



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

# DEPOZICE A CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV A JEJICH ANALÝZA ZA POMOCI SKENOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

TECHNIQUES OF THIN LAYERS DEPOSITION AND CHARACTERIZATION, THEIR ANALYSIS USING  
SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Roman Kiška

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Jan Čupera

BRNO 2018



# Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Roman Kiška**  
Studijní program: Strojírenství  
Studijní obor: Základy strojního inženýrství  
Vedoucí práce: **Mgr. Jan Čupera**  
Akademický rok: 2017/18

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

## **Depozice a charakterizace tenkých vrstev a jejich analýza za pomoci skenovací elektronové mikroskopie**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

V rámci bakalářské práce se student seznámí s různými CVD, PVD a PECVD metodami nanášení tenkých vrstev. Metoda PVD bude zastoupena metodami vakuového napařování, magnetronového napařování a nízkoteplotního kinetického nanášení vrstev (metoda cold spray). Metody CVD a PECVD budou zastoupeny komerčně dostupnými vrstvami.

Je kladen důraz na samostatnost a technickou zručnost, protože student bude některé vrstvy nanášet a charakterizovat samostatně.

### **Cíle bakalářské práce:**

Student bude mít za úkol seznámit se s metodami nanášení tenkých vrstev, které následně podrobí analýze. Teoretická část bude zahrnovat souhrn a vysvětlení depozičních metod stejně jako metod analytických. Praktická část bude zaměřena na depozici vrstev na různé substráty a následnou charakterizaci připravených vrstev (PVD). Charakterizovány budou také vrstvy komerčně dostupné (CVD, PECVD). Charakterizace bude zahrnovat například měření tloušťky, tvrdosti, adheze a drsnosti. Mimo jiné bude k charakterizaci využit i skenovací elektronový mikroskop, který umožní charakterizovat strukturu a složení vrstev.

### **Seznam doporučené literatury:**

ECHLIN, P., C. E. FIORI, J. GOLDSTEIN, D. C. JOY and D. E. NEWBURY. Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. B.m.: Springer US, 2013. ISBN 978-1-4757-9027-6.

FREY, H. and H. R. KHAN. Handbook of Thin Film Technology. B.m.: Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN 978-3-642-05430-3.

FISCHER-CRIPPS, A. C. Nanoindentation. B.m.: Springer New York, 2011. Mechanical Engineering Series. ISBN 978-1-4419-9872-9.

VOIGTLÄNDER, B. Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy. B.m.: Springer Berlin Heidelberg, 2015. NanoScience and Technology. ISBN 978-3-6-2-45240-0.

BUBERT, H. and H. JENETT. Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation and Applications. B.m.: Wiley, 2002. ISBN 978-3-527-30458-5.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá metodami nanášení tenkých vrstev, a to zejména metodou PVD a CVD. Součástí práce byla i experimentální část, kde byly nedeponovány dva vzorky metodou magnetronového naprašování a nanášením z plynné fáze. Cílem práce bylo porovnat jejich materiálové vlastnosti se vzorky průmyslově vyrobenými, měřena byla jejich tvrdost, adheze, drsnost a tloušťka. Teoretická část se zabývá chemickou a fyzikální podstatou různých metod depozice tenkých vrstev a popisem materiálových vlastností, které jsou u tenkých povlaků podstatné. Praktická část zahrnuje popis depozičních procesů a použitých charakterizačních technik.

## **Klíčová slova**

PVD, CVD, nanotvrdost, adheze, drsnost, SEM, AFM, Youngův modul pružnosti

## **Abstract**

My thesis is concerned with the application of thin films methods and it focuses on the method of PVD and CVD. Another part of my work is experimental, where two samples were prepared by magnetron sputtering and by method of gas phase deposition. The aim of the work was to compare their material properties with commercially produced samples. Several parts were measured - nanohardness, adhesion, roughness and thickness. Theoretical part focuses on chemical and physical essence of the different methods of the deposition of thin films and on the description of material properties, that are essential for thin films. The practical part includes the description of depositional processes and of the characteristic techniques used in the practical part.

## **Keywords**

PVD, CVD, nanohardness, adhesion, roughness, SEM, AFM, Young's modulus of elasticity

## **Bibliografická citace**

KIŠKA, R. *Depozice a charakterizace tenkých vrstev a jejich analýza za pomoci skenovací elektronové mikroskopie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Jan Čupera.

### **Prohlášení autora**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jana Čupery s použitím materiálů uvedených v seznamu použité literatury.

V Brně dne .....

.....

Roman Kiška

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce panu Mgr. Janu Čuperovi za odborné vedení, cenné rady, vstřícný přístup a za čas, který mi věnoval. Poděkování patří rovněž firmě NenoVision s.r.o., která laskavě provedla měření drsností mých vzorků.



# OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	11
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	12
<b>2.1. PVD</b> .....	12
2.1.1. Výhody a nevýhody PVD .....	13
2.1.2. Vakuové napařování.....	14
2.1.3. Přímé odporové zahřívání .....	15
2.1.4. Nepřímé odporové zahřívání .....	15
2.1.5. Naprašování .....	15
2.1.6. Iontové plátování .....	17
2.1.7. Metoda Cold Spray.....	17
<b>2.2. CVD</b> .....	19
2.2.1. Výhody a nevýhody CVD.....	20
2.2.2. PACVD .....	20
2.2.3. PECVD .....	21
<b>2.3. Materiálové vlastnosti tenkých vrstev</b> .....	23
2.3.1. Nanotvrdost .....	23
2.3.2. Drsnost .....	23
2.3.3. Adheze .....	24
2.3.4. Tloušťka vrstvy .....	25
<b>2.4. Světelná mikroskopie</b> .....	25
<b>2.5. Elektronová mikroskopie</b> .....	27
2.5.1. Skenovací elektronová mikroskopie .....	27
2.5.2. Emise elektronů.....	28
<b>3. PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	29
<b>3.1. Příprava vzorků pro depozici</b> .....	29
<b>3.2. Depozice a analýza niklové vrstvy</b> .....	29
3.2.1. Vliv urychlovacího napětí na rozlišení snímku – excitační objem .....	30
3.2.2. Měření nanotvrdosti niklové tenké vrstvy.....	32
3.2.3. Měření Youngova modulu pružnosti .....	34
3.2.4. Měření drsnosti niklové vrstvy .....	35
<b>3.3. Depozice a analýza měděné vrstvy</b> .....	36
3.3.1. Měření nanotvrdosti měděné tenké vrstvy .....	38
3.3.2. Měření Youngova modulu pružnosti .....	39
3.3.3. Měření drsnosti měděné vrstvy.....	39

<b>3.4. Komerční vzorky</b> .....	40
3.4.1. Měření nanotvrdosti komerčních vzorků.....	41
3.4.2. Měření Youngova modulu pružnosti komerčních vzorků.....	42
3.4.3. Měření adheze pomocí scratch testu .....	43
3.4.4. Měření drsnosti komerčních vzorků.....	47
<b>4. VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ</b> .....	49
<b>4.1. Výsledná tloušťka vrstev</b> .....	49
<b>4.2. Výsledky měření nanotvrdosti a Youngova modulu</b> .....	50
<b>4.3. Výsledky měření drsnosti vrstev</b> .....	51
<b>4.4. Výsledky měření adheze a koeficientu tření</b> .....	51
<b>5. ZÁVĚR</b> .....	52
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	54
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	56
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	57
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	59

