ DISERTANTA | 98 |
| ZNAČENÍ UŽITÉ V DISERTAČNÍ PRÁCI | 99 |
| ANOTACE | 102 |

1. ÚVOD

Nanotechnologie patří k jednomu z nejčastěji diskutovaných technologií současnosti. Obecně lze za nanotechnologii označovat vědní obor, který se zabývá cíleným vytvářením struktur materiálů v měřítku několika nanometrů.

Využití těchto materiálů je velmi rozsáhlé, nalézají uplatnění v mnoha oblastech běžného života jako je například zdravotnictví (umělé klouby, chlopně, náhrada tkání), stavebnictví (nové izolační materiály, samočistící fasádní nátěry), textilní průmysl (nemačkávané, hydrofobní a nešpinící se tkaniny), automobilový průmysl (nesmáčivé povrchy, filtry čelních skel), elektronika (paměťová média), elektrotechnický průmysl (vysokokapacitní záznamová média, fotomateriály), optický průmysl (optické filtry), kosmický průmysl (katalyzátory, odolné povrchy satelitů a nanosatelity), vojenský průmysl (nanosenzory, konstrukční prvky raketoplánů), životní prostředí (odstraňování nečistot, biodegradace), strojírenství (supertvrdé povrchy s nízkým koeficientem tření, což vede k vyšší trvanlivosti povlakovaného nástroje) a mnohé další.

Nejnovější výzkum se soustředí především na přípravu multifunkčních povlaků. Tyto povlaky jsou například antibakteriální a zároveň hydrofilní (TiO_2/Cu), vykazují vysokou tvrdost a zároveň vysokou teplotní stabilitu (Si-B-C-N), vysokou tvrdost a zároveň vysokou otěruvzdornost atd.

Předkládaná disertační práce přináší nové poznatky o přípravě, struktuře, mechanických, tribologických, elektrických a optických vlastnostech tenkých vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N s různým obsahem mědi.

Tato disertační práce vznikla v rámci řešení dvou projektů studentské grantové soutěže Západočeské univerzity v Plzni:

- SGS-2010-070 (Pokročilé tenkovrstvé materiály a nové plazmové zdroje)
- SGS-2013-045 (Nové tenkovrstvé materiály a plazmové depoziční systémy)

2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

V této kapitole budou nejprve popsány základní principy magnetronového naprašování použitého pro vytváření tenkých vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N. Dále budou zmíněny základní poznatky o tenkých vrstvách. Pozornost bude věnována jejich přípravě, prvkovému a fázovému složení, mikrostruktuře a zbytkovému pnutí. Další část této kapitoly bude věnována doposud získaným informacím o přípravě a vlastnostech vrstev SnO₂ a SnN. Dále zde budou shrnuty nejdůležitější informace o vlastnostech a využití vrstev na bázi Me-Cu-O a Me-Cu-N (kde Me značí kov, například Sn, Al, Zr, Cr, Ti, Mo...). Závěrečná část druhé kapitoly bude stručně pojednávat o transparentních vodivých oxidech (TCO).

2.1 Naprašování

Tenké vrstvy lze připravit pomocí různých technik. Můžeme je rozdělit do tří oblastí:

- metody chemické (CVD – *chemical vapor deposition*); částice vznikají z plynné fáze,
- metody fyzikální (PVD – *physical vapor deposition*); částice vznikají z pevné fáze,
- metody fyzikálně-chemické (PACVD – *plasma assisted chemical vapor deposition* či PECVD – *plasma enhanced chemical vapor deposition*); chemická depozice z plynné fáze za přítomnosti plazmatu.

Všechny tyto metody mají nejrůznější modifikace, díky kterým je možné připravit vrstvy předepsaných vlastností na substrátech z různého materiálu. V rámci této disertační práce bylo použito magnetronové naprašování, které patří do PVD metod, při kterých je zdrojový materiál v pevném skupenství a do plynného skupenství přechází čistě fyzikálními procesy, a detailněji se mu věnuje kapitola 2.1.1. Kromě naprašování patří do skupiny PVD procesů také:

- depozice elektronovým svazkem,
- depozice elektrickým obloukem,
- laserová depozice,
- napařování.

2.1.1 Magnetronové naprašování

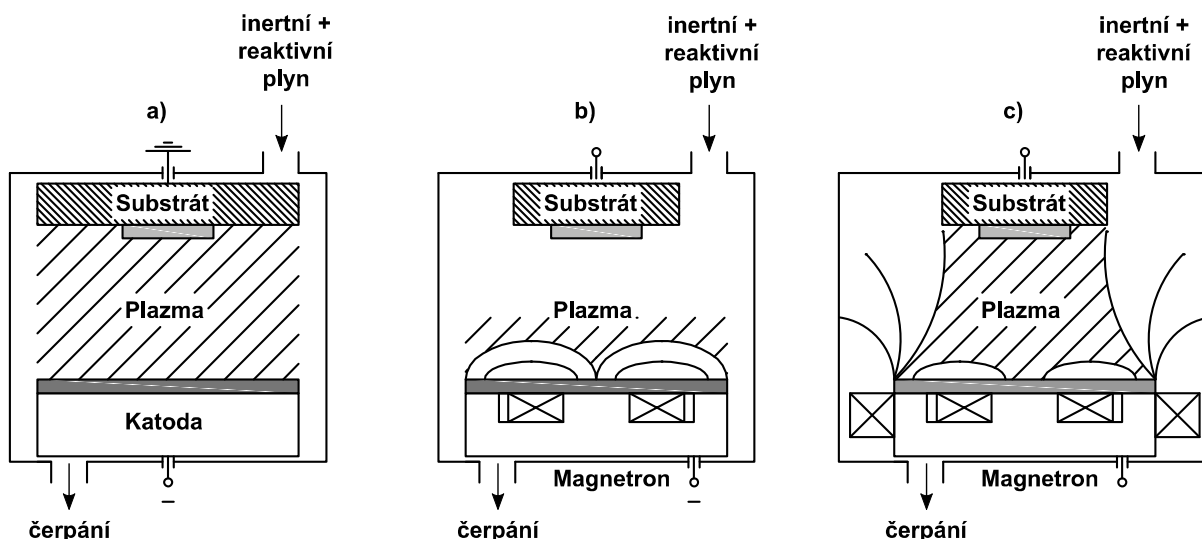
V rámci této disertační práce byla k přípravě vrstev využívána metoda magnetronového naprašování, která je založena na rozprašování pevného terče (katody) proudem vysoce energetických kladných iontů z plazmatu, které obklopují terčovou elektrodu, a následné kondenzaci rozprašených částic na substrátu. Kladné ionty mají vysokou energii zejména v oblasti blízko katody (tzv. katodovém temném prostoru), na tuto oblast připadá skoro celý úbytek napětí mezi katodou a anodou. Významnou roli pro udržení výboje zde také hrají sekundární elektrony, které způsobují další ionizaci neutrálních částic. Magnetronové naprašování umožňuje připravit vrstvy předepsaných vlastností na substrátech z různého materiálu. Více informací o magnetronech je uvedeno například v publikaci [1].

Princip zapálení výboje je následující – depoziční komora je z důvodu chemické čistoty připravovaných vrstev nejprve vyčerpána ($p \sim 10^{-3}$ Pa) a následně je do ní napouštěn pracovní plyn (nejčastěji argon). Přivedením napětí v řádu stovek voltů mezi katodu a anodu dojde k průrazu plynu a zapálení doutnavého výboje [2]. Takto vzniklé nízkoteplotní plazma je složeno z neutrálních i nabitých částic v základních a excitovaných stavech, rovněž je pro něj charakteristický nízký stupeň ionizace ($\sim 1\%$) a stav mimo lokální termodynamickou rovnováhu.

Velmi důležitou roli v celém tomto procesu hraje magnetické pole, které umožňuje zapálit výboj za nižších tlaků (\sim jednotky Pa), než v případě bez použití magnetického pole (tj. tzv. diodového systému viz obr. 2.1a). Pod terčem, který tvoří katodu, jsou umístěny dva permanentní magnety (vnější a vnitřní) prstencového tvaru, které nad terčem vytvářejí magnetické pole ve tvaru pŕltoroidu. Anodu tvoří kruhový prstenec kolem terče. Elektrony zachycené magnetickým polem se pohybují v blízkosti terče ve zkříženém magnetickém a elektrickém poli. Tímto způsobem se prodlužuje jejich dráha, zvyšuje se počet srážek, hustota plazmatu a roste depoziční rychlost.

Nejintenzivnější rozprašování materiálu terče nastává v místech, kde je magnetické pole rovnoběžné s povrchem terče. Této oblasti se říká erozivní zóna.

Pro přípravu vrstev v této disertační práci bylo využito nevyváženého magnetronu (obr. 2.1c), který oproti vyváženému magnetronu (obr. 2.1b) má ještě vnější magnetické pole opačné polarity, jež vede ke zvýšení hustoty plazmatu a plazma se transportuje směrem od terče až k substrátu (obr. 2.1c).



Obr. 2.1: Schematické znázornění a) diodového uspořádání, b) vyváženého magnetronu a c) nevyváženého magnetronu jako naprašovacího systému

Podle druhu pracovního plynu v depoziční komoře můžeme rozprašovací proces rozdělit na **nereaktivní** (v tomto případě je pracovním plynem nejčastěji argon – inertní, snadno dostupný, dobře rozprašuje materiál, z něhož má být finální vrstva připravena) a **reaktivní** (probíhá za přítomnosti reaktivního plynu, nejčastěji kyslíku, dusíku či acetyleny a lze tak vytvářet sloučeniny jako jsou oxidy, nitridy nebo karbidy). Podrobněji je tato problematika zdokumentována v publikaci [3].

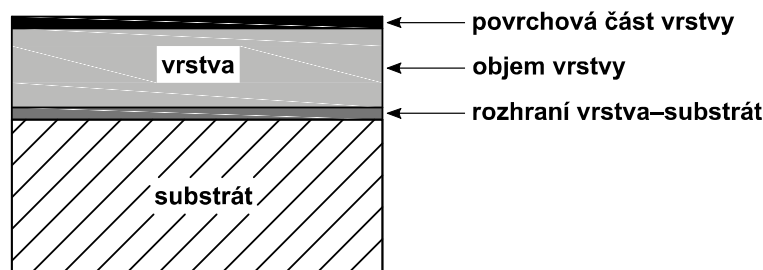
Reaktivní magnetronové naprašování umožňuje vytvářet velké množství nejrůznějších sloučenin [4]. Například ve směsi Ar+O₂ (oxidy), Ar+N₂ či Ar+NH₃ (nitridy), Ar+C₂H₂ nebo Ar+CH₄ (karbidy) či v poslední době atraktivní Ar+O₂+N₂ (oxinitridy) [5–9].

2.2 Vlastnosti tenkých vrstev

Za tenkou vrstvu je možno označit materiál o tloušťce od několika desítek nanometrů až po několik mikrometrů vytvořený na nějakém základním objemovém materiálu (tzv. substrátu). Materiál ve formě tenké vrstvy se proto od substrátu liší značně vyšším poměrem povrchu k objemu. Z toho vyplývá, že vlastnosti tenkých vrstev se mohou lišit od vlastností objemového materiálu, jelikož u tenkých vrstev se silně projevuje ztráta symetrie vazeb mezi atomy na povrchu.

2.2.1 Systém tenká vrstva – substrát

Tenká vrstva spolu se substrátem tvoří kompozitní materiál, o jehož výsledných vlastnostech rozhoduje celý systém tenká vrstva – substrát. Chování daného systému závisí na vlastnostech jednotlivých komponent, ale také na interakci mezi nimi. Takovýto systém lze rozdělit do čtyř různých oblastí (substrát, rozhraní substrát-vrstva, objem vrstvy, povrch vrstvy), na které jsou kladeny různé požadavky, viz obr. 2.2.



Obr. 2.2: Ilustrativní schéma systému substrát – tenká vrstva

Samotná volba substrátu může mít velký vliv na výsledné vlastnosti připravovaných vrstev. Rozhraní mezi substrátem a nadeponovanou tenkou vrstvou významně ovlivňuje adhezi. Zlepšení adheze lze dosáhnout několika způsoby:

- malým rozdílem koeficientu tepelné roztažnosti substrátu a výsledné vrstvy,
- malým rozdílem mřížkových parametrů substrátu a výsledné vrstvy,
- významný vliv hraje také čistota substrátu před samotnou depozicí (nutné čištění, iontový bombard – odstranění tenké oxidové vrstvy na povrchu substrátu, pre-treatment – dopování substrátu atomy deponovaného prvku),
- depozice mezivrstvy (viz kapitola 5.3).

O základních vlastnostech vytvořené vrstvy (mechanických, elektrických, tepelných) rozhoduje **objemová část vrstvy**. Zmiňované vlastnosti jsou dány prvkovým a fázovým složením, mikrostrukturou a stavem zbytkového pnutí. Tato část je nejvíce ovlivněna parametry depozičního procesu (teplota substrátu T_s , předpětí na substrátu U_s , vzdálenost terč–substrát d_{s-t} , celkový tlak p_T , ...) a dalšími procesy po samotné depozici (např. žíháním). Jinými slovy, změna depozičních parametrů může vést ke změně vlastností výsledné vrstvy.

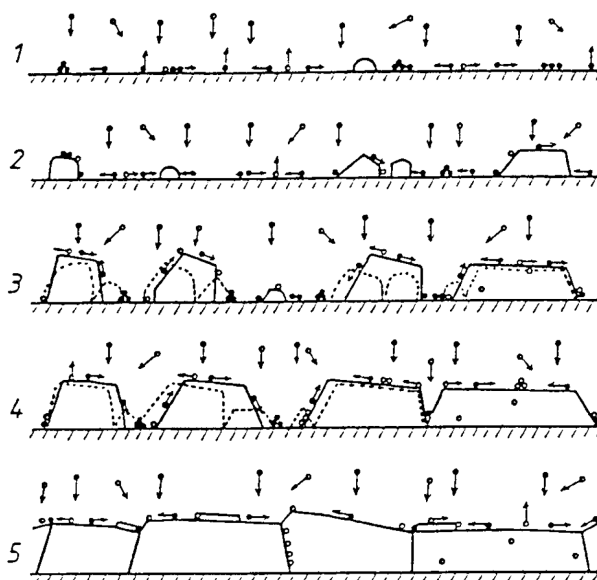
Povrchová část vrstvy hraje významnou roli například v tribologii. Tato část je často pokryta nečistotami, nachází se v těsném kontaktu s okolím (kontaminace atmosférou). Prvkové složení bývá často odlišné od objemového materiálu (častý výskyt tenké oxidové

vrstvy). Tenká oxidová vrstva může přispívat ke zlepšení tribologických vlastností (např. poklesu koeficientu tření při vysokoteplotní tribologii) [10–12].

2.2.2 Mechanismus růstu tenké vrstvy

K růstu tenké vrstvy dochází po dopadu částic na povlakovaný povrch (substrát). Růst tenké vrstvy na substrátu zahrnuje několik stádií, jež ilustruje obr. 2.3. Tato stádia je možné rozdělit do následujících fází [13]:

- **nukleace** – nastává po dopadu atomů na povrch substrátu
- **růst diskrétních krystalů** – připojování atomů, které dopadly přímo na jejich povrch; migrace atomů absorbovaných na povrchu substrátu
- **koalescence krystalů** – nastává tehdy, když se krystaly při růstu vzájemně dotknou; formuje se nový strukturální element; koalescence probíhá ve dvou krocích: první je vytvoření a vyplnění míst kontaktu povrchovou difúzí a druhý je migrace hranic zrn
- **vyplňování prostoru mezi krystaly**
- **růst spojitě vrstvy** – tato fáze je charakterizována přítomností hranic zrn různého typu a krystaly různé orientace



Obr. 2.3: Stádia růstu tenké vrstvy: 1) nukleace, 2) růst diskrétních krystalů, 3) koalescence, 4) vyplnění prostoru mezi krystaly, 5) růst spojitě vrstvy (krystaly před koalescencí jsou označeny čárkovaně), převzato z [13]

2.2.3 Prvkové složení vrstev

Prvkové složení naprašovaných vrstev závisí na rozprašování materiálu terče a na složení a tlaku pracovních plynů, ve kterých je zapálen výboj.

Proces naprašování můžeme rozdělit do tří skupin:

- a) **rozprašování jednosložkového terče v inertní atmosféře** (nejčastěji se jako inertní plyn využívá argon) – prvkové složení vytvořené vrstvy je totožné se složením rozprašovaného terče
- b) **rozprašování vícesložkového terče v inertní atmosféře** – složení vrstvy odpovídá opět složení terče, avšak poměry zastoupení jednotlivých prvků ve vrstvě mohou být jiné než na terči
- c) **rozprašování jednosložkového nebo vícesložkového terče v reaktivní atmosféře** – v případě reaktivní depozice je prvkové složení výsledné vrstvy závislé nejen na složení terče, ale také na pracovní atmosféře, která je tvořena zpravidla směsí reaktivního (O_2 , N_2 , NH_3 , C_2H_2 , CH_4 , atd.) a inertního plynu. Stechiometrie vytvořené sloučeniny je závislá na toku kovových částic, na toku částic reaktivního plynu a na koeficientech ulpění. Řízení těchto dvou toků (kovových a plyných) není triviální záležitostí. Následkem přidávání reaktivního plynu do výbojové směsi dochází k jeho absorbování vrstvou na substrátu a stěnách komory. Při dalším zvyšování průtoku reaktivního plynu dochází k pokrytí kovového terče produktem reakce, zpravidla nevodivým (dochází k tzv. otrávení terče), což má za následek snížení depoziční rychlosti a_D , jelikož depoziční rychlost při rozprašování kovů bývá až několikanásobně vyšší než depoziční rychlost při rozprašování oxidů, nitridů apod. [14]. Pozorujeme přechod z kovového módu naprašování do reaktivního módu [4]. Naopak při snižování průtoku reaktivního plynu, je tento přechod registrován při menších hodnotách průtoku v důsledku sníženého rozprašování kovových částic z terče, který je pokryt produktem reakce. Vzniká tzv. hysterezní efekt [4]. Hysterezní efekt je možné odstranit několika způsoby: a) dostatečně vysokou čerpací rychlostí plynů [4], b) zpětnovazebním řízením napouštění plynů [4] nebo c) zpětnovazebním řízením rozprašovacího výkonu [14].

2.2.4 Fázové složení vrstev

Fázové složení připravovaných vrstev je určeno prvkovým složením a podmínkami depozičního procesu (T_s , p_T , p_{O_2} , p_{Ar} , U_s , ...). Fyzikální metody (PVD) jsou vzdálené

termodynamické rovnováže a umožňují vytvářet i fáze v metastabilním stavu. Pro kontrolu fázového složení vrstev lze využít dvou základních procesů [15–18]:

a) Bombardování rostoucí vrstvy nízkoenergetickými částicemi (působení iontového bombardu)

Vliv iontového bombardu na růst vrstvy je určen energií E_p připadající na jeden deponovaný atom. Tuto energii můžeme v nejjednodušším případě nereaktivní depozice definovat jako:

$$E_p = \frac{E_i \cdot \nu_i}{\nu_m} = e \cdot (U_p - U_s) \cdot \frac{\nu_i}{\nu_m} \propto \frac{e \cdot U_s \cdot i_s}{a_D}, \quad (2.1)$$

kde E_i je energie iontů, ν_i a ν_m jsou toky iontů a kovových částic, e je elementární náboj ($e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), U_p je potenciál plazmatu, U_s je předpětí na substrátu, i_s je proudová hustota iontů na substrát a a_D je depoziční rychlost.

Z uvedeného vztahu vyplývá, že energie E_p připadající na jeden deponovaný atom roste se zvyšujícím se předpětím U_s a proudovou hustotou i_s na substrát a zároveň s klesající depoziční rychlostí a_D .

Iontový bombard vede k ohřevu rostoucí vrstvy na atomární úrovni. Tento ohřev se významně liší od konvenčního ohřevu, protože kinetická energie dopadajících iontů je předána do velmi malé oblasti a následně je tato energie odvedena do blízkého okolí. Ochlazování je velmi rychlé a dosahuje hodnoty kolem 10^{14} K/s [19].

b) Mísící proces (*mixing proces*)

Mísící proces, tj. přidání jednoho nebo několika prvků do základního materiálu vrstvy, má podobný efekt jako iontový bombard. Klíčový význam zde sehrávají i) vzájemná rozpustnost, ii) slučovací entalpie ΔH_f a iii) to, zda prvky tvoří tuhé roztoky či intermediální fáze.

Iontový bombard, mísící proces nebo jejich vzájemná kombinace rozhodují kromě fázového složení také o prvkovém složení a struktuře.

2.2.5 Mikrostruktura vrstev

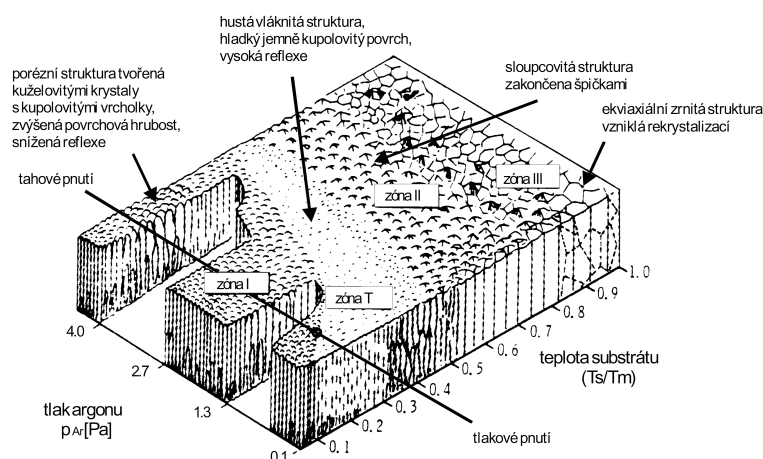
Mikrostruktura vrstev je jedním z rozhodujících parametrů určujících výsledné vlastnosti vytvářených vrstev. Významný vliv hrají podmínky, za kterých je daná vrstva vytvářena.

Bylo vytvořeno několik tzv. strukturních zónových modelů (SZM) popisujících mikrostrukturu v závislosti na depozičních parametrech (např. p_T , T_s/T_m , U_s).

2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

První model z roku 1969 od Movchana a Demchishina [20] byl pro napařované vrstvy. Jediným parametrem v tomto SZM byla homologická teplota T_s/T_m (tj. poměr mezi teplotou substrátu při depozici a teplotou tání materiálu tvořícího vrstvu).

První model pro napařované vrstvy vytvořil Thornton [21]. Thornton rozdělil mikrostrukturu do čtyř zón (I., T., II., III.), viz obr. 2.4 v závislosti na poměru T_s/T_m a tlaku rozprašovacího plynu p_T . Mikrostruktura každé zóny je výsledkem působení různých mechanismů.



Obr. 2.4: Thorntonův strukturní zónový model pro napařované vrstvy (převzato z [21])

Zóna I ($T_s/T_m < 0,1$): Dominuje stínící efekt spojený s nízkou povrchovou pohyblivostí dopadajících atomů. Vrstva je složená z kuželovitých sloupců oddělených od sebe porézními otevřenými hranicemi.

Zóna T ($0,1 < T_s/T_m < 0,3$): Vyšší energie dopadajících částic (při sníženém tlaku pracovního plynu) zvyšuje povrchovou migraci atomů, která snižuje porozitu a odstraňuje efekt stínění. Mikrostruktura s velice hustě uloženými vláknitými zrny.

Zóna II ($0,3 < T_s/T_m < 0,5$): Mikrostrukturu vrstvy určuje rozvinutá povrchová difúze atomů a možnost migrace hranic zrn. Slabě se rozvíjí i objemová difúze. Vytváří se sloupcová struktura s méně defekty. Šířka sloupců roste s rostoucí T_s/T_m .

Zóna III ($T_s/T_m > 0,5$): Řídícím mechanismem je objemová difúze během depozice. Zaniká sloupcová struktura a vznikají rovnoosé více izotropní krystality, které se s rostoucí teplotou T_s zvětšují.

Další SZM vytvořený Messierem popisuje vliv záporného předpětí na mikrostrukturu [22].

Doposud zmíněné SZM slouží pro popis mikrostruktury jednosložkových čistých vrstev. Z tohoto důvodu je můžeme nazvat ideálními SZM. Ve skutečnosti však vytvořené vrstvy velmi často obsahují nějaké množství nečistot, či příměsí. Pro tento případ vytvořil Barna, Adamik et al. tzv. reálný SZM [23,24], který zahrnuje vliv těchto příměsí.

Jako poslední bude v této kapitole bude zmíněn model od André Anderse [25], který zahrnul do Thorntonova modelu vliv vysokoenergetických částic. Tyto částice hrají významnou roli ve vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování (tzv. HIPIMS).

2.2.6 Nanokrystalické materiály

Nanokrystalické materiály jsou obvykle složeny ze dvou strukturních elementů – krystalitů (nanometrové velikosti) a jejich hranic, u nichž počet atomů na hranicích je srovnatelný, nebo dokonce vyšší než uvnitř krystalitů. Díky této struktuře se vlastnosti nanokrystalických materiálů liší od vlastností amorfních a ostatních krystalických materiálů o stejném chemickém složení.

Pevnost a tvrdost materiálu je určena především mikrostrukturou, která svým uspořádáním může bránit pohybu dislokací a šíření mikrotrhlin. Takto lze zvýšit pevnost a tvrdost materiálu 4–5× [26]. Přítomnost hranic zrn v polykrystalických látkách má značný vliv na deformační chování materiálu. Hranice zrn jsou místem styku dvou sousedních krystalů různé orientace, kde dochází ke značné distorzi jejich atomových mřížek. Tím se hranice zrn stávají přirozenou překážkou pohybujících se dislokací, a proto se jejich blokování projevuje intenzivním zpevněním. Čím je velikost zrna menší, tím se zvyšuje počet hranic zrn a tím počet aktivních překážek pro jejich pohyb. Závislost mezi pevností, danou kritickým napětím a velikostí zrna, vyjadřuje tzv. Hall-Petchův vztah [27,28]:

$$\sigma_c = \sigma_0 + k \cdot d^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.2)$$

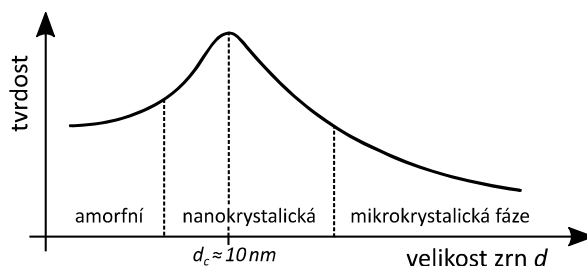
kde σ_c je kritické napětí materiálu, σ_0 a k jsou materiálové konstanty (σ_0 zahrnuje odpor mřížky proti pohybu dislokací) a d je velikost zrna materiálu. Analogicky lze vyjádřit tvrdost materiálu H jako

$$H = H_0 + k_H \cdot d^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.3)$$

kde H_0 a k_H jsou materiálové konstanty [29]. Tvrdosti se podrobněji věnuje kapitola 4.4.5.

Výše popsaná dislokacemi indukovaná plastická deformace dominuje v materiálech složených z velkých zrn o rozměrech $d > 10$ nm. Naopak u materiálů složených z malých zrn, kdy $d \leq 10$ nm, hraje dominantní roli nanostruktura. Což znamená, že tvrdost silně závisí na velikosti zrn d , viz obr. 2.5. Z obrázku je zřejmé, že existuje kritická hodnota velikosti zrn $d_c \approx 10$ nm, při které lze dosáhnout nejvyšší tvrdosti vrstev [30]. Okolí d_c odpovídá postupnému přechodu z oblasti, kde dominují dislokace a lze ji popsat Hall-Petchovým vztahem, do oblasti, kdy jsou z hlediska materiálových vlastností rozhodující interakce atomů

v sousedních zrnech. V materiálech se zrna o velikosti $d < d_c$ dislokace nevznikají, neboť velikost zrn je menší než délka dislokace [31] a dominantní roli začínají hrát procesy na hranicích zrn oproti procesům uvnitř zrn, neboli nanostruktura.



Obr. 2.5: Závislost tvrdosti materiálu na velikosti zrn [30]

2.2.7 Zbytkové pnutí ve vrstvách

Tenké vrstvy připravené metodou magnetronového naprašování obvykle vykazují zbytkové pnutí. Toto pnutí může významně ovlivňovat výsledné vlastnosti vrstvy (např. mechanické). Zbytkové (celkové) pnutí ve vrstvě má dvě složky – tepelné a vnitřní [32].

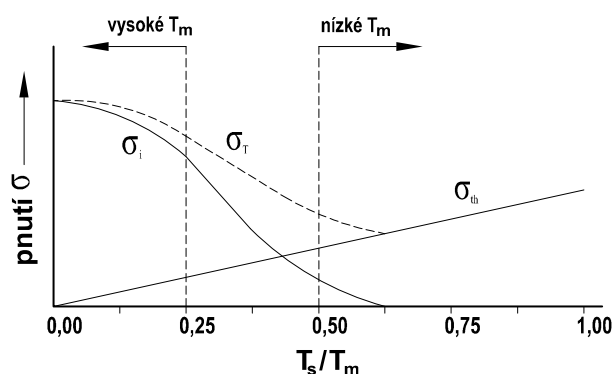
Tepelné pnutí σ_{th} (*thermal stress*) vzniká díky rozdílným koeficientům tepelné roztažnosti (substrátu a nadeponované vrstvy) – vytváří se po depozici při chladnutí substrátu. Tento tepelný rozdíl může vzniknout také při tření, což je důležité z hlediska tribologie. Tepelné pnutí lze vypočítat v jednodimenzionálním přiblížení podle následujícího vztahu:

$$\sigma_{th} = E_f \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_s - T_a), \quad (2.4)$$

kde E_f je Youngův modul vrstvy, α_f a α_s jsou koeficienty tepelné roztažnosti vrstvy a substrátu, T_s je teplota substrátu během depozice a T_a je teplota během měření. Jestliže $\alpha_f < \alpha_s$, potom je tepelné pnutí po ochlazení tlakové (kompresivní) $\sigma_{th} < 0$ GPa, v opačném případě je tepelné pnutí po ochlazení tahové $\sigma_{th} > 0$ GPa.

Vnitřní (růstové) pnutí σ_i (*intrinsic stress*) vzniká při růstu vrstvy nahromaděním krystalografických defektů (je závislé na depozičních podmínkách).

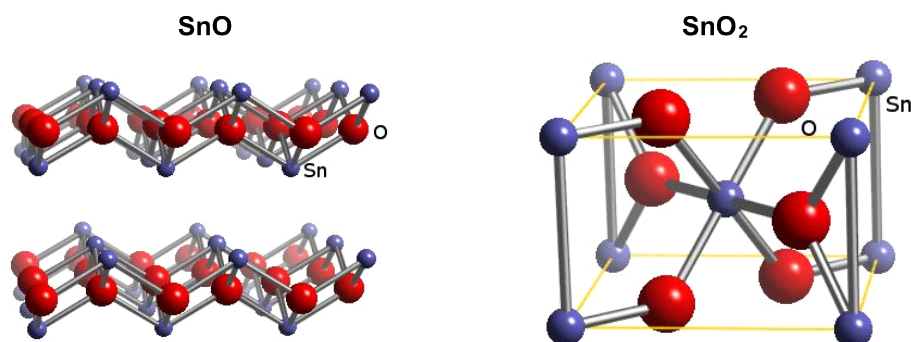
Na obr. 2.6 je uveden schématický diagram celkového vnitřního pnutí v závislosti na teplotě. Tepelné pnutí σ_{th} převládá nad vnitřním pnutím σ_i za podmínky $T_s/T_m \geq 0,3$, tj. za vysoké depoziční teploty T_s a při nízké teplotě tání materiálu T_m . Naopak k dominanci vnitřního pnutí σ_i dochází, je-li $T_s/T_m \leq 0,3$ [33]. U materiálů, splňujících tuto podmínku, jsou často pozorovány trhliny a deformace [32].



Obr. 2.6: Schematické znázornění průběhu celkového pnutí ve vrstvě na poměru T_s/T_m [32]

2.3 Vlastnosti oxidů cínu (Sn-O)

Existují dva typy oxidů cínu – oxid cínatý SnO a oxid cíničitý SnO₂. Na obr. 2.7 je znázorněna jejich krystalová struktura a tab. 2.1 zobrazuje jejich vybrané materiálové vlastnosti. Fázový diagram Sn-O je na obr. 2.8. Z hlediska chemické stability a možností průmyslového využití je zajímavější SnO₂ [34] a převážně jemu se bude tato část věnovat.

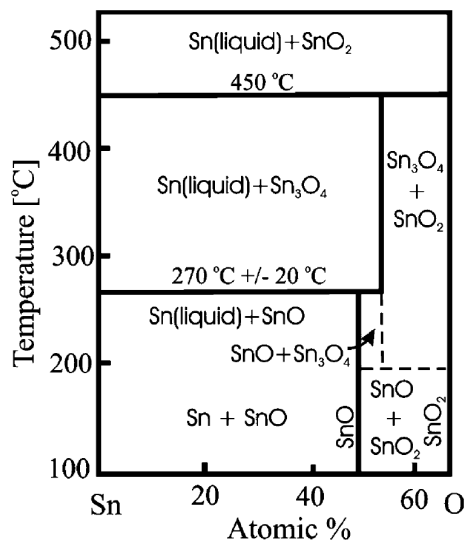


Obr. 2.7.: Krystalová struktura SnO a SnO₂ (převzato z [35,36])

SnO₂ má tetragonální krystalickou strukturu (viz obr. 2.7), šířku zakázaného pásu $E_g = 3,6$ eV a chová se jako polovodič typu n [34,38]. Některé studie [39–41] ukazují, že s přidáním vhodného dopantu se SnO₂ může chovat i jako polovodič typu p. SnO₂ patří do skupiny materiálů, které nabízejí kombinaci vysoké elektrické vodivosti s transparentností ve viditelné oblasti elektromagnetického záření [42,43] (označované jako transparentní vodivé oxidy, TCO). Jedná se tedy o významný materiál pro optoelektronické aplikace, např. pro elektrody v solárních článcích [44], LED diody, varistory [45,46] nebo tranzistory v displejích [47–49]. Další vlastností SnO₂ a některých dalších TCO je to, že přestože ve viditelné oblasti jsou transparentní, v infračervené oblasti vykazují velmi nízkou transparentci [50], díky čemuž se SnO₂ využívá jako povlak oken za účelem úspory energie. Vzhledem ke své schopnosti

2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

měnit vlastnosti v závislosti na přítomnosti okolního plynu nachází SnO₂ uplatnění v oblasti senzorů [51–58], kde je nejvyužívanějším materiálem [34]. Dále nachází SnO₂ uplatnění v oblasti heterogenní katalýzy [59,60].



Obr. 2.8: Fázový diagram Sn-O [37]

Tab. 2.1: Struktura a vlastnosti SnO a SnO₂ [34,61,62]

| | | SnO | SnO ₂ |
|-------------------|--|---|------------------------------|
| struktura | krystalová struktura | tetragonální, ortorombická | tetragonální |
| | mřížkové konstanty [nm] | tetragonální (a = 0,3796, c = 0,4816) ortorombická (a = 0,500, b = 0,572, c = 1,112) | a = 0,4738, c = 0,3188 |
| vlastnosti | hustota ρ [g·cm ⁻³] | 6,45 | 6,85 |
| | Mohsova tvrdost | – | 6,5 |
| | molární hmotnost [g·mol ⁻¹] | 134,709 | 150,709 |
| | teplota tání [°C] | 1080 | 1630 |
| | index lomu | – | 2,006 |
| | permitivita ε | – | 14±2 |
| | rezistivita ρ [Ω·m] | – | 4,5·10 ⁻⁴ –10 000 |
| | šířka zakázaného pásu [eV] | 2,5–3 | 3,6 |
| | měrná magnetická susceptibilita [cm ³ ·mol ⁻¹] | -19·10 ⁻⁶ | -41·10 ⁻⁶ |
| | standardní slučovací entalpie ΔH _f ^o [kJ·mol ⁻¹] | -280,71 | -577,63 |
| | standardní molární entropie S ^o [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹] | 57,17 | 49,04 |
| | standardní slučovací Gibbsova energie ΔG _f ^o [kJ·mol ⁻¹] | -252 | -516 |
| | barva | černá, modro-černá | bílá, šedá |

Vrstvy SnO₂ rovněž vykazují vysokou chemickou stabilitu a mají velmi dobrou adhezi k mnoha substrátům [63,64].

Čisté či dopované SnO₂ se dají připravit pomocí nejrůznějších technik např. sol-gel metodou [39], pomocí CVD [48,63,65,66], pulsní laserovou depozicí [41,67], napařováním [68], napařováním [47,49,52,53,58] nebo sprejovou pyrolýzou [64,69–74].

Ve většině aplikací se SnO₂ používá spíše výjimečně ve své čisté podobě, ale častěji je modifikován dopanty nebo jinými příměsemi [34]. Přidáním vybraného prvku do vrstev SnO₂ můžeme docílit dosažení zajímavých vlastností. Lze tak zlepšit například elektrické vlastnosti (přidáním Sb [72], F [75], Fe [76] nebo Cu [76]), optická transparence (přidáním Mg [66] nebo Cu [70]), katalytický rozklad metanu (přidáním Ag [77] nebo Pd [78,79]) nebo schopnost detekovat plyny jako jsou LPG (přidáním Cs [80]), H₂S (přidáním Cu [81]) nebo CO (přidáním Pt [82]).

Přestože údajů o mechanických vlastnostech vrstev SnO₂ dosud nebylo příliš publikováno, je známa velikost Youngova modulu, 263 GPa [83], u objemových a densifikovaných vzorků SnO₂ připravených pomocí izostatického lisování za tepla (*hot isostatic pressing*) byla změřena nejvyšší tvrdost 14,4 GPa [84]. V případě vrstev SnO₂ připravených sprejovou pyrolýzou byla zjištěna tvrdost 12 GPa a Youngův modul 138 GPa [73]. Jiní autoři [74] zjistili u vrstev SnO₂ připravených sprejovou pyrolýzou a žíhaných na 500 °C tvrdost 7,2 GPa.

Dále pak existuje několik publikací zkoumajících mechanické vlastnosti vrstev SnO₂ s dopanty [73,85–87]. Například přidáním Zn do vrstev SnO₂ připravených sprejovou pyrolýzou došlo k nárůstu tvrdosti z 12 GPa na 23 GPa a Youngova modulu ze 138 GPa na 195 GPa [73]. Fang et al. [85] změřili u vrstev SnO₂ dopovaných fluorem (obsah fluoru autoři neuvádějí) tvrdost 5,1–9,9 GPa a Youngův modul 62,4–75,1 GPa (měřeno při různých indentačních zátěžích). Gao et al. [87] zjistili, že zvyšování obsahu fluoru ve vrstvách SnO₂ vede k nárůstu tvrdosti z 9,0 GPa na 15,1 GPa a Youngova modulu ze 125,2 GPa na 207,9 GPa (konkrétní obsah fluoru autoři také neuvádí). Vrstvy SnO₂ s obsahem 2 at. % Nb dosahovaly tvrdosti 21,7 GPa [86].

2.4 Vlastnosti nitridů cínu (Sn-N)

Od objevu mimořádných chemických a fyzikálních vlastností Si_3N_4 přitahují pozornost i další nitridy prvků čtvrté A-skupiny periodické tabulky [88]. Navíc síla chemické vazby kov–dusík zajišťuje jejich vysokou chemickou stabilitu, jež je využívána v extrémních podmínkách [89]. Do této skupiny materiálů patří i nitridy cínu. Nitridy cínu díky svým slibným polovodičovým a elektrochemickým vlastnostem poutají pozornost pro použití v mikroelektronice [90–92]. Jejich uplatnění se nabízí v oblasti optických záznamových médií [92,93].

Stechiometrický nitrid cínu Sn_3N_4 poprvé připravil Scotti et al. [94]. Sn_3N_4 tvoří krychlovou spinelovou krystalovou strukturu [94,95]. Je netoxický, stabilní za běžné teploty a tlaku [96] a navíc se jedná o jediný nitrid se spinelovou strukturou, který je za běžných podmínek stabilní [95]. Mřížková konstanta Sn_3N_4 je udávána v rozmezí 9,014–9,037 Å [94,97,98]. Výpočty byly zjištěny hodnoty šířky zakázaného pásu 1,8 eV [99] a 1,29 eV [100], 1,9 eV [101], experimentálně pak 1,6 eV [102] a Hoffman [103] u vrstev $\text{Sn}_3\text{N}_{4,5}\text{H}_{1,5}$ experimentálně zjistil 1,9–2,25 eV a rezistivitu $2\text{--}9 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$.