# 1. ÚVOD

Depozice materiálů je dnes velmi expanzivním, zdokonalujícím se oborem umožňujícím vytvářet materiály o takových vlastnostech, které ještě před pár desítkami let nebylo možno z inženýrského hlediska zhotovit. Jako příklad nanášených materiálů lze uvést: sloučeniny titanu (TiN, TiSiC, TiAlN), uhlíku (skelný grafit, CN), hliníku, wolframu, chromu, zlata, niklu atd. Nanášení tenkých vrstev umožňuje kombinovat rozličné vlastnosti materiálů, např. houževnaté jádro a tvrdý povrch. U nanesených vrstev se hodnotí tvrdost, reflexe, elektrické chování, odolnost vůči korozi a otěru atd. Pro depozici tenkých vrstev je nutné využít vakuové komory. Vytvořit vakuum je finančně a časově náročné, proto se nanášení tenkých vrstev užívá jen tehdy, nenacházíme-li levnější alternativu [1].

Obecně je termín tenká vrstva vymezen jako povlak, jehož tloušťka je výrazně tenčí než kterýkoli jiný rozměr substrátu. Hovoříme tedy o tloušťkách v řádech mikrometrů nebo i méně (jednotky, desítky nanometrů). Tlustší vrstvy jsou označovány jako povlaky. Vědní disciplína zabývající se tenkými vrstvami, jejich depozicí a změnou vlastností povrchu se nazývá povrchové inženýrství. Tyto metody úpravy povrchu jsou dnes rozsáhle využívány skoro ve všech odvětvích průmyslu jako: strojírenství, lékařství, elektrotechnika či šperkařství [2].

Depozičních metod je celá řada. Tato práce je směřována především na popis PVD<sup>1</sup> a CVD<sup>2</sup> metod nanášení tenkých vrstev.

---

<sup>1</sup> Physical vapour deposition

<sup>2</sup> Chemical vapour deposition

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

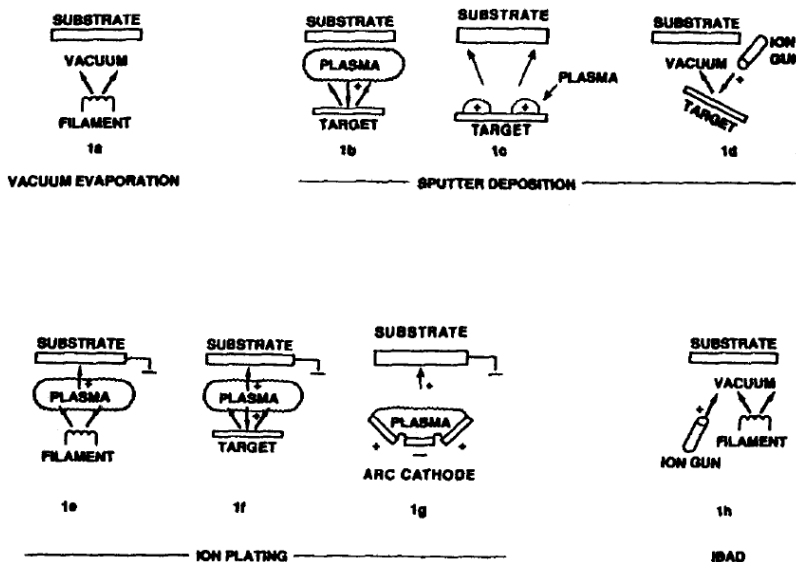
### 2.1. PVD

Physical vapour deposition neboli fyzikální depozice z plynné fáze, je technologie založená na principu depozice atomů odpařených či odprášených ze zdroje depozičních atomů (u napařování označujeme jako terč), nacházejícího se v pevném skupenství. Deponovaný materiál se ve formě páry nanáší skrz vakuum, nízkotlaké prostředí či plazma na substrát, kde kondenzuje. Tloušťka deponované vrstvy se obvykle pohybuje v řádech mikrometrů až nanometrů. Touto metodou lze rovněž deponovat vrstvy na substráty o složitějších tvarech (pásky náramkových hodinek, vrtáky, břitové destičky). Rychlost nanášení se pohybuje okolo 1–10 nm za sekundu [3].

PVD se provádí za výrazně nižších teplot než CVD a to konkrétně 150–500 °C. Jedná se o nejšetrnější metodu nanášení tenkých vrstev, jelikož se zde neuvolňují toxické látky a při výrobě se nevyužívá nebezpečných a zdraví škodlivých látek. Nejčastěji používanými metodami PVD jsou:

- Napařování
- Napařování
- Iontové plátování

Zjednodušené mechanismy těchto metod viz obrázek 1 [3].



Obrázek 1: Přehled metod PVD. 1a) vakuové napařování, 1b) napařování v plazmatu, 1c) magnetronové napařování v plazmatu, 1d) napařování ve vakuu v kombinaci s iontovým dělem, 1e) iontové plátování v plazmatu v kombinaci s napařováním, 1f) iontové plátování v plazmatu v kombinaci s napařováním, 1g) iontové plátování v plazmatu v kombinaci s obloukovým napařováním, 1h) Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) se zdrojem tepelného napařování a bombardováním iontu z iontového děla. Převzato a upraveno z [3].

## 2.1.1. Výhody a nevýhody PVD

### Mezi výhody lze zařadit:

- Vysoká rychlost depozice
- Rychlost depozice lze relativně snadno monitorovat a řídit
- Díky nanášení v přímé ose viditelnosti lze označit oblast, která je deponována
- Zdroje nanášených materiálů se mohou vyskytovat v mnoha formách (větší kusky materiálů, prášek, drát atd.)
- Zdroje nanášených materiálů jsou chemicky velmi čisté a relativně levné
- Vysoce čisté povlaky jsou snadno vytvářeny díky tomu, že jsou vytvářeny v nekontaminujícím prostředí
- V porovnání s ostatními technologiemi vytváření tenkých vrstev je PVD relativně levná

### Mezi nevýhody lze zařadit:

- Deponování v ose přímé viditelnosti způsobuje špatné rozložení naneseného materiálu na větších površích
- Tato metoda je nevhodná pro mnoho slitin a sloučenin (magnetronové naprašování)
- Substrát bývá vystaven vysoké zářivé tepelné zátěži během zpracování. Neplatí například u magnetronového naprašování
- Častý výskyt nežádoucích jevů – dírký na povrchu, zbytkové napětí v povrchu aj. [3]

## 2.1.2. Vakuové napařování

Jako páry jsou označeny neutrální kovové atomy. Tyto atomy se během procesu přímočaře pohybují všemi směry. Kdyby v komoře nebylo dostatečné vakuum, částice by se sráželi s molekulami pracovního plynu, a tím by se snížila kinetická energie, změnila by se dráha a došlo by k nepříznivým vlivům na výsledné vlastnosti povrchu. Nízké vakuum má rovněž za následek matné a málo adhezní povlaky [4].

Při ohřívání materiálu na vysokou teplotu v držácích (až teplota tání použitého materiálu) se ve vakuu zvětšuje kinetická energie částic na povrchové vrstvě do takové míry, že dojde k uvolnění atomů či molekul. Tyto částice vytvoří v komoře mračno, které způsobí v ohraničeném prostoru vznik rovnovážného tlaku par. Během napařování se tlak pohybuje mezi 0,1–10 Pa. Pokud do tohoto prostoru umístíme substrát o nižší teplotě, kondenzuje odpařovaný materiál na jeho povrchu. Aby se zamezilo nahřívání substrátů v komoře, umísťují se ve větší vzdálenosti od zdroje napařování (desítky centimetrů). Napařování je užíváno k vytvoření optických interferenčních povlaků, zrcadlových povlaků, dekorativních povlaků, elektricky vodivých folií, povlaků odolných proti opotřebení, antikoročních povlaků apod. [3]. Výsledné povrchy výrobků po napařování viz obrázek 2. Jako příklady metod napařování lze uvést:

- Odpařování odporovým zahříváním
- Odpařování elektronovým svazkem
- Odpařování obloukovým výbojem
- Odpařování laserem [4]



Obrázek 2: Aplikace technologie tenkých vrstev v praxi (vrtáky). Převzato z [5]

### 2.1.3. Přímé odporové zahřívání

Jelikož součástí této práce je i praktická část, kde bude využita metoda odpařování odporovým zahříváním. Je nutno tento proces popsat.

Tato metoda je založena na zahřívání držáku z odporového, těžko tavitelného materiálu. Jako příklad lze uvést zejména wolfram (dále Mo, Nb, Ta). Někdy se pro zvýšení teploty tavení používají i keramické úpravy povrchů těchto držáků. Tyto zdroje můžeme dále dělit podle tvaru držáku, a tedy jakým způsobem uchytíme tavený materiál.

- Držák má tvar košíčku. Napařovaný materiál musí mít nižší teplotu tání než materiál košíčku, aby se při odpařování deponujícího materiálu košíček neroztavil
- Držák má tvar plechové lodičky. Lodička je zhruba 3 mm hluboká, 10 mm dlouhá a kolem 10–20 mm široká. S pomocí tohoto držáku lze deponovat tlustší vrstvy, ale je potřeba dodat větší výkon než u ostatních držáků
- Držák má formu spirály. Odpařovaný materiál je zavěšen na spirále [6]

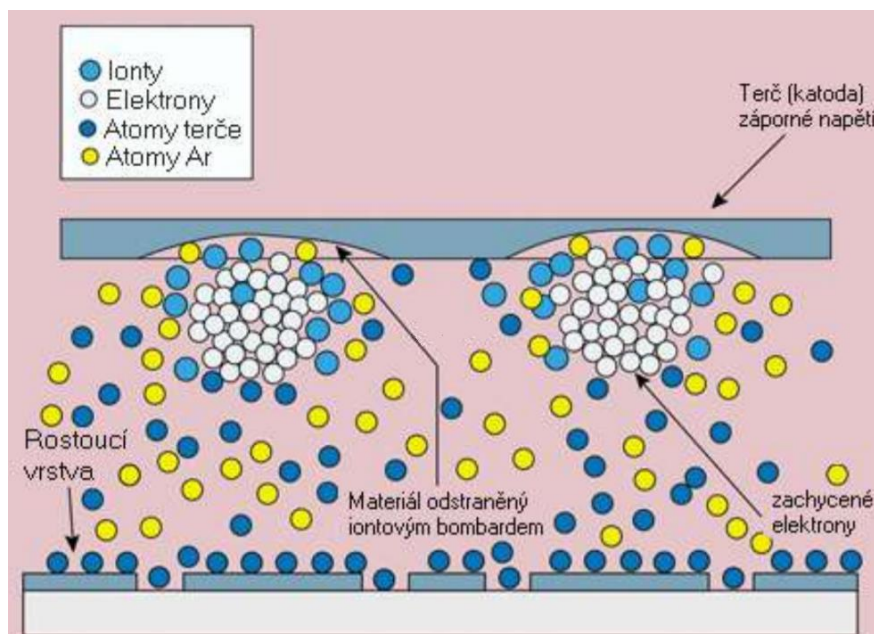
### 2.1.4. Nepřímé odporové zahřívání

Kelímek z křemene, grafitu nebo keramiky (např. korund) je obtočen odporovou spirálou. Pokud má materiál dostatečnou tenzi par před tavením, začne sublimovat a následný kondenzát vytvoří tenkou vrstvu. Značná nevýhoda tohoto procesu je nízká rychlost depozice [6].

### 2.1.5. Napařování

Metoda napařování je založena na odprašování atomů (clusterů) z pevného terče za pomoci iontů pracovního plynu. Zdrojem iontů může být např. iontové dělo, popřípadě plazma vytvořené v pracovním plynu, zapálené pomocí vysokého napětí [3].

Při klasickém napařování se proces odehrává ve vakuové komoře o velmi nízkém tlaku (<1 Pa). Substrát je umístěn přímo pod terčem ve vzdálenosti výrazně menší než u napařování. Před terčem se za pomoci vysokého napětí (řádově tisíce voltů) zapálí plazma, přičemž kladně nabitě ionty bombardují záporně nabitý terč (katodu) a „vytrhávají“ clusterly z jeho povrchu. Odprášené clusterly se rozptýlí po celé komoře a usazují se na substráty a stěny komory. Mechanismus magnetronového napařování viz obrázek 3. Pro získání homogenní vrstvy se mohou substráty rozličně pohybovat. K tomu se využívá zařízení nazývané planetární stolek [7].



Obrázek 3: Schéma mechanismu magnetronového naprašování. Převzato z [8].

Magnetronové naprašování je jednou z metod využívaných při naprašování tenkých vrstev. Terče mají cylindrický tvar, a aby se zamezilo jejich přehřívání, je vnitřek vyplněn chladicí kapalinou. Pro získání co největší efektivity se před terčem vytvoří pole předem definovaného tvaru pomocí permanentního magnetu či elektromagnetu umístěného za terčem. Toto zařízení se nazývá magnetron. Pohybují-li se částice současně v elektrostatickém i magnetickém poli, působí na ni jak elektrostatická, tak i magnetická síla. Výslednicí obou těchto sil je tzv. Lorentzova síla<sup>3</sup>, která způsobí, že se ionty začnou pohybovat po šroubovici kolem siločar a dojde k prodloužení a zakřivení dráhy. Následně se elektrony a ionty plazmatu zachycují v „tunelu“ siločar magnetického pole a driftují podél tunelu. Tím, že je dráha prodloužena, dojde ke zvýšení počtu srážek elektronů s pracovním plynem a vytvoření hustého plazmatu. Kladné ionty dopadají z plazmatu na terč. Částice rozprášeného terče prochází plazmatem směrem k substrátu a deponují ho [4, 8, 9].