Nitridy cínu lze připravit i ve formě tenkých vrstev. Pomocí CVD byly připraveny jak vrstvy SnN_x [92,93] (fázové ani prvkové složení autoři blíže nespecifikují, jen vylučují obsah cínové fáze), tak přibližně stechiometrické Sn_3N_4 [103]. Pomocí PVD pak podstechiometrické SnN_x s hexagonální krystalovou strukturou [91,104,105] nebo amorfni strukturou [104] i stechiometrické Sn_3N_4 [94,106].

Pro Sn_3N_4 byla spočtena mikrotvrdość $H = 13,8 \text{ GPa}$ [101], která je ve shodě s experimentálními daty, kdy při měření mechanických vlastností tenkých vrstev $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_4$ [102] byla zjištěna tvrdost $H = 13 \text{ GPa}$ a efektivní Youngův modul $E^* = 167 \text{ GPa}$.

Při zkoumání hydrofilních vlastností vrstev Sn-N připravených magnetronovým napařováním zjistil Choi et al. [104] kontaktní úhel kapky vody s povrchem vrstvy $56,8^\circ$.

2.5 Vlastnosti tenkých vrstev na bázi Me-Cu-O a Me-Cu-N

Práce týkající se mechanických a tribologických vlastností systémů Sn-Cu-O a Sn-Cu-N nebyly doposud publikovány. Z toho důvodu lze předpokládat, že tento materiál nebyl z hlediska těchto vlastností zkoumán, nicméně vrstvy Me-Cu-O a Me-Cu-N (kde Me značí Al, Zr, Cr, Ta, Mo, Ti a Nb) zkoumány byly a o jejich vlastnostech bude pojednávat další část této kapitoly.

Mnoho experimentů ukazuje, že přidání malého množství mědi do ZrN [15,107], CrN [108,109] a TiN [110,111] je velice efektivní a levný proces, jak zvýšit tvrdost připravovaných vrstev. Byl také pozorován silný vliv mědi na mechanické a tribologické vlastnosti oxidů, nitridů a karbidů [112–115], na antibakteriální vlastnosti vrstev TiO₂ [116] či na mechanické vlastnosti vrstev oxidů hliníku [117].

Reaktivní depozice mědi a dalších kovů v přítomnosti dusíku nebo kyslíku často vede ke vzniku systému keramiky a čisté mědi [107,118–125]. Taková kombinace nanokrystalické nitridové/oxidové fáze (tvrdá fáze) a Cu (měkká fáze) patří do skupiny tvrdých a supertvrdých nanokompozitů [126]. Jak bylo ukázáno v kapitole 2.2.6, vlastnosti nanokompozitních materiálů určuje oblast na hranici zrn. Velikost zrn je dostatečně malá, takže nedochází ke vzniku dislokací, a hranice zrn mají rozhodující vliv na mechanické vlastnosti vrstev [127]. Navíc přítomnost mědi ve vrstvě může zlepšovat houževnatost. Jednak měď sama o sobě zastupuje tažnou fázi, která může zlepšovat houževnatost křehké tvrdé fáze, a v druhé řadě bylo ukázáno, že s rostoucím obsahem mědi ve vrstvě dochází k poklesu velikosti zrn [128–130].

Dále bylo ukázáno, že vrstvy Al-Cu-O [117], Al-Cu-N [125] s poměrem tvrdosti a efektivního Youngova modulu $H/E^* > 0,1$ vykazují odolnost proti vzniku trhlin.

Na základě těchto poznatků bylo do vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N systematicky přidáváno různé množství mědi s cílem najít vhodné depoziční podmínky, za kterých lze dosáhnout nejlepších mechanických, tribologických, elektrických a optických vlastností na těchto systémech vrstev.

2.5.1 Vlastnosti tenkých vrstev na bázi Me-Cu-O

Vrstvy na bázi Me-Cu-O nacházejí uplatnění v mnoha aplikacích. Některé zajímavé vlastnosti těchto vrstev budou popsány níže.

Lang et al. [132] připravili pomocí magnetronového naprašování vrstvy ZrO₂/Cu s nízkým pnutím a zlepšenými tribologickými vlastnostmi. Birkholz et al. [133] použili katodové naprašování k přípravě vrstev TiO₂ a Al₂O₃ dopovaných kovovými částicemi Cu či W s cílem zlepšit tribologické vlastnosti.

Vrstvy Al-Cu-O mohou být využity například jako transparentní vodivé oxidy (TCO) [134–136], solární kolektory [137], či podobně jako vrstvy Zr-Cu-O mohou vykazovat odolnost vůči vzniku trhlin [112,117], jejich mechanické vlastnosti jsou zobrazeny v tab. 2.2. Vrstvy Cr-Cu-O s obsahem mědi ≥ 15 at. % vykazují antibakteriální účinky [131,138].

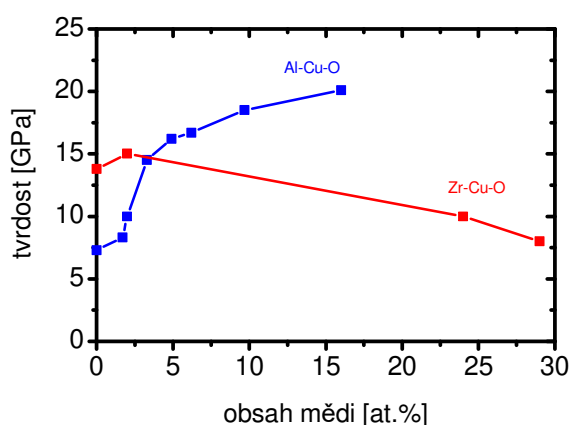
2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Antibakteriální účinky vykazují také vrstvy TiO_2 s obsahem 1,5 at. % mědi a rovněž jsou tyto vrstvy hydrofilní ($\alpha \leq 20^\circ$) [116].

Tab. 2.2: Mechanické vlastnosti vrstev na bázi Me-Cu-O

| Vrstva | struktura | Cu [at.%] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* | H^3/E^{*2} [GPa] | zdroj |
|-------------------------|---|-----------|---------|-------------|-----------|---------|--------------------|-------|
| Al_2O_3 | nc- γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-}\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0 | 7,3 | 100 | 49,4 | 0,073 | 0,04 | [117] |
| Al-Cu-O | nc-($\text{Al}_{8-2x}, \text{Cu}_{3x}$) $\text{O}_{12}/\text{a-}(\text{Al-Cu-O})$ | 2 | 10 | 111 | 57,5 | 0,090 | 0,08 | [117] |
| Al-Cu-O | nc-($\text{Al}_{8-2x}, \text{Cu}_{3x}$) $\text{O}_{12}/\text{a-}(\text{Al-Cu-O})$ | 6,2 | 16,7 | 135 | 71,0 | 0,124 | 0,26 | [117] |
| Al-Cu-O | nc-($\text{Al}_{8-2x}, \text{Cu}_{3x}$) $\text{O}_{12}/\text{a-}(\text{Al-Cu-O})$ | 9,7 | 18,5 | 143 | 74,8 | 0,129 | 0,31 | [117] |
| Al-Cu-O | nc- $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{a-}(\text{Al-Cu-O})$ | 16 | 20,1 | 151 | 76,0 | 0,133 | 0,36 | [117] |
| ZrO_2 | ZrO_2 | 0 | 13,8 | 157 | 61 | 0,088 | 0,11 | [112] |
| Zr-Cu-O | $\text{ZrO}_2 + \text{CuO}$ | 2 | 15,0 | 177 | 59 | 0,085 | 0,11 | [112] |
| Zr-Cu-O | $\text{ZrO}_2 + \text{CuO}$ | 24 | 10 | 137 | 47 | 0,073 | 0,05 | [112] |
| Zr-Cu-O | $\text{ZrO}_2 + \text{CuO}$ | 29 | 10 | 137 | 47 | 0,073 | 0,05 | [112] |

Obr. 2.9 zobrazuje vliv přidání mědi na tvrdost vrstev Al-O [117] a Zr-O [112]. Je vidět, že přidáním mědi lze zvýšit tvrdost těchto vrstev, zároveň je na příkladu vrstev Zr-Cu-O patrné, že příliš vysoký obsah mědi může naopak vést k poklesu tvrdosti.



Obr. 2.9: Vliv obsahu mědi obsažené ve vrstvách Me-Cu-O na tvrdost H. [112,117]

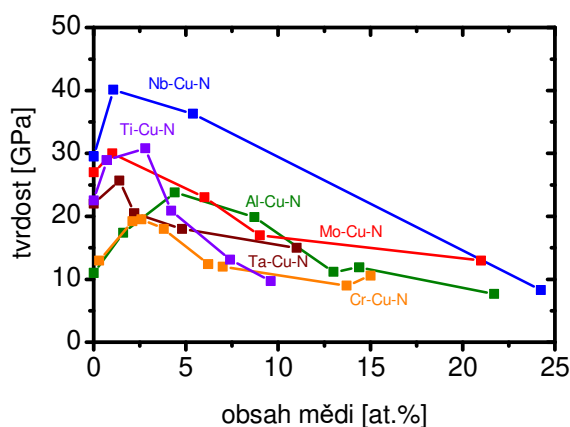
Dále bylo zjištěno, že přidání mědi do SnO_2 může přispět k stabilizaci elektrických vlastností za zvýšených provozních teplot [71,139].

2.5.2 Vlastnosti tenkých vrstev na bázi Me-Cu-N

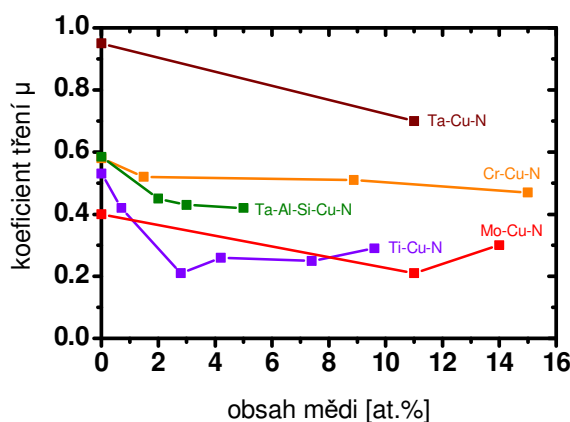
Tenké nitridové vrstvy jsou díky svým výborným materiálovým vlastnostem, jako jsou vysoká tvrdost, tepelná odolnost, odolnost vůči korozi a ořezu, vysoký bod tání a chemická stabilita, hojně používány ke zlepšení kvality a prodloužení životnosti nástrojů.

2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Vrstvy na bázi Me-Cu-N se vyznačují především vysokou tvrdostí (přesahující i 30 GPa) [108,123,140,141]. Na obr. 2.10 a obr. 2.11 jsou znázorněny závislosti tvrdosti a koeficientu tření vybraných systémů tenkých vrstev Me-Cu-N na obsahu Cu. Je vidět, že přidání určitého množství mědi do uvedených nitridových vrstev vede ke zvýšení tvrdosti nebo k poklesu koeficientu tření. Přesáhne-li však obsah mědi určitou kritickou hodnotu, dochází pak ke zhoršení mechanických i tribologických vlastností.



Obr. 2.10: Vliv obsahu mědi ve vrstvách Me-Cu-N na tvrdost H. [110,119–121,142,143]



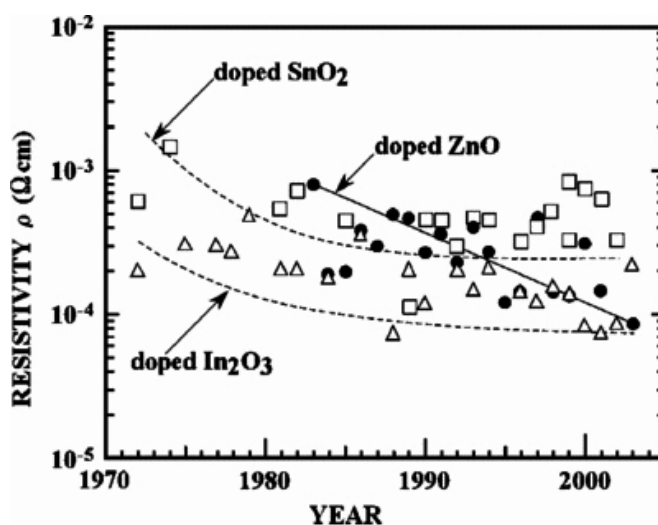
Obr. 2.11: Vliv obsahu mědi ve vrstvách Me-Cu-N na koeficient tření. [110,144–146,130]

Öztürk et al. [129] zjistili, že přidání mědi do nitridů molybdenu, titanu a chromu vede k poklesu otěru. Konkrétně přidáním 5,5 at. % mědi do MoN poklesne otěr z $5,3 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ na $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, přidáním 12,8 at. % mědi do TiN poklesne otěr z $7,8 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ na $5,9 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ a přidáním 11,2 at. % mědi do CrN poklesne otěr z $5,8 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ na $3,7 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ [129]. Autoři [144,147] zjistili pokles otěru u TaN po přidání 11 at. % mědi.

Bylo také zjištěno, že nitridové vrstvy s příměsí mědi vykazují antibakteriální účinky, například Ta-Cu-N [144,147,148], Cr-Cu-N [149] nebo Ti-Cu-N [150].

2.6 Transparentní vodivé oxidy (TCO)

Materiály jsou typicky buď elektricky vodivé a zároveň opticky neprůhledné (kovy apod.), nebo naopak za běžných podmínek elektricky nevodivé a propustné pro světlo (sklo). V roce 1907 však byl německým fyzikem Karlem Bädeckerem připraven nestechiometrický oxid kadmia, kde vznikaly vakance kyslíku [151]. Vznikající ionty kadmia zabraly ve valenčním pásu hladiny blízké vodivostnímu pásu oxidu kadmia, což umožnilo přeskok elektronů do tohoto pásu, a tudíž elektrickou vodivost materiálu [152]. Vznikl tak první transparentní vodivý oxid. První průmyslové využití se datuje do roku 1947, kdy Harold McMaster představil transparentní vodivý SnO_2 využitelný při odstraňování ledu z oken letadel letících ve vysokých výškách [151]. V roce 1954 pak byl objeven cínem dopovaný oxid india (*indium tin oxide* značený ITO), jenž patří dosud mezi nejčastěji užívané materiály tohoto typu. Velký rozvoj nastal v 70. letech, přičemž se díky vhodnému dopování dalšími prvky a rovněž zlepšenými technikami přípravy postupně dařilo snižovat rezistivitu materiálu a rovněž jeho extinkční koeficient [153]. Postupný pokles rezistivity pro některé základní typy transparentních vodivých oxidů je demonstrován na obr. 2.12.



Obr. 2.12: Vývoj poklesu rezistivity se zlepšováním vlastností TCO s časem [153]

Velmi důležitá z hlediska elektrické vodivosti je metoda přípravy vrstev, přičemž jako vhodná technika je v literatuře označováno magnetronové naprašování [151]. Zásadní roli hraje rovněž struktura materiálu, přičemž elektrická vodivost je negativně ovlivněna velkým množstvím hranic mezi zrny, jež snižují mobilitu nosičů náboje [151]. Nanokrystalické materiály tak z tohoto pohledu nejsou vždy vhodné.

Využití nacházejí transparentní vodivé oxidy v různých optoelektronických zařízeních např. u displejů či v oblasti fotovoltaiky. Výrazná většina těchto materiálů vykazuje vodivost typu n, od konce 90. let však je věnována pozornost i případům, kdy uvedené oxidy např. díky vhodnému dopování fungují jako polovodiče typu p. Jako první takový materiál byl v roce 1997 připraven CuAlO_2 [134]. Právě rozvoj tohoto typu je pokládán za zásadní ve vztahu k rozvoji tzv. transparentní elektroniky, kde je potřeba mít k dispozici homogenní p-n přechody pro transparentní vodivé oxidy. Příprava typu p je však velmi náročná z důvodu silné lokalizace děr na hladině kyslíku 2p [134]. Tato hladina je hluboko pod odpovídajícím pásem atomů kovu, což vede k tomu, že díry musí překonávat vysokou energetickou bariéru, mají tedy nízkou mobilitu a materiál vykazuje limitovanou elektrickou vodivost (ve srovnání s typem n) [154]. Navzdory intenzivnímu výzkumu v této oblasti se dosud nedaří vytvářet transparentní vodivé oxidy typu p s rezistivitou v řádu $10^{-3} \Omega\text{m}$ a odpovídající transparentností [155].

SnO_2 je sám o sobě transparentní vodivý oxid typu n, bylo však prokázáno, že dopování například galiem [39] vede ke změně vodivosti na typ p. Stejně tak bylo zjištěno, že přidávání mědi vede často ke vzniku p-vodivosti díky snížení efektivní hmotnosti děr [156]. Jako nosiče náboje pak fungují vakance Cu a intersticiály kyslíku [157]. Materiál na bázi SnO_2 dopovaného mědí je tak potenciálně perspektivní jako transparentní vodivý oxid s vodivostí typu p. Ve studii [70] přitom bylo prokázáno, že dopování mědí vede ke zlepšení elektrické vodivosti u vrstev připravených pyrolýzou, nebyl však zkoumán typ vodivosti.

Poměrně značná pozornost je v literatuře věnována rovněž přípravě flexibilních transparentních vodivých tenkých vrstev [151]. Flexibilita je zde důležitá pro aplikace ve fotovoltaice, displejích apod. Nejčastěji užívané ITO zde není příliš vhodné, protože se jedná o křehký materiál, u něhož vznikají trhliny již při poměrně malém úhlu ohybu. To vede k prudkému snížení elektrické vodivosti až o tři řády [158] a tím degradaci materiálu. Určité zlepšení ve srovnání s polykrystalickým bylo pozorováno u amorfního ITO [151], vynikající odolnost vůči vzniku trhlin pak byla prokázána u transparentních vodivých grafenových vrstev [159]. Souhrnně lze říci, že poptávka po flexibilních transparentních vodivých vrstvách s odpovídajícími mechanickými a tribologickými vlastnostmi bude s rozvojem technologií narůstat a vrstvy na bázi Sn-Cu-O by zde mohly představovat určitou perspektivu.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je:

- (1) příprava oxidových vrstev na bázi SnO_2 s různým obsahem mědi reaktivním magnetronovým naprašováním,
- (2) charakterizace fyzikálních, mechanických, tribologických, elektrických a optických vlastností vrstev Sn-Cu-O,
- (3) prozkoumání korelací mezi fyzikálními, mechanickými a tribologickými vlastnostmi naprašovaných vrstev.

Dílní úkoly disertační práce:

- (i) Vyšetřit vliv prvkového složení a depozičních parametrů na vlastnosti vytvářených tenkých vrstev.
- (ii) Prozkoumat vzájemné korelace mezi depozičními parametry a výslednými vlastnostmi vrstev.
- (iii) Stanovit podmínky pro tvorbu vrstev s minimálními hodnotami koeficientu tření a otěru.
- (iv) Připravit vrstvy Sn-Cu-N metodou reaktivního magnetronového naprašování a vyšetřit jejich mechanické, tribologické a elektrické vlastnosti.

4. METODY ZPRACOVÁNÍ

V této kapitole je popsáno experimentální zařízení pro depozici tenkých vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N, depoziční podmínky a analytické metody použité pro charakterizaci vlastností vrstev připravených v rámci této disertační práce.

4.1 Experimentální zařízení

Jednotlivé komponenty užitého experimentálního zařízení jsou podrobněji popsány v následujících kapitolách.

4.1.1 Čerpací a vakuový systém

Čerpací systém se skládal ze dvou vývěv – rotační, kterou byl systém předčerpán z atmosférického tlaku ($p_a = 1013,25$ hPa) na tlak přibližně 6 Pa a difúzní, která zajišťovala dosažení mezního tlaku $3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Základní technickou charakterizaci užitých vývěv naleznete v tab. 4.1 níže.

Tab. 4.1: Technická data užívaných vakuových vývěv

| typ vývěvy | čerpací rychlost [m ³ /hod] | mezní tlak [Pa] |
|------------------------|---|--------------------|
| rotační olejová vývěva | 37 | $4 \cdot 10^{-1}$ |
| difúzní olejová vývěva | 7200 | 10^{-3} |

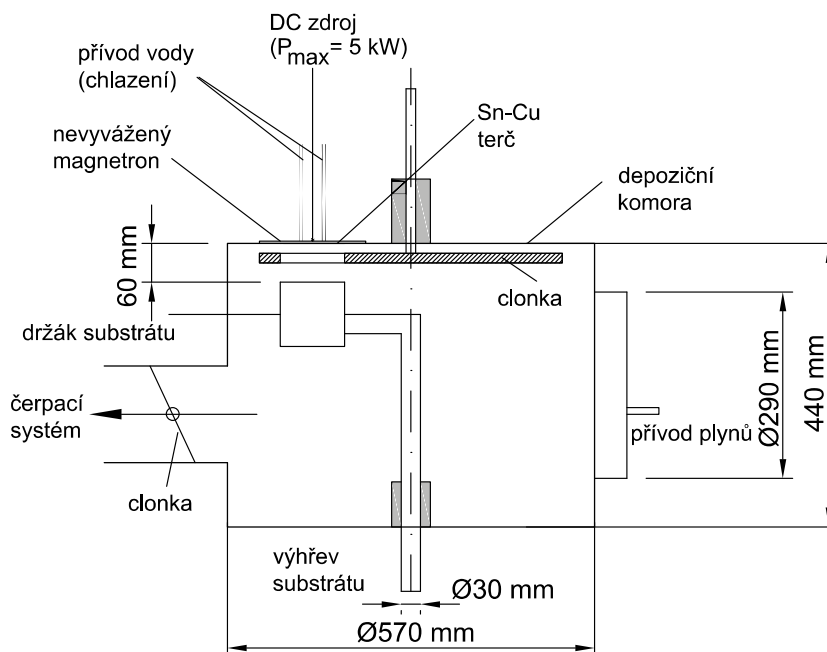
K měření tlaku v depozičním zařízení bylo použito třech typů měrek. Tyto měrky se liší principem měření a rozsahem provozního tlaku. Jejich souhrn je uveden v tab. 4.2. Piraniho a Penningovy měrky byly použity k měření vakua při čerpání depoziční komory – při dosažení požadovaného mezního tlaku dojde k jejich vypnutí. Hlavně proto, že jimi naměřená hodnota tlaku závisí na druhu plynu. K měření parciálního tlaku pracovních plynů (Ar, O₂, N₂) sloužila membránová měrka typu MKS Baratron. U této měrky je tlak měřen na základě průhybu membrány.

Tab. 4.2 Technická data užívaných vakuových měrek (udaná výrobcem)

| vakuová měrka | kalibrováno na měření | rozsah tlaků [Pa] |
|------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Piraniho měrka | vzduchu | $10^5 - 10^{-1}$ |
| Penningova měrka | vzduchu | $5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-6}$ |
| membránová měrka | nezávisí na druhu plynu | $100 - 10^{-2}$ |

4.1.2 Depoziční systém

Pro přípravu tenkých vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N byl použit nevyvážený magnetron s permanentními magnety. Magnetron byl chlazen tekoucí vodou a byl připojen ke zdroji stejnosměrného proudu o maximálním výkonu 5 kW ($I_{d \max.} = 5 \text{ A}$, $U_{d \max.} = 1000 \text{ V}$). Schéma depoziční komory pro přípravu vrstev diskutovaných v této disertační práci je zobrazeno na obr. 4.1. Na stůl, který byl umístěn naproti magnetronu, bylo možné přivést předpětí a mohl se vyhřívat až na teplotu 500 °C. Mezi magnetronem a stolem byla umístěna clonka, kterou bylo možné zabránit dopadu rozprášených částic na substráty. Clonka byla využita např. na čištění terče, regulaci depoziční doby či v průběhu ustalování výboje. Do depoziční komory bylo připojeno (i) potrubí, kterým se napouštěly pracovní plyny (Ar, O₂, N₂), (ii) čerpací systém, (iii) měrky pro měření tlaku plynu v depoziční komoře. Mezi depoziční komorou a čerpacím systémem byla umístěna clonka, která v době depozice snižovala čerpací rychlost (pro udržení dostatečně velkého pracovního tlaku v depoziční komoře).

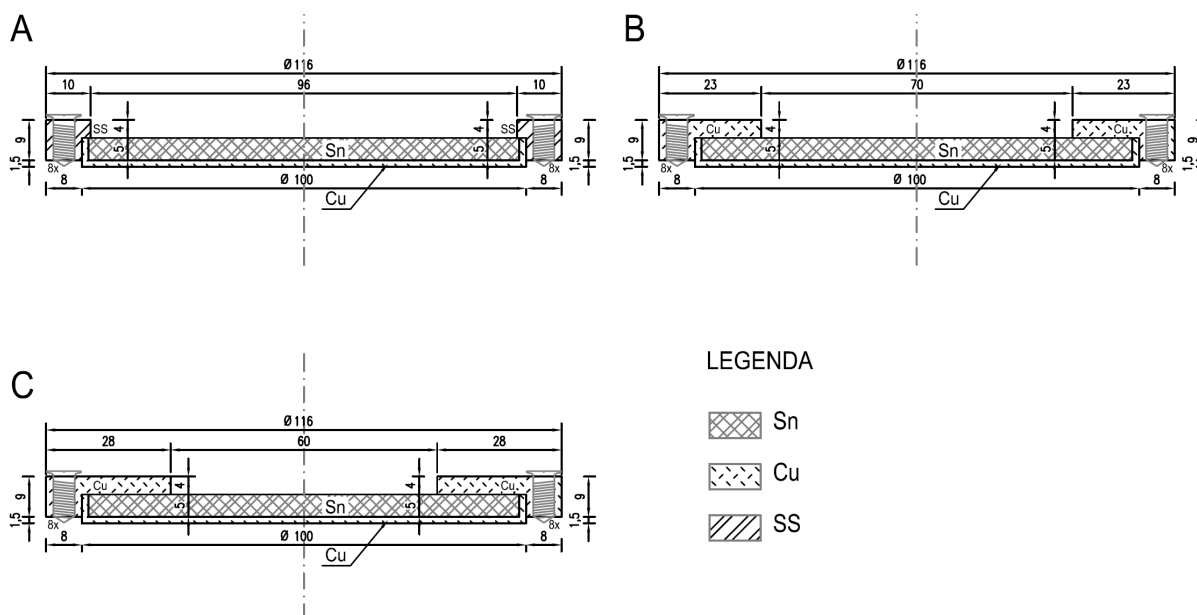
**Obr. 4.1:** Schematické znázornění depoziční komory

4.1.3 Skládání terč pro řízení koncentrace přidané mědi

Vrstvy Sn-Cu-O a Sn-Cu-N byly deponovány ze skládaných terčů. Jejich základem byl cínový terč o průměru 100 mm a tloušťce 5 mm, který byl nataven v měděné misce. Uchycení terče k magnetronu zajišťovaly měděný či nerezový kroužek, který byl upevněn k terči osmi šrouby. Tyto kroužky měly různé vnitřní průměry ($\varnothing_{\text{vnitřní}}$), díky nimž bylo možné měnit množství mědi v připravovaných vrstvách (větší vnitřní průměr $\varnothing_{\text{vnitřní}} \Rightarrow$ menší množství mědi ve vrstvách). Pro jednoduchost budou v následujících kapitolách připravené vrstvy označovány v závislosti na průměru použitého kroužku a s ním souvisejícím obsahem mědi (viz tab. 4.3). Rozměry všech tří použitých kroužků jsou detailně znázorněny na obr. 4.2.

Tab. 4.3: Definování značení obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O podle vnitřního průměru přichytného kroužku terče

| materiál kroužku | $\varnothing_{\text{vnitřní}}$ [mm] | obsah Cu |
|------------------|-------------------------------------|----------|
| nerezová ocel | 96 | nízký |
| měď | 70 | střední |
| měď | 60 | vysoký |



Obr. 4.2: Schematické znázornění skládaného terče pro depozici vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N. Změnou vnitřního průměru kroužku byl řízen obsah mědi ve výsledné vrstvě. a) nerezový kroužek (značeno SS – stainless steel) $\varnothing_{\text{vnitřní}} = 96$ mm, b) měděný kroužek $\varnothing_{\text{vnitřní}} = 70$ mm, c) měděný kroužek $\varnothing_{\text{vnitřní}} = 60$ mm

4.2 Příprava substrátu

Tenké vrstvy Sn-Cu-O a Sn-Cu-N byly deponovány na dva druhy substrátu:

- **monokrystalický křemíkový substrát**
 - oboustranně leštěný
 - krystalová orientace Si(100)
 - rozměry vzorků (20 mm×20 mm×0,381 mm, 35 mm×5 mm×0,381 mm)
 - užití: měření struktury, prvkového složení, mechanických, tribologických, elektrických a optických vlastností
- **molybdenový substrát**
 - oboustranně leštěný
 - rozměry vzorků (60 mm×10 mm×0,15 mm)
 - užití: ohybové testy

Chemické čištění substrátů před vložením do depoziční komory bylo provedeno ultrazvukem v acetonové lázni po dobu 10 minut. Následně byly substráty vloženy do depoziční komory.

4.3 Návrh a podmínky experimentů

Tenké nanokompozitní vrstvy Sn-Cu-O a Sn-Cu-N byly připravené metodou reaktivního magnetronového naprašování na experimentálním zařízení popsaném v kapitole 4.1 výše. Byl předpoklad, že rozprášené částice Sn budou snadno reagovat s kyslíkem a ochotněji vytvářet sloučeninu SnO_x, zatímco rozprášené částice Cu budou s kyslíkem reagovat velmi málo kvůli mnohem menší afinitě mědi ke kyslíku (formovací entalpie: $\Delta H_f \text{SnO}_2 = -581 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f \text{SnO} = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f \text{Cu}_2\text{O} = -167 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f \text{CuO} = -155 \text{ kJ/mol}$). Byl předpoklad, že výsledné vrstvy Sn-Cu-O budou tedy složeny ze dvou komponent, krystalické tvrdé SnO_x a amorfní měkké Cu.

Ve 2. kapitole bylo ukázáno, že přidání malého množství mědi (do 15 at. %) může vést ke zlepšení mechanických a tribologických vlastností oxidových a nitridových tenkých vrstev. Proto bylo do vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N přidáváno malé množství mědi se záměrem najít optimální podmínky, které by vedly k dosažení nejlepších mechanických a tribologických vlastností. Z tohoto důvodu byly systematicky měněny vybrané depoziční parametry (složení

terče, parciální tlaky plynů p_{Ar} , p_{O_2} , p_{N_2} , předpětí na substrát U_s a teplota substrátu T_s), a poté byl sledován vliv jednotlivých parametrů na strukturu, prvkové složení, mechanické, tribologické, elektrické a optické vlastnosti vrstev.

Postup a depoziční podmínky při provedených experimentech:

- po chemickém čištění (ultrazvukem v acetonové lázni) byl vzorek vložen do depoziční komory
- depoziční komora byla vyčerpána na tlak $3 \cdot 10^{-3}$ Pa
- napuštění pracovních plynů dle jejich parciálních tlaků (celkový tlak $p_T = 1$ Pa ≈ 30 sccm)
- zapálení výboje pomocí nevyváženého magnetronu (clonka je zakryta \Rightarrow čištění povrchu terče a ustálení výbojových parametrů po dobu 5 minut)
- následovalo odclonění substrátu (případně připojení záporného předpětí na substrát)
- zahájení vlastní depozice

Během provedených experimentů byly některé depoziční parametry konstantní a u ostatních parametrů, které byly proměnné, byl vyšetřován jejich vliv na výsledné vlastnosti vytvořených vrstev.

konstantní parametry:

- celkový pracovní tlak ($p_T = 1$ Pa)
- vzdálenost substrát–terč ($d_{s-t} = 60$ mm)
- výbojový proud ($I_d = 0,3$ A)

proměnné parametry:

- parciální tlak kyslíku ($p_{O_2} = 0-1$ Pa)
- parciální tlak dusíku ($p_{N_2} = 0-1$ Pa)
- předpětí na substrát (U_s)
- teplota substrátu (T_s)
- doba depozice (t_D) – doba depozice byla zvolena tak, aby výsledná tloušťka vrstvy byla přibližně tři mikrometry

4.4 Analytické metody

K charakterizaci vlastností tenkých vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N byly použity následující analytické metody: struktura vrstev byla charakterizována pomocí rentgenové difrakce (XRD) a řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM), prvkové složení vrstev bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescence (XRF), tloušťka vrstev, drsnost a makropnutí byly měřeny na počítačem řízeném elektromechanickém profiloměru Dektak 8 Stylus Profiler, mechanické vlastnosti byly stanoveny pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100, ke studiu tribologických vlastností byl použit tribometr CSM Instruments, elektrické vlastnosti byly měřeny čtyřbodovou metodou a optické vlastnosti byly zjištěny pomocí optické elipsometrie.

4.4.1 Rentgenová difrakce (XRD)

Fázové složení nadeponovaných vrstev bylo určováno metodou rentgenové difrakce na přístroji PANalytical X'Pert PRO XRD, který využívá záření o vlnové délce $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

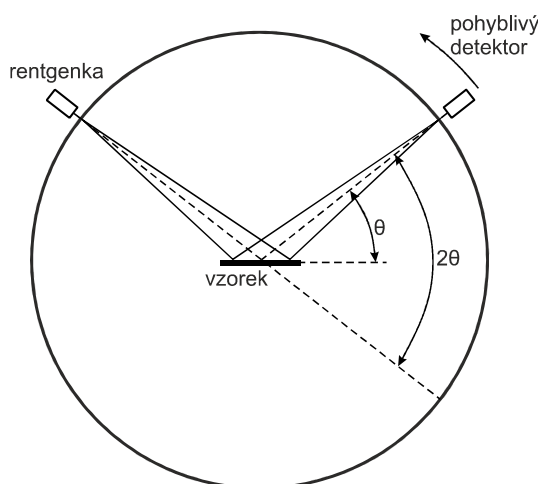
Rentgenová difrakční analýza patří mezi nedestruktivní techniky s jejíž pomocí lze analyzovat pouze krystalické látky s atomy pravidelně uspořádanými do periodické mřížky. Základní princip této metody je následující: Dopadá-li rentgenové záření (fotony) na krystal, dojde k rozkmitání elektronů v obalech atomů. Tyto elektrony začnou kmitat se stejnou frekvencí jako dopadající vlna. Část energie se pohltí a vzniká nový zdroj emitující fotony se stejnou frekvencí a fází jako dopadající foton. Je-li uspořádání atomů materiálu pravidelné, dojde v určitých směrech k zesílení rozptýleného záření. Tyto směry jsou dány Braggovou rovnicí:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (4.1)$$

kde n je řád reflexe, λ vlnová délka dopadajícího rentgenového záření, d_{hkl} mezivrstevná vzdálenost a θ úhel dopadajícího záření vůči systému rovin (hkl).

Fázové složení se obvykle určuje pomocí difraktometru v Bragg-Brentanově parafokusním uspořádání (viz obr. 4.3). Vzorek se otáčí úhlovou rychlostí ω uprostřed kružnice a po jejím obvodu se pohybuje detektor úhlovou rychlostí 2ω . Jedná se o symetrickou difrakci, kdy je úhel dopadu stejný jako úhel odrazu. Difrakce se pak registruje pouze na rovinách hkl , které splňují difrakční podmínku pro daný úhel dopadu θ .

Na základě vzniklého difraktogramu, kde nalezneme hodnoty vzdáleností atomových rovin a odpovídající intenzity difrakčních linií (charakteristické parametry pro každý krystalický materiál), je výsledné spektrum následně porovnáváno s difraktogramy materiálů v databázi ICDD [160] a určena fázová struktura.



Obr. 4.3: Schematické znázornění Bragg-Brentanova parafokusačního uspořádání

Z difraktogramu lze kvalitativně stanovit, jaké fáze jsou ve zkoumaném vzorku obsaženy (na základě polohy a intenzity difrakční linie). Kromě polohy a intenzity linie lze ještě stanovit např. šířku linie nebo integrální intenzitu a integrální šířku difrakční linie. Z posuvu difrakční linie lze stanovit makropnutí, z rozšíření difrakčních čar poté mikropnutí či mikrodeformace a velikost zrn, a z intenzity difrakčních linií je možné odhalit strukturální defekty [161]. Velikost zrn lze vypočítat pomocí Scherrerovy rovnice:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.2)$$

kde τ je střední velikost zrn, β pološířka difrakční čáry, θ Braggův úhel, λ vlnová délka dopadajícího záření a K faktor tvaru částic, nabývající hodnot od 0,89 pro sférické do 0,94 pro kubické částice. Pro částice neznámého tvaru se volí hodnota $K = 0,9$.

4.4.2 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)

Analýza povrchu vrstev byla prováděna pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu FEI Quanta 200 (maximální rozlišovací schopnost při napětí 30 kV je 3 nm pro metodu SEI – *Secondary Electron Image* a 4 nm pro metodu BEI – *Back Scattered Electron Image*). Celý přístroj pracuje za vysokého vakua. Důležitým prvkem řádkovacího elektronového mikroskopu je termoemisní elektronová tryska. Tato tryska produkuje vysoce urychlené primární elektrony (o energii jednotek až desítek keV). Ty jsou následně sadou elektromagnetických čoček a clonek zaostřeny na povrch zkoumaného vzorku, kde dochází k jejich srážce s atomy povrchu. Při dopadu primárních elektronů na povrch zkoumaného vzorku dochází v důsledku srážek s elektronovými obaly k celé řadě jevů:

- část primárních elektronů se pružně rozptýlí zpět (nesou informaci o hmotnosti rozptylujících atomů)
- jiné elektrony se od atomů odráží nepružně, což vede k excitaci a ionizaci těchto atomů, a tedy k uvolňování sekundárních elektronů
- elektrony zaplňují uvolněné energetické hladiny (po excitaci, resp. ionizaci atomů), což vede ke vzniku rentgenového záření

Za provedení těchto testů děkuji Ing. Jarmile Savkové Ph.D. z Centra nových technologií v Plzni.

4.4.3 Rentgenová fluorescence (XRF)

Prvkové složení bylo měřeno rentgenovou fluorescenční spektroskopií. Jedná se o nedestruktivní metodu, při které je budícím zářením vybuzeno charakteristické rentgenové záření materiálu. To je analyzováno na základě energie či vlnové délky. Přítomnost prvku je určena porovnáním spektra s databází. Pro měření byl použit sekvenční XRF spektrometr MagiX PRO PANalytical. Za provedení fázové struktury a analýzu prvkového složení děkuji panu Ing. Radomíru Čerstvému.

4.4.4 Měření tloušťky vrstev, drsnosti povrchu a makropnutí

Měření tloušťky vrstev, drsnosti povrchu a makropnutí bylo prováděno na počítačem řízeném elektromechanickém profiloměru Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco Metrology Group. Měřicím subjektem je diamantový hrot ($r = 5 \mu\text{m}$), který se definovanou přitlačnou silou (odpovídající hmotnosti 1–15 mg) posunuje po povrchu vzorku. Vertikální nerovnosti jsou pomocí elektrodynamického převodníku převáděny na digitální signály a následně zaznamenány počítačem. Profilometr je umístěn na plovoucím dusíkovém stolku (o tlaku $6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), jenž minimalizuje vliv vibrací z okolí. Tímto způsobem je možné dosáhnout velice přesného měření. Nastavitelné parametry měření jsou uvedeny v tab. 4.4.

Tab. 4.4: Parametry profilometru Dektak 8 Stylus Profiler [162]

| parametr | hodnota |
|--|--------------------------------------|
| vertikální rozlišení při zvoleném rozsahu ($\delta y/y$) | 1 Å/65 kÅ; 10 Å/655 kÅ; 40 Å/2620 kÅ |
| měřená vzdálenost (x) | 50 μm – 50 mm |
| doba měření (t) | 3 – 100 s |
| zatížení hrotu (L) | 1 – 15 mg |
| provozní teplota | $21 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| okolní vlhkost | 40 % \pm 20 % |

Stanovení tloušťky h nadeponované vrstvy spočívá v proměření profilu rozhraní tenká vrstva – substrát. Toto rozhraní vzniklo důsledkem zakrytí substrátu ocelovým držákem během depozice. Vždy bylo učiněno pět měření, ze kterých se posléze aritmetickým průměrem vypočítala tloušťka dané vrstvy. Podílem získané hodnoty tloušťky vrstvy h [nm] a doby depozice t_D [min] byla následně získána hodnota depoziční rychlosti a_D :

$$a_D = \frac{h}{t_D} \text{ [nm/min]}. \quad (4.3)$$

Drsnost povrchu R_a (*arithmetic average roughness*) byla stanovena ze střední aritmetické odchylky povrchu R_a [162], která je definována vztahem:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \text{ [nm]}, \quad (4.4)$$

kde x je úsečka profilu odečítaná na střední čáře m , $y(x)$ funkce popisující profil od střední čáry m a l základní délka.