Jako pracovní plyn se nejčastěji používá inertní argon. Pokud do vakuové komory přivádíme spolu s pracovním plynem i reaktivní příměsi ( $N_2$ ,  $O_2$  apod.), je možno vytvářet rozličné sloučeniny rozprašovaného materiálu, např. oxidy a nitridy. Hlavní výhodou této metody je fakt, že se v deponované vrstvě zachovává stejný poměr složek jako v terči. Je možná i homogenní depozice vrstev na plochy o větším rozsahu. Další výhodou magnetronového naprašování je, že lze udržet výboj o nízkém tlaku. Nízký tlak má velký vliv na kvalitu výsledné vrstvy [4].

<sup>3</sup> Lorentzova síla – Je definována vztahem:  $\vec{F} = q \cdot (E + \vec{v} \times \vec{B})$ , kde  $q$  je náboj,  $E$  intenzita elektrického pole,  $v$  rychlost a  $B$  magnetická indukce. Velikost magnetické síly je maximální v případě, kdy vektor magnetické indukce a vektor rychlosti svírají úhel  $90^\circ$ . Částice se pohybují po kružnici nebo po šroubovici podél siločar magnetického pole. Působení Lorentzovy síly změní směr pohybu nabitě částice, ale nezpůsobí změnu rychlosti [9].



## 2.1.6. Iontové plátování

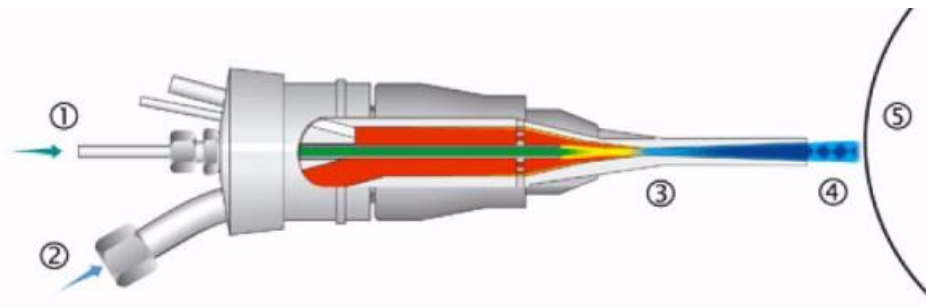
Iontové plátování je kombinací metod napařování a naprašování. Je to metoda tvorby tenkých vrstev nanášených ve vakuu rychlostí přibližně  $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tloušťka vrstvy bývá řádově 1–20  $\mu\text{m}$ . Výsledné vrstvy mohou být tvořeny jedním chemickým prvkem nebo sloučeninami, jako jsou nitridy, oxidy, karbidy aj. Podle kvality vakua (nízké, vysoké) rozlišujeme dva druhy plátování. Iontové plátování v plazmě (viz obrázek 1e–1g) probíhá v podmínkách nízkého vakua (do 10 Pa). Deponovaný materiál se nachází v plazmě udržované jednosměrným či střídavým vysokofrekvenčním polem. Deponovaný materiál pro toto povlakování se odpařuje z odpařovacího zdroje, což může být odporový tepelný zdroj, popřípadě je materiál vyrážen z terče kladnými ionty. Odpařené clustery jsou následně přechodem přes plazmu ionizovány a urychlovány směrem ke katodě, kde interagují a vytváří koherentní houževnatý a vysoce adhezivní povrch [4].

V podmínkách vysokého vakua (přibližně 2 Pa) probíhá tzv. iontové plátování iontovým paprskem, viz obrázek 1h). Proces používá pro bombardování povrchu cílového objektu externí iontový zdroj produkující vysokoenergetické ionty. Obvykle se jako pracovní plyn užívá argon. Pokud se aplikuje lehčí helium, je třeba k udržení výboje vyšší tlak a dosahuje se přitom nižší kvality vyčištění povrchu. Nasadí-li se těžší krypton, proběhne dobré čištění povrchu i při poměrně nízkém tlaku, ale využití tohoto plynu je fakticky limitováno jeho vysokou cenou [10].

## 2.1.7. Metoda Cold Spray

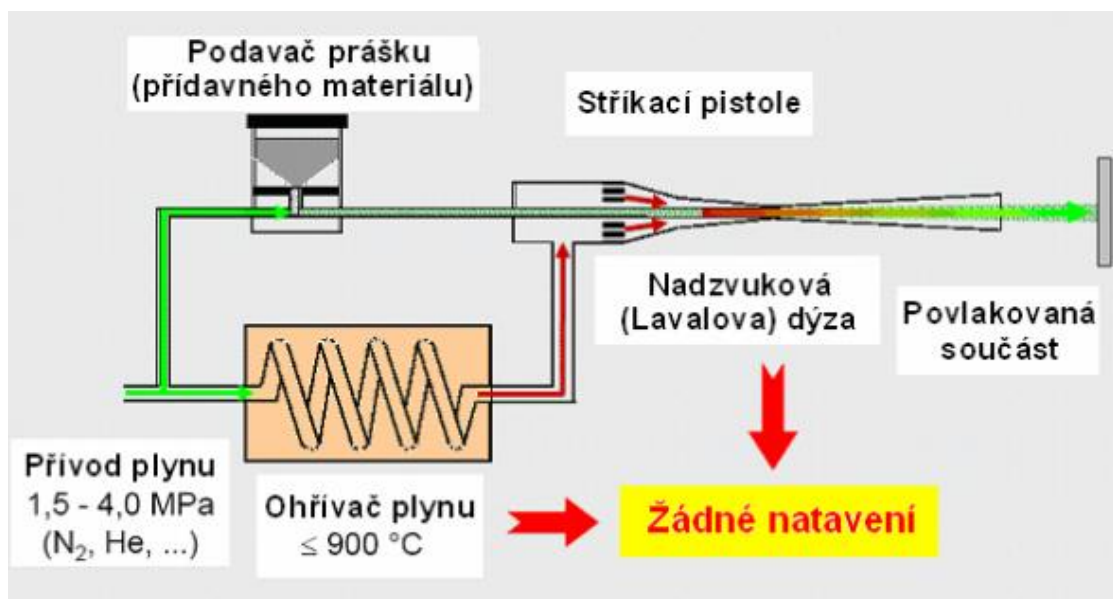
Zkráceně CS nebo též metoda nízkoteplotního kinetického nanášení vrstev. Metoda Cold Spray byla vynalezena v půlce 80. let 20. století na Ruské akademii věd v Novosibirsku Dr. Anatolii Papyrinem, který velmi úspěšně demonstroval aplikovatelnost této metody na širokou škálu materiálů.

Tato metoda spočívá v urychlování nanášených částic pomocí plynu v trysce. Rychlost částic, které z trysky vycházejí, se pohybuje mezi  $300\text{--}1200 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nanášený materiál může mít formu prášku či roztoku a velikost částic 1–50  $\mu\text{m}$ . Před samotným deponováním je vždy třeba zkombinovat rychlost nanášení, velikost deponovaného materiálu a teplotu částic tak, aby pracovní teplota během depozice byla co nejmenší. Tryska má tvar Lavalovy dýzy, její schéma viz obrázek 4.



Obrázek 4: Schéma stříkací pistole pro nástřik studeným plynem, převzato z [11]. 1 – přívod přídatného materiálu, 2 – přívod ohřátého plynu, 3 – tryska, 4 – proud urychlených částic, 5 – základní materiál.

Během CS procesu jsou nanášené částice urychlovány plynem o rychlosti zvuku a teplotě, která je vždy nižší, než je bod tání daného materiálu (ať už substrátu či deponovaného materiálu). Z čehož vyplívá, že se není třeba obávat výskytu nepříznivých vlivů způsobených vyšší teplotou (tj. oxidace, odpařování materiálu, tání, překrytí do odlišné krystalografické mřížky, zbytkové napětí, únik plynu atd.). Eliminace těchto vlivů je velmi významnou výhodou této metody a lze ji tedy použít u mnohých průmyslových aplikacích [12]. Schéma CS metody viz obrázek 5.



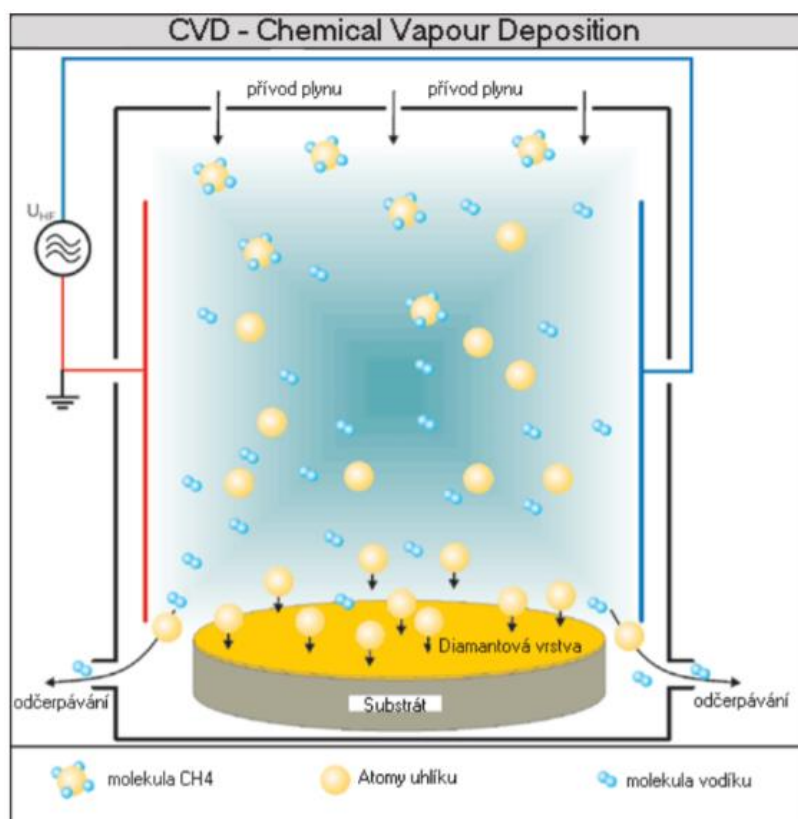
Obrázek 5: Schéma metody cold spray. Převzato z [11].

## 2.2. CVD

Chemical Vapour Deposition neboli chemická depozice z plynné fáze, je jednou z nejstarších metod vytváření tenkých vrstev. První zmínky o CVD procesu pocházejí z roku 1852, popsal jej německý chemik Robert W. Bunsen a jednalo se o proces vzniku hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) během erupce vulkánu. Teprve v roce 1952, tedy o sto let později, se objevují informace technického významu o úspěšném nanesení CVD povlaku na oceli od firmy Metallgesellschaft AG [13].

Metoda CVD je založena na principu chemické syntézy povlaků z plynné fáze při vysokých teplotách (přibližně  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), přičemž dojde ke vzniku povlaku a odpadních produktů. U metody CVD se pro depozici využívají směsi reaktivních plynů (např.  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$  apod.) zahřátých na poměrně vysoké teploty  $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$  [4].

Proces CVD probíhá v reaktoru, do kterého se vkládají součástky určené na povlakování. Mechanismus CVD povlakování, viz obrázek 6. Komora obsahuje vyhřívací tělesa, která ohřívají součástky na požadovanou teplotu, aby mohly proběhnout příslušné chemické reakce (pyrolýza, redukce, oxidace, vytváření sloučenin s použitím amoniaku nebo vody). Do reaktoru vstupují ze zásobníků prekursorů (výchozí látky, ze kterých chemickými reakcemi vznikají výsledné produkty) a reakční plyny (např.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ). Pro zabezpečení proudění prekursorů do reaktoru je potřeba na výstupu zajistit čerpání vývěvou. Často se pro tento účel používá nosný plyn, např. argon. Na výstupu z reaktoru je umístěný odlučovač sloužící k vyčištění zplodin, které jsou často jedovaté a korozně agresivní [4].



Obrázek 6: Schéma aparatury pro CVD. Převzato z [8].

### 2.2.1. Výhody a nevýhody CVD

CVD je z finančního hlediska nejvýhodnější technologie pro nanášení tenkých vrstev a je možno ji použít všude tam, kde je nutno deponovat i nepřístupné dutiny a drážky. Touto technologií lze připravit velice rozmanité vrstvy kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin buď v krystalickém či amorfním stavu, jež jsou velmi čisté a mají požadované vlastnosti.

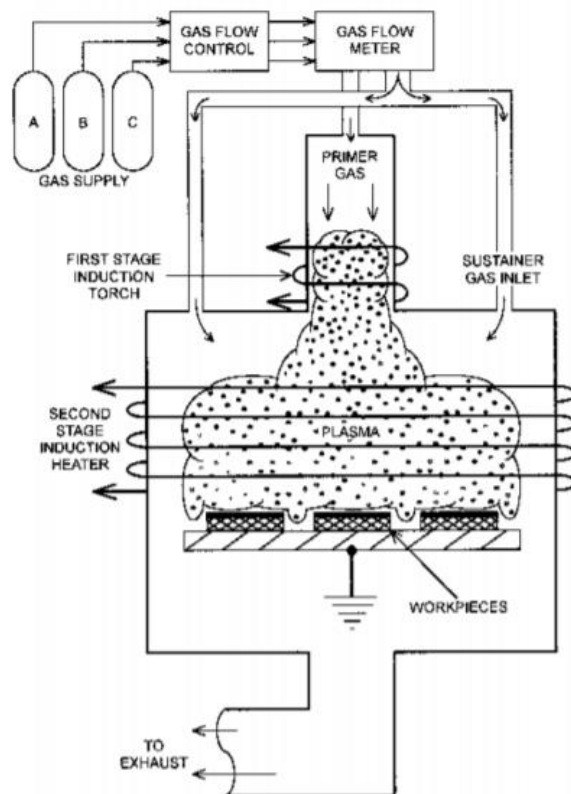
Mezi nevýhody patří to, že je nutno před depozicí zaoblit hrany na povrchu substrátu, protože použitím CVD procesu se vytváří velmi silné vrstvy. Z důvodu vysoké pracovní teploty není možno nanášet některé typy vrstev, např. nástroje z rychlořezných ocelí s austenitizační teplotou  $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (zde nelze tuto metodu použít, protože vysoká teplota prostředí by způsobila degradaci základního materiálu) [8, 14].