Hodnoty pnutí σ ve vrstvách je možno určit na základě Stoneyho formule [163], viz vztah 4.6, porovnáním poloměru křivosti substrátu před depozicí r_o (provádí se tzv. předdepoziční sken) a po vytvoření tenké vrstvy r . Na vzorcích Si(100) o rozměrech 35 mm×5 mm×0,381 mm byla provedena vždy tři měření, vedoucí přes střední část alespoň 70 % délky vzorku. Změřený profil $y(x)$ je následně aproximován metodou nejmenších čtverců jako polynom 5. stupně a tato aproximace je dvakrát derivována. Ze vztahu 4.5 lze pak určovat poloměr křivosti $r(x)$ v libovolném bodě [164]:

$$r(x) = \frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''} \text{ [nm]}. \quad (4.5)$$

Dosazením $r(x)$ ze vztahu 4.5 do Stoneyho rovnice získáváme hodnotu pnutí σ ve vrstvě:

$$\sigma = \frac{1}{6} \cdot \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot \frac{h_s^2}{h_f} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o} \right) \text{ [GPa]}, \quad (4.6)$$

kde E_s je Youngův modul pružnosti substrátu, ν_s Poissonova konstanta substrátu, h_s tloušťka substrátu, h_f tloušťka vrstvy, r poloměr křivosti po depozici a r_o poloměr křivosti před depozicí. V případě, že je výsledná hodnota pnutí σ kladná, jde o tahové pnutí, při záporné hodnotě jde o pnutí tlakové [164].

4.4.5 Měření mechanických vlastností

Mezi základní mechanické vlastnosti řadíme především tvrdost H , efektivní Youngův modul E^* a elastickou vratnost W_e . Tvrdost lze definovat jako odpor, který klade zkoušený materiál při vnikání indentoru (tj. cizího tělesa, který má přesný geometrický tvar) [165]. Tvrdost materiálu je tedy především určena pevností vazeb. Nejčastěji používanou metodou měření tvrdosti, jež byla užita i v této disertační práci, je tzv. Vickersova metoda, kdy diamantový indentor má tvar čtyřbokého jehlanu o vrcholovém úhlu 136° . Mezi další metody měření tvrdosti materiálu patří (např. Brinellova, Knoopova, Rockwellova či Berkovichova) lišící s především tvarem indentoru.

Hodnota tvrdosti dle Vickerse lze stanovit z poměru zatížení F a změřených úhlopříček d vpichu

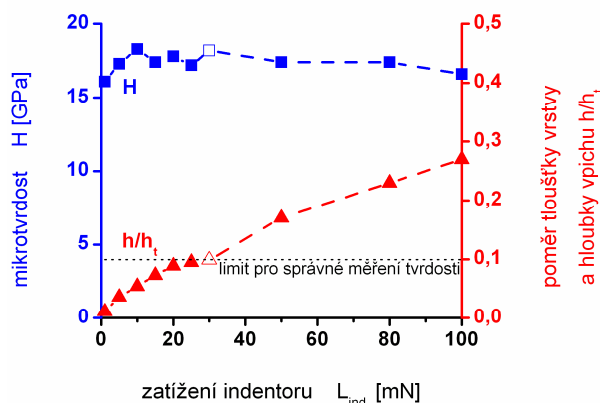
$$HV = 1854 \cdot F [g] / d^2 [\mu\text{m}^2] \quad [\text{kp}/\text{mm}^2]. \quad (4.7)$$

Tvrdost neřadíme mezi fyzikální veličiny, neboť závisí na celé řadě vlivů (rozměrech, tvaru, plastických a elastických vlastnostech zkušebního a zkoušeného tělesa, velikosti zatížení, rychlosti a době zatížení atd.).

K měření mechanických vlastností byl použit počítačem řízený Fischerscope H 100 vybavený Vickersovým diamantovým indentorem. Zátěž je nastavitelná v rozmezí 0,4–1000 mN, v rámci které je chyba měření menší než 1 % [166]. Součástí zařízení je ještě optický mikroskop s kamerou a obrazovkou. Měření je řízeno počítačem, který umožňuje naprogramování několika pozic (např. matice 5×5) na povrchu vzorku, lze také nastavit zvyšování a snižování zatěžování během testu, konečné zatížení, čas setrvání na konci zatěžování a odlehčování.

Při vlastním měření je třeba dbát několika zásad:

- rozestup mezi vpichy má být minimálně dvojnásobek úhlopříčky vpichu a vzdálenost od hrany měřeného vzorku minimálně trojnásobek
- maximální hloubka vpichu diamantového indentoru h_{max} nesmí nepřesáhnout 10 % celkové tloušťky vrstvy h (v opačném případě by měření mohlo být ovlivněno samotným substrátem)
- minimální velikost zatížení indentoru by se měla volit tak, aby mikrotvrdost nebyla příliš závislá na tomto zatížení, viz obr. 4.4.



Obr. 4.4: Příklad závislosti mikrotvrdości a poměru tloušťky vrstvy ku hloubce vpichu na zatížení pro vrstvu Sn-Cu-O o tloušťce $\approx 3 \mu\text{m}$

Z průběhu celé indentační křivky lze stanovit indentační tvrdost zkoumaného materiálu a jeho elasticko-plastické vlastnosti [167]. Mikrotvrdość H materiálu odpovídající Vickersově mikrotvrdości je počítána podle vztahu

$$H = \frac{L_{\max}}{26,43h_c^2}, \quad (4.8)$$

kde L_{\max} je maximální zátěž a h_c je tzv. plastická hloubka, která určuje, jak velká část indenteru je při zatížení v kontaktu s materiálem.

V případě použití konečné hloubky h_t místo plastické hloubky h_c ve vztahu pro výpočet mikrotvrdości se dostane tzv. univerzální tvrdost HU zahrnující vliv jak plastické, tak i elastické deformace.

Z lineární části odlehčovací křivky, tedy ze směrnice tečny k horní části křivky, je poté možné určit tzv. efektivní Youngův modul pružnosti E^* . Pro něj platí následující vztah:

$$E^* = \frac{E_r \cdot E_i}{E_i - E_r \cdot (1 - \nu_i^2)}, \quad (4.9)$$

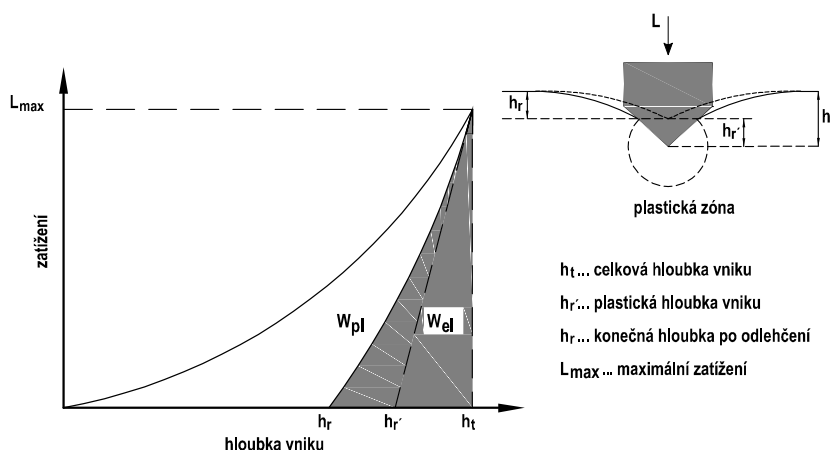
kde E_i je modul indenteru, ν_i jeho Poissonův poměr (pro diamantový indenter je tato hodnota 0,07) a E_r tzv. redukovaný modul indentačního kontaktu, pro nějž platí vztah

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}}, \quad (4.10)$$

kde C odpovídá derivaci dh/dL na odlehčovací křivce v bodě maximálního zatížení a A_p je plocha vtisku indenteru v materiálu.

Při postupném zvyšování zatížení indenteru vzniká zatěžovací křivka, naopak při snižování zátěže získáváme odlehčovací křivku. Integrací zatěžovací a odlehčovací křivky získáme hodnoty indentační práce. Plocha pod zatěžovací křivkou odpovídá celkové práci W_t

vykonané během indentace (viz obr. 4.5). Tato práce má dvě složky, elastickou a plastickou. Plocha pod odlehčovací křivkou odpovídá velikosti elastické (vratné) práce W_{el} . Oblast mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou odpovídá plastické (nevratné) práci W_{pl} . Poměr W_{el}/W_t se nazývá elastická vratnost W_e a charakterizuje, jak je daný materiál elastický.

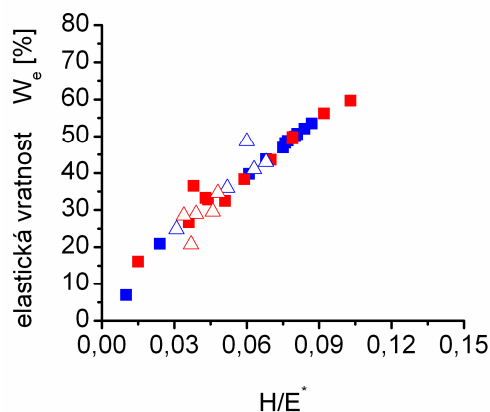


Obr. 4.5: Zatěžovací/odlehčovací křivka a schéma vnikání indentoru do materiálu

Důležitými parametry jsou také poměry H/E^* a H^3/E^{*2} , které určují odolnost materiálu vůči plastické deformaci [127,168,169]. Jinými slovy, tyto parametry charakterizují míru elasticity tenké vrstvy. Vysoké hodnoty H/E^* a H^3/E^{*2} odpovídají elastickému chování materiálu, nízké hodnoty naopak plastickému chování [112,170]. Autoři [171] ukázali, že mezi W_e a poměrem H/E^* existuje přibližně lineární vztah

$$\frac{H}{E^*} = \kappa \cdot \frac{W_{el}}{W_t} = \kappa \cdot W_e \quad (4.11)$$

kde κ závisí na tvaru indentoru. Tento vztah je níže ilustrován na obr. 4.6.



Obr. 4.6: Ilustrativní závislost elastické vratnosti W_e a poměru H/E^* pro vrstvy Sn-Cu-O

V poměru H/E^* lze hledat veliký potenciál například pro predikci výsledků tribologie [6,172], či odolnosti povlaků vůči vzniku trhlin [7,30,117,173,174]. Nedávný experimentální výzkum naznačil, že odolnost vůči otěru u tvrdých povlaků je lépe korelována poměrem H/E^* , nežli tvrdostí H samotnou [175]. Očekává se, že současný způsob získávání parametru H/E^* z elastické vratnosti W_e (viz obr. 4.6 a vztah 4.11) bude napomáhat vývoji otěruvzdorných povlaků.

Měření byla provedena při různých zatíženích $L_{ind.}$ s ohledem na hloubku vpichu diamantového indentoru (viz obr. 4.4). Měkké vrstvy Sn-Cu byly měřeny při zátěži 5 mN, vrstvy Sn-Cu-N při 20 mN a pro Sn-Cu-O byla použita zátěž 30 mN. Doba zatěžování i odlehčování byla nastavena na 10 s. Na každé vrstvě bylo provedeno 25 vpichů, tak aby byla pokryta celá plocha substrátu. Výsledné hodnoty H , E^* a W_e byly stanoveny po vyloučení hrubých chyb měření jako aritmetický průměr naměřených hodnot. Vzhledem k nedokonalosti diamantového hrotu indentoru (není zcela špičatý), byla softwarem provedena ještě korektura na špičku hrotu.

4.4.6 Měření tribologických vlastností

Tribologická měření byla prováděna na tribometru CSM Instruments. Tribometr je navržen pro měření v konfiguraci *ball-on-disk* [176]. Princip této metody je následující: na povrch nadeponované vrstvy je přesně definovanou silou, jejíž velikost je zpravidla mezi 0,25–10 N, přitlačena tribologická kulička, podložka, na které je upevněn substrát rotuje zvolenou konstantní rychlostí ($v_{max} = 10$ cm/s) [177] a na rameni, které nese kuličku, je snímána velikost třecí síly. Koeficient tření je určen jako poměr této třecí síly a zatížení kuličky. Jako protipovrchu k nadeponované vrstvě se nejčastěji používají tribologické kuličky z těchto materiálů: WC, Si₃N₄, ZrO₂, 100Cr6, Al₂O₃. Bez zátěže je tribometr ve vratké poloze a působením sebemenší síly dojde k odklopení jeho horní části. U tribologických testů neexistuje standardizace pro parametry – ty je třeba volit s ohledem na daný experiment. Přímým výsledkem měření je graf závislosti součinitele tření μ na vzdálenosti l . Koeficient tření je definován jako podíl třecí síly F_t působící proti směru pohybu k normálové síle F_n .

$$\mu = F_t/F_n \quad [-] \quad (4.12)$$

Otěr k lze vypočítat podle vztahu:

$$k = \frac{\Delta V}{F \cdot l} \quad [\text{m}^3/\text{Nm}], \quad (4.13)$$

kde ΔV je úbytek objemu, F zátěžná síla a l testovaná vzdálenost, kterou urazila kulička po povrchu vzorku [178].

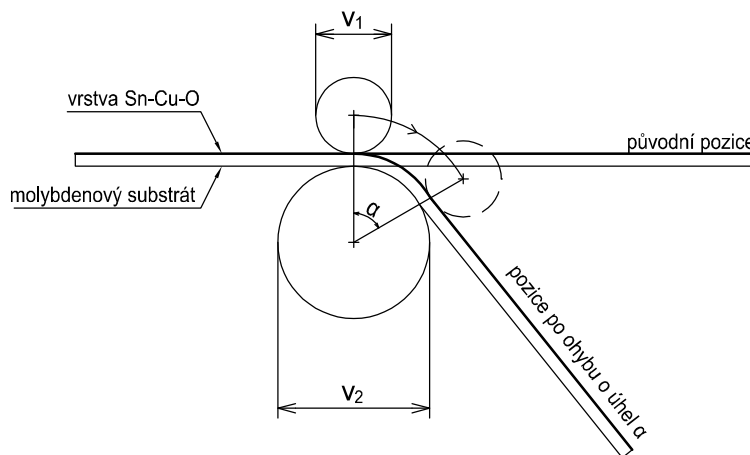
Zařízení bylo vybaveno vlhkoměrem. Většina tribologických testů byla prováděna ve vnější atmosféře o relativní vlhkosti ~35 %. Výjimkou byly testy, které zkoumaly vliv relativní vlhkosti na koeficient tření (viz kapitola 5.4.2). Tyto testy probíhaly při třech různých vlhkostech: nízké ~10 % (vysoušení vzduchu v oblasti tribometru dusíkem), střední ~35 % (vnější atmosféra) a vysoké ~85 % (výpar vody z nádobek umístěných v blízkosti tribometru).

Experimenty byly navrženy tak, aby tribologická kulička urazila vzdálenost $l = 1000$ m, poloměr dráhy $R = 4$ mm (odpovídá 53 052 otáčkám). Rychlost pojezdu tribologické kuličky po vrstvě byla $v = 5$ cm/s. Po vyjmutí vzorku (substrátu) byl na profilometru Dektak 8 Stylus Profiler změřen profil tribologické dráhy na čtyřech místech. Z tohoto profilu byla vypočtena hodnota otěru k . Při tribologických testech nebylo použito žádné mazivo. Za provedení tribologických testů děkuji Ing. Zbyňku Soukupovi, Ph.D.

Vysokoteplotní tribologie do teploty $T_{\text{trib.}} = 500$ °C byla měřena při následujících podmínkách: WC kulička, $F = 2$ N, $l = 660$ m, 35 000 otáček, $v = 5$ cm/s. Za provedení těchto testů děkuji Ing. Jarmile Savkové Ph.D. z Centra nových technologií v Plzni.

4.4.7 Ohybový test

Ohybovým testem byla analyzována odolnost vrstev Sn-Cu-O vůči vzniku trhlin. Vrstva Sn-Cu-O deponovaná na molybdenový substrát byla pevně uchycena mezi dvěma válečky v_1 (pohybující se váleček) a v_2 (upevněný váleček o průměru 10 mm) viz obr. 4.7. Pohybem válečku v_1 po válečku v_2 došlo k ohybu nadeponované vrstvy o úhel α (při všech měřeních byl úhel ohybu $\alpha = 180^\circ$).



Obr. 4.7: Schematické znázornění ohybového testu

Princip tohoto testu spočívá v deformaci vrstvy jejím prodloužením o definovanou délku. Toto prodloužení vyvolá následně napětí uvnitř vrstvy, které může způsobit vznik trhlin. Samotná deformace ε je dána prodloužením vrstvy a to:

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{v_2}{h_s + h_f} + 1} \quad (4.14)$$

kde h_f je tloušťka vrstvy Sn-Cu-O/Al a h_s tloušťka molybdenového substrátu a v_2 průměr upevněného válečku. Následně byl pod optickým mikroskopem zkoumán povrch ohnutého vzorku a případná přítomnost defektů (trhlin).

4.4.8 Měření elektrických vlastností

Z elektrických vlastností tenkých vrstev byla zkoumána jejich elektrická vodivost, která je označována písmenem γ a její jednotkou je S/m. Častěji než elektrická vodivost γ , se však využívá tzv. měrný elektrický odpor (rezistivita), který se značí písmenem ρ a jeho jednotkou je $\Omega \cdot m$. Mezi těmito veličinami platí nepřímá úměrnost

$$\gamma = \frac{1}{\rho}. \quad (4.15)$$

K analýze rezistivity připravených vrstev byla použita čtyřbodová metoda [179]. Základem měření pomocí čtyřbodové metody je měřicí hlavice se čtyřmi hrotovými kontakty z wolframu uspořádanými v přímce, přičemž dva krajní jsou proudové, vnitřní dva jsou napěťové (citlivým voltmetrem je určován rozdíl potenciálů U). Vzdálenost mezi kontakty bývá obvykle stejná, přibližně 1 mm (pro usnadnění výpočtu). Pro rezistivitu platí následující poloempirický vztah:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot b \cdot F \cdot C \cdot K_s \cdot K_t, \quad (4.16)$$

kde U je napětí na vnitřních hrotech 2 a 3, I je proud mezi hroty 1 a 4, b je tloušťka měřené vrstvy, F je korekce na tloušťku vrstvy b , C je korekce na plošný rozměr vrstvy, K_s je korekce geometrických rozměrů hlavice, K_t je korekce na teplotu v místnosti. Hodnoty korekčních faktorů C a F jsou uvedeny v tab. 4.5. Faktor $K_s = 1$, pokud jsou hroty měřicí hlavice vzdáleny více než 5 mm od okraje vzorku, pro faktor K_t platí:

$$K_t = 1 + 0,01 \cdot (t - 24), \quad (4.17)$$

kde t je teplota místnosti ve stupních Celsia.

Tab. 4.5: Hodnoty korekčních faktorů C a F

| | | | | | |
|-------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| tloušťka vrstvy b [mm] | $\leq 0,6$ | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| korekce na tloušťku vrstvy F | 1,000 | 0,998 | 0,974 | 0,957 | 0,936 |
| průměr vzorku d [mm] | 10 | 20 | 30 | 40 | 70 |
| korekce na plošný rozměr vrstvy C | 4,16 | 4,42 | 4,49 | 4,51 | 4,53 |

Měření bylo prováděno na křemíkových substrátech. Každý z měřených vzorků byl změřen třikrát při různém natočení vzorku a výsledná hodnota byla získána aritmetickým průměrem výsledků těchto měření. Nepřesnost měření pro vzorky s rezistivitou v rozmezí 10^{-6} – 10^{-7} $\Omega\cdot\text{m}$ nepřesahuje 5 % z naměřené hodnoty.

4.4.9 Měření optických vlastností

Z optických vlastností tenkých vrstev byl zkoumán především index lomu n a extinkční koeficient k . Index lomu lze vypočítat ze vztahu

$$n = \frac{c}{v}, \quad (4.18)$$

kde c je rychlost světla ve vakuu a v je rychlost šíření světla v dané látce. Udává nám, kolikrát je v daném prostředí elektromagnetické záření pomalejší, než je tomu ve vakuu.

Extinkční koeficient k vystihuje míru průhlednosti (transparence) materiálu. Platí, že velmi nízké hodnoty odpovídají vysoké transparentci.

Index lomu i extinkční koeficient jsou bezrozměrné veličiny (na rozdíl od absorpčního koeficientu α , pro který platí vztah

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (4.19)$$

kde λ je vlnová délka) závislé na vlnové délce použitého záření. Z tohoto důvodu je tedy nutné uvádět tyto veličiny buď jako funkci vlnové délky, nebo jako hodnoty pro jednu konkrétní vlnovou délku.

Optické vlastnosti zkoumaných tenkých vrstev byly měřeny na *ex-situ* spektroskopickém elipsometru od firmy J. A. Woollam. Měření byla provedena pomocí odraženého paprsku pro úhly dopadu 65° , 70° a 75° , v intervalu $\lambda = 300$ až 2500 nm. V další části bude věnována pozornost zejména hodnotám n a k pro $\lambda = 550$ nm. Data byla zpracována užitím softwaru WVASE. V optickém modelu použitém k vyhodnocení dat byl materiál Sn-Cu-O reprezentován pomocí kombinace Cody-Lorentzovy disperzní formule (oscilátoru, viz [180]) a Drudeho oscilátoru reprezentujícího příspěvek volných nosičů náboje (užití pro Sn-Cu-O viz [181]).

Elipsometrie zároveň umožnila kvantifikovat šířku zakázaného pásu (jeden z parametrů Cody-Lorentzova oscilátoru) a v případě relativně nejvodivějších vzorků také koncentraci a pohyblivost volných nosičů náboje (parametry Drudeho oscilátoru).

Měření optických vlastností prováděl doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující kapitola se zabývá rozбором výsledků získaných analyzováním vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N připravených pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Vrstvy Sn-Cu-O a Sn-Cu-N patří do nově se rozvíjející skupiny vrstev Me-Cu-O a Me-Cu-N.

Větší část této kapitoly se bude věnovat vrstvám Sn-Cu-O. Důraz bude kladen na mechanické a tribologické vlastnosti a jejich vzájemný vztah. Budou vyšetřovány elektrické a optické vlastnosti a odolnost těchto vrstev vůči vzniku trhlin. Dále bude zkoumán vliv podmínek tribologického testu (teploty, vlhkosti, použité zátěže, materiálu tribologické kuličky) na výsledné hodnoty koeficientu tření a otěru. Závěrečná část bude věnována mechanickým, tribologickým a elektrickým vlastnostem vrstev Sn-Cu-N.

5.1 Vrstvy Sn-Cu-O

5.1.1 Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-O

Vrstvy Sn-Cu-O byly připravovány pomocí reaktivního magnetronového naprašování v atmosféře tvořené argonem a kyslíkem ($p_T = p_{Ar} + p_{O_2} = 1 \text{ Pa}$). Byl použit cínový terč ($\varnothing = 100 \text{ mm}$, čistota 99,99 %), který byl k nevyváženému magnetronu přichycen měděným ($\varnothing_{vnitřní} = 60 \text{ mm}$, 70 mm), či nerezovým ($\varnothing_{vnitřní} = 96 \text{ mm}$) kroužkem. Celková plocha terče byla $78,54 \text{ cm}^2$. Velikost výbojového proudu byla 0,3 A, což přibližně odpovídá proudovým hustotám 4 mA/cm^2 . Po deposici vrstvy Sn-Cu-O nevykazovaly žádné povrchové vady.

konstantní parametry:

- celkový pracovní tlak ($p_T = 1 \text{ Pa}$)
- vzdálenost substrát–terč ($d_{s-t} = 60 \text{ mm}$)
- výbojový proud ($I_d = 0,3 \text{ A}$)
- substráty byly na plovoucím potenciálu U_{fl}

proměnné parametry:

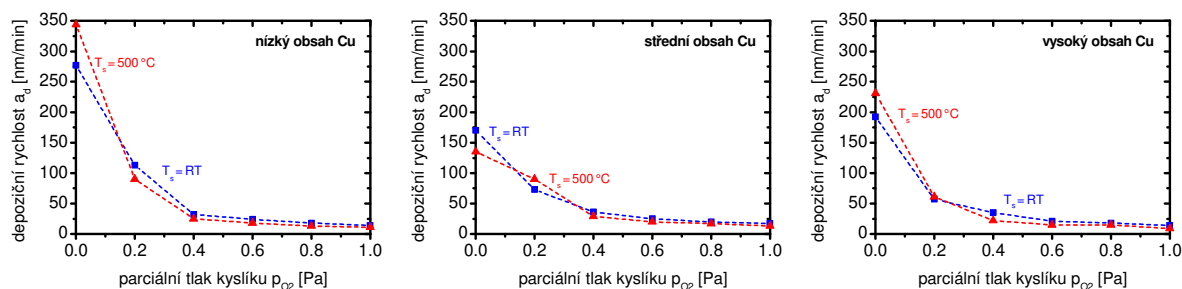
- parciální tlak kyslíku ($p_{O_2} = 0-1 \text{ Pa}$)
- teplota substrátu (T_s)
- doba deposice (t_D) – byla volena tak, aby výsledná tloušťka vrstvy byla přibližně $3 \mu\text{m}$

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Depoziční podmínky vrstev Sn-Cu a Sn-Cu-O jsou shrnuty v tab. 5.1. Vliv parciálního tlaku kyslíku a teploty substrátu na depoziční rychlost lze pak vidět na obr. 5.1, kdy depoziční rychlost a_D klesá s rostoucím množstvím kyslíku v plynné směsi, z přibližně 350 nm/min (při $p_{O_2} = 0$ Pa) na 10 nm/min (při $p_{O_2} = 1$ Pa). Tento pokles je způsobený přechodem z kovového módu naprašování do oxidového módu, s nímž je spojeno otrávení terče kyslíkem. Depoziční rychlost je závislá na mnoha parametrech, mezi něž patří např. výkon dodaný do vrstvy ($P_d = U_d \cdot I_d$), rozprašovací výtěžek terčového materiálu ($\gamma_{Cu} = 1,9$, $\gamma_{Sn} = 0,9$ [182]; hodnoty odpovídají rozprašování argonovými ionty s energií 500 eV), tlak pracovního plynu, vzdálenost mezi terčem a substrátem, celkový tok částic na substrát a jejich energie nebo nežteplota substrátu. Depoziční rychlost tedy můžeme řídit výběrem depozičních parametrů.

Tab. 5.1: Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-O připravených při $U_s = U_{fl}$

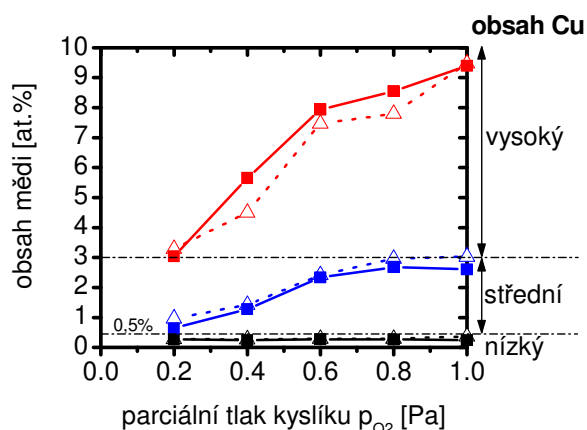
| $T_s = RT$ | | | | | $T_s = 500^\circ C$ | | | | |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| p_{O_2} [Pa] | U_d [V] | I_d [A] | U_s [V] | P_d [W] | p_{O_2} [Pa] | U_d [V] | I_d [A] | U_s [V] | P_d [W] |
| nízký obsah Cu | | | | | nízký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 375 | 0,3 | U_{fl} | 113 | 0,0 | 375 | 0,3 | U_{fl} | 113 |
| 0,2 | 340 | 0,3 | U_{fl} | 102 | 0,2 | 340 | 0,3 | U_{fl} | 102 |
| 0,4 | 350 | 0,3 | U_{fl} | 105 | 0,4 | 325 | 0,3 | U_{fl} | 98 |
| 0,6 | 375 | 0,3 | U_{fl} | 113 | 0,6 | 350 | 0,3 | U_{fl} | 105 |
| 0,8 | 380 | 0,3 | U_{fl} | 114 | 0,8 | 360 | 0,3 | U_{fl} | 108 |
| 1,0 | 390 | 0,3 | U_{fl} | 117 | 1,0 | 375 | 0,3 | U_{fl} | 113 |
| střední obsah Cu | | | | | střední obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 530 | 0,3 | U_{fl} | 159 | 0,0 | 510 | 0,3 | U_{fl} | 153 |
| 0,2 | 360 | 0,3 | U_{fl} | 108 | 0,2 | 360 | 0,3 | U_{fl} | 108 |
| 0,4 | 370 | 0,3 | U_{fl} | 111 | 0,4 | 340 | 0,3 | U_{fl} | 102 |
| 0,6 | 400 | 0,3 | U_{fl} | 120 | 0,6 | 360 | 0,3 | U_{fl} | 108 |
| 0,8 | 410 | 0,3 | U_{fl} | 123 | 0,8 | 390 | 0,3 | U_{fl} | 117 |
| 1,0 | 430 | 0,3 | U_{fl} | 129 | 1,0 | 380 | 0,3 | U_{fl} | 114 |
| vysoký obsah Cu | | | | | vysoký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 460 | 0,3 | U_{fl} | 138 | 0,0 | 460 | 0,3 | U_{fl} | 138 |
| 0,2 | 310 | 0,3 | U_{fl} | 93 | 0,2 | 310 | 0,3 | U_{fl} | 93 |
| 0,4 | 410 | 0,3 | U_{fl} | 123 | 0,4 | 310 | 0,3 | U_{fl} | 93 |
| 0,6 | 410 | 0,3 | U_{fl} | 123 | 0,6 | 350 | 0,3 | U_{fl} | 105 |
| 0,8 | 440 | 0,3 | U_{fl} | 132 | 0,8 | 425 | 0,3 | U_{fl} | 128 |
| 1,0 | 440 | 0,3 | U_{fl} | 132 | 1,0 | 390 | 0,3 | U_{fl} | 117 |



Obr. 5.1: Závislost depoziční rychlosti a_D vrstev Sn-Cu-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2}

5.1.2 Prvkové složení vrstev Sn-Cu-O

Různého prvkového složení vrstev Sn-Cu-O bylo dosaženo používáním měděných kroužků (resp. kroužku nerezového) s různým vnitřním průměrem. Obsah mědi ve vrstvě roste se zmenšujícím se vnitřním průměrem kroužku, neboť se zmenšuje plocha, ze které je rozprašován cín a zvětšuje se plocha, ze které je rozprašována měď (viz schémata terčů na obr. 4.2). Obsah mědi ve vrstvě byl analyzován pomocí rentgenové fluorescence. Jak je patrné z obr. 5.2, obsah mědi ve vrstvách se zvyšoval s rostoucím parciálním tlakem kyslíku. Tento nárůst byl nejvíce patrný při použití měděného kroužku s vnitřním průměrem $\varnothing_{\text{vnitřní}} = 60$ mm.



Obr. 5.2: Závislost obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} . Plné čtverce značí vrstvy deponované při $T_s = 500$ °C, prázdné trojúhelníky pak vrstvy deponované při $T_s = RT$.

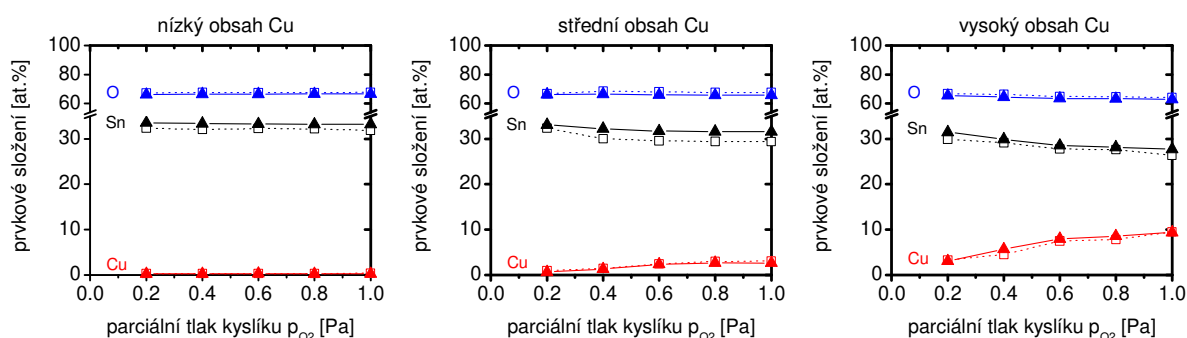
Pro přehlednější zápis budou pro vyjadřování obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O nadále používány termíny nízký obsah Cu (<0,4 at. %), střední obsah Cu (0,6–3,0 at. %) a vysoký obsah Cu (3,0–9,5 at. %), jak shrnuje tab. 5.2.

Tab. 5.2: Značení obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O v závislosti na použitém kroužku

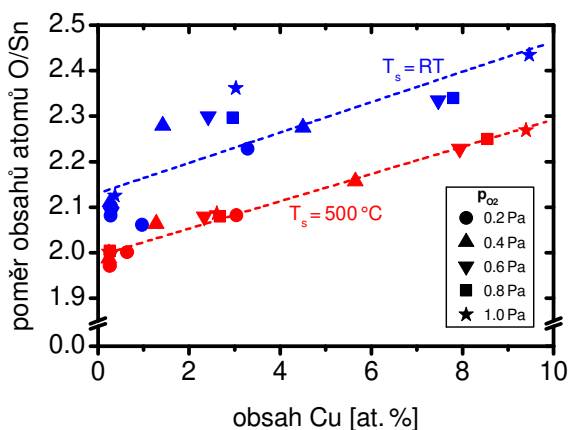
| materiál kroužku | $\varnothing_{\text{vnitřní}}$ [mm] | obsah Cu | Cu [at. %] |
|------------------|-------------------------------------|----------|------------|
| nerezová ocel | 96 | nízký | <0,4 |
| měď | 70 | střední | 0,6–3,0 |
| měď | 60 | vysoký | 3,0–9,5 |

Vývoj obsahu cínu, mědi a kyslíku v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} je znázorněn na obr. 5.3. Zejména v případě závislosti se středním a vyšším obsahem Cu je vidět, že s nárůstem Cu ve vrstvách dochází k poklesu Sn. Obsah kyslíku v závislosti na p_{O_2} nevykazuje jasný trend, lze konstatovat, že obsah kyslíku je v rámci jednotlivých sérií přibližně konstantní. Více o změnách prvkového složení s přidáváním mědi prozradí obr. 5.4

zobrazující poměr obsahů atomů O/Sn v závislosti na obsahu Cu. Je vidět, že s vyšším obsahem Cu dochází k přibližně lineárnímu nárůstu poměru O/Sn, v případě vrstev připravených při $T_s = RT$ z 2,06 až na 2,43 a v případě vrstev připravených při $T_s = 500\text{ °C}$ z 1,97 až na 2,27. Proložení jednotlivých bodů lineárními křivkami je znát, že vrstvy připravované bez výhřevu substrátu ($T_s = RT$) jsou oproti vrstvám připravovaným s výhřevem substrátu na 500 °C systematicky bohatší na kyslík. O tomto obrázku bude detailněji diskutováno v následující kapitole při vyhodnocování fázového složení.



Obr. 5.3: Prvkové složení vrstev Sn-Cu-O v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} pro různé obsahy Cu. Plné symboly značí vrstvy deponované při $T_s = 500\text{ °C}$, prázdné symboly pak vrstvy deponované při $T_s = RT$.



Obr. 5.4: Vliv koncentrace obsahu mědi na poměr obsahu atomů O/Sn ve vrstvách Sn-Cu-O připravených při $T_s = RT$ a $T_s = 500\text{ °C}$

5.1.3 Fázové složení vrstev Sn-Cu-O

Fázové složení vrstev bylo vyšetřováno pomocí rentgenové difrakce. Z difraktogramů na obr. 5.5–5.7 lze vyčíst, že strukturu vrstev Sn-Cu-O významně ovlivňují teplota substrátu, obsah mědi a parciální tlak kyslíku, jinak řečeno struktura vrstev Sn-Cu-O může být pomocí

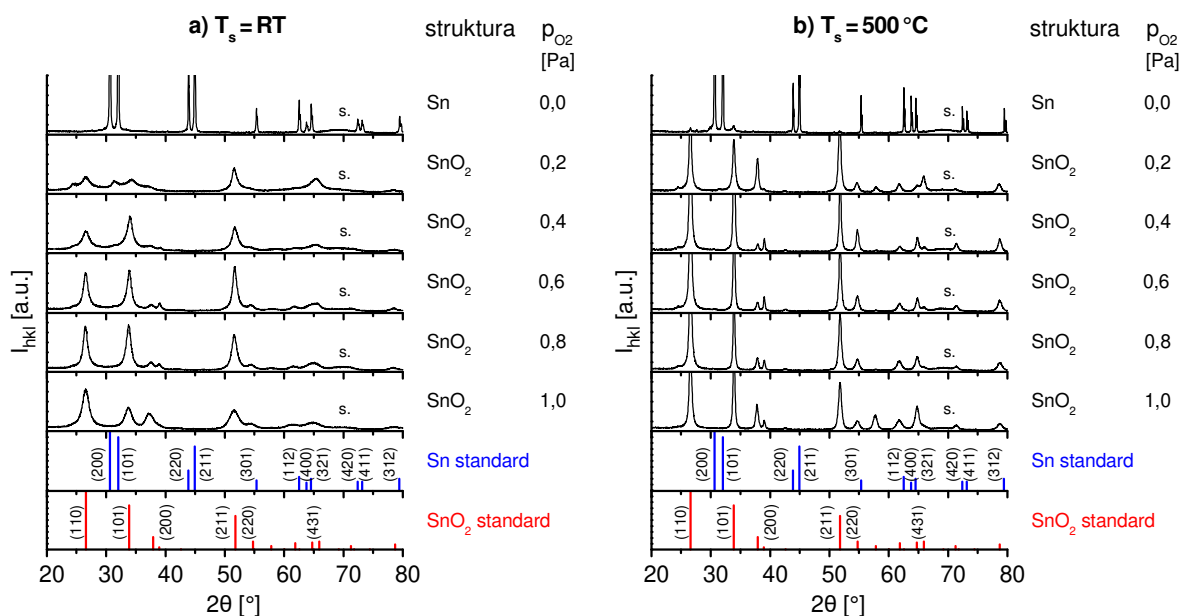
5. VÝSLEDKY A DISKUZE

těchto tří parametrů efektivně kontrolována. Pod difraktogramy jsou zobrazeny pozice píků práškových standardů (Sn, SnO, SnO₂, Cu₆Sn₅). Symbol „s.” na pozici 69° označuje reflexe od substrátu Si(100).

Vrstvy připravené při $p_{O_2} = 0$ Pa jsou dobře krystalické, vrstvy s nízkým obsahem mědi vykazují pouze strukturu Sn. Vrstvy s vyšším obsahem mědi připravované i) bez výhřevu substrátu obsahují směs cínu a slitiny Cu₆Sn₅, ii) s výhřevem substrátu na 500 °C obsahují směs cínu a slitiny Cu₆Sn₅ a na povrchu těchto vzorků se vytvořila tenká oxidová vrstva SnO.