### 2.2.2. PACVD

Plasma Assisted CVD neboli plazmaticky podporovaná metoda CVD, je povlakování nástrojů při mnohem nižších pracovních teplotách než u konvenčních CVD technik. Plazmou aktivovaný CVD proces umožňuje snížit teplotu potřebnou pro vznik vrstvy na povrchu substrátu na přibližně  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nástroje jsou povlakovány až po konečném zušlechťení na požadovanou tvrdost a v průběhu povlakování nedochází k rozměrovým změnám. Touto metodou lze povlakovat i dutiny. PACVD povlaky se vyznačují extrémně nízkým koeficientem tření – až 0,1. Schéma PACVD metody viz obrázek 7.

V zařízení pro povlakování metodou PACVD je možno, mimo samotného povlakování, provést iontové čištění či nitridaci povrchu. Po ustálení na pracovní teplotě probíhají jednotlivé operace takto:

- 1) Iontové čištění povrchu – ionty pracovního plynu dopadají na povrch substrátu, kde jsou zakotveny atomy nečistot. Následně při předání vysoké kinetické energie dojde k vyrážení nečistot z povrchu substrátu. Velikost kinetické energie částic je přibližně  $10\text{ eV}$
- 2) Plazmová nitridace povrchu – tato operace má za následek zlepšení adheze povlaku a základního materiálu
- 3) Nanesení povlaku – v plazmě vznikají kladně nabitě atomy a molekuly ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ni}^+$  atd.), které se vyloučí na záporně nabitým substrátu. Cíleným řízením procesu vzniknou vrstvy v požadovaném složení a s žádoucími vlastnostmi



Obrázek 7: Schéma aparatury pro PACVD. Převzato a upraveno z [15]

PACVD vrstvy splňují vysoké požadavky na kvalitu, zejména otěruvzdornost, životnost a tvrdost. Tuto technologii volíme především tehdy, potřebujeme-li deponovat substráty, které by byly poškozeny vysokými pracovními teplotami při klasickém CVD procesu. Metoda PACVD se v praxi používá například pro depozici přesných kalibrovacích strojů, forem pro tlakové lití, různé obráběcí nástroje či tvářecí a lisovací nástroje. Hlavními výhodami metody nanášení tenkých vrstev jsou:

- Vrstvy PACVD několikanásobně zvyšují životnost nástrojů
- Možnost provádět nitridaci a povlakování v jednom procesu
- Není potřeba vysoké vakuum během depozice. Z toho vyplývá, že doba odplynění depozičního zařízení je rychlejší a snazší
- Lze deponovat rozměrnější a těžší substráty (až 1250 kg) [16]

### 2.2.3. PECVD

Plasma Enhanced CVD. Jedná se o vylepšenou metodu PACVD. Podstatou tohoto procesu je opět depozice tenkých vrstev na substrát za nižších teplot než u konvenčních metod CVD. Tato metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století pro výrobu polovodičů (především pro depozici nitridu křemíku).

Princip této metody spočívá ve využití plazmatického výboje mezi elektrodami k silné ionizaci pracovních plynů, a tedy ke zvýšení jejich energie. Pokud bychom nevyužili působení elektrické energie, docházelo by k disociaci atomů (a tedy vzniku plazmatu) pouze za velmi vysokých teplot (řádově tisíce kelvinů), tento způsob by byl, ale ovšem v praxi nepoužitelný a velice nákladný. Proto se tedy využívá vnějšího elektrického zdroje (nízkofrekvenční střídavé napětí, vysokofrekvenční střídavé napětí, stejnosměrné napětí, pulzní stejnosměrné napětí, mikrovlnné záření), které způsobí vznik plazmatu a následně disociaci molekul prekurzorů.

Ve výboji obklopujícím povrch substrátu dochází k aktivaci pracovní směsi plynů, čímž dojde k excitaci molekul jednotlivých částí směsi. Díky nepružným srážkám vysoce energetických elektronů s molekulami reakčního plynu dojde ke vzniku radikálů (tj. vysoce reaktivní částice), které se následně zúčastňují depozice substrátu. Princip depozice PECVD je možno dále dělit podle způsobů buzení plazmatu [1, 8].

Jedna z výhod PECVD spočívá v tom, že díky nízké pracovní teplotě lze deponovat substráty s nízkou teplotou tání, aniž by docházelo k nepříznivým změnám ve vlastnostech substrátů, jako příklad lze uvést zejména hliník nebo různé druhy polymerů. Nízká pracovní teplota má také vliv na potlačení rozdílné tepelné roztažnosti substrátu a filmu [17].

## 2.3. Materiálové vlastnosti tenkých vrstev

Po depozici tenkých vrstev dochází k analýze výsledné struktury. Mezi výsledné materiálové vlastnosti, které podrobujeme analýze patří zejména:

- Nanotvrdost
- Adheze
- Drsnost
- Tloušťka

### 2.3.1. Nanotvrdost

Tvrdost je obecně definována jako schopnost materiálu odolávat vůči pronikání cizího tělesa. Vnikající tělíska, jimiž měříme tvrdost materiálu, jsou souhrnně nazývána indentory. Tvary indentorů jsou různé, např. kulička nebo jehlan (vyráběné z diamantu nebo kalené oceli). Podle průběhu zatěžování a druhu indentoru označujeme tvrdosti dle Brinella (HB), Vickerse (HV), Rockwella (HRC) apod.

Měření obecně probíhá tak, že se určitou dobu zvyšuje zátěž na zkoušený materiál, až je dosaženo maximální hodnoty zátěže. Poté dojde k odlehčení a odečtu hodnoty, která koresponduje s hloubkou, resp. velikostí stopy. Z těchto hodnot se zjišťuje výsledná tvrdost [4, 18].

Měření tvrdosti a nanotvrdosti má stejný průběh, hlavní rozdíl spočívá ve velikosti zátěžné síly. Zatímco u měření tvrdosti často vyvíjíme na zkoušený materiál zátěž o velikosti jednotek až tisíců newtonů, při měření nanotvrdosti se zátěž pohybuje v řádu jednotek až stovek milinewtonů. Takto malé zatížení je voleno z důvodu změření tvrdosti samotné tenké vrstvy bez vlivu substrátu, na kterém je nanosená.

Přístroje na měření nanotvrdosti se nazývají nanotvrdoměry, často se aplikují při měření tvrdostí tenkých vrstev jako galvanických povlaků, otěruvzdorných vrstev, laků apod. Hlavní výhodou těchto přístrojů je schopnost měřit v reálném čase závislost hloubky vtisku na aplikovaném zatížení (jedná se o tzv. instrumentovanou zkoušku). Výsledkem je pak mimo výsledného čísla odpovídajícího tvrdosti zkoušeného materiálu i tvar zatěžovací a odtěžovací křivky. Podle těchto křivek je možno určit podíl elastické a plastické deformace, lze též rozpoznat nehomogenity a vměstky v různých hloubkách materiálu [18].

### 2.3.2. Drsnost

Drsnost je souhrn nerovností povrchu, které nevyhnutelně vznikají při výrobě nebo jejím vlivem. U PVD vrstev bývá nerovnost povrchu způsobena jak vlastním opracováním substrátu, tak i naprášenými clustery, které jsou deponovány na substrát. Při měření drsnosti vynecháváme vady povrchu, tj. náhodné nepravidelné nerovnosti, které se vyskytují jen ojediněle (rýhy, trhliny, důlky apod.).

K charakterizaci jsou využívány parametry  $R_a$  (střední aritmetická hodnota drsnosti) a  $R_{MS}$  (střední kvadratická hodnota drsnosti). Parametr  $R_a$  má význam střední hodnoty a parametr  $R_{MS}$  má význam střední kvadratické odchylky.

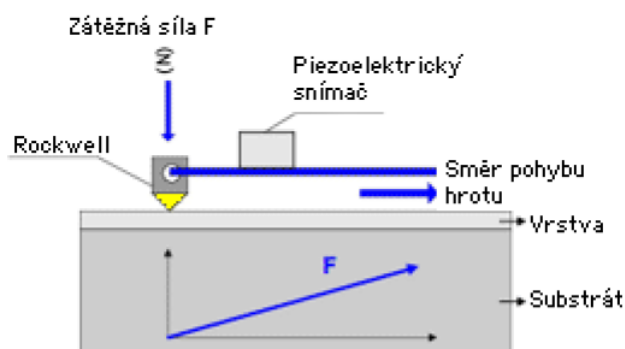
Měření se provádí na speciálně leštěných etalonech, jejichž původní drsnost  $R_a$  je v rozmezí 0,01–0,02  $\mu\text{m}$ . Aplikace etalonu při měření eliminuje vliv předchozího opracování materiálu, a tedy výsledek měření koresponduje pouze se vznikající vrstvou [18].

V této práci byla drsnost vzorků měřena technologií AFM (Atomic Force Microscopy). Princip AFM spočívá v detekci sil, které působí mezi hrotem sondy a povrchem vzorku. Měření AFM probíhalo v dynamickém režimu, tedy za situace, kdy se hrot nedotýká povrchu vzorku. Nosník hrotu je nuceně rozkmitán pomocí piezoelektrického prvku a začne kmitat s určitou frekvencí, tzv. rezonanční frekvencí. Během skenování je frekvence kmitů nosníku ovlivňována vzdáleností mezi hrotem a povrchem. K měření topografie je využíváno různých režimů, například režim s konstantní výškou, kdy je udržována konstantní vzdálenost hrotu nad povrchem a měří se změna frekvence kmitů nebo režim konstantní frekvence při kterém je měněna vzdálenost hrotu od povrchu tak, aby frekvence kmitů nosníku zůstala konstantní. Tyto výchylky jsou zaznamenávány a následně je z nich zkonstruován 3D obraz, který zobrazuje topologii povrchu.

### 2.3.3. Adheze

Adhezi lze definovat jako přilnavost vrstvy k základnímu materiálu. Při vyhodnocování se využívá principu postupně se zvyšující zátěžné síly na indentor (diamantový Rockwellův hrot, Brinellova kulička) při současném posouvání špičky hrotu po měřené vrstvě. Schéma měření adheze materiálu je zobrazeno na obrázku 8.

V průběhu měření vrstvy je detekována akustická emise, která se v průběhu odtržení vrstvy mění, což koresponduje s určitou hodnotou zátěžné síly. Hodnota zátěžné síly, při které dochází k odtržení vrstvy, se označuje jako kritické zatížení a je používána jako míra adheze dané vrstvy. S pomocí mikroskopu je možno na vzniklé dráze určit místo, kde došlo k odtržení vrstvy a odečte se přesná hodnota kritické zátěže [18].



Obrázek 8: Schéma scratch testu. Převzato z [18].



### 2.3.4. Tloušťka vrstvy

Pro měření tloušťky tenkých vrstev se používá zařízení kalotest. Princip spočívá v proleštění rotující leštěné kuličky namazané diamantovou pastou skrz tenkou vrstvu až k povrchu substrátu. Známe-li průměr kuličky a mikroskopem změřené průměry kulových vrchlíků, je možno jednoduchým výpočtem stanovit tloušťku nadeponované vrstvy. Pro zajištění vyšší přesnosti je vhodné měření provádět na vyleštěných etalonech [18].

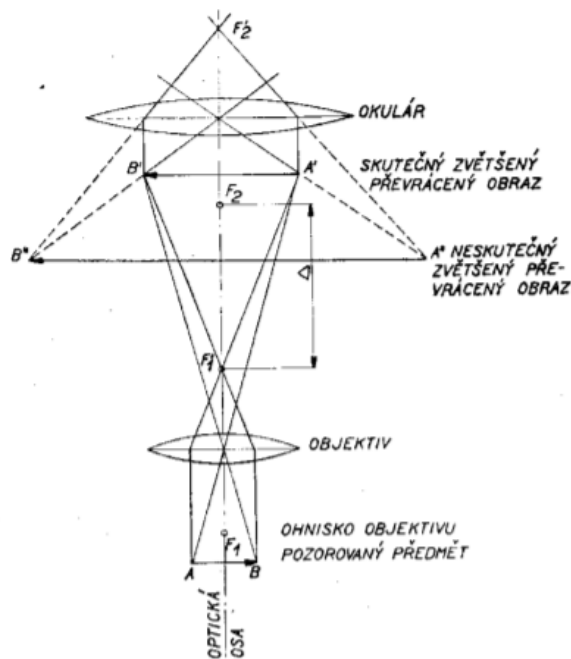
Další metodou měření tloušťky tenkých vrstev je jejich přímé měření z výbrusů nebo lomů. K této metodě se přistupuje tehdy, když není k dispozici kalotest. Za pomoci světelné nebo elektronové mikroskopie lze tloušťku tenkých vrstev změřit s velkou přesností.

## 2.4. Světelná mikroskopie

Počátky přímého pozorování mikroskopické struktury materiálů spadají do poloviny 19. století. Anglický mineralog Henry C. Sorby jako první pozoroval struktury slitin technického železa a meteoritů v odraženém světle. Dnes je význam mikroskopie pro výrobu a zpracování kovů naprosto stěžejní.

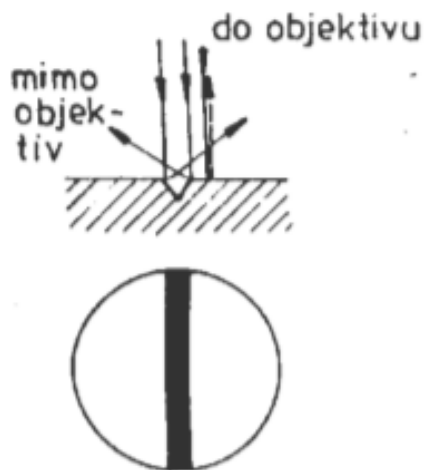
Světelný mikroskop je základním vybavením každé metalografické laboratoře. Systém světelného mikroskopu tvoří soustava čoček, uspořádaná tak, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení, vysokého kontrastu strukturních částí a dostatečné hloubky ostroty.