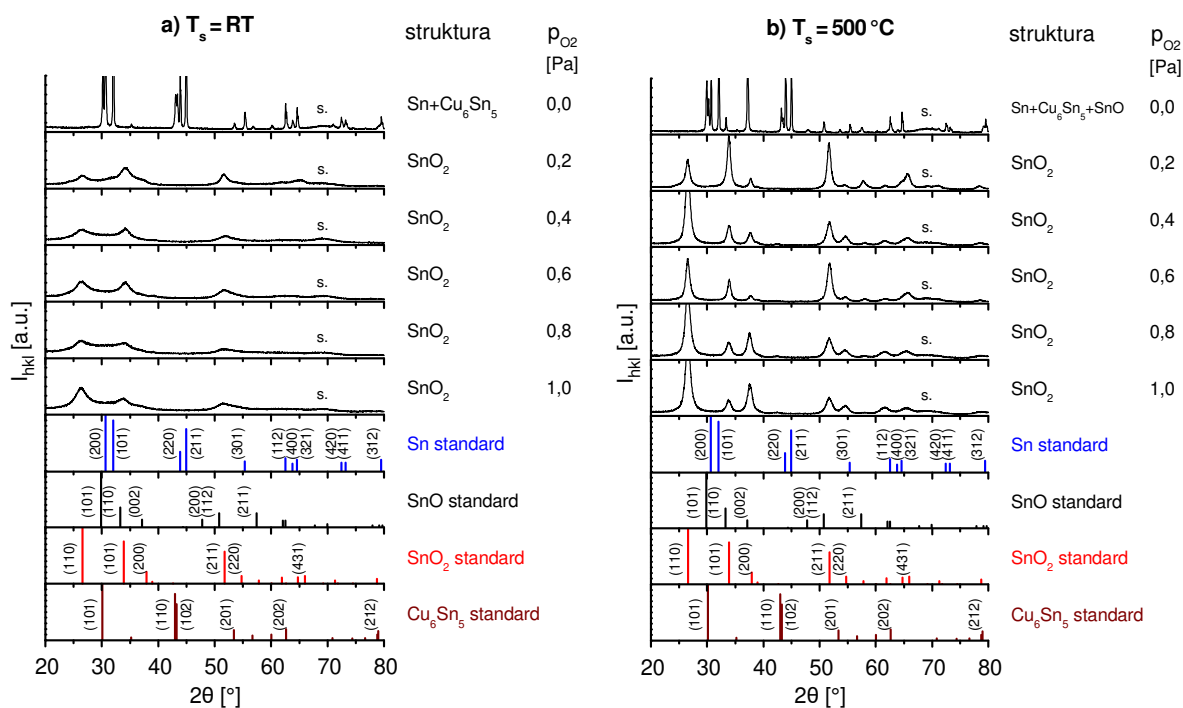
Vrstvy Sn-Cu-O deponované s $p_{O_2} > 0$ Pa na nevyhřáté substráty jsou nanokrystalické (viz obr. 5.5a, 5.6a a 5.7a), vrstvy deponované na vyhříváné substráty jsou krystalické (viz obr. 5.5b, 5.6b a 5.7b). Lze konstatovat, že výhřev substrátu zlepšuje krystalinitu vrstev Sn-Cu-O a naopak přidávání mědi vede k poklesu difrakčních píků, a tedy nižší zrnitosti vrstev.

Všechny vrstvy Sn-Cu-O jsou složeny z nanozrn SnO₂ s různou krystalografickou orientací. Prioritní vytváření SnO₂ lze vysvětlit vyšší afinitou kyslíku k cínu oproti mědi. Formovací entalpie ($\Delta H_f_{SnO_2} = -581$ kJ/mol, $\Delta H_f_{SnO} = -286$ kJ/mol, $\Delta H_f_{Cu_2O} = -167$ kJ/mol, $\Delta H_f_{CuO} = -155$ kJ/mol).

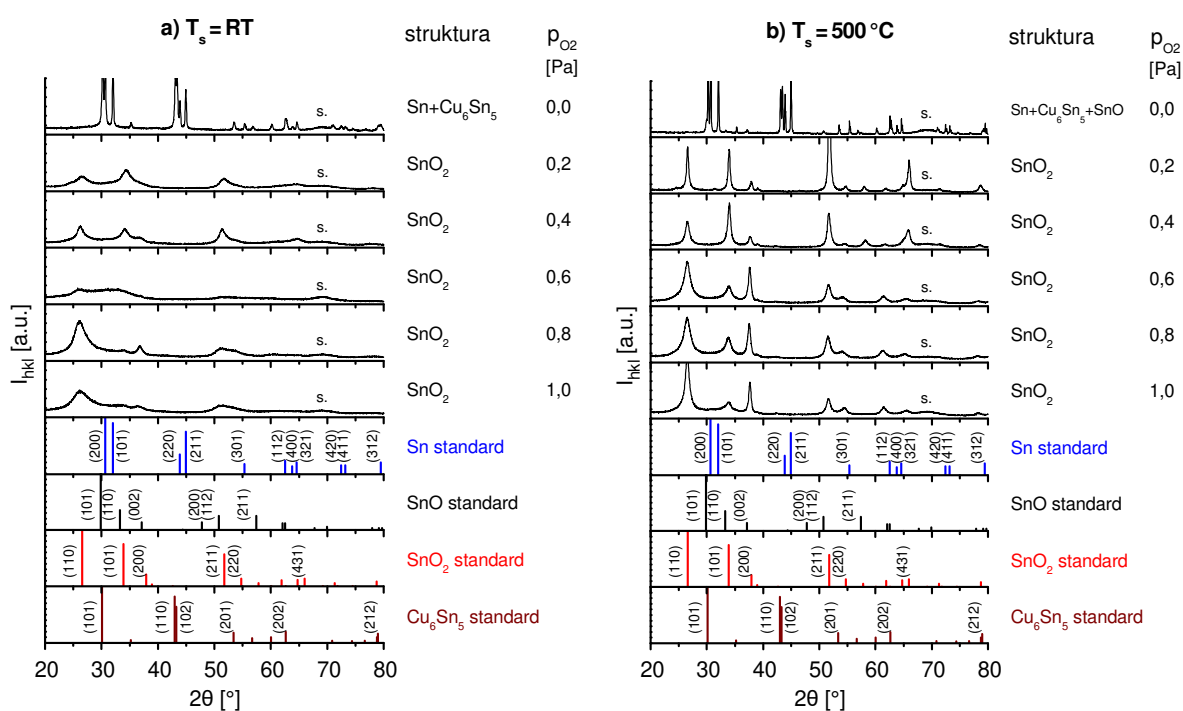


Obr. 5.5: Difraktogramy vrstev Sn-Cu-O připravených s nízkým obsahem Cu

5. VÝSLEDKY A DISKUZE



Obr. 5.6: Difraktogramy vrstev Sn-Cu-O připravených se středním obsahem Cu

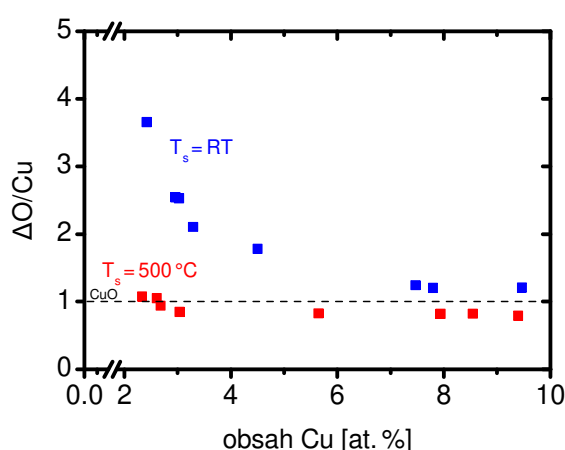


Obr. 5.7: Difraktogramy vrstev Sn-Cu-O připravených s vysokým obsahem Cu

Podíváme-li se na již diskutovaný obr. 5.4 se závislostí poměru obsahů atomů O/Sn na obsahu Cu, je vidět, že u vrstev s výhřevem substrátu na $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ a s nízkým obsahem Cu

je poměr $O/Sn \approx 2$, což odpovídá takřka stechiometrickému SnO_2 . V ostatních případech (tj. střední a vysoký obsah Cu nebo $T_s = RT$) je poměr $O/Sn > 2$. Vzhledem k tomu, že na difraktogramech na obr. 5.5–5.7 jsou přítomny reflexe pouze od SnO_2 , lze říci, že pro potřeby vzniku SnO_2 je kyslík ve vrstvách v nadstechiometrickém množství. Tento nadstechiometrický kyslík, tedy kyslík, jenž je ve vrstvách přítomen „navíc“ nad stechiometrický SnO_2 označme jako ΔO . Na obr. 5.8 je vyneseno poměr $\Delta O/Cu$ (tedy poměr obsahu nadstechiometrického kyslíku k obsahu Cu) v závislosti na obsahu Cu ve vrstvách. Vzhledem k tomu, že z difraktogramů na obr. 5.5–5.7 kromě SnO_2 žádné další fáze patrné nejsou, lze předpokládat přítomnost další amorfnní fáze tvořené mědí nebo kombinací mědi a tohoto kyslíku ΔO . Na obr. 5.8 je vidět, že pro vyšší obsahy Cu ve vrstvě (>5 at. % pro vrstvy bez výhřevu substrátu a >2 at. % pro vrstvy s výhřevem substrátu na $500^\circ C$) se $\Delta O/Cu$ blíží 1, což odpovídá formování amorfnní fáze CuO . V případě vrstev připravených při $T_s = RT$ s obsahem Cu < 5 at. % je $\Delta O/Cu > 1$, tedy může zde být přítomen volný intersticiální kyslík, čemuž i napovídá obr. 5.4, kde je vidět, že vrstvy Sn-Cu-O připravené při $T_s = RT$ jsou systematicky bohatší na kyslík než vrstvy připravené při $T_s = 500^\circ C$.

Také autoři [183] při dopování SnO_2 mědí (0–10 at. %) (připraveného hydrolyzou koloidního roztoku a následnou kalcinací) dospěli k závěru, že se v jejich případě na povrchu částic SnO_2 nachází fáze CuO . Stejně tak autoři [81], kteří připravili vrstvy SnO_2 dopované 1–4 % Cu pomocí tzv. elektrostatických nástřiků na základě analýzy Ramanovského spektra předpokládají vznik fáze CuO v těchto vrstvách.



Obr. 5.8: Závislost poměru obsahu kyslíku nevázaného v SnO_2 k obsahu mědi na obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O připravených na nevyhřívané a vyhřívané substráty

5.1.4 Mechanické vlastnosti

Se změnou struktury a prvkového složení vrstev se mění i jejich funkční vlastnosti (např. mechanické). Tyto mechanické vlastnosti významně ovlivňují vlastnosti tribologické (viz kapitola 5.1.6).

Tloušťka vrstev se pohybovala od 2 do 3,8 μm . Zatížení indentoru bylo zvoleno 30 mN, při indentačních testech hloubka vpichu do vrstvy nikdy nepřekročila 10 % tloušťky vrstvy. Tab. 5.3 shrnuje zjištěné mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při $T_s = \text{RT}$, tab. 5.4 při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 5.3: Mechanické a tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při $T_s = \text{RT}$ a $U_s = U_{fl}$

| p_{O_2} [Pa] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* [-] | μ [-] | k [$10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$] |
|--------------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|---|
| nízký obsah Cu | | | | | | | |
| 0,0 | -0,08 | 0,1 | 36 | 3,1 | 0,003 | – | – |
| 0,2 | 0,05 | 11,8 | 160 | 48,3 | 0,074 | 0,62 | 0,36 |
| 0,4 | -0,16 | 9,1 | 144 | 42,5 | 0,063 | 0,60 | 0,68 |
| 0,6 | -0,27 | 11,8 | 160 | 48,3 | 0,074 | 0,70 | 0,96 |
| 0,8 | -0,63 | 13,9 | 159 | 54,2 | 0,087 | 0,56 | 0,95 |
| 1,0 | -0,88 | 14,0 | 160 | 56,1 | 0,087 | 0,55 | 0,28 |
| střední obsah Cu | | | | | | | |
| 0,0 | -0,10 | 0,4 | 88 | 3,5 | 0,004 | – | – |
| 0,2 | -0,24 | 9,3 | 136 | 45,3 | 0,069 | 0,73 | 0,25 |
| 0,4 | -0,28 | 9,2 | 130 | 44,9 | 0,071 | 0,88 | 0,44 |
| 0,6 | -0,35 | 9,5 | 131 | 46,3 | 0,073 | 0,87 | 0,02 |
| 0,8 | -0,28 | 9,2 | 125 | 45,5 | 0,074 | 0,82 | 0,02 |
| 1,0 | -0,60 | 9,6 | 127 | 47,5 | 0,076 | 0,80 | 0,02 |
| vysoký obsah Cu | | | | | | | |
| 0,0 | -0,02 | 0,4 | 54 | 7,6 | 0,007 | – | – |
| 0,2 | 0,06 | 9,4 | 137 | 47,2 | 0,069 | 0,87 | 0,06 |
| 0,4 | -0,11 | 12,9 | 152 | 53,4 | 0,085 | 0,69 | 0,11 |
| 0,6 | -0,21 | 11,8 | 151 | 49,3 | 0,078 | 1,00 | 0,53 |
| 0,8 | -0,50 | 15,1 | 156 | 59,4 | 0,097 | 0,63 | 0,12 |
| 1,0 | -0,61 | 13,7 | 146 | 58,7 | 0,094 | 0,73 | 0,16 |

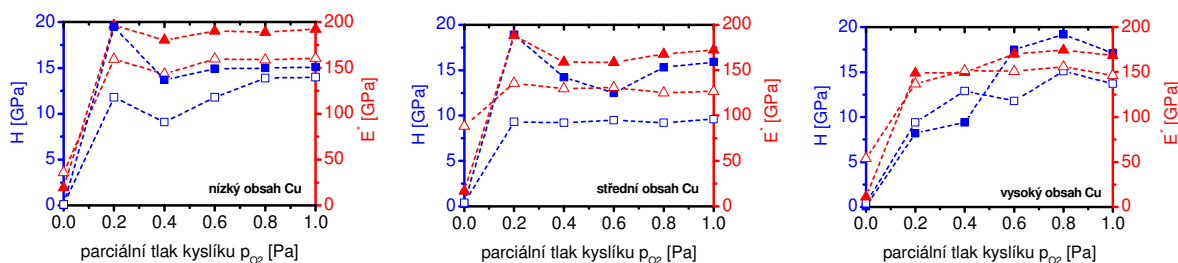
V následujících grafech jsou vyneseny závislosti mechanických vlastností (H , E^* , W_e) na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} . Vývoj tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* s parciálním tlakem kyslíku p_{O_2} je zobrazen na obr. 5.9. Z těchto grafů je zřejmé, že výhřev substrátu na teplotu $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ vede k vyšším hodnotám tvrdostí, ve srovnání s vrstvami deponovanými na nevyhřáté substráty $T_s = \text{RT}$. Tvrdost vyhřívaných vrstev Sn-Cu-O se pohybovala v rozmezí (8,2–19,5 GPa), přičemž průměrná hodnota byla $H = 12\text{ GPa}$.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

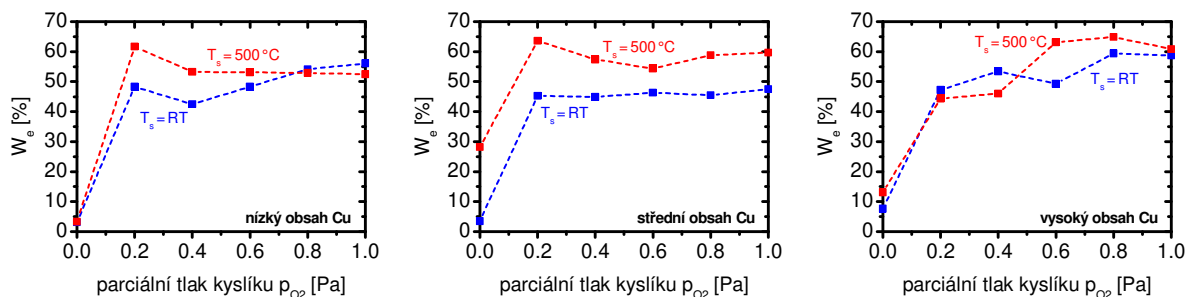
Tab. 5.4: Mechanické a tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při $T_s = 500\text{ °C}$ a $U_s = U_{fl}$

| p_{O_2} [Pa] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* [-] | μ [-] | k [$10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$] |
|-------------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|---|
| nízký obsah Cu | | | | | | | |
| 0,0 | -0,46 | 0,1 | 20 | 3,3 | 0,004 | – | – |
| 0,2 | -0,41 | 19,5 | 197 | 61,7 | 0,099 | 0,51 | 0,20 |
| 0,4 | 0,26 | 13,7 | 180 | 53,3 | 0,076 | 0,62 | 0,09 |
| 0,6 | 0,14 | 14,9 | 190 | 53,1 | 0,078 | 0,60 | 0,09 |
| 0,8 | -0,14 | 15,0 | 189 | 52,9 | 0,079 | 0,60 | 0,09 |
| 1,0 | -0,46 | 15,1 | 192 | 52,5 | 0,078 | 0,75 | 0,04 |
| střední obsah Cu | | | | | | | |
| 0,0 | 0,17 | 0,3 | 17 | 28,2 | 0,016 | – | – |
| 0,2 | -1,06 | 18,9 | 188 | 63,6 | 0,101 | 0,64 | 0,04 |
| 0,4 | -0,48 | 14,2 | 159 | 57,4 | 0,089 | 0,81 | 0,07 |
| 0,6 | -0,50 | 12,5 | 159 | 54,4 | 0,079 | 0,75 | 0,23 |
| 0,8 | -0,88 | 15,3 | 168 | 58,8 | 0,091 | 0,70 | 0,17 |
| 1,0 | -0,84 | 15,9 | 172 | 59,7 | 0,092 | 0,75 | 0,06 |
| vysoký obsah Cu | | | | | | | |
| 0,0 | 0,13 | 0,1 | 11 | 13,1 | 0,006 | – | – |
| 0,2 | 0,19 | 8,2 | 149 | 44,3 | 0,055 | 0,83 | 0,08 |
| 0,4 | 0,18 | 9,4 | 150 | 46,0 | 0,063 | 0,90 | 0,07 |
| 0,6 | -0,75 | 17,5 | 170 | 63,1 | 0,103 | 0,73 | 0,12 |
| 0,8 | -0,96 | 19,2 | 175 | 64,9 | 0,110 | 0,73 | 0,11 |
| 1,0 | -0,59 | 17,1 | 168 | 60,8 | 0,102 | 0,80 | 0,18 |

Nejvyšší hodnoty tvrdosti $H = 19,5\text{ GPa}$ bylo dosaženo při těchto depozičních podmínkách: $U_s = U_{fl}$, $T_s = 500\text{ °C}$, $I_d = 0,3\text{ A}$, $p_{Ar} = 0,8\text{ Pa}$, $p_{O_2} = 0,2\text{ Pa}$. Tato vrstva Sn-Cu-O vykazovala tlakové pnutí $\sigma = -0,41\text{ GPa}$ a obsahovala 0,3 at. % mědi. Podobné trendy jako u tvrdosti můžeme sledovat i u efektivního Youngova modulu E^* a také v případě elastické vratnosti W_e (viz obr. 5.10). Rovněž výhřev substrátu vede k vyšším hodnotám E^* a W_e . Hodnoty E^* a W_e pro nevyhřáté substráty jsou $E^* = 125\text{--}160\text{ GPa}$, $W_e = 42,5\text{--}59,4\%$, pro vyhříváné substráty pak $E^* = 149\text{--}197\text{ GPa}$, $W_e = 44,3\text{--}64,9\%$.

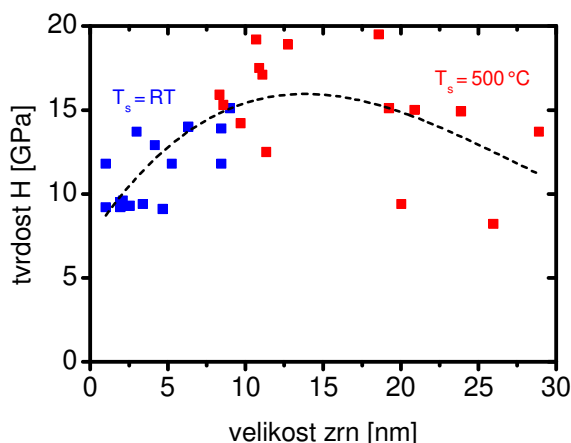


Obr. 5.9: Závislosti tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* vrstev Sn-Cu-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} . Vrstvy deponované na nevyhřáté substráty $T_s = RT$ (prázdné symboly) a $T_s = 500\text{ °C}$ (plné symboly).



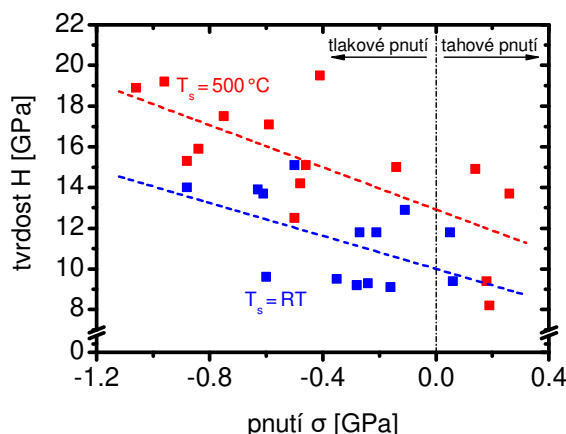
Obr. 5.10: Závislost elastické vratnosti W_e vrstev Sn-Cu-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} .

Nárůst hodnot mechanických vlastností (H , E^* , W_e) po výhřevu substrátu na 500 °C lze vysvětlit vyšší krystalinitou. Obr. 5.11 ukazuje závislost tvrdosti na velikosti zrn ve vrstvách Sn-Cu-O. Velikosti zrn byly určeny z rozšíření difrakčních čar podle Scherrerovy rovnice (viz vztah 4.2 v kapitole 4.4.1). Je vidět, že vrstvy připravené při $T_s = 500$ °C vykazují vyšší krystalinitu, dále pak, že nejvyšší tvrdosti je dosaženo, pokud se velikost zrn pohybuje v oblasti ≈ 10 nm (viz Hall-Petchův vztah v kapitole 2.2.6).



Obr. 5.11: Závislost tvrdosti H na velikosti zrn ve vrstvách Sn-Cu-O

Vliv na rostoucí hodnoty mechanických vlastností má rovněž pnutí σ . Z obr. 5.12 je patrné, že s rostoucím tlakovým pnutím roste tvrdost vrstev Sn-Cu-O, nicméně nárůst není natolik dramatický, aby pnutí bylo jediným ovlivňujícím faktorem.



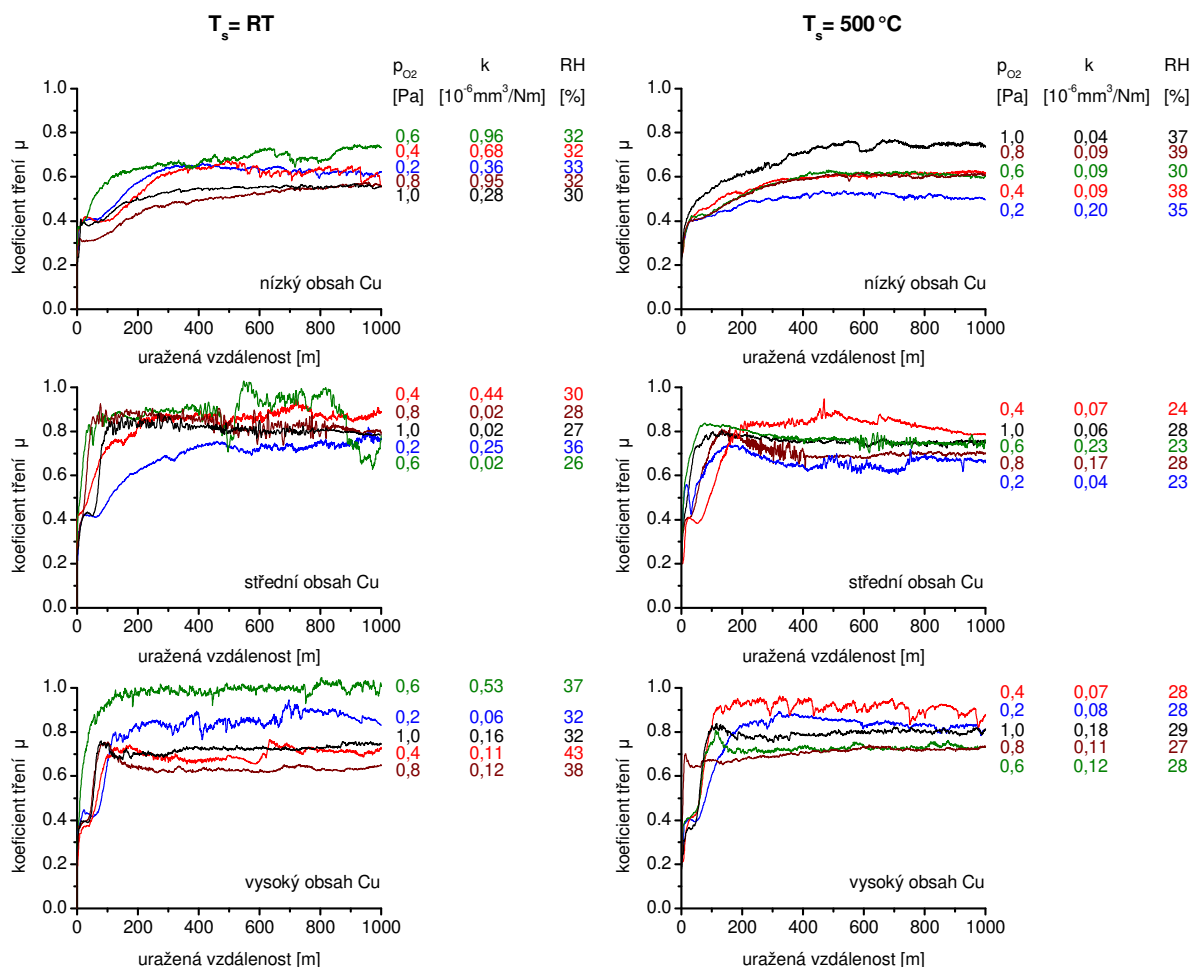
Obr. 5.12: Závislost tvrdosti H vrstev Sn-Cu-O na pnutí σ

5.1.5 Tribologické vlastnosti

V této podkapitole budou popsány tribologické vlastnosti systému Sn-Cu-O. Všechna tribologická měření byla prováděna při stejných podmínkách. Byla použita wolfram-karbidová kulička, použitá zátěž $L_{\text{trib.}} = 2 \text{ N}$ (působící kolmo na povrch vrstvy), uražená vzdálenost $l = 1000 \text{ m}$ (tj. 53 052 otáček), rychlost $v = 0,05 \text{ m/s}$, $T_{\text{trib.}} = \text{RT}$, relativní vlhkost (RH) $\sim 23\text{--}43 \%$. Otěr byl vyhodnocován pomocí profilometru Dektak 8 Stylus Profiler.

Vliv jednotlivých podmínek tribologického testu (materiálu tribologické kuličky, použité zátěže, teploty, vlhkosti) na výsledné hodnoty koeficientu tření μ a otěru k je popsán v kapitole 5.4.

Výsledkem tribologického testu je obvykle závislost koeficientu tření na vzdálenosti, kterou tribologická kulička urazila po povrchu nadeponované vrstvy. Příklady těchto závislostí pro vrstvy Sn-Cu-O jsou znázorněny na obr. 5.13. Můžeme vidět, že během prvních přibližně 100 metrů tribologického testu dochází k přizpůsobování tribologické kuličky povrchu vzorku, poté se koeficient tření relativně ustálí. V textu, tabulkách a obrázcích bude za ustálenou hodnotu koeficientu tření považována střední hodnota koeficientu tření v posledních 200 metrech tribologického testu. U všech nadeponovaných vrstev byl vyšetřen průběh koeficientu tření na uražené vzdálenosti a vypočtena hodnota otěru. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tab. 5.3 a tab. 5.4 výše.

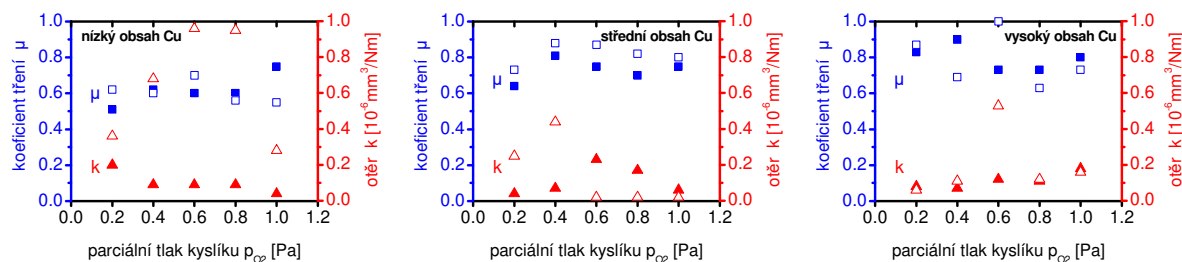


Obr. 5.13: Závislosti koeficientu tření μ na uražené vzdálenosti a hodnoty otěru k vrstev Sn-Cu-O

Přehledněji je vliv p_{O_2} , T_s a obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O na koeficient tření μ a otěr k znázorněn na obr. 5.14. Je vidět, že:

- koeficient tření osciluje v poměrně širokém rozsahu $\sim 0,5$ – 1 ,
- vrstvy Sn-Cu-O s nízkým obsahem Cu vykazují nejnižší hodnoty koeficientu tření ($\mu \approx 0,5$),
- koeficient tření musí souviset s vlastnostmi vrstev Sn-Cu-O, nicméně nelze určit pouze z parciálního tlaku kyslíku,
- vrstvy Sn-Cu-O vykazovaly velmi nízké hodnoty otěru $0,02$ – $0,96 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$.

Z tohoto důvodu bude v kapitole 5.1.6 sledován vzájemný vztah mezi tribologickými (μ , k) a mechanickými vlastnostmi (H , E^* , W_e a H/E^*).

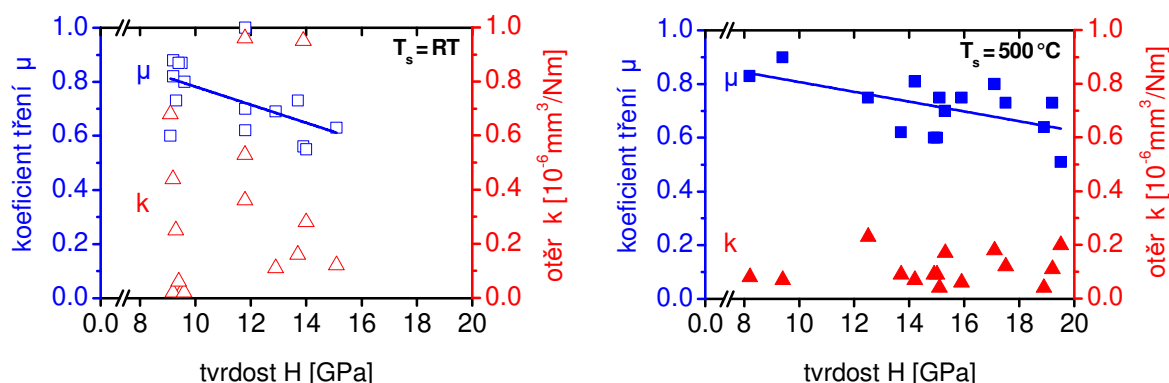


Obr. 5.14: Závislost koeficientu tření μ a otěru k vrstev Sn-Cu-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} (prázdné symboly $T_s = RT$, plné symboly $T_s = 500\text{ °C}$)

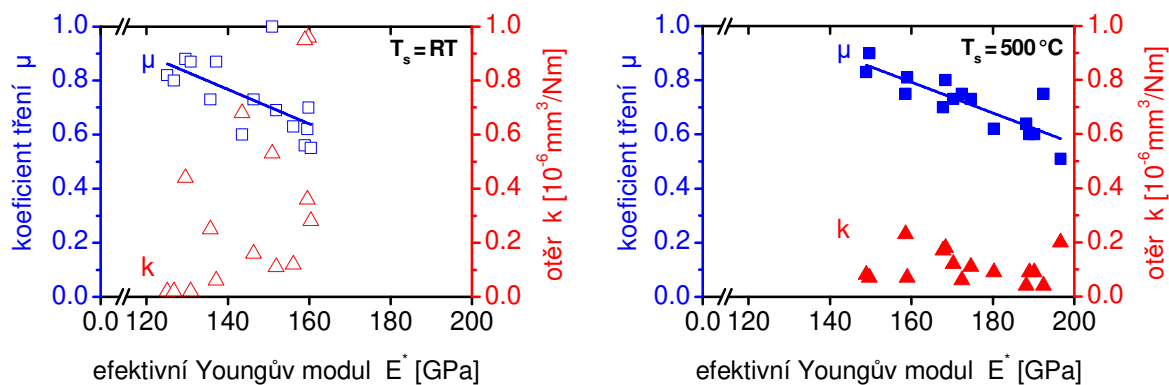
5.1.6 Vztah mezi mechanickými a tribologickými vlastnostmi vrstev Sn-Cu-O

Vzájemné vztahy mezi tribologickými vlastnostmi (koeficientem tření, otěrem) a mechanickými vlastnostmi (tvrdostí, efektivním Youngovým modulem, elastickou vratností a poměrem mezi tvrdostí a efektivním Youngovým modulem) vrstev Sn-Cu-O jsou zobrazeny na obr. 5.15–5.18. Vrstvy byly deponovány při teplotách $T_s = RT$ a 500 °C , $U_s = U_{fl}$ a s různými obsahy mědi v rozmezí 0,2–9,5 at. %.

Na obr. 5.15 a obr. 5.16 jsou znázorněny koeficient tření μ a otěr k v závislosti na tvrdosti H a efektivním Youngově modulu E^* . U vyhřívaných i nevyhřívaných vrstev Sn-Cu-O je vidět, že koeficient tření μ klesá s nárůstem tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* . V případě nevyhřívaných vrstev Sn-Cu-O vykazují hodnoty otěru k velký rozptyl. Toto rozkolísání lze vysvětlit tím, že struktura u nevyhřívaných vrstev se výrazně mění v závislosti na užitém parciálním tlaku, zatímco u vyhřívaných vrstev tyto změny nejsou tak dramatické. Oproti tomu vrstvy Sn-Cu-O deponované na vyhřívané substráty mají otěr k velmi nízký, jeho hodnoty se pohybují blízko $\sim 10^{-7}\text{ mm}^3/\text{Nm}$.

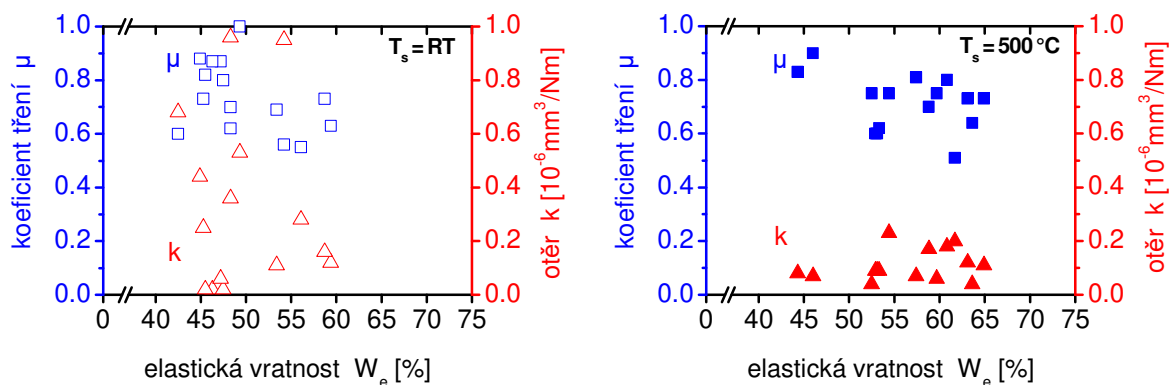


Obr. 5.15: Závislost koeficientu tření μ a otěru k vrstev Sn-Cu-O na tvrdosti H

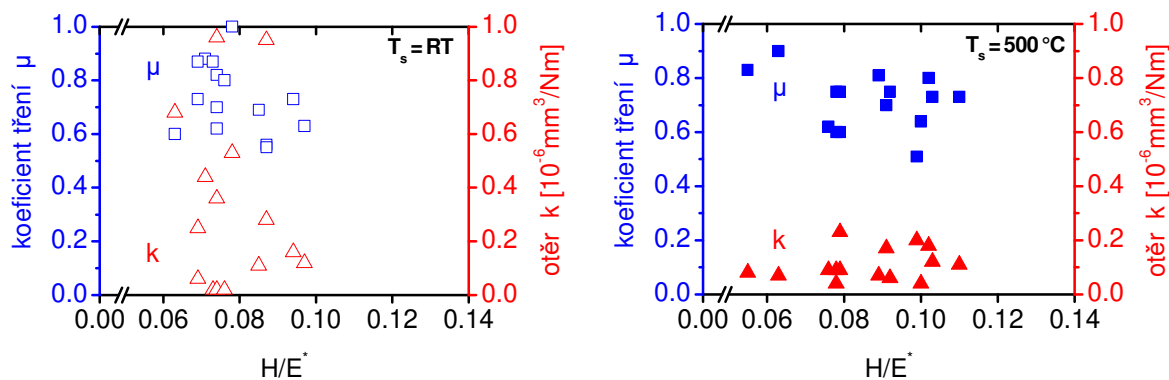


Obr. 5.16: Závislost koeficientu tření μ a otěru k vrstev Sn-Cu-O na efektivním Youngově modulu E^*

Mechanické chování vrstev je také určeno poměrem H/E^* a elastickou vratností W_e [30]. Z tohoto důvodu byly zkoumány i závislosti koeficientu tření a otěru na poměru H/E^* a elastické vratnosti W_e , viz obr. 5.17 a obr. 5.18. Opět lze vidět podobné (třebaže ne tak výrazné) trendy jako v předchozím případě, tj. s rostoucím poměrem H/E^* a elastickou vratností klesá koeficient tření (z hodnoty $\mu \sim 0,9$ na $\mu \sim 0,5$).



Obr. 5.17: Závislost koeficientu tření μ a otěru k vrstev Sn-Cu-O na elastické vratnosti W_e



Obr. 5.18: Závislost koeficientu tření μ a otěru k vrstev Sn-Cu-O na poměru H/E^*

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Podobné závislosti mechanických a tribologických vlastností byly pozorovány i na systémech Cr-Cu-N, Ti-Cu-N, TiC/a-C, TiCN [18,143,149,172,184,185].

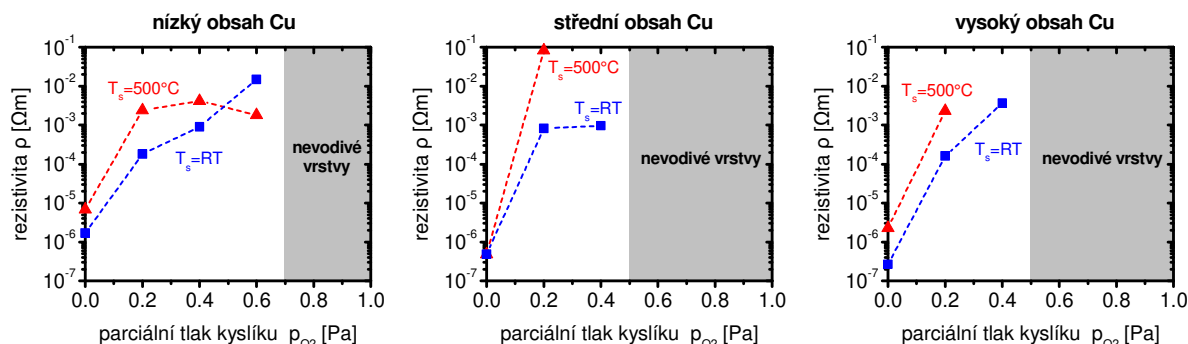
5.1.7 Elektrické vlastnosti

Další vlastnosti, které byly na systému Sn-Cu-O měřeny, byly vlastnosti elektrické. Tyto vlastnosti byly měřeny pomocí tzv. čtyřbodové metody, jež je podrobně popsána v kapitole 4.4.8. Naměřené hodnoty ze čtyřbodové metody a spočtené rezistivity shrnuje tab. 5.5, závislosti rezistivity na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} pro různé obsahy mědi ve vrstvách pak přehledněji znázorňuje obr. 5.19.

Tab. 5.5: Elektrické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O

| $T_s = RT$ | | | | |
|-------------------------|-----------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| p_{O_2} [Pa] | U [mV] | I [mA] | b [nm] | ρ [$\Omega \cdot m$] |
| nízký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 0,76 | 5 | 2500 | $1,7 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,2 | 11,8 | 1 | 3400 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,4 | 70 | 1 | 2900 | $9,0 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,6 | 1000 | 1 | 3500 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,8 | nevodivá vrstva | | | |
| 1,0 | nevodivá vrstva | | | |
| střední obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 0,05 | 1 | 2200 | $4,9 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,2 | 65 | 1 | 2900 | $8,3 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,4 | 10 | 0,1 | 2200 | $9,7 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,6 | nevodivá vrstva | | | |
| 0,8 | nevodivá vrstva | | | |
| 1,0 | nevodivá vrstva | | | |
| vysoký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 0,1 | 5 | 2900 | $2,7 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,2 | 1,4 | 0,1 | 2600 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,4 | 30 | 0,1 | 2800 | $3,7 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,6 | nevodivá vrstva | | | |
| 0,8 | nevodivá vrstva | | | |
| 1,0 | nevodivá vrstva | | | |

| $T_s = 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| p_{O_2} [Pa] | U [mV] | I [mA] | b [nm] | ρ [$\Omega \cdot m$] |
| nízký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 0,45 | 1 | 3400 | $6,8 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,2 | 20 | 0,1 | 2700 | $2,4 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,4 | 380 | 1 | 2500 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,6 | 1,5 | 0,01 | 2700 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,8 | nevodivá vrstva | | | |
| 1,0 | nevodivá vrstva | | | |
| střední obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 0,057 | 1 | 2000 | $4,9 \cdot 10^{-7}$ |
| 0,2 | 520 | 0,1 | 3600 | $8,3 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,4 | nevodivá vrstva | | | |
| 0,6 | nevodivá vrstva | | | |
| 0,8 | nevodivá vrstva | | | |
| 1,0 | nevodivá vrstva | | | |
| vysoký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 0,15 | 1 | 3500 | $2,3 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,2 | 1,4 | 0,01 | 3700 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,4 | nevodivá vrstva | | | |
| 0,6 | nevodivá vrstva | | | |
| 0,8 | nevodivá vrstva | | | |
| 1,0 | nevodivá vrstva | | | |



Obr. 5.19: Závislost rezistivity ρ vrstev Sn-Cu-O na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2}

Výsledky měření elektrických vlastností lze shrnout následovně:

- 1) nižší rezistivitu vykazují vrstvy Sn-Cu-O, které byly deponované při pokojové teplotě ($T_s = \text{RT}$),
- 2) nárůst parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} vede k nárůstu rezistivity,
- 3) vrstvy Sn-Cu-O obsahující střední a vysoký obsah Cu ($\geq 0,6$ at. %) deponované při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} > 0,4$ Pa jsou elektricky nevodivé.

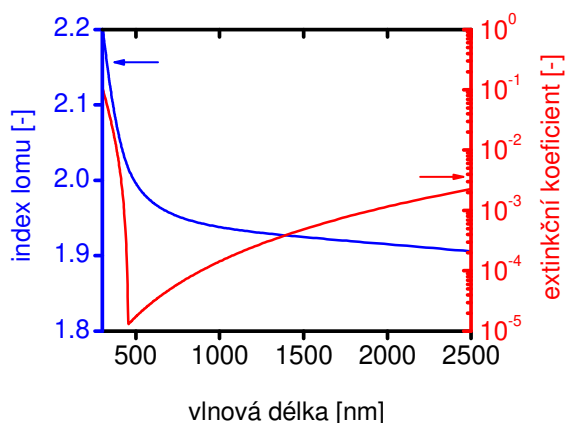
5.1.8 Optické vlastnosti

Jak bylo uvedeno v teoretické části, vrstvy Sn-Cu-O by se měly za vhodných podmínek chovat jako transparentní vodivé oxidy. Pro ověření a kvantifikaci těchto vlastností byly vybrány vrstvy připravené při parciálním tlaku kyslíku 0,2 Pa, které měly pro všechny kombinace zbývajících parametrů (teplota substrátu, obsah mědi) vyhovující elektrickou vodivost. U těchto vrstev poté byly proměřeny optické vlastnosti (závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce) pomocí spektroskopické elipsometrie. Konkrétně byly vybrány 3 vrstvy deponované při pokojové teplotě $T_s = \text{RT}$ (s nízkým, středním a vysokým obsahem mědi) a 3 vrstvy deponované při $T_s = 500^\circ\text{C}$ (opět pro různé obsahy mědi). Pro jednoduchost byly uvažovány vrstvy připravené na plovoucím potenciálu $U_s = U_{fl}$. Základní vlastnosti vrstev jsou shrnuty v tab. 5.6 s tím, že u indexu lomu n i extinkčního koeficientu k jsou uvedeny hodnoty pro vlnovou délku 550 nm (označené jako n_{550} , k_{550}). Tloušťka zakázaného pásu byla vyhodnocena způsobem popsáným v kapitole 4.4.9.

Tab. 5.6: Optické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O

| obsah Cu | T_s [°C] | Cu [at. %] | h [nm] | ρ [$\Omega \cdot m$] | n_{550} | k_{550} | zakázaný pás E_g [eV] |
|----------|---------------|---------------|-------------|--------------------------------|-----------|-------------------|----------------------------|
| nízký | RT | 0,3 | 3400 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 2,02 | 10^{-4} | 2,7 |
| střední | RT | 1,0 | 2900 | $8,3 \cdot 10^{-4}$ | 1,99 | $6 \cdot 10^{-3}$ | 2,4 |
| vysoký | RT | 3,3 | 2600 | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,98 | $< 10^{-4}$ | 2,7 |
| nízký | 500 | 0,3 | 2700 | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | 2,04 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 2,8 |
| střední | 500 | 0,6 | 3600 | $8,3 \cdot 10^{-2}$ | 2,06 | $< 10^{-4}$ | 2,6 |
| vysoký | 500 | 3,0 | 3700 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ | 1,99 | $5 \cdot 10^{-2}$ | 2,5 |

Je zjevné, že všechny zkoumané vzorky vykazují chování transparentně vodivých oxidů. Nejlepší výsledky z tohoto pohledu zaznamenává vzorek obsahující nejvíce mědi připravený při pokojové teplotě, kde je rezistivita zjištěná čtyřbodovou metodou $1,6 \cdot 10^{-4} \Omega m$ (tj. konduktivita $\approx 60 \text{ S/cm}$) při zanedbatelné absorpci. Uvedená hodnota je v dobrém souladu s nejlepšími výsledky pro stejný materiál ze studií [70,76]. U uvedeného vzorku byla rezistivita prozkoumána rovněž pomocí elipsometrie a byla zjištěna ještě nižší hodnota $8 \cdot 10^{-5} \Omega m$ (odpovídá konduktivitě $\approx 125 \text{ S/cm}$) při koncentraci nosičů náboje $1,6 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}$, pohyblivosti $50 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ a odhadnuté době srážek mezi nosiči 8 fs (pro výpočet byla na základě údajů pro SnO_2 užitá efektivní hmotnost nosičů náboje $0,29 m_e$). Rezistivita, koncentrace nosičů i pohyblivost jsou zde přitom znatelně lepší než optimalizované hodnoty ze studie [76], kde byly vrstvy připraveny chemicky. To naznačuje potenciál magnetronového naprašování při přípravě transparentních vodivých oxidů s výbornými vlastnostmi. Na obr. 5.20 jsou pro informaci uvedeny závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce pro uvedenou vrstvu s nejvyšší elektrickou vodivostí (nejnižší rezistivitou). Je z něj patrné, že téměř v celém viditelném spektru je hodnota extinkčního koeficientu menší než 10^{-4} .



Obr. 5.20: Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu vrstvy Sn-Cu-O (připravené při $p_{O_2} = 0,2 \text{ Pa}$, $T_s = RT$ a s vysokým obsahem mědi, 3,3 at. %) na vlnové délce

Z tab. 5.6 je patrné, že, systematicky větší indexy lomu jsou za jinak stejných podmínek zaznamenávány pro vrstvy připravené za teploty 500 °C. To pravděpodobně souvisí s lepší densifikací těchto vrstev a je to v dobrém souladu s výše uvedenými hodnotami tvrdosti. Dále je patrné, že znatelně větší rezistivita byla zaznamenána pro teplotu 500 °C. Tento poznatek je v souladu s výsledky studie [186] pro vrstvy ITO dopované titanem a souvisí pravděpodobně s nanokrystalickou strukturou vrstev připravených při vyšší teplotě a v souvislosti s tím se sníženou pohyblivostí nosičů náboje na hranicích vznikajících zrn. Vzhledem ke snížené vodivosti vrstev připravených při vyšší teplotě bohužel nebylo možné pohyblivost nosičů náboje stanovit užitím elipsometrie a uvedenou hypotézu tak potvrdit. Stejně tak nebyl stanoven typ vodivosti v daných vrstvách.

5.2 Vliv předpětí na vlastnosti vrstev Sn-Cu-O

Na vrstvách Sn-Cu-O byl rovněž sledován vliv předpětí U_s na jejich strukturu, mechanické a tribologické vlastnosti.

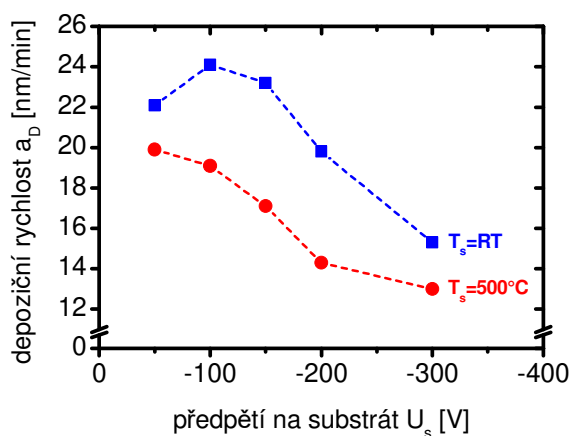
5.2.1 Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

Vrstvy byly deponovány pomocí reaktivního magnetronového naprašování na křemíkové substráty při následujících depozičních podmínkách: výbojový proud $I_d = 0,3$ A, výbojové napětí $U_d = 340\text{--}400$ V, předpětí na substrát $-50, -100, -150, -200, -300, -400$ V, teplota substrátu $T_s = RT$ a 500 °C, parciální tlak argonu $p_{Ar} = 0,4$ Pa, parciální tlak kyslíku $p_{O_2} = 0,6$ Pa, vzdálenost terč–substrát $d_{s-t} = 60$ mm. Pro přípravu těchto vrstev byl použit měděný kroužek o vnitřním průměru $\varnothing_{\text{vnitřní}} = 60$ mm, tj. vrstvy obsahují vysoký obsah mědi. Parciální tlak kyslíku $p_{O_2} = 0,6$ Pa byl zvolen na základě předchozích experimentů bez použití předpětí ($U_s = U_{fl}$), kdy vrstvy připravené při $p_{O_2} = 0,6$ Pa vykazovaly nanokrystalickou strukturu a bylo možné předpokládat, že s použitím předpětí dojde ke zvýšení energie dodané do vrstvy a v jejím důsledku zvýšení krystalinity [17], a tedy zlepšení mechanických vlastností.

Vrstvy deponované při předpětí -400 V vykazovaly špatnou adhezi k Si(100) substrátu, z tohoto důvodu na nich nebyly prováděny další analýzy.

Na obr. 5.21 je znázorněna závislost depoziční rychlosti na předpětí na substrát. Pro vrstvy připravené při $T_s = RT$ dochází při zvýšení předpětí z -50 V na -100 V k mírnému nárůstu depoziční rychlosti z 22 na 24 nm/min, při dalším zvyšování předpětí depoziční

rychlost klesá až na 15,3 nm/min pro $U_s = -300$ V. V případě vrstev připravovaných při $T_s = 500$ °C je pokles depoziční rychlosti se zvyšováním předpětí monotónní, od 19,9 nm/min do 13 nm/min.

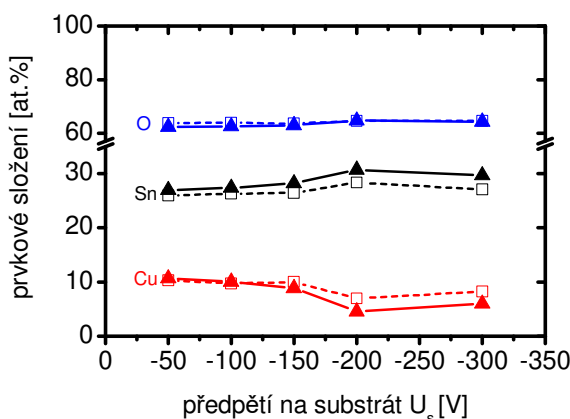


Obr. 5.21: Depoziční rychlost a_D vrstev Sn-Cu-O v závislosti na předpětí na substrát U_s

Pokles depoziční rychlosti lze vysvětlit tak, že se zvyšováním předpětí sílí význam bombardování rostoucí vrstvy energetickými částicemi, čímž dochází současně k odprašování vrstvy a k jejímu densifikování, a tedy nutnému poklesu depoziční rychlosti.

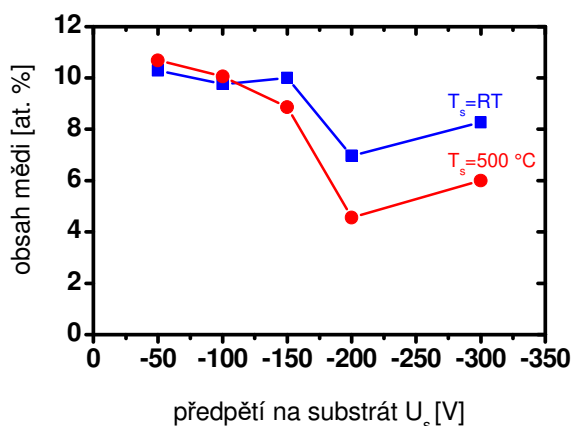
5.2.2 Prvkové složení vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

Na obr. 5.22 je znázorněno prvkové složení v závislosti na předpětí na substrát. Je vidět, že s rostoucím předpětím klesá obsah mědi (z 10,7 na 4,6 at. %) a roste obsah cínu (z 26,0 na 30,7 at. %) až do $U_s = -200$ V. Při $U_s = -300$ V dojde k nárůstu obsahu Cu a poklesu obsahu Sn. Vliv předpětí na obsah kyslíku ve vrstvách je minimální, pohybuje se kolem 63 %.



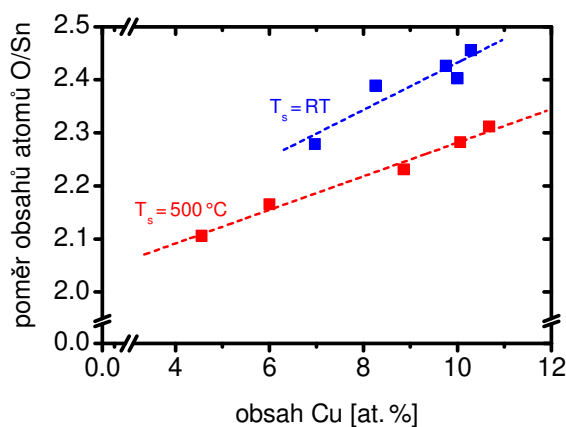
Obr. 5.22: Prvkové složení vrstev Sn-Cu-O v závislosti na předpětí na substrát U_s . Plné symboly značí vrstvy deponované při $T_s = 500$ °C, prázdné symboly pak vrstvy deponované při $T_s = RT$

Na obr. 5.23 je detailněji zobrazena závislost obsahu mědi na předpětí. Je zřejmé, že se zvyšováním předpětí od -50 V do -200 V klesá obsah mědi ve vrstvách z 10,7 na 4,6 at. %, při zvýšení předpětí na -300 V dochází k nárůstu obsahu mědi ve vrstvách. Pokles lze vysvětlit preferenčním odprašováním mědi oproti cínu z rostoucí vrstvy vlivem vyššího rozprašovacího výtěžku mědi ($\gamma_{Cu} = 1,9$ [182]) oproti cínu ($\gamma_{Sn} = 0,9$ [182]). Tento jev již pozorovali např. Musil et al. [141].



Obr. 5.23: Závislost obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O na předpětí na substrát U_s

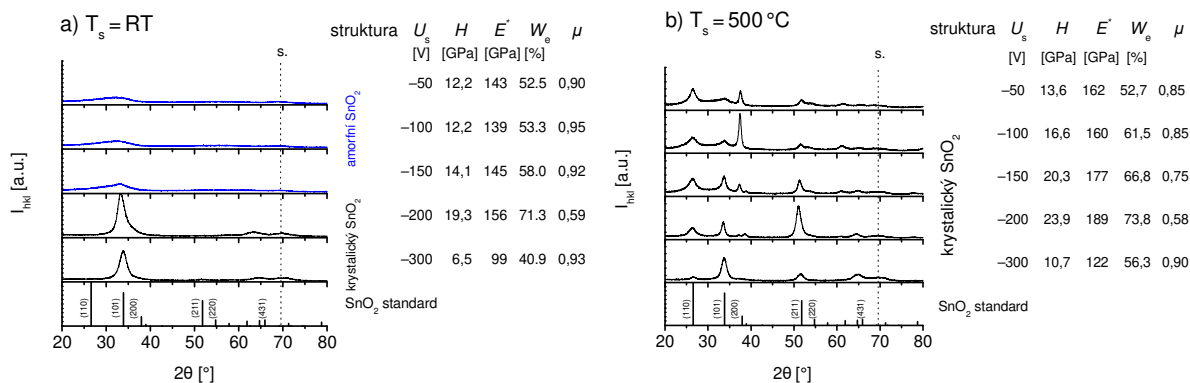
Více o změnách prvkového složení s přidáváním mědi prozradí poměr obsahů atomů O/Sn v závislosti na obsahu Cu na obr. 5.24. Trendy jsou velmi podobné jako v případě vrstev připravených na plovoucím potenciálu (viz obr. 5.4). Je vidět, že s vyšším obsahem mědi dochází k přibližně lineárnímu nárůstu poměru O/Sn, v případě vrstev připravených při $T_s = RT$ z 2,28 až na 2,46 a v případě vrstev připravených při $T_s = 500\text{ °C}$ z 2,1 až na 2,3. I nyní je zřejmé, že vrstvy připravované bez výhřevu substrátu jsou oproti vrstvám připravovaným s výhřevem substrátu na 500 °C systematicky bohatší na kyslík.



Obr. 5.24: Vliv obsahu mědi na poměr obsahu atomů O/Sn ve vrstvách Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

5.2.3 Fázové složení vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

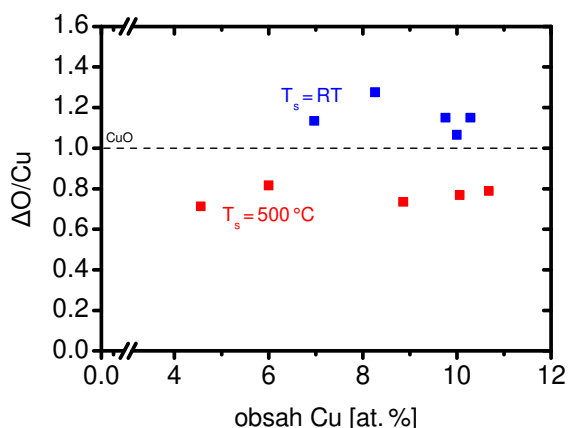
Na obr. 5.25a,b jsou znázorněny difraktogramy vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí U_s . Na obr. 5.25a je vidět, že vrstvy Sn-Cu-O deponované na nevyhřáté substráty jsou s předpětím U_s vyšším nebo rovným -200 V krystalické a mají strukturu SnO₂ s preferenční krystalovou orientací (101). Struktura vrstev při předpětí menším než -200 V je při teplotě substrátu $T_s = RT$ amorfni.



Obr. 5.25: Difraktogramy vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí U_s a teplotě substrátu a) $T_s = RT$ a b) $T_s = 500$ °C

Obr. 5.25b zobrazuje strukturu vrstev Sn-Cu-O deponovaných na substráty vyhříváné na $T_s = 500$ °C. Všechny vrstvy vykazují strukturu SnO₂. S rostoucím předpětím dochází ke změně krystalové orientace z (110) na (101). Porovnáním difraktogramů na obr. 5.25a a 5.25b je vidět, že vyhřátí substrátů na 500 °C vede k růstu krystalinity vrstev Sn-Cu-O. Reflexe od mědi nebyly detekovány. Pod difraktogramy jsou zobrazeny pozice píků práškového standardu (SnO₂). Symbol „s.” na pozici 69° označuje reflexe od Si(100) substrátu.

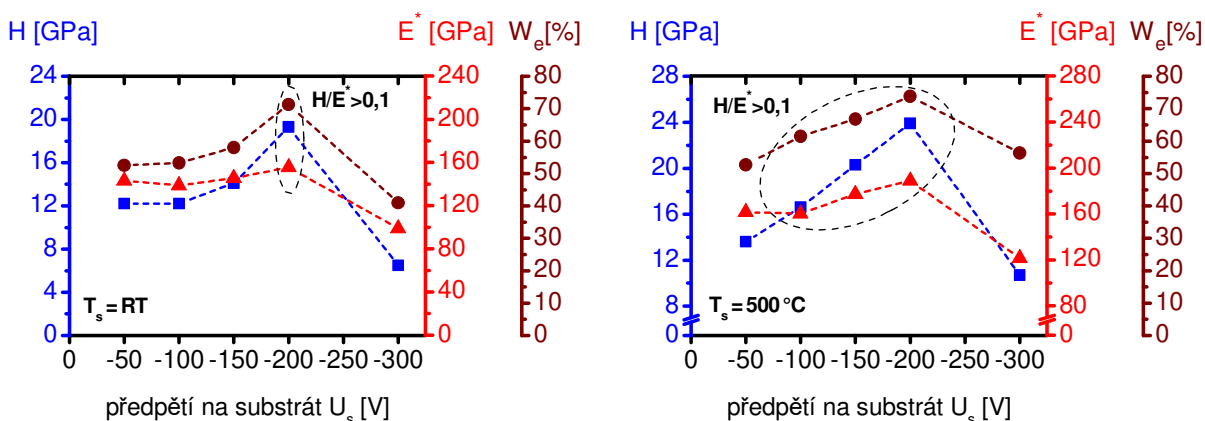
Stejně jako v případě vrstev Sn-Cu-O připravovaných na plovoucím potenciálu ($U_s = U_{fl}$) dochází ke vzniku SnO₂ a z obr. 5.24 je zřejmé, že u všech vrstev s předpětím je poměr obsahů atomů O/Sn > 2 . Lze říci, že pro potřeby vzniku SnO₂ je kyslík ve vrstvách v nadstechiometrickém množství. Tento nadstechiometrický kyslík i tady označíme jako ΔO . Na obr. 5.26 je pak vyneseno poměr $\Delta O/Cu$ v závislosti na obsahu Cu ve vrstvách. Je vidět, že pro vrstvy bez vyhřevu substrátu ($T_s = RT$) se $\Delta O/Cu$ blíží 1,1 a pro vrstvy s vyhřevem substrátu ($T_s = 500$ °C) 0,8, což přibližně odpovídá vzniku CuO, případně by ve vrstvách bez vyhřevu substrátu mohl být přítomen volný intersticiální kyslík.



Obr. 5.26: Závislost poměru obsahu kyslíku nevázaného v SnO_2 k obsahu mědi na obsahu mědi ve vrstvách Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

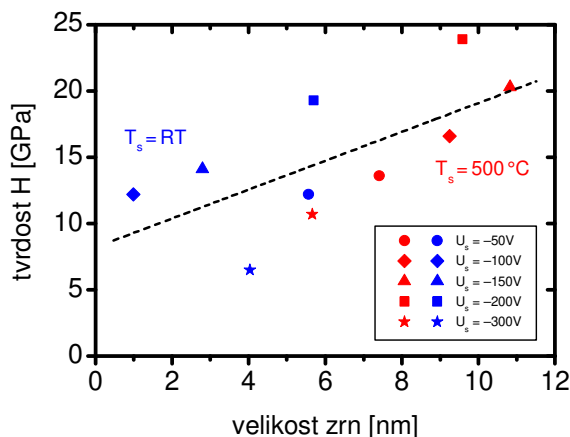
5.2.4 Mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

Na obr. 5.27 jsou vyneseny mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O deponovaných při různých předpětích na substrát a různých teplotách substrátu. Z těchto grafů vyplývá, že se zvyšujícím se předpětím na substrát nejprve rostou hodnoty mechanických vlastností (H , E^* , W_e) a při použití vyššího předpětí než -200 V nastává jejich prudký pokles. Toto platí pro nevyhřívané i vyhřívané substráty ($T_s = RT$, 500 °C). Tento jev může souviset se změnou struktury, případně s nárůstem tlakového pnutí, o obou těchto vlivech bude diskutováno níže. Zároveň je vidět, že nejvyšších hodnot tvrdosti H a elastické vratnosti W_e bylo dosaženo u vrstev s poměrem $H/E^* > 0,1$. Parametr H/E^* bude hrát významnou roli v dalších kapitolách této práce.



Obr. 5.27: Závislost tvrdosti H , efektivního Youngova modulu E^* a elastické vratnosti W_e vrstev Sn-Cu-O na předpětí na substrát

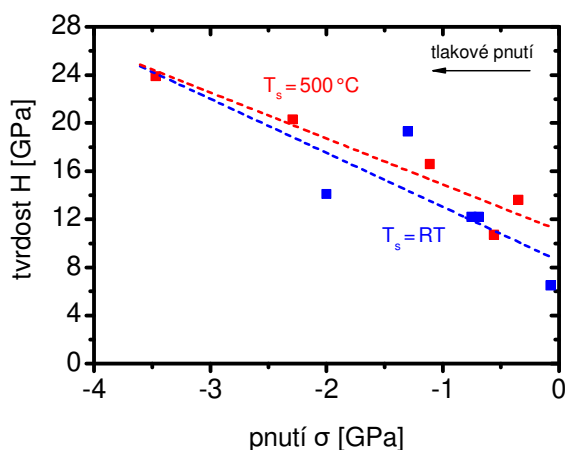
Na obr. 5.28 je vidět, že vrstvy připravené při $T_s = 500\text{ °C}$ vykazují obecně vyšší krystalinitu, dále pak, že nejvyšší tvrdosti je dosaženo, pokud se velikost zrn pohybuje v oblasti $\approx 10\text{ nm}$ (viz Hall-Petchův vztah v kapitole 2.2.6).



Obr. 5.28: Závislost tvrdosti H na velikosti zrn ve vrstvách Sn-Cu-O připravených při různém předpětí U_s

Na obr. 5.29 je závislost tvrdosti H vrstev Sn-Cu-O připravených při různých předpětích U_s na pnutí σ . Všechny vrstvy vykazovaly tlakové pnutí. Je vidět, že pnutí ovlivňuje tvrdost vrstev. S rostoucím tlakovým pnutím (od 0,07 GPa do 3,47 GPa) roste tvrdost z 6,5 GPa na 23,9 GPa. Tento trend je stejný pro vyhřívané i nevyhřívané substráty.

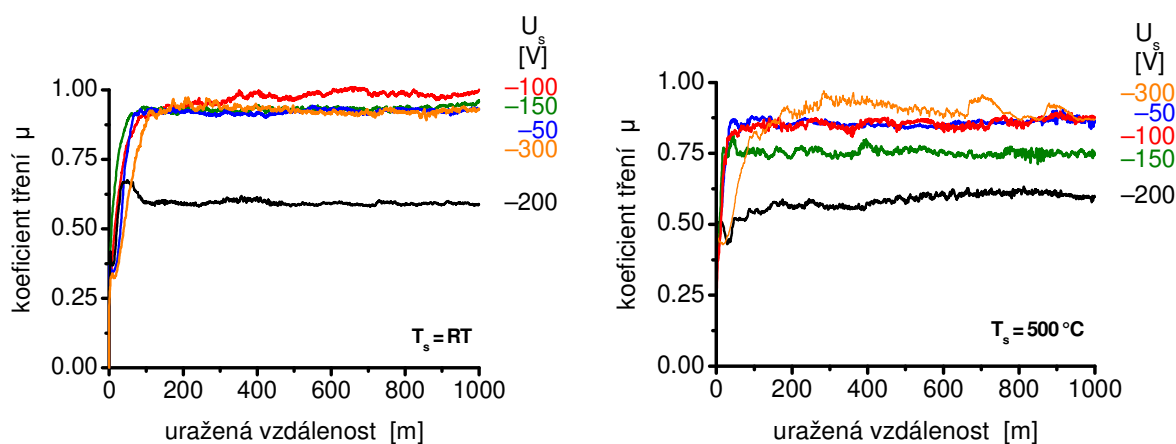
Nárůst tvrdosti vrstev Sn-Cu-O až na 23,9 GPa při použití předpětí lze tedy přičíst kombinovanému vlivu nanokrystalické struktury a tlakového pnutí.



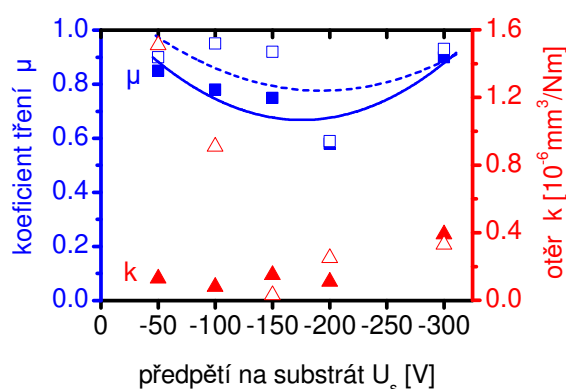
Obr. 5.29: Závislost tvrdosti H na pnutí σ vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí U_s

5.2.5 Tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

Na obr. 5.30 jsou znázorněny závislosti koeficientu tření μ na uražené vzdálenosti pro vrstvy Sn-Cu-O deponované při různém předpětí na substrát U_s a teplotě T_s . Souvislosti s mechanickými vlastnostmi shrnuje tab. 5.7. Přehledněji je závislost koeficientu tření μ i otěru k na předpětí na substrát vidět na obr. 5.31. Je jasně patrné, že nejnižších hodnot koeficientu tření ($\mu < 0,6$) bylo dosaženo při použití předpětí -200 V. Tento závěr je platný pro obě teploty substrátu ($T_s = RT, 500^\circ C$). Ostatní vrstvy připravované bez výhřevu substrátu vykazují koeficient tření $\sim 0,9$, v případě vrstev připravených při $T_s = 500^\circ C$ je koeficient tření nižší, klesá z 0,85 na 0,75 pro U_s od -50 V do -150 V, pro $U_s = -300$ V dochází k nárůstu na 0,9. Hodnoty otěru jsou velmi nízké, oscilují mezi $0,03$ – $1,51 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.



Obr. 5.30: Závislosti koeficientu tření μ vrstev Sn-Cu-O na uražené vzdálenosti. Proměnnými parametry jsou teplota substrátu a předpětí na substrát.



Obr. 5.31: Závislost koeficientu tření μ a otěru k vrstev Sn-Cu-O na předpětí na substrát (prázdné symboly $T_s = RT$, plné symboly $T_s = 500^\circ C$)

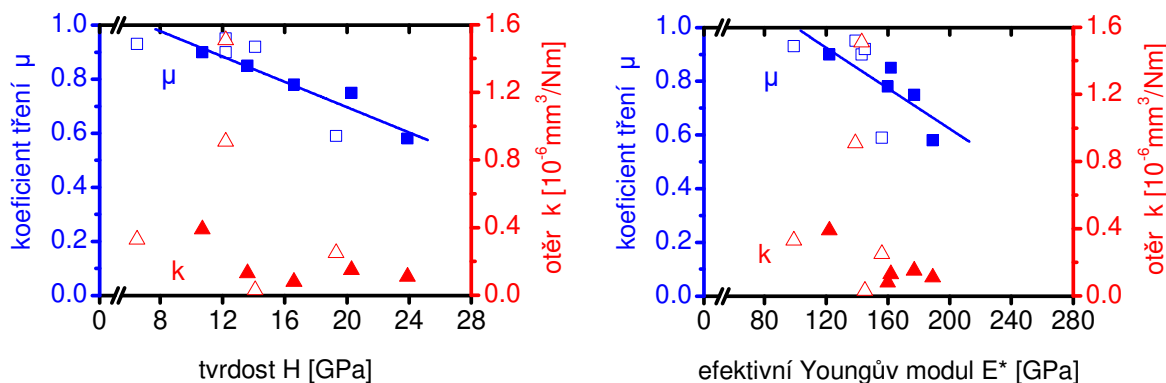
Tab. 5.7: Mechanické a tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí na substrát U_s

| U_s [V] | h [nm] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* [-] | μ [-] | k [$10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$] |
|--|---|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|---|
| $T_s = \text{RT}$, vysoký obsah Cu | | | | | | | | |
| U_{n} | 2520 | -0,21 | 11,8 | 151 | 49,3 | 0,078 | 1,00 | 0,53 |
| -50 | 2650 | -0,69 | 12,2 | 143 | 52,5 | 0,085 | 0,90 | 1,51 |
| -100 | 3620 | -0,75 | 12,2 | 139 | 53,3 | 0,088 | 0,95 | 0,91 |
| -150 | 3480 | -2,00 | 14,1 | 145 | 58,0 | 0,097 | 0,92 | 0,03 |
| -200 | 3260 | -1,30 | 19,3 | 156 | 71,3 | 0,124 | 0,59 | 0,25 |
| -300 | 2750 | -0,07 | 6,5 | 99 | 40,9 | 0,066 | 0,93 | 0,33 |
| -400 | vrstva vykazovala špatnou adhezi k Si (100) substrátu | | | | | | | |
| $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$, vysoký obsah Cu | | | | | | | | |
| U_{n} | 2300 | -0,75 | 17,5 | 170 | 63,1 | 0,103 | 0,73 | 0,12 |
| -50 | 3180 | -0,35 | 13,6 | 162 | 52,7 | 0,084 | 0,85 | 0,13 |
| -100 | 2870 | -1,11 | 16,6 | 160 | 61,5 | 0,104 | 0,78 | 0,08 |
| -150 | 3080 | -2,29 | 20,3 | 177 | 66,8 | 0,115 | 0,75 | 0,15 |
| -200 | 2570 | -3,47 | 23,9 | 189 | 73,8 | 0,127 | 0,58 | 0,11 |
| -300 | 2590 | -0,56 | 10,7 | 122 | 56,3 | 0,088 | 0,90 | 0,39 |
| -400 | vrstva vykazovala špatnou adhezi k Si (100) substrátu | | | | | | | |

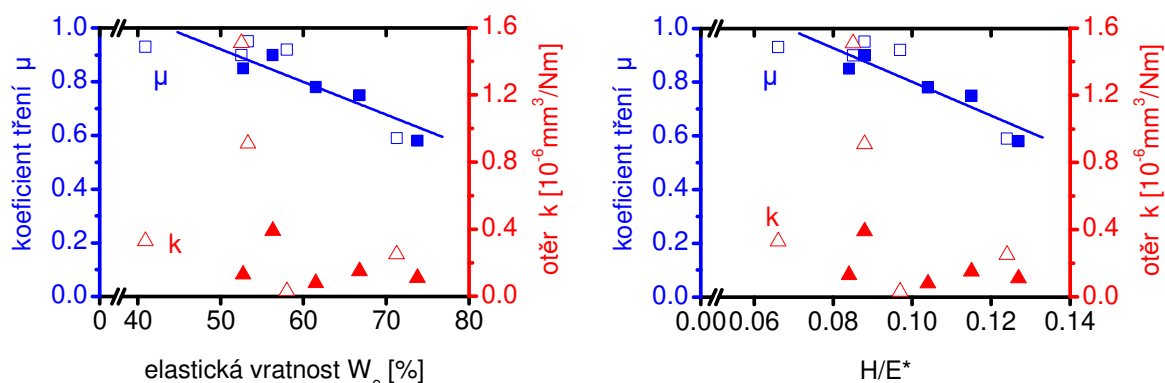
5.2.6 Vztah mezi mechanickými a tribolog. vlastnostmi vrstev Sn-Cu-O připravených při různém předpětí

Vzájemné vztahy mezi tribologickými vlastnostmi (koeficientem tření, otěrem) a mechanickými vlastnostmi (tvrdotí, efektivním Youngovým modulem, elastickou vratností a poměrem mezi tvrdostí a efektivním Youngovým modulem) vrstev Sn-Cu-O jsou zobrazeny na obr. 5.32 a obr. 5.33. Vrstvy byly deponovány při teplotách $T_s = \text{RT}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$, U_s od -50 V do -300 V a s vysokým obsahem mědi.

Je vidět, že koeficient tření μ klesá se zvyšováním H , E^* , W_e i H/E^* . Hodnoty otěru k vykazují velký rozptyl.



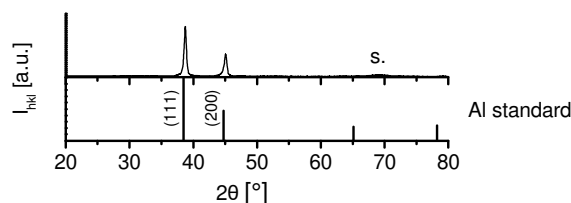
Obr. 5.32: Hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O připravených při použití předpětí na substrát U_s v závislosti na tvrdosti a efektivním Youngově modulu*. Plné symboly znázorňují vrstvy deponované při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$, prázdné symboly pak vrstvy deponované při $T_s = \text{RT}$.



Obr. 5.33: Hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O připravených při použití předpětí na substrát U_s v závislosti na elastické vratnosti W_e a poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu H/E^* . Plné symboly znázorňují vrstvy deponované při $T_s = 500$ °C, prázdné symboly pak vrstvy deponované při $T_s = RT$.

5.3 Odolnost vrstev Sn-Cu-O vůči vzniku trhlin při ohybu

Na systému Sn-Cu-O byla rovněž sledována odolnost těchto vrstev vůči vzniku trhlin. Pro potřeby ohybových testů byly vrstvy Sn-Cu-O deponovány na molybdenové pásky (60 mm×10 mm×0,15 mm). Samotné vrstvy Sn-Cu-O vykazovaly špatnou adhezi k molybdenovému substrátu, proto musela být deponována hliníková mezivrstva (pozn. mezivrstva byla deponována z duralového terče s následujícím prvkovým složením: 96 at. % Al, zbylá 4 at. % byla tvořena Fe, Mn, Ni, Cr, Cu a Mg). S ohledem na dominující hliníkovou složku (viz difraktogram na obr. 5.34) a zjednodušení značení bude tato mezivrstva v další části textu označována pouze jako hliníková. Hliníková mezivrstva byla deponována při následujících depozičních podmínkách ($I_d = 1$ A, $U_d = 420$ V, $U_s = U_{fl}$, $T_s = RT$, $p_{Ar} = 1$ Pa, $t_D = 4$ min). Po nadeponování Al mezivrstvy o tloušťce $h_{Al} = 200$ nm již vrstvy Sn-Cu-O vykazovaly dobrou adhezi k molybdenovému substrátu.



Obr. 5.34: Difraktogram hliníkové mezivrstvy

Analýza vzniku trhlin ve vrstvách Sn-Cu-O byla realizována prostřednictvím ohybového testu. Všechny vrstvy byly ohýbány o 180°, čímž došlo k vnesení deformace vlivem

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

prodloužení vrstvy. Ve všech případech činila tato deformace $\varepsilon=1,48\%$. Tyto vrstvy se z hlediska depozičních podmínek liší obsahem mědi, použitým předpětím U_s , teplotou substrátu během depozice T_s a parciálním tlakem kyslíku p_{O_2} . Na systému Sn-Cu-O/Al byl vyšetřován vliv obsahu mědi, tvrdosti H , efektivního Youngova modulu E^* , elastické vratnosti W_e , poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu H/E^* a struktury na vznik trhlin.

Na snímcích z optického mikroskopu na obr. 5.35 je vidět, že po provedení ohybového testu vrstvy připravené při $U_s = U_{fl}$ a $T_s = RT$ vykazovaly zřejmé trhliny, a to bez ohledu na obsah mědi ve vrstvě. Jedná se o trhliny kolmé ke směru ohybu. Linie vodorovné se směrem ohybu jsou textura substrátu. Nutnou (nikoli postačující) podmínkou pro to, aby vrstvy Sn-Cu-O/Al vydržely ohybový test, bylo použití a) výhřevu substrátu během depozice na $500\text{ }^\circ\text{C}$ (viz obr. 5.36a), b) předpětí (viz obr. 5.36b), či c) současné použití výhřevu substrátu i předpětí (viz obr. 5.36c).

| | obsah Cu [at. %] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* |
|----|---------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|---------|
| a) | 0,3 | -0,27 | 11,8 | 160 | 48,3 | 0,074 |
| b) | 2,4 | -0,35 | 9,5 | 131 | 46,3 | 0,073 |
| c) | 7,5 | -0,21 | 11,8 | 151 | 49,3 | 0,078 |

Obr. 5.35: Snímky vrstev Sn-Cu-O/Al připravených při $U_s = U_{fl}$, $T_s = RT$, $p_{O_2} = 0,6\text{ Pa}$ a s různým obsahem Cu po ohybovém testu

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Vrstvy Sn-Cu-O/Al uvedené na obr. 5.36, které vykazovaly zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin, byly všechny připraveny s obsahem Cu $\geq 7,0$ at. %. Analyzovány však byly i vrstvy s nižším obsahem Cu – viz obr. 5.37. Je vidět, že i vrstva s nižším obsahem mědi (0,6 at. %) a při použití výhřevu substrátu na 500 °C (viz obr. 5.37a) vykazuje odolnost vůči vzniku trhlin, zatímco vrstva připravená bez výhřevu substrátu a s 0,3 at. % Cu trhliny obsahuje, jak již bylo zmíněno výše. Lze tedy konstatovat, že pro predikci odolnosti vrstev Sn-Cu-O vůči vzniku trhlin při ohybu není obsah mědi ve vrstvách rozhodujícím faktorem.

| | U_s [V] | T_s [°C] | obsah Cu [at. %] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* |
|----|--------------|---------------|---------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|---------|
| a) | U_{fl} | 500 | 7,9 | -0,75 | 17,5 | 170 | 63,1 | 0,103 |
| b) | -200 | RT | 7,0 | -1,30 | 19,3 | 156 | 71,3 | 0,124 |
| c) | -150 | 500 | 8,9 | -2,29 | 20,3 | 177 | 66,8 | 0,115 |

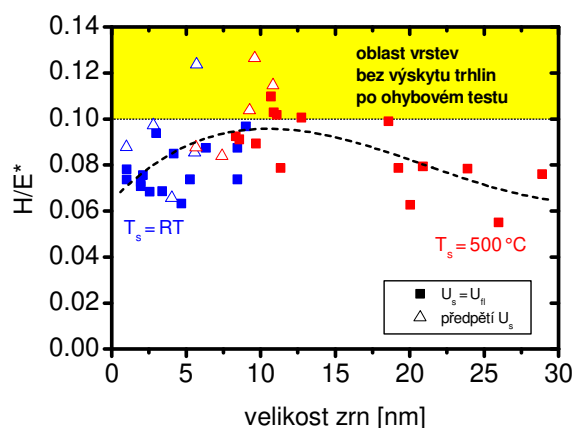
Obr. 5.36: Snímky vrstev Sn-Cu-O/Al připravených při a) $U_s = U_{fl}$, $T_s = 500$ °C, b) $U_s = -200$ V, $T_s = RT$ a c) $U_s = -150$ V, $T_s = 500$ °C po ohybovém testu. Všechny vrstvy připraveny s vyšším obsahem Cu a při $p_{O_2} = 0,6$ Pa.

Pouze za použití výhřevu substrátu na 500 °C nebo předpětí na substrát bylo možné docílit elastické vratnosti ($W_e > 63$ %) a poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu ($H/E^* > 0,1$), kdy vrstvy Sn-Cu-O/Al vykazovaly zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin. Toto bylo pozorováno i v případě dalších vrstev Sn-Cu-O/Al, jejichž snímky nejsou v práci uvedeny. Stejně korelace mezi mechanickými vlastnostmi a odolností vrstev vůči vzniku trhlin byly pozorovány i na dalších systémech (Al-O-N, Al-Cu-O, Zr-Al-O [7,117,173,174]).

| | U_s [V] | T_s [°C] | obsah Cu [at. %] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* |
|----|--------------|---------------|---------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|---------|
| a) | U_{fl} | 500 | 0,6 | -1,06 | 18,9 | 188 | 63,6 | 0,101 |
| b) | U_{fl} | RT | 0,3 | -0,27 | 11,8 | 160 | 48,3 | 0,074 |

Obr. 5.37: Snímky vrstev Sn-Cu-O/Al připravených při a) $U_s = U_{fl}$, $T_s = 500$ °C, $p_{O_2} = 0,2$ Pa, b) $U_s = U_{fl}$, $T_s = RT$, $p_{O_2} = 0,6$ Pa po ohybovém testu. Obě vrstvy připraveny s nižším obsahem Cu.

Obr. 5.38 se závislostí H/E^* na velikosti zrn ve vrstvách Sn-Cu-O názorně ukazuje vliv struktury vrstev na jejich odolnost vůči vzniku trhlin při ohybu. Je vidět, že všechny vrstvy, které absolvovaly ohybový test bez výskytu trhlin, měly 1) $H/E^* > 0,1$, 2) nanokrystalickou strukturu a 3) až na jednu výjimku velikost zrn ≈ 10 nm, což naznačuje, že odolnost vrstev Sn-Cu-O vůči vzniku trhlin při ohybu je silně spjata s jejich strukturou.



Obr. 5.38 Závislost poměru H/E^* na velikosti zrn vrstev Sn-Cu-O připravených při různých depozičních podmínkách (T_s , U_s , p_{O_2})

5.4 Vliv parametrů užitých při tribologickém testu na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O

Základní veličiny, které charakterizují tribologické chování materiálu jsou koeficient tření μ (angl. *coefficient of friction*) a otěr k (angl. *wear rate*). Naměřené hodnoty nejsou vlastnostmi samotné vrstvy, jelikož významný vliv rovněž hrají podmínky (např. teplota, vlhkost, zatížení tribologické kuličky, materiál tribologické kuličky), při kterých bylo měření prováděno. Tyto podmínky je nutné brát v potaz při srovnávání daných materiálů z článků od různých autorů. Nejčastěji je materiál tribologické kuličky z karbidu wolframu, nitridu křemičitého, oceli či korundu a zatížení je obvykle voleno v rozmezí 0,5–5 N.

V této disertační práci byly tribologické testy prováděny při stejných tribologických podmínkách (WC kulička, $L_{\text{trib.}} = 2 \text{ N}$, $l = 1000 \text{ m}$ (tj. 53 052 otáček), $v = 0,05 \text{ m/s}$, $T_{\text{trib.}} = \text{RT}$, relativní vlhkost $\sim 35 \%$). Výjimku tvoří experimenty v této kapitole 5.4, které se snaží ukázat vliv jednotlivých parametrů tribologického testu na hodnoty koeficientu tření a otěru.

V následujících kapitolách 5.4.1–5.4.3 je zkoumán vliv materiálu tribologické kuličky, použité zátěže, vlhkosti a teploty na výsledné hodnoty koeficientu tření a otěru u vrstev Sn-Cu-O.

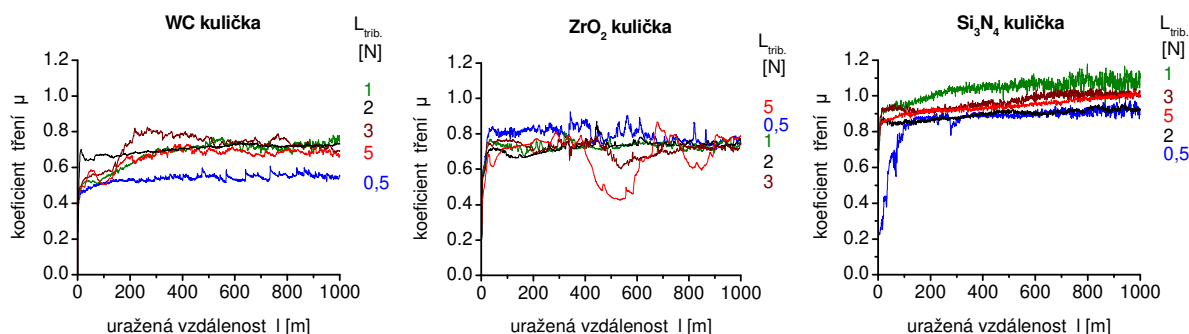
5.4.1 Vliv materiálu tribologické kuličky a použité zátěže na hodnoty koeficientu tření a otěr vrstev Sn-Cu-O

V této části disertační práce byl vyhodnocován vliv tribologické zátěže (v rozmezí 0,5–5 N; v předchozích kapitolách byla použita zátěž 2 N) a materiálu tribologické kuličky (karbidu wolframu WC, oxidu zirkoničitého ZrO_2 , nitridu křemičitého Si_3N_4) na hodnoty koeficientu tření a otěru. Detailnější popis průběhu tribologického testu naleznete v kapitole 4.4.6. Vrstvy Sn-Cu-O, o nichž pojednává tato kapitola, byly deponovány na substráty Si(100) o rozměrech (20 mm×20 mm×0,381 mm) při následujících depozičních podmínkách: $I_d = 0,3 \text{ A}$, $U_d = 425 \text{ V}$, $U_s = U_{\text{fl}}$, $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0,8 \text{ Pa}$, $p_{\text{Ar}} = 0,2 \text{ Pa}$, $d_{s-t} = 60 \text{ mm}$ a vysoký obsah Cu. Jedná se o vrstvy Sn-Cu-O s nejvyššími hodnotami mechanických vlastností v rámci vrstev připravených na plovoucím potenciálu (tvrdotí 19,2 GPa a elastickou vratností 64,9 %), s koeficientem tření 0,73 a otěrem $0,11 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{mN}$.

Naměřené průběhy koeficientu tření na uražené vzdálenosti pro různé kuličky a různé zátěže jsou vidět na obr. 5.39. Hodnoty zaznamenané v tab. 5.8 a na obr. 5.40 odpovídají ustáleným hodnotám na konci tribologického testu, tedy po uražení vzdálenosti 1000 metrů. Z obr. 5.40 můžeme vyčíst, že nejvyšších hodnot koeficientu tření a otěru bylo dosaženo při použití Si_3N_4 kuličky, naopak nejnižší hodnoty koeficientu tření byly naměřeny při použití

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

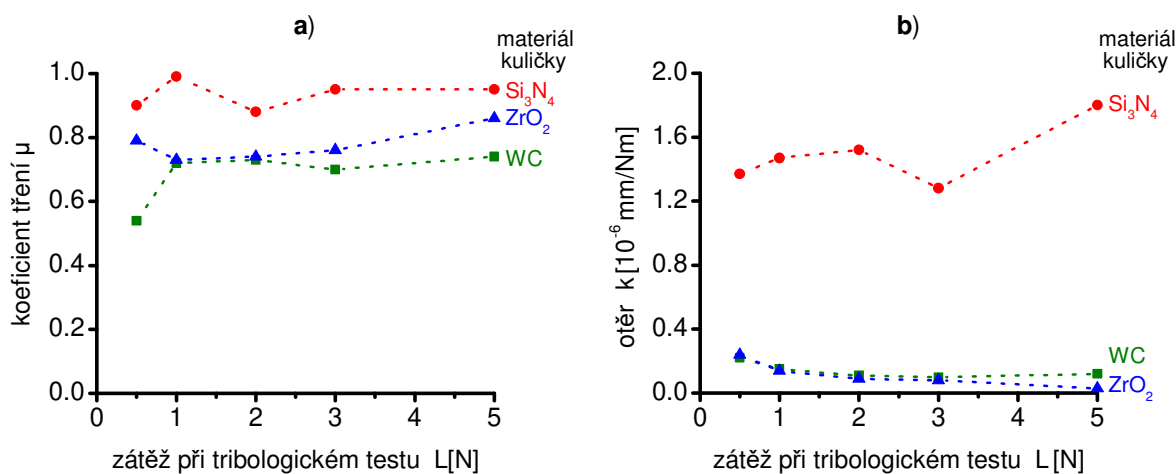
tribologické kuličky z karbidu wolframu. Tento závěr je platný pro všechny použité zátěže. Hodnoty koeficientu tření se při použití zátěže $L_{trib.} \geq 2$ N příliš nelišily.



Obr. 5.39: Závislosti koeficientu tření na uražené vzdálenosti vrstvy Sn-Cu-O s vysokým obsahem Cu. Měření byla prováděna při různých zátěžích $L_{trib.}$ s využitím tří tribologických kuliček z různých materiálů.

Tab. 5.8: Srovnání hodnot koeficientu tření μ a otěru k při použití tribologických kuliček ze tří různých materiálů (WC, ZrO_2 , Si_3N_4). Měření byla provedena při různých zátěžích $L_{trib.}$ (0,5–5 N) na vrstvě Sn-Cu-O s vysokým obsahem Cu.

| $L_{trib.}$ [N] | l [m] | WC kulička | | ZrO_2 kulička | | Si_3N_4 kulička | |
|------------------------|------------|--------------|---|-----------------|---|-------------------|---|
| | | μ [-] | k [10^{-6} mm ³ /Nm] | μ [-] | k [10^{-6} mm ³ /Nm] | μ [-] | k [10^{-6} mm ³ /Nm] |
| vysoký obsah Cu | | | | | | | |
| 0,5 | 1000 | 0,54 | 0,22 | 0,79 | 0,24 | 0,90 | 1,37 |
| 1 | 1000 | 0,72 | 0,15 | 0,73 | 0,14 | 0,99 | 1,47 |
| 2 | 1000 | 0,73 | 0,11 | 0,74 | 0,09 | 0,88 | 1,52 |
| 3 | 1000 | 0,70 | 0,10 | 0,76 | 0,08 | 0,95 | 1,28 |
| 5 | 1000 | 0,74 | 0,12 | 0,86 | 0,03 | 0,95 | 1,80 |

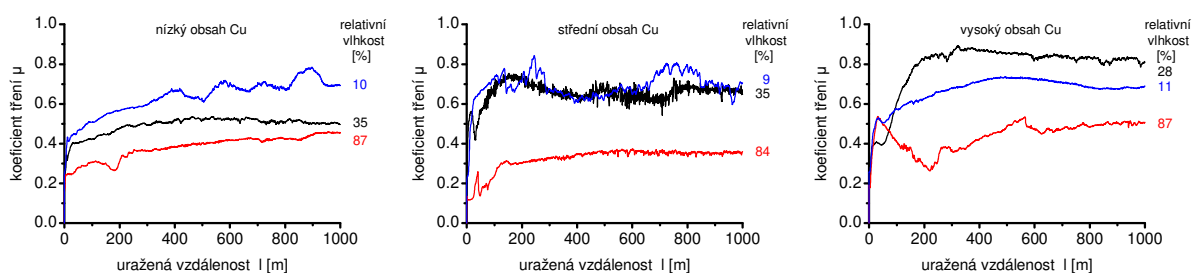


Obr. 5.40: Srovnání hodnot a) koeficientu tření μ a b) otěru k při použití tribologických kuliček z různých materiálů (WC, ZrO_2 , Si_3N_4). Tato měření byla provedena pro pět různých hodnot tribologické zátěže $L_{trib.}$ (0,5–5 N).

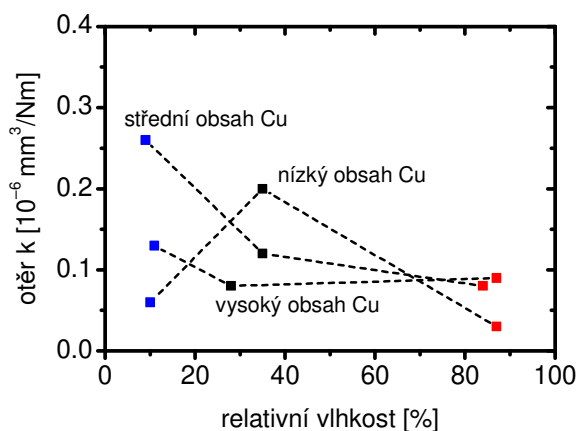
5.4.2 Vliv relativní vlhkosti na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O

Vrstvy Sn-Cu-O, o nichž pojednává tato kapitola, byly připraveny za stejných depozičních podmínek jako v předchozí kapitole 5.4.1, lišil se jen obsah Cu, kdy v tomto případě byly zkoumány vrstvy s nízkým, středním i vysokým obsahem Cu. Hodnoty koeficientu tření a otěru rovněž závisí na relativní vlhkosti použité při tribologickém testu. Tento vliv je demonstrován na obr. 5.41, kde jsou ilustrativně znázorněny závislosti koeficientu tření tří vrstev Sn-Cu-O s různým obsahem Cu na uražené vzdálenosti při různých relativních vlhkostech. V případě ostatních vrstev byly získány obdobné trendy, kdy nejnižší hodnoty koeficientu tření byly dosaženy při vysoké relativní vlhkosti ($\approx 85\%$). Při nízkých ($\approx 10\%$) a středních ($\approx 35\%$) vlhkostech nebyl pozorován jednoznačný trend.

Obdobné trendy byly pozorovány i v případě otěru vrstev Sn-Cu-O, viz obr. 5.42. Pokles otěru s relativní vlhkostí byl pozorován i u vrstev Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC a částečně stabilizovaného ZrO_2 [187].



Obr. 5.41: Závislost koeficientu tření vrstev Sn-Cu-O s různým obsahem Cu na uražené vzdálenosti pro tři různé hodnoty relativních vlhkostí



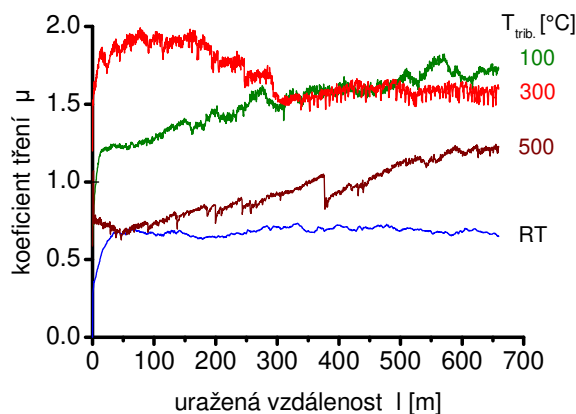
Obr. 5.42: Závislost otěru vrstev Sn-Cu-O na relativní vlhkosti

5.4.3 Vliv teploty použité při tribologickém testu na hodnoty koeficientu tření a otěru vrstev Sn-Cu-O

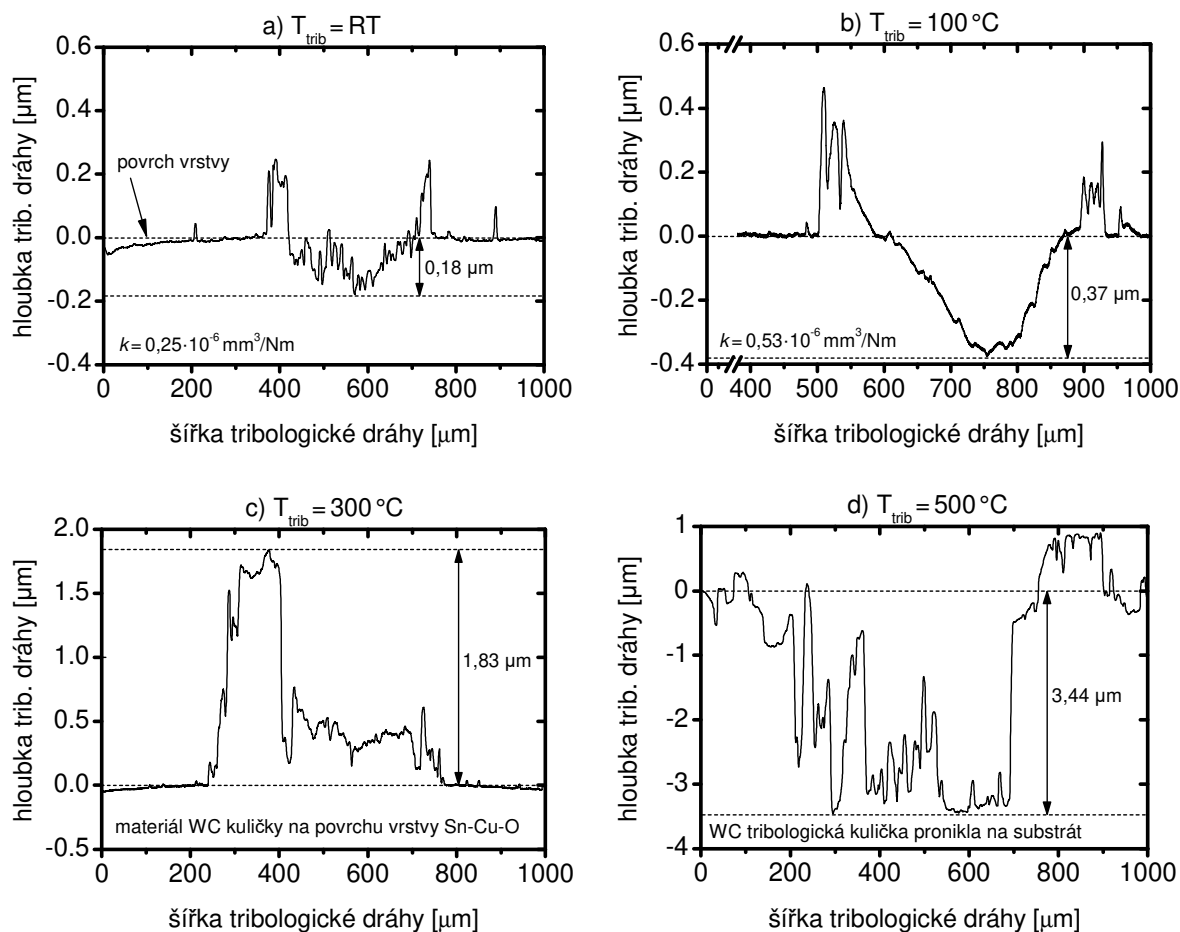
Rovněž byl zkoumán vliv teploty při tribologickém testu na hodnoty koeficientu tření a otěru. Vysokoteplotní tribologické testy byly prováděny pomocí WC tribologické kuličky, se zátěží $L_{\text{trib.}} = 2 \text{ N}$ a uraženou vzdáleností 660 m (35 000 otáček).

Z obr. 5.43 je vidět, že nejnižší hodnoty koeficientu tření ($\mu \approx 0,7$) bylo dosaženo při pokojové teplotě. S rostoucí teplotou $T_{\text{trib.}} = 100 \text{ °C}$ nejprve dochází k nárůstu koeficientu tření až na hodnotu $\mu \approx 1,7$. S dalším zvyšováním teploty při tribologickém testu dochází k poklesu koeficientu tření až na hodnotu $\mu \approx 1,2$.

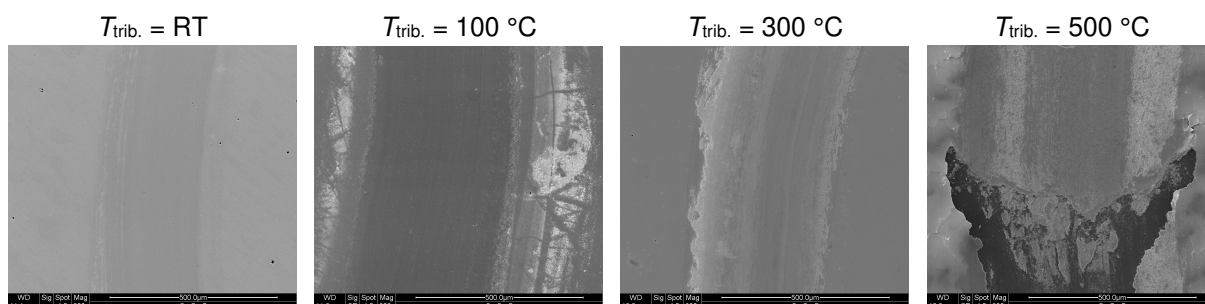
Se zvyšující se teplotou rostou rovněž hodnoty otěru. Vrstva Sn-Cu-O analyzovaná při pokojové teplotě vykazovala otěr $0,25 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (viz profil tribologické dráhy na obr. 5.44a). Zvýšení teploty během tribologického testu na $T_{\text{trib.}} = 100 \text{ °C}$ vedlo k nárůstu otěru na $0,53 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (viz obr. 5.44b). Při teplotě $T_{\text{trib.}} = 300 \text{ °C}$ došlo k transferu materiálu WC tribologické kuličky na povrch vrstvy (viz obr. 5.44c). Další zvýšení teploty během tribologického testu na $T_{\text{trib.}} = 500 \text{ °C}$ vedlo k proniknutí WC tribologické kuličky na povrch substrátu (viz obr. 5.44d). SEM snímky tribologických drah vrstev Sn-Cu-O pro zmíněné tribologické teploty $T_{\text{trib.}}$ (RT, 100 °C, 300 °C a 500 °C) jsou zobrazeny na obr. 5.45.



Obr. 5.43: Závislost koeficientu tření vrstev Sn-Cu-O na uražené vzdálenosti pro různé teploty použité při tribologickém testu



Obr. 5.44: Závislosti profilů tribologických drah vrstev Sn-Cu-O na použité tribologické teplotě T_{trib} . Tloušťka vrstvy $h = 3200$ nm.

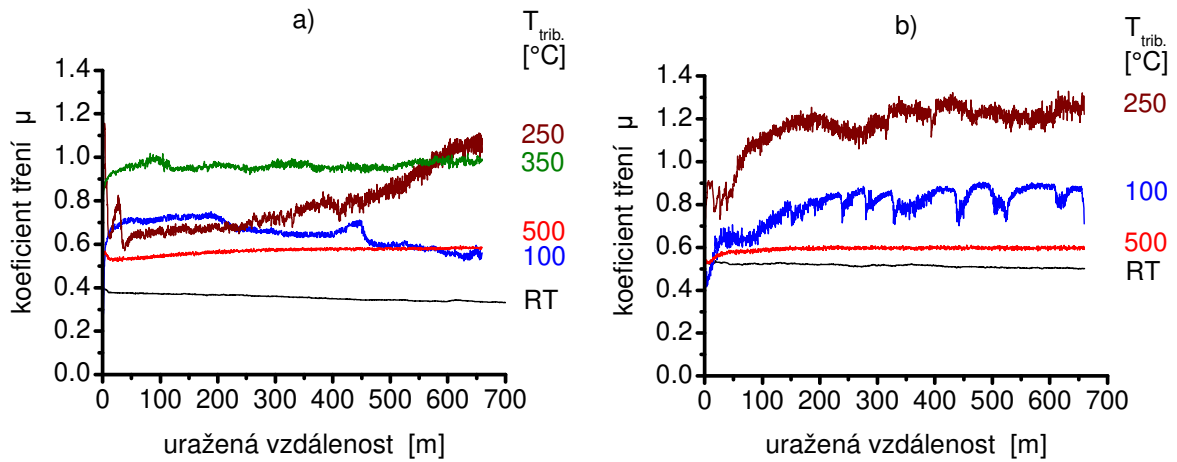


Obr. 5.45: SEM snímky tribologických drah vrstev Sn-Cu-O pro různé tribologické teploty T_{trib} .

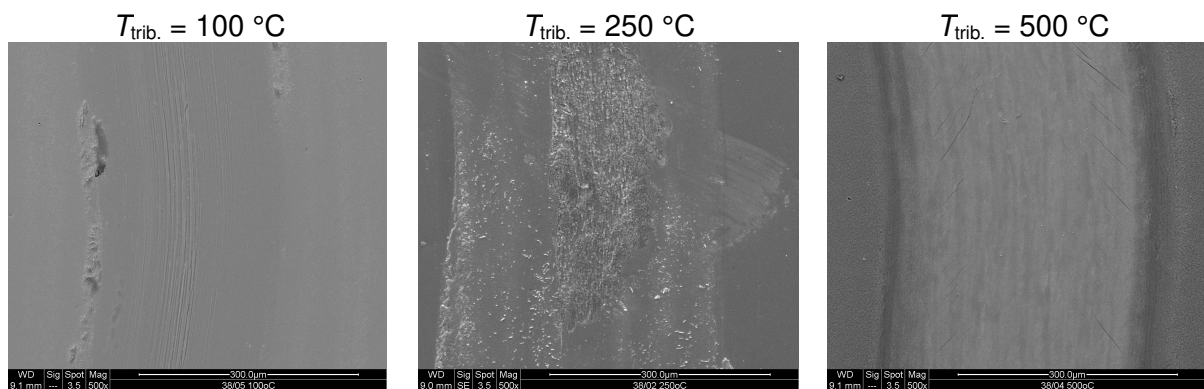
Podobné závislosti byly sledovány i na systémech Mo-N a Mo-O-N [6]. Na obr. 5.46 jsou znázorněny závislosti koeficientu tření na uražené vzdálenosti pro vrstvy MoN obr. 5.46a, resp. Mo-O-N obr. 5.46b. Níže jsou zobrazeny SEM snímky tribologických drah

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

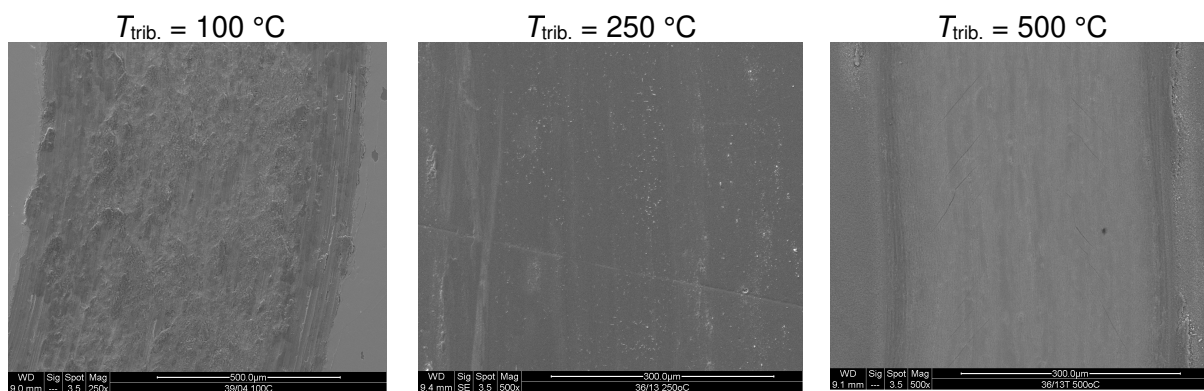
vrstev Mo-N obr. 5.47, resp. Mo-O-N obr. 5.48 pro různé tribologické teploty T_{trib} . (100 °C, 250 °C a 500 °C).



Obr. 5.46: Závislost koeficientu tření na uražené vzdálenosti vrstev a) Mo-N, b) Mo-O-N pro různé teploty použité při tribologickém testu



Obr. 5.47: SEM snímky tribologických drah vrstev Mo-N pro různé tribologické teploty T_{trib} .



Obr. 5.48: SEM snímky tribologických drah vrstev Mo-O-N pro různé tribologické teploty T_{trib} .

5.5 Vrstvy Sn-Cu-N

5.5.1 Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-N

Vrstvy Sn-Cu-N byly připravovány pomocí reaktivního magnetronového naprašování v atmosféře tvořené argonem a dusíkem ($p_T = p_{Ar} + p_{N_2} = 1 \text{ Pa}$). Byl použit cínový terč ($\varnothing = 100 \text{ mm}$, čistota 99,99 %), který byl k nevyváženému magnetronu přichycen měděným kroužkem ($\varnothing_{\text{vnitřní}} = 60 \text{ mm}$, 70 mm). Celková plocha terče byla $78,54 \text{ cm}^2$. Velikost výbojového proudu byla $0,3 \text{ A}$, což přibližně odpovídá proudovým hustotám 4 mA/cm^2 .

konstantní parametry:

- celkový pracovní tlak ($p_T = 1 \text{ Pa}$)
- vzdálenost substrát-terč ($d_{s-t} = 60 \text{ mm}$)
- výbojový proud ($I_d = 0,3 \text{ A}$)
- substráty byly na plovoucím potenciálu U_{fl}

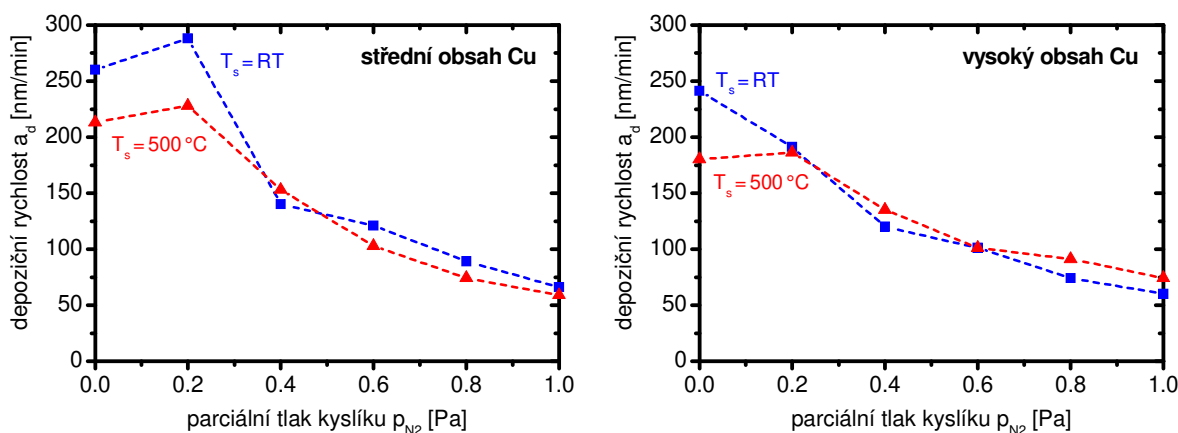
proměnné parametry:

- parciální tlak dusíku ($p_{N_2} = 0-1 \text{ Pa}$)
- teplota substrátu (T_s)
- doba depozice (t_D) – doba depozice byla volena tak, aby výsledná tloušťka vrstvy byla přibližně $3 \mu\text{m}$

Depoziční podmínky vrstev Sn-Cu a Sn-Cu-N jsou shrnuty v tab. 5.9. Vliv parciálního tlaku dusíku a teploty substrátu na depoziční rychlost lze pak vidět na obr. 5.49, kdy depoziční rychlost a_D klesá s rostoucím množstvím dusíku v plynné směsi z přibližně 250 nm/min ($p_{N_2} = 0 \text{ Pa}$) na 60 nm/min ($p_{N_2} = 1 \text{ Pa}$). Tento pokles je způsobený přechodem z kovového módu naprašování do reaktivního módu, s nímž je spojeno otrávení terče dusíkem.

Tab. 5.9: Depoziční a výbojové parametry vrstev Sn-Cu-N

| $T_s = RT$ | | | | | $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ | | | | |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| p_{N_2} [Pa] | U_d [V] | I_d [A] | U_s [V] | P_d [W] | p_{N_2} [Pa] | U_d [V] | I_d [A] | U_s [V] | P_d [W] |
| střední obsah Cu | | | | | střední obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 380 | 0,3 | U_{fl} | 114 | 0,0 | 450 | 0,3 | U_{fl} | 135 |
| 0,2 | 370 | 0,3 | U_{fl} | 111 | 0,2 | 350 | 0,3 | U_{fl} | 105 |
| 0,4 | 345 | 0,3 | U_{fl} | 104 | 0,4 | 320 | 0,3 | U_{fl} | 96 |
| 0,6 | 340 | 0,3 | U_{fl} | 102 | 0,6 | 330 | 0,3 | U_{fl} | 99 |
| 0,8 | 320 | 0,3 | U_{fl} | 96 | 0,8 | 350 | 0,3 | U_{fl} | 105 |
| 1,0 | 360 | 0,3 | U_{fl} | 108 | 1,0 | 380 | 0,3 | U_{fl} | 114 |
| vysoký obsah Cu | | | | | vysoký obsah Cu | | | | |
| 0,0 | 420 | 0,3 | U_{fl} | 126 | 0,0 | 420 | 0,3 | U_{fl} | 126 |
| 0,2 | 260 | 0,3 | U_{fl} | 78 | 0,2 | 350 | 0,3 | U_{fl} | 105 |
| 0,4 | 320 | 0,3 | U_{fl} | 96 | 0,4 | 300 | 0,3 | U_{fl} | 90 |
| 0,6 | 315 | 0,3 | U_{fl} | 95 | 0,6 | 315 | 0,3 | U_{fl} | 95 |
| 0,8 | 315 | 0,3 | U_{fl} | 95 | 0,8 | 310 | 0,3 | U_{fl} | 93 |
| 1,0 | 320 | 0,3 | U_{fl} | 96 | 1,0 | 320 | 0,3 | U_{fl} | 96 |



Obr. 5.49: Závislosti depoziční rychlosti vrstev Sn-Cu-N na parciálním tlaku dusíku

5.5.2 Prvkové složení vrstev Sn-Cu-N

Změnou vnitřního průměru měděného kroužku bylo dosaženo různého prvkového složení vrstev Sn-Cu-N. Obsah mědi ve vrstvě roste se zmenšujícím se vnitřním průměrem kroužku, neboť se zmenšuje plocha, ze které je rozprašován cín a zvětšuje se plocha, ze které je rozprašována měď. Prvkové složení nebylo v případě vrstev Sn-Cu-N stanoveno. A to z důvodu omezení při měření pomocí rentgenové fluorescence, kdy se signály od dusíku a cínu silně překrývaly a nebylo je možno odseparovat. Stejně jako v případě vrstev Sn-Cu-O bude zachováno označení „vrstvy se středním (resp. vysokým) obsahem Cu“ v závislosti na vnitřním průměru použitého měděného kroužku, jak bylo nadefinováno v tab. 4.3.

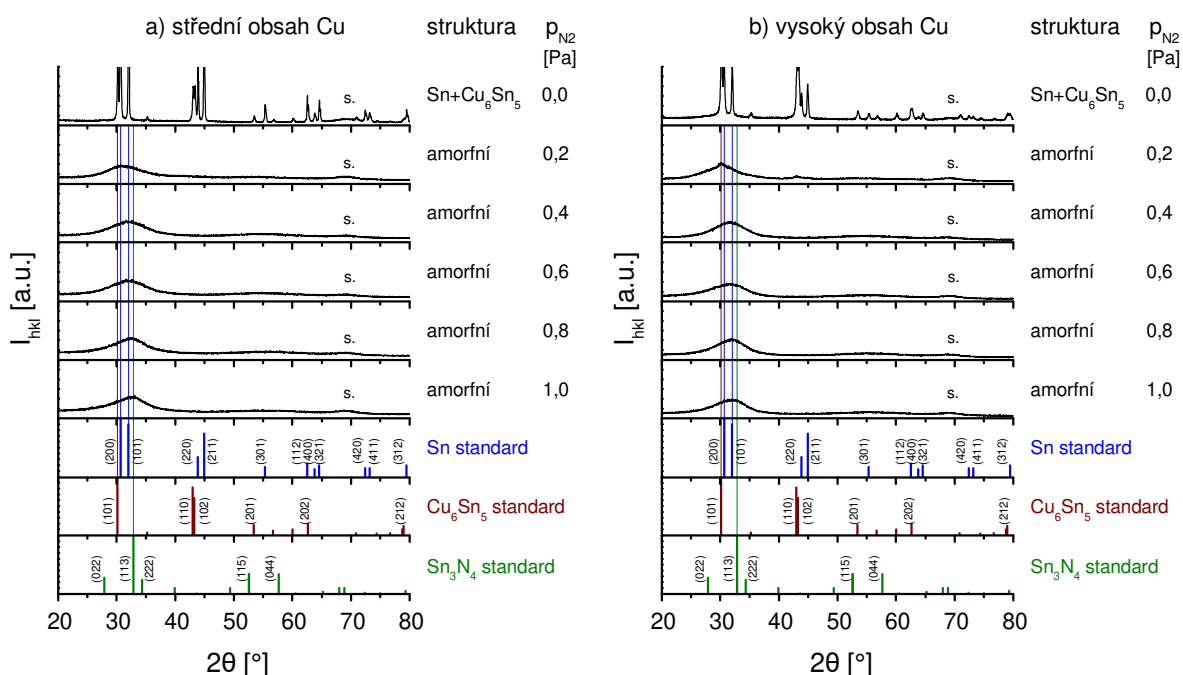
5.5.3 Fázové složení vrstev Sn-Cu-N

Fázové složení vrstev bylo vyšetřováno pomocí rentgenové difrakce. Z difraktogramů na obr. 5.50 a 5.51 lze vyčíst, že strukturu vrstev Sn-Cu-N významně ovlivňují teplota substrátu T_s , obsah mědi a parciální tlak dusíku p_{N_2} . Pod difraktogramy jsou zobrazeny pozice „píků“ práškových standardů (Sn, Cu_6Sn_5 , SnO, Sn_3N_4 , Cu_3Sn). Symbol „s.“ na pozici 69° označuje reflexe od substrátu Si(100). V případě vrstev připravených při $T_s = RT$ nebyl pozorován výrazný rozdíl ve struktuře vrstev se středním (viz obr. 5.50a) a vysokým (viz obr. 5.50b) obsahem mědi. V čistě argonové atmosféře jsou tvořeny kombinací Sn + Cu_6Sn_5 , ostatní vrstvy připravené bez výhřevu substrátu a při $p_{N_2} > 0$ Pa jsou rentgenovskými amorfní, přičemž je s vyšším p_{N_2} patrný posun amorfního „kopce“, který v případě vrstev připravených při $p_{N_2} = 0,2$ Pa odpovídá spíše struktuře Sn + Cu_6Sn_5 , zatímco při $p_{N_2} > 0,2$ Pa dochází k posunu směrem k Sn_3N_4 . Jedná se o důsledek přechodu z kovového módu do módu přechodového až čistě reaktivního. Posun píků nelze v tomto případě přičítat vlivu pnutí ve vrstvách, které bylo velmi malé ($|\sigma| \leq 0,5$ GPa), jak bude ukázáno v následující kapitole v tab. 5.10.

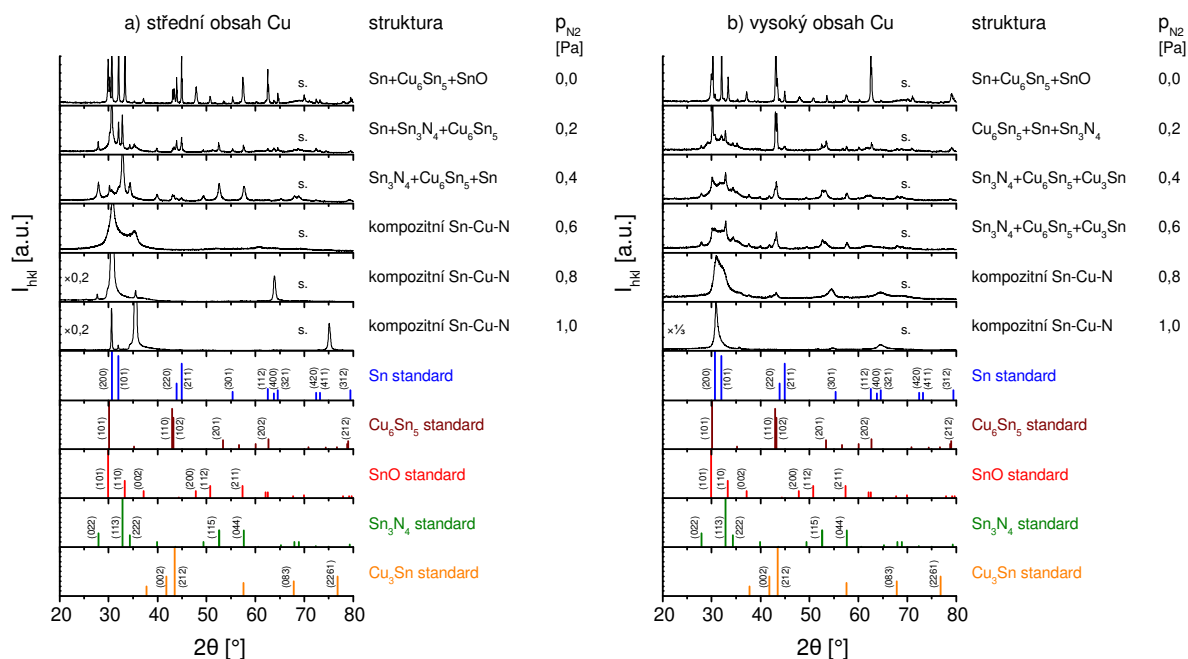
Difraktogramy vrstev připravených při $T_s = 500$ °C a se středním obsahem Cu jsou na obr. 5.51a. Je zřejmé, že zvýšení výhřevu substrátu na 500 °C má výrazný vliv na zvýšení krystalinity vrstev Sn-Cu-N. Vrstva připravená v čistě argonové atmosféře je tvořena kombinací Sn + Cu_6Sn_5 + SnO. Přítomnost oxidu lze vysvětlit existencí zbytkového kyslíku v atmosféře případně jeho desorpcí ze stěn komory. Vrstva připravená při $p_{N_2} = 0,2$ Pa byla složena z Sn, Sn_3N_4 a jsou patrné i slabé reflexe od Cu_6Sn_5 . Při $p_{N_2} = 0,4$ Pa vznikly vrstvy s Sn_3N_4 , s menším množstvím Cu_6Sn_5 a slabými reflexemi od cínu. Při zvýšení p_{N_2} na 0,6 Pa dochází ke snížení krystalinity, kompozitní vrstva Sn-Cu-N je tvořená cínem a fází, kterou nebylo možné rentgenovskými určit. Při dalším zvýšení p_{N_2} dochází k prudkému zvýšení krystalinity vrstev tvořených opět cínem a neznámou fází. Podobné zjištění popisují i Caskey et al. [99], kteří zkoumali vliv teploty a vzdálenosti substrátu od terče d_{s-t} na fázové složení vrstev nitridu cínu připravených pomocí magnetronové depozice. U vrstev připravených při pokojové teplotě rovněž pozorovali v závislosti na d_{s-t} amorfní strukturu nebo tvorbu Sn_3N_4 , při výhřevu substrátu na 450 °C pak vytváření Sn + Sn_3N_4 nebo tvorbu neznámé fáze, kterou pomocí důkladné analýzy pomocí rentgenové difrakce, Ramanovy spektroskopie, rentgenové absorpční spektroskopie (XAS), rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), TEM, RBS a SAED určili jako pravděpodobný nitrid $SnN_{1-\delta}$ ($0,8 < \delta < 1$) se strukturou delafositu. V případě kompozitní vrstvy Sn-Cu-N se může jednat o přítomnost téže fáze, případně

ternární fáze Sn-Cu-N, která dosud nebyla v literatuře publikovaná (v současné době jsou v literatuře známy jen ternární systémy nitridu cínu, a to NaSnN [188] a ZnSnN_2 [189,190] a teoreticky byl předpovězen MgSnN_2 [191]).

Difraktogramy vrstev připravených při $T_s = 500^\circ\text{C}$ a s vysokým obsahem Cu jsou na obr. 5.51b. Opět je vidět, že vrstva připravená v čistě argonové atmosféře je tvořena kombinací Sn + Cu_6Sn_5 + SnO. Vrstva připravená při $p_{\text{N}_2} = 0,2$ Pa je složena z Cu_6Sn_5 , Sn a Sn_3N_4 . Při $p_{\text{N}_2} = 0,4$ Pa a $0,6$ Pa pozorujeme nanokrystalickou strukturu složenou z Sn_3N_4 , Cu_6Sn_5 a Cu_3Sn . Dochází k poklesu intenzit od Cu_6Sn_5 a přibývá intenzita od Cu_3Sn . To lze vysvětlit tím, že dusík se prioritně váže na cín a místo Cu_6Sn_5 začíná vznikat Cu_3Sn , které je na cín chudší. Stejně tak porovnáním s vrstvami se středním obsahem mědi, je vidět, že v jejich případě se Cu_3Sn nevytvářelo, zřejmě kvůli nedostatku mědi. Vrstvy připravené při $p_{\text{N}_2} = 0,8$ Pa vykazovaly reflexe od Sn_3N_4 , Cu_3Sn a začínají se objevovat drobné píky od stejné neznámé fáze jako v případě vrstev se středním obsahem Cu. A v čistě dusíkové atmosféře dochází k velmi výraznému nárůstu krystalinity a změny fázového složení, které se shoduje s vrstvami připravenými se středním obsahem Cu, při $p_{\text{N}_2} = 0,8$ Pa a $T_s = 500^\circ\text{C}$.



Obr. 5.50: Difraktogramy vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = RT$ a) se středním obsahem Cu a b) s vysokým obsahem Cu



Obr. 5.51: Difraktogramy vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ a) se středním obsahem Cu a b) s vysokým obsahem Cu

5.5.4 Mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N

Se změnou struktury a prvkového složení vrstev se mění i jejich funkční vlastnosti (např. mechanické). Tab. 5.10 shrnuje zjištěné mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = \text{RT}$, tab. 5.11 při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$. Tloušťka vrstev se pohybovala od 2,1 do 4,4 μm . Zatížení indentoru bylo zvoleno 20 mN, při indentačních testech hloubka vpichu nikdy nepřekročila 10 % tloušťky vrstvy.

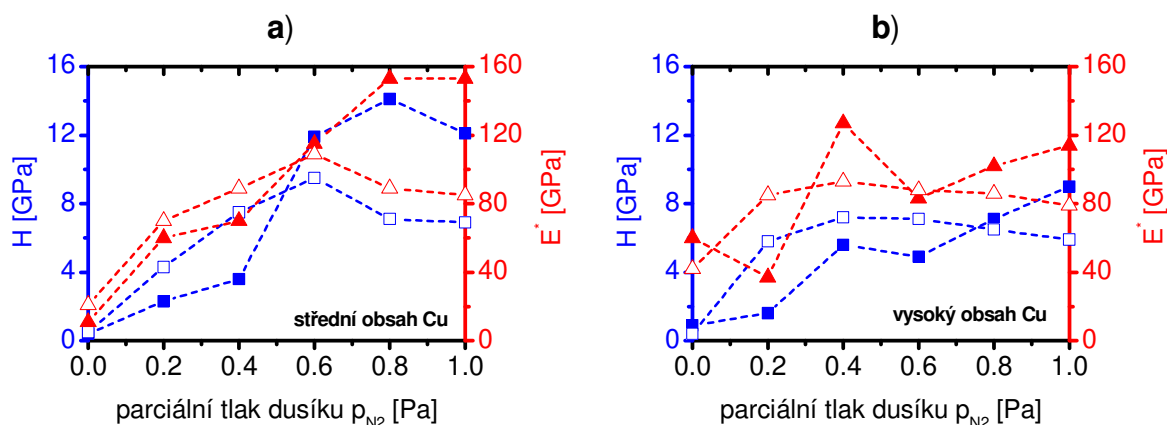
Tab. 5.10: Mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = \text{RT}$

| p_{N_2} [Pa] | h [nm] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* [-] |
|--------------------------|-------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| střední obsah Cu | | | | | | |
| 0,0 | 2160 | -0,09 | 0,5 | 21 | 20,9 | 0,024 |
| 0,2 | 3170 | -0,19 | 4,3 | 70 | 39,7 | 0,061 |
| 0,4 | 3370 | -0,16 | 7,5 | 89 | 52,1 | 0,084 |
| 0,6 | 3020 | -0,52 | 9,5 | 109 | 53,5 | 0,087 |
| 0,8 | 3620 | -0,15 | 7,1 | 89 | 50,0 | 0,080 |
| 1,0 | 3680 | -0,20 | 6,9 | 85 | 50,7 | 0,081 |
| vysoký obsah Cu | | | | | | |
| 0,0 | 3620 | -0,04 | 0,4 | 42 | 6,9 | 0,010 |
| 0,2 | 3250 | -0,20 | 5,8 | 85 | 43,7 | 0,068 |
| 0,4 | 3590 | -0,37 | 7,2 | 93 | 48,8 | 0,077 |
| 0,6 | 4020 | -0,38 | 7,1 | 88 | 50,6 | 0,081 |
| 0,8 | 3320 | -0,29 | 6,5 | 86 | 48,2 | 0,076 |
| 1,0 | 3520 | -0,07 | 5,9 | 79 | 46,9 | 0,075 |

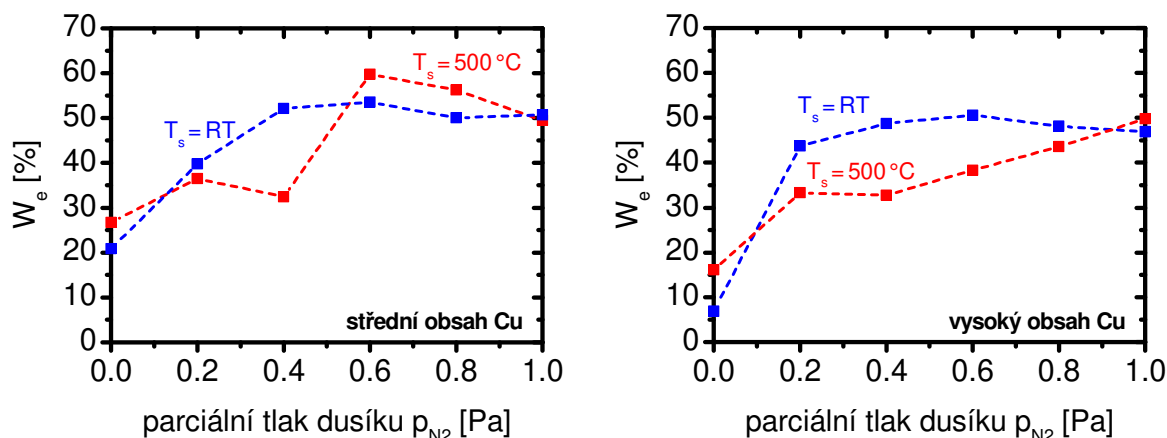
Tab. 5.11: Mechanické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = 500\text{ °C}$

| p_{N_2} [Pa] | h [nm] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* [-] |
|-------------------------|-------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| střední obsah Cu | | | | | | |
| 0,0 | 2550 | -0,02 | 0,4 | 11 | 26,7 | 0,036 |
| 0,2 | 2960 | 0,03 | 2,3 | 60 | 36,5 | 0,038 |
| 0,4 | 3660 | 0,05 | 3,6 | 70 | 32,4 | 0,051 |
| 0,6 | 3080 | -0,19 | 11,9 | 115 | 59,7 | 0,103 |
| 0,8 | 2950 | -0,55 | 14,1 | 153 | 56,2 | 0,092 |
| 1,0 | 2700 | -0,04 | 12,1 | 153 | 49,4 | 0,079 |
| vysoký obsah Cu | | | | | | |
| 0,0 | 2600 | 0,12 | 0,9 | 60 | 16,1 | 0,015 |
| 0,2 | 4380 | 0,05 | 1,6 | 37 | 33,3 | 0,043 |
| 0,4 | 3630 | 0,11 | 5,6 | 127 | 32,8 | 0,044 |
| 0,6 | 4240 | 0,05 | 4,9 | 83 | 38,3 | 0,059 |
| 0,8 | 3750 | -0,05 | 7,1 | 102 | 43,6 | 0,070 |
| 1,0 | 3150 | -0,30 | 9,0 | 114 | 49,8 | 0,079 |

Závislosti mechanických vlastností (H , E^* , W_e) na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} jsou zobrazeny na obr. 5.52 a obr. 5.53. Vývoj tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* s parciální tlakem dusíku p_{N_2} je zobrazen na obr. 5.52. Je patrné, že s rostoucím množstvím dusíku v plynné směsi dochází k nárůstu tvrdosti a efektivního Youngova modulu. Z obr. 5.52a pro vrstvy se středním obsahem Cu je zřejmé, že nejvyšší tvrdost 14,1 GPa a efektivní Youngův modul 153 GPa vykazovala vrstva Sn-Cu-N připravená při $T_s = 500\text{ °C}$ a $p_{N_2} = 0,8\text{ Pa}$. Tato vrstva vykazovala tlakové pnutí $-0,55\text{ GPa}$. Podobné trendy jako v případě tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* můžeme sledovat i v případě elastické vratnosti W_e , viz obr. 5.53. Hodnoty E^* a W_e pro nevyhřáté substráty jsou $E^* = 70\text{--}109\text{ GPa}$ a $W_e = 39,7\text{--}53,5\%$ a pro vyhříváné substráty $E^* = 37\text{--}153\text{ GPa}$, $W_e = 32,4\text{--}59,7\%$.

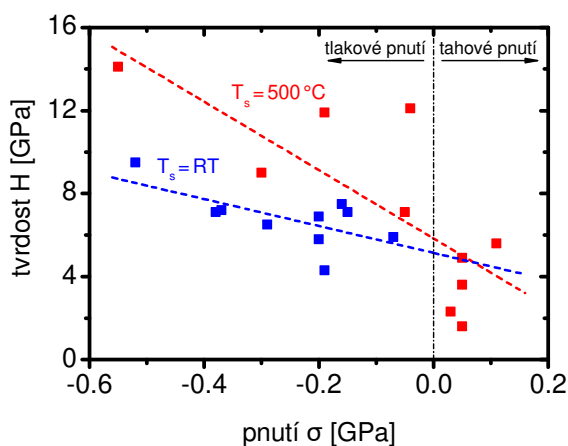


Obr. 5.52: Závislosti tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* vrstev Sn-Cu-N na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} . Vrstvy deponované při $T_s = RT$ jsou znázorněny prázdnými symboly, při $T_s = 500\text{ °C}$ plnými symboly.



Obr. 5.53: Závislost elastické vratnosti W_e vrstev Sn-Cu-N na parciálním tlaku dusíku p_{N_2}

Obr. 5.54 zobrazuje závislost tvrdosti H na pnutí σ vrstev Sn-Cu-N, je vidět, že s rostoucím tlakovým pnutím roste tvrdost, nicméně nejvyšší hodnota tlakového pnutí byla 0,55 GPa, a tedy nárůst tvrdosti nelze přičítat pouze pnutí.



Obr. 5.54: Závislost tvrdosti H vrstev Sn-Cu-N na pnutí σ

5.5.5 Tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N

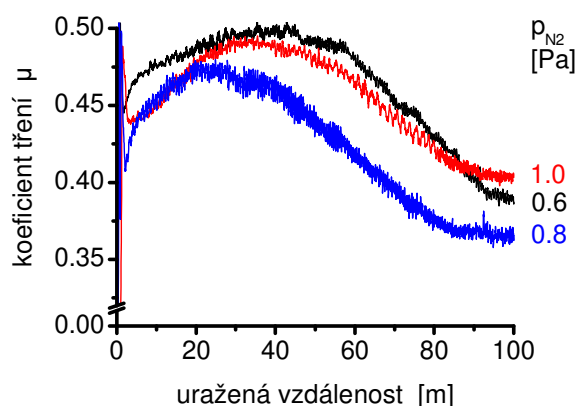
Tribologický test vydržely pouze vrstvy Sn-Cu-N se středním obsahem mědi, které byly připraveny při $p_{N_2} \geq 0,6$ Pa (viz tab. 5.12). Na obr. 5.55 je znázorněna závislost koeficientu tření na uražené vzdálenosti WC tribologické kuličky pro tyto vrstvy, které vydržely 100 m tribologického testu. V počáteční fázi dochází k nárůstu koeficientu tření. Tento jev lze vysvětlit tím, že povrch tribologické kuličky je před testem kontaminován nečistotami, které zvyšují tření. Při prvním kontaktu kuličky s vrstvou dochází k ulpívání úlomků v tribologické dráze. Nečistoty a úlomky se z dráhy postupně odstraňují a koeficient tření se tím snižuje.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

Po ustálení se koeficient tření pohyboval kolem 0,4. Otěr vrstev Sn-Cu-N, které vydržely tribologický test se pohyboval v rozmezí $0,02\text{--}0,47 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

Tab. 5.12 Mechanické a tribologické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Koeficient tření μ a otěr k byly měřeny při $L_{\text{trib.}} = 2 \text{ N}$, $l = 100 \text{ m}$.

| p_{N_2} [Pa] | h [nm] | σ [GPa] | H [GPa] | E^* [GPa] | W_e [%] | H/E^* [-] | μ [-] | k [$10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$] |
|--------------------------|-------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|------------------------------|---|
| 0,0 | 2550 | -0,02 | 0,4 | 11 | 26,7 | 0,036 | vrstva nevydržela trib. test | |
| 0,2 | 2960 | 0,03 | 2,3 | 60 | 36,5 | 0,038 | vrstva nevydržela trib. test | |
| 0,4 | 3660 | 0,05 | 3,6 | 70 | 32,4 | 0,051 | vrstva nevydržela trib. test | |
| 0,6 | 3080 | -0,19 | 11,9 | 115 | 59,7 | 0,103 | 0,39 | 0,02 |
| 0,8 | 2950 | -0,55 | 14,1 | 153 | 56,2 | 0,092 | 0,37 | 0,47 |
| 1,0 | 2700 | -0,04 | 12,1 | 153 | 49,4 | 0,079 | 0,40 | 0,07 |



Obr. 5.55: Závislost koeficientu tření vrstev Sn-Cu-N (se středním obsahem Cu připravených při $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$) na uražené vzdálenosti

5.5.6 Elektrické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N

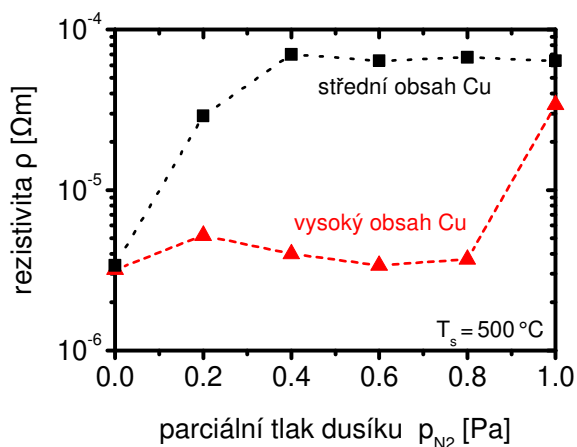
Dále byly na systému vrstev Sn-Cu-N měřeny elektrické vlastnosti, a to pomocí tzv. čtyřbodové metody, jež je podrobně popsána v kapitole 4.4.8. Vrstvy připravené bez výhřevu substrátu ($T_s = \text{RT}$) byly elektricky nevodivé (při $p_{\text{N}_2} > 0 \text{ Pa}$), v případě vrstev připravených s výhřevem substrátu ($T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$) jsou naměřené hodnoty ze čtyřbodové metody a spočtené rezistivity shrnuty v tab. 5.13. Závislosti rezistivity vrstev Sn-Cu-N na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} pro různé obsahy mědi ve vrstvách pak přehledněji znázorňuje obr. 5.56. Z obr. 5.56 je zřejmé, že nejnižší rezistivity ($\approx 3 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$) bylo dosaženo pro „kovové“ vrstvy připravené bez přítomnosti dusíku v komoře. V případě vrstev se středním obsahem Cu dochází při $p_{\text{N}_2} = 0,2 \text{ Pa}$ k nárůstu rezistivity na $2,9 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ a při vyšších hodnotách p_{N_2} vzroste na $\approx 7 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$. Nárůst lze vysvětlit tím, že ve vrstvách ubývají vodivější kovové fáze oproti fázím nitridovým. Rezistivita vrstev s vysokým obsahem Cu se až do $p_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ Pa}$

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

výrazně nemění, při čistě dusíkové atmosféře dochází k jejímu výraznějšímu nárůstu na $3,4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$. To lze vysvětlit přítomností kovového Sn (při $p_{\text{N}_2} = 0,2 \text{ Pa}$) a Cu_3Sn (při $p_{\text{N}_2} = 0,4 \text{ Pa}$ a $0,6 \text{ Pa}$), který má nižší rezistivitu než Cu_6Sn_5 [192].

Tab. 5.13: Elektrické vlastnosti vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$

| střední obsah Cu | | | | | vysoký obsah Cu | | | | |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------------|
| p_{N_2} [Pa] | U [mV] | I [mA] | b [nm] | ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] | p_{O_2} [Pa] | U [mV] | I [mA] | b [nm] | ρ [$\Omega \cdot \text{m}$] |
| 0,0 | 0,3 | 1 | 2550 | $3,4 \cdot 10^{-6}$ | 0,0 | 0,28 | 1 | 2600 | $3,2 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,2 | 2,2 | 1 | 2960 | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | 0,2 | 0,27 | 1 | 4380 | $5,2 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,4 | 4,3 | 1 | 3660 | $7,0 \cdot 10^{-5}$ | 0,4 | 0,25 | 1 | 3630 | $4,0 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,6 | 4,7 | 1 | 3080 | $6,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,6 | 0,18 | 1 | 4240 | $3,4 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,8 | 5,1 | 1 | 2950 | $6,7 \cdot 10^{-5}$ | 0,8 | 0,22 | 1 | 3750 | $3,7 \cdot 10^{-6}$ |
| 1,0 | 5,4 | 1 | 2700 | $6,4 \cdot 10^{-5}$ | 1,0 | 2,45 | 1 | 3150 | $3,4 \cdot 10^{-5}$ |



Obr. 5.56: Závislost rezistivity ρ vrstev Sn-Cu-N připravených při $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ na parciálním tlaku dusíku p_{N_2}

6. ZÁVĚR

V rámci této disertační práce byly metodou reaktivního magnetronového naprašování připraveny vrstvy Sn-Cu-O a Sn-Cu-N. V případě vrstev Sn-Cu-O byly zkoumány fyzikální, mechanické, tribologické, elektrické a optické vlastnosti. U vrstev Sn-Cu-N byly zkoumány vlastnosti fyzikální, mechanické, tribologické a elektrické. Hlavní dosažené výsledky lze shrnout následovně:

Vrstvy Sn-Cu-O

- 1) Metodou reaktivního magnetronového naprašování byly připraveny vrstvy Sn-Cu-O s různým obsahem mědi (<11 at. %). Vrstvy Sn-Cu-O byly složeny z fáze SnO₂ a amorfního CuO.
- 2) Vrstvy Sn-Cu-O připravené na plovoucím potenciálu ($U_s = U_{fl}$) a na vyhřívané substráty ($T_s = 500$ °C) vykazují vyšší krystalinitu a vyšší hodnoty mechanických vlastností (nejvyšší hodnoty: $H = 19,4$ GPa, $E^* = 197$ GPa, $W_e = 64,9$ % a $H/E^* = 0,110$) oproti vrstvám připraveným na nevyhřáté substráty ($T_s = RT$) (nejvyšší hodnoty: $H = 15,1$ GPa, $E^* = 160$ GPa, $W_e = 59,4$ % a $H/E^* = 0,097$). Nejvyšší hodnoty tvrdosti lze přičítat struktuře vrstev, tedy optimální velikosti zrn ≈ 10 nm a určitý vliv může mít i tlakové pnutí (nejvyšší 1,06 GPa).
- 3) Koeficient tření (měřený pomocí WC kuličky při zátěži 2 N) u vrstev Sn-Cu-O připravených na plovoucím potenciálu ($U_s = U_{fl}$) osciluje v poměrně širokém rozsahu $-0,5-1$, a to při $T_s = RT$ i při $T_s = 500$ °C. Nejnižší hodnoty koeficientu tření ($\mu \approx 0,5$) vykazují vrstvy Sn-Cu-O s nízkým obsahem Cu (<0,4 at. %). Koeficient tření μ klesá s nárůstem tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* . Hodnoty otěru vrstev Sn-Cu-O jsou velmi nízké, $\sim 10^{-7}$ mm³/Nm, v případě několika vrstev vyšší, ale nikdy nepřekročily 10^{-6} mm³/Nm.
- 4) Vrstvy Sn-Cu-O jsou transparentní s nejnižší elektrickou rezistivitou $\approx 10^{-4}$ Ωm a tomu odpovídajícím extinkčním koeficientem 10^{-4} (při vlnové délce 550 nm). Nižší rezistivitu obecně vykazují vrstvy Sn-Cu-O deponované při pokojové teplotě ($T_s = RT$). Zvyšování

parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} vede k nárůstu rezistivity, přičemž vrstvy Sn-Cu-O obsahující střední a vysoký obsah Cu ($\geq 0,6$ at. %) deponované při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} > 0,4$ Pa jsou elektricky nevodivé.

- 5) Použitím výhřevu substrátu na $500\text{ }^\circ\text{C}$, předpětí, či jejich vzájemnou kombinací lze docílit elastické vratnosti $W_e > 63\%$ a poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu $H/E^* > 0,1$, kdy vrstvy Sn-Cu-O/Al vykazují zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin při ohybovém testu. Tato odolnost je silně spjata s nanokrystalinitou vrstev, kdy se velikost zrn ve vrstvách pohybuje kolem 10 nm .
- 6) Nejvyšších hodnot mechanických vlastností bylo dosaženo s použitím předpětí na substrát. Vrstva Sn-Cu-O připravená při $p_{O_2} = 0,6\text{ Pa}$, $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $U_s = -200\text{ V}$ a s obsahem $4,6\text{ at. \% Cu}$ vykazuje $H = 23,9\text{ GPa}$, $E^* = 189\text{ GPa}$, $W_e = 73,8\%$, $H/E^* = 0,127$ a nízkou hodnotu koeficientu tření $0,58$.

Vrstvy Sn-Cu-N

- 1) Metodou reaktivního magnetronového naprašování byly připraveny vrstvy Sn-Cu-N s různým obsahem mědi. Bylo zjištěno, že vrstvy Sn-Cu-N připravené při $T_s = \text{RT}$ jsou amorfní, vrstvy připravené při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ mají složitou strukturu.
- 2) Vrstvy Sn-Cu-N vykazovaly tvrdost ($1,6\text{--}14,1\text{ GPa}$). Nejvyšší tvrdost $14,1\text{ GPa}$ a efektivní Youngův modul 153 GPa byly zaznamenány v případě vrstvy Sn-Cu-N připravené při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $U_s = U_{fl}$ a $p_{N_2} = 0,8\text{ Pa}$. Tato vrstva měla tlakové pnutí $-0,55\text{ GPa}$ a rovněž nejnižší hodnotu koeficientu tření $\mu = 0,37$.
- 3) Vrstvy Sn-Cu-N připravené při $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ byly elektricky vodivé ($3,4 \cdot 10^{-5}\text{--}3,4 \cdot 10^{-6}\ \Omega\text{m}$) a při $T_s = \text{RT}$ elektricky nevodivé.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Lieberman M. A. & Lichtenberg, A. J. *Principles of plasma discharges and material processing*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1994.
- [2] Chapman, B. N. *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. New York: Wiley, 1980. ISBN 0-471-07828-x.
- [3] Musil, J., Vlček, J. & Baroch, P. Magnetron discharges for thin films plasma processing. In: *Materials surface processing by directed energy techniques*. Editor Yves Pauleau. Amsterdam: Elsevier, 2006. ISBN 0-08-044496-2.
- [4] Musil, J., Baroch, P., Vlček, J., Nam, K. H. & Han, J. G. Reactive magnetron sputtering of thin films: Present status and trends. *Thin Solid Films* **475**, 208–218 (2005).
- [5] Hsu, C. H., Huang, K. H. & Lin, Y. H. Microstructure and wear performance of arc-deposited Ti-N-O coatings on AISI 304 stainless steel. *Wear* **306**, 97–102 (2013).
- [6] Musil, J. *et al.* Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings. *Surf. Coatings Technol.* **215**, 386–392 (2013).
- [7] Musil, J., Jílek, R., Meissner, M., Tölg, T. & Čerstvý, R. Two-phase single layer Al-O-N nanocomposite films with enhanced resistance to cracking. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 4230–4234 (2012).
- [8] Castaldi, L. *et al.* Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr-O-N coatings. *Surf. Coatings Technol.* **203**, 545–549 (2008).
- [9] Urgen, M., Ezirmik, V., Senel, E., Kahraman, Z. & Kazmanli, K. The effect of oxygen content on the temperature dependent tribological behavior of Cr-O-N coatings. *Surf. Coatings Technol.* **203**, 2272–2277 (2009).
- [10] Lugscheider, E., Knotek, O., Bobzin, K. & Bärwulf, S. Tribological properties, phase generation and high temperature phase stability of tungsten- and vanadium-oxides deposited by reactive MSIP-PVD process for innovative lubrication applications. *Surf. Coatings Technol.* **133–134**, 362–368 (2000).
- [11] Polcar, T. & Cavaleiro, A. Structure, mechanical properties and tribology of W-N and W-O coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **28**, 15–22 (2010).
- [12] Erdemir, A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides. *Tribol. Lett.* **8**, 97–102 (2000).
- [13] Barna, P. B. Proc. International Summer School on Diagnostics and Applications of Thin Films, 27th May–5th June 1991, Chlum u Třeboně, Czechoslovakia.
- [14] Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surf. Coatings Technol.* **127**, 203–218 (2000).
- [15] Musil, J. & Vlček, J. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size. *Mater. Chem. Phys.* **54**, 116–122 (1998).
- [16] Musil, J. & Vlček, J. Magnetron sputtering of alloy-based films and its specificity. *Czechoslov. J. Phys.* **48**, 1209–1224 (1998).
- [17] Musil, J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. In: CAVALEIRO, Albano & J. T. M. de HOSSON. *Nanostructured coatings*. New York: Springer, 2006. s. 407–463. ISBN 978-0387-25642-9.
- [18] Musil, J. & Vlček, J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties. *Surf. Coatings Technol.* **142–144**, 557–566 (2001).
- [19] Leedy, K. D. & Rigsbee, J. M. Microstructure of radio frequency sputtered $\text{Ag}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2202 (1996).
- [20] Movchan, B. A. & Demchishin, A. V. Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al_2O_3 and ZrO_2 vacuum condensates. *Phys. Met. Metallogr. (USSR)* **28**, 83 (1969).
- [21] Thornton, J. A. High Rate Thick Film Growth. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239–260 (1977).
- [22] Messier, R., Giri, A. P. & Roy, R. A. Revised structure zone model for thin film physical structure. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 500 (1984).
- [23] Barna, P. B. & Adamik, M. Growth mechanisms of polycrystalline thin films. In: Maticotta, F. C & Ottaviani, G. *Science and technology of thin film*. River Edge, N.J.: World Scientific publishing Co., 1995, s. 1–28. ISBN 978-981-02-2193-5.

- [24] Barna, P. B. & Adamik, M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* **317**, 27–33 (1998).
- [25] Anders, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films* **518**, 4087–4090 (2010).
- [26] Li, J. C. M. *Microstructure and properties of materials*. River Edge, NJ: World Scientific, 2000. ISBN 9810241801.
- [27] Hall, E. O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B* **64**, 747 (1951).
- [28] Petch, N. J. The Cleavage Strength of Polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **174**, 25 (1953).
- [29] Qin, X. Y., Wu, X. J. & Zhang, L. D. The microhardness of nanocrystalline silver. *Nanostructured Mater.* **5**, 101–110 (1995).
- [30] Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surf. Coatings Technol.* **207**, 50–65 (2012).
- [31] Vepřek, S. & Reiprich, S. A concept for the design of novel superhard coatings. *Thin Solid Films* **268**, 64–71 (1995).
- [32] Thornton, J.A. & Hoffman, D.W. Stress-related effects in thin films. *Thin solid films* **171**, 5–31 (1989).
- [33] D’Heurle, F. M. & Harper, J. M. E. Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering. *Thin solid films* **171**, 81–92 (1989).
- [34] Batzill, M. & Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.* **79**, 47–154 (2005).
- [35] Tin oxide [online]. [cit. 3.8.2018]. Dostupné z: www.webelements.com/compounds/tin/tin_oxide.html.
- [36] Tin dioxide [online]. [cit. 3.8.2018]. Dostupné z: www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html.
- [37] Luxmann, L., Dobner, R. Investigations on the Tin–Tin (IV) Oxide System in the Temperature Range of the Miscibility Gap. *Metall (Berlin)* **34**, 821 (1980).
- [38] SMART, L. & Moore, E. *Solid state chemistry: an introduction*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 0-7487-7516-1.
- [39] Tsay, C. Y. & Liang, S. C. Fabrication of p-type conductivity in SnO₂ thin films through Ga doping. *J. Alloys Compd.* **622**, 644–650 (2015).
- [40] Ravichandran, K. & Thirumurugan, K. Type Inversion and Certain Physical Properties of Spray Pyrolysed SnO₂: Al Films for Novel Transparent Electronics Applications. *J. Mater. Sci. Technol.* **30**, 97–102 (2014).
- [41] Le, T., Dang, H. P. & Le, V. H. Determination of the optimum annealing temperature and time for Indium-doped SnO₂ films to achieve the best p-type conductive property. *J. Alloys Compd.* **696**, 1314–1322 (2017).
- [42] Huang, Y., Ji, Z. & Chen, C. Preparation and characterization of p-type transparent conducting tin-gallium oxide films. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4819–4822 (2007).
- [43] Li, J. *et al.* Low aspect-ratio hemispherical nanopit surface texturing for enhancing light absorption in crystalline Si thin film-based solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 021905 (2011).
- [44] Park, N. G., Kang, M. G., Ryu, K. S., Kim, K. M. & Chang, S. H. Photovoltaic characteristics of dye-sensitized surface-modified nanocrystalline SnO₂ solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **161**, 105–110 (2004).
- [45] Branković, G., Branković, Z. & Varela, J. A. Nonlinear properties and stability of SnO₂ varistors prepared by evaporation and decomposition of suspensions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3011–3015 (2005).
- [46] Cássia-Santos, M. R. *et al.* Recent research developments in SnO₂-based varistors. *Mater. Chem. Phys.* **90**, 1–9 (2005).
- [47] Chi, L. L., Chou, J. C., Chung, W. Y., Sun, T. P. & Hsiung, S. K. Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane. *Mater. Chem. Phys.* **63**, 19–23 (2000).
- [48] Yadava, Y. P., Denicoló, G., Arias, A. C., Roman, L. S. & Hümmelgen, I. A. Preparation and characterization of transparent conducting tin oxide thin film electrodes by chemical vapour deposition from reactive thermal evaporation of SnCl₂. *Mater. Chem. Phys.* **48**, 263–267 (1997).
- [49] Presley, R. E. *et al.* Tin oxide transparent thin-film transistors. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **37**, 2810–2813 (2004).

- [50] Abendroth, T. *et al.* Optical and thermal properties of transparent infrared blocking antimony doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films* **624**, 152–159 (2017).
- [51] Matsuura, Y., Takahata, K. & Ihokura, K. Mechanism of gas sensitivity change with time of SnO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators* **14**, 223–232 (1988).
- [52] Santos, J., Serrini, P., O'Beirn, B. & Manes, L. A thin film SnO₂ gas sensor selective to ultra-low NO₂ concentrations in air. *Sensors Actuators, B Chem.* **43**, 154–160 (1997).
- [53] Serrini, P., Briois, V., Horrillo, M. C., Traverse, A. & Manes, L. Chemical composition and crystalline structure of SnO₂ thin films used as gas sensors. *Thin Solid Films* **304**, 113–122 (1997).
- [54] Leo, G. & Rella, R. Sprayed SnO₂ thin films for NO₂ sensors. *Sensors And Actuators* **370–374** (1999).
- [55] Korotchenkov, G., Brynzari, V. & Dmitriev, S. SnO₂ films for thin film gas sensor design. *Mater. Sci. Eng. B* **63**, 195–204 (1999).
- [56] Rosental, A. *et al.* Gas sensing properties of epitaxial SnO₂ thin films prepared by atomic layer deposition. *Sensors Actuators, B Chem.* **93**, 552–555 (2003).
- [57] Tiburcio-Silver, A. & Sánchez-Juárez, A. SnO₂:Ga thin films as oxygen gas sensor. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **110**, 268–271 (2004).
- [58] Sharma, A., Tomar, M. & Gupta, V. SnO₂ thin film sensor with enhanced response for NO₂ gas at lower temperatures. *Sensors Actuators, B Chem.* **156**, 743–752 (2011).
- [59] Yin, K., Shao, M., Zhang, Z. & Lin, Z. A single-source precursor route to Ag/SnO₂ heterogeneous nanomaterials and its photo-catalysis in degradation of Conco Red. *Mater. Res. Bull.* **47**, 3704–3708 (2012).
- [60] Haouas, A., Nogier, J. Ph. & Fraissard, J. On the kinetics of the oxidation of traces of CO on CuO-SnO₂ catalysts. *Catalysis Today* **17**, 63–70 (1993).
- [61] Lide, David R., ed. (2017). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press. ISBN 978-1-4987-5429-3.
- [62] Patnaik, Pradyot. *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003. ISBN 0-07-049439-8.
- [63] Yusta, F. J., Hitchman, M. L. & Shamlan, S. H. CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications. *J. Mater. Chem.* **7**, 1421–1427 (1997).
- [64] Serin, T. *et al.* Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 209–215 (2006).
- [65] Sheel, D. W. *et al.* Atmospheric pressure chemical vapour deposition of F doped SnO₂ for optimum performance solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 3061–3065 (2009).
- [66] Ali, S. M., Hussain, S. T., Bakar, S. A., Muhammad, J. & Rehman, N. ur. Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Conf. Ser.* **439**, 012013 (2013).
- [67] Khandelwal, R. *et al.* Effects of deposition temperature on the structural and morphological properties of SnO₂ films fabricated by pulsed laser deposition. *Opt. Laser Technol.* **41**, 89–93 (2009).
- [68] Jariwala, C. *et al.* Comparison of Thermal Evaporation and Plasma Assisted Thermal Evaporation Processes for Deposition of Tin Oxide Thin Films. *J. Nano-Electron. Phys.* **3**, 318–322 (2011).
- [69] Kamble, D. L., Harale, N. S., Patil, V. L., Patil, P. S. & Kadam, L. D. Characterization and NO₂ gas sensing properties of spray pyrolyzed SnO₂ thin films. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **127**, 38–46 (2017).
- [70] Roy, S. S. & Podder, J. Studies on tin oxide (SnO₂) and Cu doped SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique for window materials in solar. *Proc. Int. Conf. Mech. Eng.* **2009**, 26–28 (2009).
- [71] Korotcenkov, G., Boris, I. & Cho, B. K. SnO₂:Cu films doped during spray pyrolysis deposition: The reasons of the gas sensing properties change. *Mater. Chem. Phys.* **142**, 124–131 (2013).
- [72] Gupta, S., Yadav, B. C., Dwivedi, P. K. & Das, B. Microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Mater. Res. Bull.* **48**, 3315–3322 (2013).
- [73] Paraguay-Delgado, F., Hurtado-Macias, A. & Solis-Canto, O. Zn dopant effect on growth, morphology, texture and mechanical properties of SnO₂ thin films. *Superficies y Vacío* **31**, 16–25 (2018).
- [74] Mahdaoui, T., Bouaouadja, N. Hamidouche, M. Simons, J. & Petit, F. Study of SnO₂ Thin Film Deposited on Soda-lime Glass Using the Spray Pyrolysis Coating Method. *International Review of Mechanical Engineering* **1**, 257–261 (2017).
- [75] Bae, J. W., Lee, S. W. & Yeom, G. Y. Doped-Fluorine on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Grown by Ozone-Assisted Thermal CVD. *J. Electrochem. Soc.* **154**, 84 (2007).

- [76] Joseph, J., Mathew, V. & Abraham, K. E. Studies on Cu, Fe, and Mn Doped SnO₂ Semi-Conducting Transparent Films Prepared by a Vapour Deposition Technique. *Chinese J. Phys.* **45**, 84–97 (2007).
- [77] Lewandowska, A., Kocemba, I. & Rynkowski, J. Catalytic Properties of Ag/SnO₂ Catalysts Applied in Low-Temperature Methane Oxidation. **17**, 433–437 (2008).
- [78] Zhao, Z. *et al.* Catalytic combustion of methane over Pd/SnO₂ catalysts. *Chinese J. Catal.* **38**, 1322–1329 (2017).
- [79] Gélin, P. & Primet, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review. *Appl. Catal. B Environ.* **39**, 1–37 (2002).
- [80] Thomas, B., Benoy, S. & Radha, K. K. Influence of Cs doping in spray deposited SnO₂ thin films for LPG sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **133**, 404–413 (2008).
- [81] Ghimbeu, C. M., Lumbreras, M., Siadat, M., van Landschoot, R. C. & Schoonman, J. Electrostatic sprayed SnO₂ and Cu-doped SnO₂ films for H₂S detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **133**, 694–698 (2008).
- [82] El Khakani, M. *et al.* Pulsed laser deposition of nanostructured tin oxide films for gas sensing applications. *Sensors Actuators B Chem.* **77**, 383–388 (2001).
- [83] Barsoum, Michael W. *Fundamentals of ceramics*. [2nd. ed.]. New York: Taylor & Francis, 2003. ISBN 0750309024.
- [84] Yoshinaka, M., Hirota, K., Ito, M., Takano, H. & Yamaguchi, O. Hot Isostatic Pressing of Reactive SnO₂ Powder. **18**, 216–218 (1999).
- [85] Fang, T. H. & Chang, W. J. Nanomechanical characteristics of SnO₂:F thin films deposited by chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1863–1869 (2005).
- [86] Kikuchi, N., Kusano, E., Kishio, E. & Kinbara, A. Electrical and mechanical properties of SnO₂:Nb films for touch screens. *Vacuum* **66**, 365–371 (2002).
- [87] Gao, Q. *et al.* Improved mechanical properties of SnO₂:F thin film by structural modification. *Ceram. Int.* **40**, 2557–2564 (2014).
- [88] Lützenkirchen-Hecht, D. & Frahm, R. Structure of reactively sputter deposited tin-nitride thin films: A combined X-ray photoelectron spectroscopy, in situ X-ray reflectivity and X-ray absorption spectroscopy study. *Thin Solid Films* **493**, 67–76 (2005).
- [89] Razeghi, M. & Henini, M. *Optoelectronic devices III-Nitrides*. Amsterdam: Elsevier, 2004. ISBN 9780080444260.
- [90] Maruyama, T. & Osaki, Y. Effect of Electrochemical Polarization on Optical Properties of Sputter-Prepared Tin Nitride in Aqueous Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 326–329 (1996).
- [91] Inoue, Y., Nomiya, M. & Takai, O. Physical properties of reactive sputtered tin nitride thin films. *Vacuum* **51**, 673–676 (1998).
- [92] Takahashi, N. *et al.* Optical Response of Tin Nitride Thin Films Prepared by Halide Chemical Vapor Deposition under Atmospheric Pressure. *J. Electron. Mater.* **32**, 268–271 (2003).
- [93] Takahashi, N. *et al.* Optical recording characteristics of tin nitride thin films prepared by an atmospheric pressure halide chemical vapor deposition. *Solid State Sci.* **5**, 587–589 (2003).
- [94] Scotti, N., Kockelmann, W., Senker, J., Traßel, S. & Jacobs, H. Sn₃N₄, ein zinn(IV)-nitrid – Synthese und erste strukturbestimmung einer binären zinn-stickstoff-verbinding. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **625**, 1435–1439 (1999).
- [95] Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. *Inorganic chemistry*. 2nd ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 0130-39913-2.
- [96] Maruyama, T. & Morishita, T. Copper nitride and tin nitride thin films for write-once optical recording media. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 890 (1996).
- [97] Pradhan, G. K., Kumar, A., Waghmare, U. V., Deb, S. K. & Narayana, C. Elastic and structural instability of cubic Sn₃N₄ and C₃N₄ under pressure. *Phys. Rev. B* **82**, 144112 (2010).
- [98] Shemkunias, M. P., Wolf, G. H., Leinenweber, K. & Petuskey, W. T. Rapid Synthesis of Crystalline Spinel Tin Nitride by a Solid-State Metathesis Reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 101–104 (2004).
- [99] Caskey, C. M. *et al.* Synthesis of a mixed-valent tin nitride and considerations of its possible crystal structures. *J. Chem. Phys.* **144**, 144201 (2016).
- [100] Ching, W.-Y. *et al.* Theoretical Prediction of the Structure and Properties of Cubic Spinel Nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 75–80 (2004).

- [101] Boyko, T. D. & Moewes, A. The hardness of group 14 spinel nitrides revisited. *J. Ceram. Soc. Japan* **124**, 1063–1066 (2016).
- [102] Shemkunas, M. P., Petuskey, W. T., Chizmeshya, A. V. G., Leinenweber K. & Wolf., G. H. Hardness, elasticity, and fracture toughness of polycrystalline spinel germanium nitride and tin nitride. *J. Mater. Res.* **19**, 1392–1399 (2004).
- [103] Hoffman, D. M. Chemical vapour deposition of nitride thin films. *Polyhedron* **13**, 1169–1179 (1994).
- [104] Choi, S., Kang, J., Park, J. & Kang, Y. C. Tin nitride thin films fabricated by reactive radio frequency magnetron sputtering at various nitrogen gas ratios. *Thin Solid Films* **571**, 84–89 (2014).
- [105] Lindgren, T., Larsson, M. & Lindquist, S. E. Photoelectrochemical characterisation of indium nitride and tin nitride in aqueous solution. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **73**, 377–389 (2002).
- [106] Baggetto, L. *et al.* Tin Nitride Thin Films as Negative Electrode Material for Lithium-Ion Solid-State Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A340 (2010).
- [107] Musil, J., Zeman, P., Hrubý, H. & Mayrhofer, P. H. ZrN/Cu nanocomposite film – A novel superhard material. *Surf. Coatings Technol.* **120–121**, 179–183 (1999).
- [108] Musil, J., Leipner, I. & Kolega, M. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **115**, 32–37 (1999).
- [109] Ding, J. C. *et al.* Influence of Cu Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Cu-N Coatings. **2018**, (2018).
- [110] Li, Z. G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H. & Muramatsu, Y. Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **183**, 62–68 (2004).
- [111] Wang, X. Q., Zhao, Y. H., Yu, B. H., Xiao, J. Q. & Li, F. Q. Deposition, structure and hardness of Ti-Cu-N hard films prepared by pulse biased arc ion plating. *Vacuum* **86**, 415–421 (2011).
- [112] Jirout, M. & Musil, J. Effect of addition of Cu into ZrO_x film on its properties. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 6792–6800 (2006).
- [113] Soldán, J. & Musil, J. Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films. *Vacuum* **81**, 531–538 (2006).
- [114] Kim, J. N., Park, S., Kim, T. & Lee, J. J. Structure and mechanical properties of Mo-N/Cu films produced by inductively coupled plasma reactive sputtering. *Thin Solid Films* **519**, 6876–6880 (2011).
- [115] Dang, W. *et al.* Influence of Cu on the mechanical and tribological properties of Ti₃SiC₂. *Ceram. Int.* **42**, 9972–9980 (2016).
- [116] Ondok, V., Musil, J., Meissner, M., Čerstvý, R. & Fajfrlík, K. Two-functional DC sputtered Cu-containing TiO₂ thin films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **209**, 158–162 (2010).
- [117] Blažek, J., Musil, J., Stupka, P., Čerstvý, R. & Houška, J. Properties of nanocrystalline Al-Cu-O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1762–1767 (2011).
- [118] Tian, L., Zhang, Y., Ma, Y., Zhu, X. & Tang, B. Effect of Cu content and ion beam bombardment on microstructure and mechanical properties of Cr-Cu-N films. *Surf. Coatings Technol.* **228**, S495–S498 (2013).
- [119] Ezirmik, K. V. & Rouhi, S. Influence of Cu additions on the mechanical and wear properties of NbN coatings. *Surf. Coatings Technol.* **260**, 179–185 (2014).
- [120] Hsieh, J. H., Liu, P. C., Li, C., Cheng, M. K. & Chang, S. Y. Mechanical properties of TaN-Cu nanocomposite thin films. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 5530–5534 (2008).
- [121] Suszko, T., Gulbiński, W. & Jagielski, J. Mo₂N/Cu thin films – the structure, mechanical and tribological properties. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 6288–6292 (2006).
- [122] Oh, S., Sando, M., Sekino, T. & Niihara, K. Processing and Properties of Copper Dispersed. *Nanostructured materials* **10**, 267–272 (1998).
- [123] Zeman, P., Čerstvý, R., Mayrhofer, P. H., Mitterer, C. & Musil, J. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings. *Mater. Sci. Eng. A* **289**, 189–197 (2000).
- [124] Musil, J., Zitek, M., Fajfrlík, K. & Čerstvý, R. Flexible antibacterial Zr-Cu-N thin films resistant to cracking. *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 021508 (2016).
- [125] Musil, J., Blažek, J., Fajfrlík, K. & Čerstvý, R. Flexible antibacterial Al-Cu-N films. *Surf. Coatings Technol.* **264**, 114–120 (2015).
- [126] Musil, J. & Miyake, S. Nanocomposite coatings with enhanced hardness. In: *Novel materials processing by advanced electromagnetic energy sources*. Amsterdam: Elsevier, 2004. s. 345–356. ISBN: 978-0-08-044504-5.
- [127] Musil, J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surf. Coatings Technol.* **125**, 322–330 (2000).

- [128] Mishjil, K. A., Chiad, S. S., Mansour, H. L. & Habubi, N. F. Influence of Copper Doping on the Structural and Optical. *Journal of Electron Devices* **14**, 1170–1177 (2012).
- [129] Öztürk, A. *et al.* Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings. *Tribol. Int.* **41**, 49–59 (2008).
- [130] Shi, J. *et al.* Effect of Cu addition on properties of Ti-Al-Si-N nanocomposite films deposited by cathodic vacuum arc ion plating. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 2947–2953 (2012).
- [131] Musil, J., Blažek, J., Fajfrlík, K., Čerstvý, R. & Prokšová, Š. Antibacterial Cr-Cu-O films prepared by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **276**, 660–666 (2013).
- [132] Lang, S., Beck, T., Schattke, A., Uhlaq, C. & Dinia, A. Characterization of nanostructured coatings based on oxides for tribological applications. *Surf. Coatings Technol.* **180–181**, 85–89 (2004).
- [133] Birkholz, M., Albers, U. & Jung, T. Nanocomposite layers of ceramic oxides and metals prepared by reactive gas-flow sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **179**, 279–285 (2004).
- [134] Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H. & Hosono, H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. *Nature* **389**, 939–942 (1997).
- [135] Lan, W. *et al.* The effect of oxygen on the properties of transparent conducting Cu-Al-O thin films deposited by rf magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **139**, 155–159 (2007).
- [136] Ong, C. H. & Gong, H. Effects of aluminum on the properties of p-type Cu-Al-O transparent oxide semiconductor prepared by reactive co-sputtering. *Thin Solid Films* **445**, 299–303 (2003).
- [137] Ding, D., Cai, W., Long, M., Wu, H. & Wu, Y. Optical, structural and thermal characteristics of Cu-CuAl₂O₄ hybrids deposited in anodic aluminum oxide as selective solar absorber. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1578–1581 (2010).
- [138] Chiu, T. W., Yang, Y. C., Yeh, A. C., Wang, Y. P. & Feng, Y. W. Antibacterial property of CuCrO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering deposition. *Vacuum* **87**, 174–177 (2013).
- [139] Kissine, V. V., Voroshilov, S. A. & Sysoev, V. V. A comparative study of SnO₂ and SnO₂:Cu thin films for gas sensor applications. *Thin Solid Films* **348**, 304–311 (1999).
- [140] Ezirmik, V., Senel, E., Kazmanli, K., Erdemir, A. & Ürgen, M. Effect of copper addition on the temperature dependent reciprocating wear behaviour of CrN coatings. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 866–870 (2007).
- [141] Musil, J. *et al.* Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **142–144**, 603–609 (2001).
- [142] Blažek, Jakub. *Pulsed reactive magnetron sputtering of thin films containing copper and characterization of their physical and mechanical properties*. Plzeň, 2013. Disertační práce. Západočeská univerzita. Fakulta aplikovaných věd.
- [143] Lee, J. W., Kuo, Y. C. & Chang, Y. C. Microstructure and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered nanocomposite Cr-Cu-N thin films. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 4078–4082 (2006).
- [144] Hsieh, J. H. *et al.* Mechanical properties and antibacterial behaviors of TaN-(Ag,Cu) nanocomposite thin films after annealing. *Surf. Coatings Technol.* **228**, 116–119 (2013).
- [145] Shin, J. H., Wang, Q. M. & Kim, K. H. Microstructural evolution and tribological behavior of Mo-Cu-N coatings as a function of Cu content. *Mater. Chem. Phys.* **130**, 870–879 (2011).
- [146] Ding, J. C. *et al.* Influence of Cu Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Cu-N Coatings. *Scanning* **2018** (2018). DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/6491279>
- [147] Hsieh, J. H. *et al.* Antibacterial and tribological properties of TaN-Cu, TaN-Ag, and TaN-(Ag,Cu) nanocomposite thin films. *Mater. Res. Bull.* **47**, 2999–3003 (2012).
- [148] Hsieh, J. H., Yeh, T. H., Li, C., Chiu, C. H. & Huang, C. T. Antibacterial properties of TaN-(Ag,Cu) nanocomposite thin films. *Vacuum* **87**, 160–163 (2013).
- [149] Kuo, Y. C., Lee, J. W., Wang, C. J. & Chang, Y. J. The effect of Cu content on the microstructures, mechanical and antibacterial properties of Cr-Cu-N nanocomposite coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 854–860 (2007).
- [150] Wang, H. *et al.* Structural, tribological and antibacterial activities of Ti-Cu-N hard coatings prepared by plasma surface alloying technique. *Surf. Coatings Technol.* **235**, 235–240 (2013).
- [151] Dixon, S. C., Scanlon, D. O., Carmalt, C. J. & Parkin, I. P. N-Type doped transparent conducting binary oxides: An overview. *J. Mater. Chem. C* **4**, 6946–6961 (2016).

- [152] Grundmann, M. Karl Bädeker (1877–1914) and the discovery of transparent conductive materials. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **212**, 1409–1426 (2015).
- [153] Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S35–S44 (2005).
- [154] Kawazoe, H., Yanagi, H., Ueda, K. & Hosono, H. Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions. *MRS Bulletin* **25**, 28–36 (2000).
- [155] Afre, R. A., Sharma, N., Sharon, M. & Sharon, M. Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: a Review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **53**, 79–89 (2018).
- [156] Hautier, G., Miglio, A., Ceder, G., Rignanese, G. M. & Gonze, X. Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides. *Nat. Commun.* **4**, 2292 (2013).
- [157] Lunca-Popa, P. *et al.* Tuning the electrical properties of the p-type transparent conducting oxide $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_{1+x}\text{O}_2$ by controlled annealing. *Sci. Rep.* **8**, 7216 (2018).
- [158] Guillén, C. & Herrero, J. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films* **520**, 1–17 (2011).
- [159] Gomez De Arco, L. *et al.* Supporting Information for Continuous, Highly Flexible and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano* **4**, 2865–73 (2010).
- [160] International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Database Sets 1-47, Pennsylvania, U.S.A. (1997)
- [161] Plançon, A. & Tchoubar, C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction-I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon. *Clays Clay Miner.* **25**, 430–435 (1977).
- [162] Veeco Instruments Inc., Tuscon, AZ. *Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual*, 2005.
- [163] Stoney, G. G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society A* **82**, 172–175 (1909).
- [164] Veeco Instruments Inc., Tuscon, AZ. *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers*, 2004.
- [165] Fischer-Cripps, A. C. *Nanoindentation*. 3rd ed. New York: Springer, 2011. ISBN 978-1-4419-9871-2.
- [166] Fischerscope H100. Dostupné z WWW: <<http://www.mossfeldt.se/h100.htm>>.
- [167] Oliver, W. C. & Pharr, G. M. experiments. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **7**, 1564–1583. (1992).
- [168] Tsui, T. Y. *et al.* Nanoindentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks. *MRS Proc.* **383**, 447 (1995).
- [169] Musil, J. & Jirout, M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 5148–5152 (2007).
- [170] Charitidis, C. A. & Logothetidis, S. Effects of normal load on nanotribological properties of sputtered carbon nitride films. *Diam. Relat. Mater.* **14**, 98–108 (2005).
- [171] Cheng, Y. T., Li, Z. & Cheng, C. M. Scaling relationships for indentation measurements. *Philos. Mag. A* **82**, 1821–1829 (2002).
- [172] Musil, J., Hromádka, M. & Novák, P. Effect of nitrogen on tribological properties of amorphous carbon films alloyed with titanium. *Surf. Coatings Technol.* **205**, S84–S88 (2011).
- [173] Musil, J. *et al.* The effect of addition of Al in ZrO_2 thin film on its resistance to cracking. *Surf. Coatings Technol.* **207**, 355–360 (2012).
- [174] Musil, J., Sklenka, J. & Čerstvý, R. Transparent Zr-Al-O oxide coatings with enhanced resistance to cracking. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 2105–2109 (2012).
- [175] Leyland, A. & Matthews, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* **246**, 1–11 (2000).
- [176] ISO 20808:2016. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method. International Organization for Standardization, Genève, 1996.
- [177] CSM Instruments, PIN-ON-DISK Tribometer for friction and wear characterization, 2006.
- [178] K. Holmberg, A. Matthews, in: D. Dowson (Ed.), *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Tribology Series, Vol. 28, Elsevier (1994) 53.
- [179] Valdes, L. B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the IRE* **42**, 420 (1954).
- [180] Ferlauto, A. S. *et al.* *J. Appl. Phys.* **92**, 2424–2436 (2002).

- [181] Janicek, P., Niang, K. M., Mistrik, J., Palka, K. & Flewitt, A. J. Spectroscopic ellipsometry characterization of ZnO:Sn thin films with various Sn composition deposited by remote-plasma reactive sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **421**, 557–564 (2017).
- [182] Matsunami, N. *et al.* Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **31**, 1–80 (1984).
- [183] Pagnier, T., Boulova, M., Galerie, A., Gaskov, A. & Lucazeau, G. Reactivity of SnO₂-CuO nanocrystalline materials with H₂S: A coupled electrical and Raman spectroscopic study. *Sensors Actuators, B Chem.* **71**, 134–139 (2000).
- [184] Musil, J., Novák, P., Čerstvý, R. & Soukup, Z. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **28**, 244–249 (2010).
- [185] Tsotsos, C. *et al.* Mechanical and high pressure tribological properties of nanocrystalline Ti(N,C) and amorphous C:H nanocomposite coatings. *Diam. Relat. Mater.* **19**, 960–963 (2010).
- [186] Pu, N.-W. *et al.* Investigation of the Optoelectronic Properties of Ti-doped Indium Tin Oxide Thin Film. *Materials* **8**, 6471–6481 (2015).
- [187] Bhushan, Bharat. *Modern tribology handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2001. ISBN 9780849384035.
- [188] Watney, N. S. P., Gál, Z. A., Webster, M. D. S. & Clarke, S. J. The first ternary tin(II) nitride: NaSnN. *Chem. Commun.* **33**, 4190–4192 (2005).
- [189] Qin, R. *et al.* Semiconducting ZnSnN₂ thin films for Si/ZnSnN₂ p-n junctions. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 142104 (2016).
- [190] Alnjiman, F. *et al.* Chemical environment and functional properties of highly crystalline ZnSnN₂ thin films deposited by reactive sputtering at room temperature. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **182**, 30–36 (2018).
- [191] Råsander, M. & Moram, M. A. Elastic constants of the II–IV nitride semiconductors MgSiN₂, MgGeN₂ and MgSnN₂. *J. Phys. D* **37**, 375101 (2018).
- [192] Lee, H.-T., Chen, M.-H., Jao, H.-M. & Liao, T.-L. Influence of interfacial intermetallic compound on fracture behavior of solder joints. *Mater. Sci. Eng. A* **358**, 134–141 (2003).

SEZNAM PRACÍ DISERTANTA

- I. **Hromádka, M.**, Novák, P., Musil, J. Effect of nitrogen on tribological properties of X-ray amorphous carbon films with added titanium, Abstr. *12th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE)*, September 13–17, 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany (poster presentation)
- II. Musil, J., **Hromádka, M.** & Novák, P. Effect of nitrogen on tribological properties of amorphous carbon films alloyed with titanium. *Surface Coatings Technology* **205**, S84–S88 (2011).
- III. **Hromádka, M.**, Musil, J., Čerstvý, R., Soukup, Z. Effect of substrate temperature on mechanical and tribological properties of reactively magnetron sputtered Sn-Cu-O films, Abstr. *10th International Conference on Reactive Sputter Deposition (RSD)*, December 8–9, 2011, Linköping, Sweden (poster presentation)
- IV. **Hromádka, M.**, Novák, P., Musil, J., Čerstvý, R., Soukup, Z. Effect of oxygen and nitrogen content on mechanical and tribological properties of Mo-O-N thin films, Abstr. *39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF)*, April 23–27, 2012, San Diego, CA, USA (poster presentation)
- V. **Hromádka, M.**, Musil, J., Čerstvý, R., Soukup, Z. Mechanical and tribological properties of magnetron sputtered Sn-Cu-O films, Abstr. *13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE)*, September 10–14, 2012, Garmisch-Partenkirchen, 2012 (poster presentation)
- VI. Musil, J., Novák, P., **Hromádka, M.**, Čerstvý, R., Soukup, Z. & Savková, J. Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings. *Surface Coatings Technology* **215**, 386–392 (2013).
- VII. Musil, J., **Hromádka, M.**, Čerstvý, R., Soukup, Z. Mechanical and tribological properties of Sn-Cu-O films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **32**, 021504 (2014).
- VIII. Batory, D., Jedrzejczak, A. Szymanski, W. Niedzielski, P. Fijalkowski, M. Louda, P. **Hromádka, M.**, Musil J. Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method. *Thin Solid Films* **590**, 299–305 (2015).

ZNAČENÍ UŽITÉ V DISERTAČNÍ PRÁCI

| | | |
|-------------------------|------------------------|---|
| a_D | [nm/min] | depoziční rychlost |
| A_p | [nm ²] | plocha vtisku indentoru v materiálu |
| b | [nm] | tloušťka vrstvy (při čtyřbodové metodě) |
| d | [nm] | střední velikost zrn |
| d_c | [nm] | kritická hodnota velikosti zrn |
| d_{hkl} | [nm] | krystalová mezivrstevná vzdálenost |
| d_{s-t} | [mm] | vzdálenost substrát–terč |
| e | [C] | elementární náboj ($e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) |
| E | [GPa] | Youngův modul pružnosti |
| E^* | [GPa] | efektivní Youngův modul pružnosti ($E^* = E/(1-\nu^2)$) |
| E_f | [GPa] | Youngův modul pružnosti vrstvy |
| E_g | [eV] | šířka zakázaného pásu |
| E_i | [J] | energie dodaná do vrstev v důsled. dopadu iontů |
| E_p | [J] | energie připadající na jeden deponovaný atom |
| E_r | [GPa] | redukovaný modul indentačního kontaktu |
| E_s | [GPa] | Youngův modul pružnosti substrátu |
| F_n | [N] | normálová síla |
| F_t | [N] | tečná třecí síla |
| H | [GPa] | indentační tvrdost |
| h | [nm] | tloušťka nadeponované vrstvy |
| h_c | [μm] | plastická hloubka |
| h_{max} | [μm] | maximální hloubka vpichu diamant. indentoru |
| h_s | [nm] | tloušťka substrátu |
| I | [A] | elektrický proud |
| I_d | [A] | výbojový proud |
| i_s | [mA·cm ⁻²] | proudová hustota iontů na substrát |
| K | [-] | faktor tvaru částic |
| k | [mm ³ /Nm] | otěr |
| k_{550} | [-] | extinkční koeficient při vlnové délce 500 nm |
| l | [m] | uražená vzdálenost při tribologickém testu |
| $L_{ind.}$ | [mN] | zátěž použitá při indentaci |
| L_{max} | [mN] | maximální zatížení indentoru |
| $L_{trib.}$ | [N] | zátěž použitá během tribologického testu |
| n | [-] | řád reflexe |
| n_{550} | [-] | index lomu (reálná část) při vlnové délce 500 nm |
| $\varnothing_{vnitřní}$ | [mm] | vnitřní průměr upevňujícího kroužku magnetronu |
| p_a | [Pa] | atmosférický tlak ($p_a = 1013,25$ hPa) |
| P_d | [W] | výbojový výkon |
| p_{Ar} | [Pa] | parciální tlak argonu |
| p_{N_2} | [Pa] | parciální tlak dusíku |

| | | |
|---------------|-------------------------------------|---|
| p_{O_2} | [Pa] | parciální tlak kyslíku |
| p_T | [Pa] | celkový pracovní tlak |
| r | [m] | poloměr křivosti substrátu po depozici |
| R_a | [nm] | drsnota povrchu |
| r_o | [m] | poloměr křivosti substrátu před depozicí |
| t_D | [min] | doba depozice |
| T_m | [°C] | teplota tání materiálu |
| T_s | [°C] | teplota substrátu během depozice |
| $T_{trib.}$ | [°C] | teplota užitá během tribologického testu |
| U | [V] | elektrické napětí |
| U_d | [V] | výbojové napětí |
| U_{fl} | [V] | plovoucí potenciál |
| U_p | [V] | potenciál plazmatu |
| U_s | [V] | předpětí na substrátu během depozice |
| v | [m·s ⁻¹] | rychlost kuličky při tribologickém testu |
| W_e | [%] | elastická vratnost |
| W_{el} | [J] | elastická (vratná) část práce |
| W_{pl} | [J] | plastická (nevratná) část práce |
| W_t | [J] | celková přetvárná práce |
| α_f | [K ⁻¹] | koeficient teplotní roztažnosti vrstvy |
| α_s | [K ⁻¹] | koeficient teplotní roztažnosti substrátu |
| β | [rad] | pološírka difrakční čáry |
| ΔH_f | [kJ·mol ⁻¹] | slučovací entalpie |
| ΔO | [at. %] | „nadstechiometrický obsah kyslíku“ |
| ΔV | [mm ³] | úbytek objemu materiálu během tribol. Testu |
| ε | [-] | deformace |
| γ | [S·m ⁻¹] | elektrická vodivost |
| χ_{Cu} | [-] | rozprašovací výtěžek mědi |
| χ_{Sn} | [-] | rozprašovací výtěžek cínu |
| 2θ | [°] | difrakční úhel |
| λ | [Å] | vlnová délka |
| μ | [-] | koeficient tření |
| σ | [GPa] | vnitřní pnutí ve vrstvě |
| σ_c | [GPa] | kritické napětí materiálu |
| σ_i | [GPa] | vnitřní pnutí |
| σ_{th} | [GPa] | tepelné pnutí |
| ν | [-] | Poissonovo číslo |
| ν_i | [m ⁻² ·s ⁻¹] | tok iontů |
| ν_m | [m ⁻² ·s ⁻¹] | tok kovových částic |
| ν_s | [-] | Poissonova konstanta substrátu |
| ρ | [Ω·m] | elektrický odpor (rezistivita) |
| τ | [nm] | střední velikost zrn |
| ω | [rad·s ⁻¹] | úhlová rychlost |

zkratky:

| | |
|--------|--|
| CVD | chemical vapor deposition |
| HIPIMS | high-power impulse magnetron sputtering (vysokovýkonová magnetronová depozice) |
| ITO | indium tin oxide |
| LED | light emitting diode |
| Me | metal (kov) |
| PACVD | plasma assisted chemical vapor deposition |
| PECVD | plasma enhanced chemical vapor deposition |
| PVD | physical vapor deposition |
| RBS | Rutherford backscattering Spectrometry |
| RH | relative humidity (relativní vlhkost) |
| RT | room temperature (pokojová teplota (≈ 25 °C)) |
| SAED | selected area electron diffraction |
| SEM | scanning electron microscopy (řádovací elektronová mikroskopie) |
| SS | stainless steel (nerezová ocel) |
| SZM | strukturní zónový model |
| TCO | transparent conductive oxides (transparentní vodivé oxidy) |
| TEM | transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie) |
| XAS | X-ray absorption spectroscopy |
| XPS | X-ray photoelectron spectroscopy (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) |
| XRD | X-ray diffraction (rentgenovská difrakce) |
| XRF | X-ray fluorescence (rentgenová fluorescence) |

ANOTACE

Tato disertační práce se zabývá problematikou tenkých vrstev Sn-Cu-O a Sn-Cu-N připravených metodou reaktivního magnetronového naprašování. Hlavní pozornost byla věnována nalezení korelací mezi depozičními parametry, prvkovým složením připravených vrstev, jejich strukturou a následně vlastnostmi.

Po provedení přehledu literatury a zhodnocení současného stavu problematiky ve druhé kapitole, jsou ve třetí kapitole definovány cíle této disertační práce. Následně je ve čtvrté kapitole podrobně popsána metodologie provedených experimentů a analýz. Hlavní pátá kapitola předložené práce sestává z pěti vzájemně souvisejících studií, které dávají odpovědi na otázky související s cíli práce stanovenými ve třetí kapitole.

V první studii byly připraveny vrstvy Sn-Cu-O s různým obsahem mědi (<11 at. %), které byly složeny z fází SnO₂ a amorfního CuO. Bylo zjištěno, že vrstvy Sn-Cu-O připravené na plovoucím potenciálu ($U_s = U_{fl}$) a při $T_s = 500$ °C vykazují vyšší krystalinitu a vyšší hodnoty mechanických vlastností (nejvyšší hodnoty: $H = 19,4$ GPa, $E^* = 197$ GPa, $W_e = 64,9$ % a $H/E^* = 0,110$) oproti vrstvám připraveným při $T_s = RT$ (nejvyšší hodnoty: $H = 15,1$ GPa, $E^* = 160$ GPa, $W_e = 59,4$ % a $H/E^* = 0,097$). Nejvyšší hodnoty tvrdosti lze přičítat struktuře vrstev, tedy optimální velikosti zrn ≈ 10 nm a určitý vliv může mít i tlakové pnutí (nejvyšší 1,06 GPa). Koeficient tření u vrstev osciluje v poměrně širokém rozsahu $\sim 0,5$ – 1 , a to při $T_s = RT$ i při $T_s = 500$ °C. Nejnížší hodnoty koeficientu tření ($\mu \approx 0,5$) vykazují vrstvy Sn-Cu-O s nízkým obsahem Cu (<0,4 at. %). Koeficient tření μ klesá s nárůstem tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* . Hodnoty otěru vrstev Sn-Cu-O jsou velmi nízké, $\sim 10^{-7}$ mm³/Nm, v případě několika vrstev vyšší, ale nikdy nepřekročily 10^{-6} mm³/Nm. Vrstvy Sn-Cu-O jsou transparentní s nejnižší elektrickou rezistivitou $\approx 10^{-4}$ Ωm a tomu odpovídajícím extinkčním koeficientem 10^{-4} (při vlnové délce 550 nm). Nižší rezistivitu obecně vykazují vrstvy Sn-Cu-O deponované při $T_s = RT$. Zvyšování parciálního tlaku kyslíku p_{O_2} vede k nárůstu rezistivity, přičemž vrstvy Sn-Cu-O obsahující střední a vysoký obsah Cu ($\geq 0,6$ at. %) deponované při parciálním tlaku kyslíku $p_{O_2} > 0,4$ Pa jsou elektricky nevodivé.

Ve druhé studii byly vrstvy Sn-Cu-O připravovány s použitím různého předpětí na substrát U_s . Bylo ukázáno, že s použitím předpětí na substrát -200 V bylo dosaženo nejvyšších hodnot mechanických vlastností ($H = 23,9$ GPa, $E^* = 189$ GPa, $W_e = 73,8$ %, $H/E^* = 0,127$) a nízké hodnoty koeficientu tření 0,58.

Ve třetí studii byla zkoumána odolnost vrstev Sn-Cu-O vůči vzniku trhlin. Bylo zjištěno, že použitím výhřevu substrátu na $T_s = 500\text{ °C}$, předpětí U_s , či jejich vzájemnou kombinací lze docílit elastické vratnosti $W_e > 63\%$ a poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu $H/E^* > 0,1$, kdy vrstvy Sn-Cu-O/Al vykazují zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin při ohybovém testu. Tato odolnost je silně spjata s nanokrystalinitou vrstev, kdy se velikost zrn ve vrstvách pohybuje kolem 10 nm.

Čtvrtá studie se zabývá vlivem podmínek při tribologickém testu na hodnoty koeficientu tření μ a otěru k u vrstev Sn-Cu-O. Byl zjištěn významný vliv použité tribologické kuličky, zátěže, teploty i vlhkosti na výsledné hodnoty koeficientu tření μ a otěru k .

V páté studii byly připraveny vrstvy Sn-Cu-N s různým obsahem mědi. Bylo zjištěno, že vrstvy Sn-Cu-N připravené při $T_s = \text{RT}$ jsou amorfni, vrstvy připravené při $T_s = 500\text{ °C}$ mají složitou strukturu. Nejvyšší tvrdosti 14,1 GPa a efektivního Youngova modulu 153 GPa bylo dosaženo při $T_s = 500\text{ °C}$, $U_s = U_{fl}$ a $p_{N_2} = 0,8\text{ Pa}$, a tato vrstva rovněž vykazovala nejnižší hodnotu koeficientu tření je $\mu = 0,37$. Vrstvy Sn-Cu-N připravené při $T_s = 500\text{ °C}$ byly elektricky vodivé ($3,4 \cdot 10^{-5}$ – $3,4 \cdot 10^{-6}\ \Omega\text{m}$) a při $T_s = \text{RT}$ elektricky nevodivé.

ANNOTATION

This Ph.D. thesis deals with Sn-Cu-O and Sn-Cu-N coatings prepared by reactive magnetron sputtering. The main attention was devoted to find the correlations between process parameters, elemental composition, structure and the properties of the materials formed.

After the literature overview and discussion of current status of knowledge provided in the second chapter, aims of the thesis are defined in the third chapter. In the fourth chapter, methodology of the experiments and analyses is systematically described. The main fifth chapter of the thesis consists of five mutually coupled parts which give answers to the questions related to the aims of the thesis defined in the third chapter.

In the first part, the deposited Sn-Cu-O coatings with varied Cu content (<11 at. %) were shown to be composed of SnO₂ and amorphous CuO phases. It was found that Sn-Cu-O coatings held at a floating potential ($U_s = U_{fl}$) and $T_s = 500$ °C exhibit higher crystallinity and higher values of mechanical properties (with maxima: $H = 19,4$ GPa, $E^* = 197$ GPa, $W_e = 64,9$ % and $H/E^* = 0,110$) compared to the coatings held at $T_s = RT$ (with maxima: $H = 15,1$ GPa, $E^* = 160$ GPa, $W_e = 59,4$ % and $H/E^* = 0,097$). The highest values of the hardness can be attributed to the structure of the coatings, i.e. to the optimum grain size ≈ 10 nm, however, a compressive stress (with maximum of 1,06 GPa) can have a certain influence too. Coefficient of friction of the coatings oscillates in a relatively wide range of $\sim 0,5$ – 1 for both $T_s = RT$ and $T_s = 500$ °C. The Sn-Cu-O coatings with a low Cu content (<0,4 at. %) exhibit the lowest value of the coefficient of friction ($\mu \approx 0,5$). The coefficient of friction μ decreases as the hardness H and effective Young's modulus E^* rise. Wear rate of the Sn-Cu-O coatings is very low, $\sim 10^{-7}$ mm³/Nm, in several cases higher, but it never exceeds 10^{-6} mm³/Nm. The Sn-Cu-O coatings are transparent with the lowest electrical resistivity of $\approx 10^{-4}$ Ωm and a corresponding extinction coefficient of 10^{-4} (at a wavelength of 550 nm). In general, the coatings deposited at $T_s = RT$ exhibit lower electrical resistivity. The electrical resistivity rises with increasing oxygen partial pressure p_{O_2} ; the Sn-Cu-O coatings prepared with Cu content $\geq 0,6$ at. % and at partial pressure $p_{O_2} > 0,4$ Pa are dielectric.

In the second part, the deposited Sn-Cu-O coatings were held at a various substrate bias U_s . It was found out that the highest values of mechanical properties ($H = 23,9$ GPa, $E^* = 189$ GPa, $W_e = 73,8$ %, $H/E^* = 0,127$) and the lowest coefficient of friction of 0,58 were reached using a substrate bias of -200 V.

In the third part, a resistivity of the Sn-Cu-O coatings against cracking was evaluated. It was found out that the elastic recovery $W_e > 63 \%$ and $H/E^* > 0,1 \%$ that results in enhanced resistance to cracking of the Sn-Cu-O/Al coatings in a bending test can be reached using a substrate heating to $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ and/or substrate bias U_s . The resistance of cracking is strongly connected to nanocrystallinity of the coatings since the grain size of the coatings approaches to 10 nm.

In the fourth part, an influence of conditions in tribological test on the coefficient of friction μ and wear k of the Sn-Cu-O coatings is discussed. A significant influence of the tribological ball, load, temperature and humidity on the coefficient of friction μ and wear k was found.

In the fifth part, Sn-Cu-N coatings with varied Cu content were deposited. The Sn-Cu-N coatings prepared at $T_s = \text{RT}$ were found amorphous, the Sn-Cu-N coatings prepared at $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ have a complex structure. The highest values of hardness and effective Young's modulus of 14,1 GPa and 153 GPa, respectively, were reached at $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $U_s = U_{fl}$ and $p_{N_2} = 0,8 \text{ Pa}$. The lowest value of coefficient of friction was $\mu = 0,37$. The Sn-Cu-N coatings prepared at $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ were electrically conductive ($3,4 \cdot 10^{-5}$ – $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$), whereas the coatings prepared at $T_s = \text{RT}$ were dielectric.