Obecně se mikroskop skládá z optické a mechanické části. Optická část zajišťuje vznik a promítání obrazu, mechanická tvoří tělo mikroskopu. Schéma optické části viz obrázek 9. Pozorovaný předmět AB je umístěn mezi dvojnásobnou ohniskovou vzdáleností a ohniskem objektivu. Paprsky, které projdou předmětem, vytvářejí skutečný, převrácený a zvětšený obraz (ve schématu označeno jako A'B'). Tento obraz je dále zobrazen okulárem a výsledkem je obraz zvětšený, neskutečný a přímý (značeno A''B''). Obecně platí, že čím je větší zvětšení mikroskopu, tím menší jsou ohniskové vzdálenosti objektivu a okuláru, což má za následek větší délku optického tubusu [19].



Obrázek 9: Schéma optické části mikroskopu. Převzato z [19].

V rámci světelné mikroskopie rozlišujeme dva způsoby osvětlení metalografických vzorků. A to osvětlení kolmé a šikmé. Při pozorování struktury materiálu za pomoci kolmého osvětlení, vysílá osvětlovací soustava rovnoběžné paprsky s optickou osou na předmětovou rovinu vzorku, schéma viz obrázek 10. Paprsky odražené od povrchu vzorku zpět do objektivu vnímá naše oko jako světlé, jestliže však paprsek dopadne na obecně nakloněnou plochu (nerovnost), odrazí se mimo objektiv a dotyčnou plochu vnímá lidské oko jako tmavou.



Obrázek 10: Schéma kolmého osvětlení vzorku. Převzato z [19].

Za použití druhé metody (tj. šikmého osvětlení) dopadají paprsky na vzorek pod úhlem. To má za následek, že paprsky odražené od vzorku míří mimo objektiv (oko vnímá vzorek jako tmavý) a naopak paprsky odražené od nerovností mohou mířit do objektivu. Schéma viz obrázek 11.



Obrázek 11: Schéma šikmého osvětlení vzorku. Převzato z [19].

## 2.5. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je jedna z dalších metod umožňující studium mikrostruktur zkoumaných objektů. Mikrostruktura je zkoumána ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány směrem k anodě. Aby bylo dosaženo potřebného zvětšení, musí být svazek fokusován vhodným elektrickým nebo magnetickým polem. Díky interakci pozorovaného vzorku a elektronového svazku je vytvářen obraz. Dle fyzikální tvorby obrazu je elektronová mikroskopie dělena na transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) [20]. Technologii SEM je třeba více popsat, jelikož byla použita v laboratorní části této práce.

### 2.5.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Elektrony (tzv. primární elektrony) dopadají na pozorovaný vzorek a vyráží z jeho povrchu elektrony, které jsou následně za pomoci vhodného potenciálu přitahovány k detektorům, kde vytváří signál pro zpracování v zobrazovacím systému. Svazek skenuje (rastruje) po povrchu vzorku a v každém bodě (pixelu), je zaznamenávána intenzita signálu, která je převáděna na digitální informaci. Touto digitální informací je úroveň šedé barvy. Například pro osmi bitový rozsah je k dispozici 256 úrovní šedé barvy (0–255). Výsledkem je tedy černobílý obraz, který přináší (dle zobrazovaného signálu) různé informace o zkoumaném vzorku.

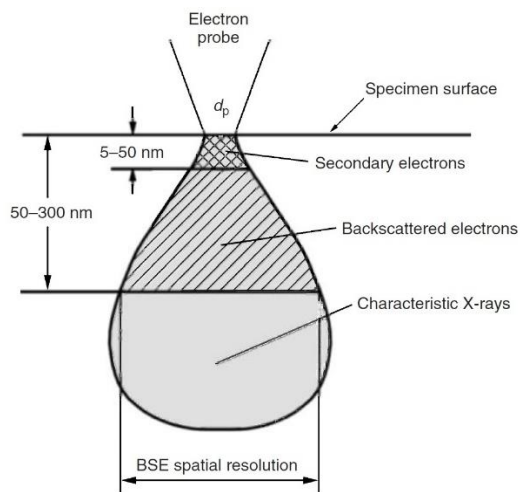
V rámci pozorování skenovacím elektronovým mikroskopem lze provést i prvkovou analýzu vzorku za pomoci rentgenových kvant (metoda EDS).

## 2.5.2. Emise elektronů

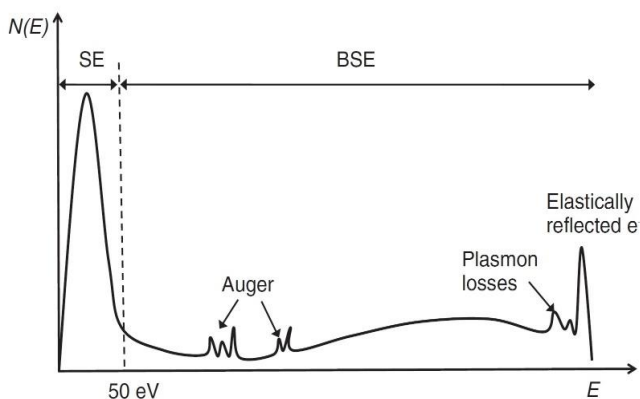
V SEM se pro vytvoření obrazu materiálu používají detektory sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Sekundární elektrony mají vůči zpětně odraženým menší energii. Nejpravděpodobnější energie sekundárních elektronů se pohybuje v rozmezí 3–5 eV (viz obrázek 13). SE vznikají v důsledku nepružných srážek. Se vzrůstajícím úhlem dopadu primárních elektronů roste počet SE emitovaných z povrchu vzorku. Sekundární elektrony se dělí na tři hlavní skupiny.

Do první skupiny patří SE generované přímo v místě dopadu primárních elektronů, tyto elektrony nesou podstatné informace o topologii vzorku. Druhou skupinu tvoří elektrony, které jsou generovány BSE v momentě, kdy vystupují z povrchu pozorovaného materiálu, mimo topologii nesou i část informace o složení materiálu. Třetí skupinou sekundárních elektronů tvoří elektrony původem ze stěn komory mikroskopu, tyto elektrony vnášejí do signálu šum a jsou tedy nežádoucí.

BSE jsou primární elektrony, které po proniknutí do materiálu podstoupí sérii pružných a nepružných srážek. Tyto srážky ovlivní jejich trajektorii natolik, že opět opustí povrch vzorku. Energie BSE se pohybuje v intervalu od 50 eV až po energii primárních elektronů. Koeficient BSE je roven poměru počtu zpětně odražených a primárních elektronů. Tento koeficient je závislý jak na úhlu dopadu primárního svazku elektronů, tak i na protonovém čísle zkoumaného materiálu [21, 22].



Obrázek 12: Schéma interakčního objemu. Převzato z [23].



Obrázek 13: Graf udávající závislost mezi počtem SE, BSE a jejich energií. Převzato z [24].

## 3. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část je rozdělena na dvě části. První obsahuje analýzu dvou vrstev připravených autorem práce, druhá analýzu dvou vzorků komerčně dostupných. Cílem bylo porovnat rozdíly ve vlastnostech tenkých vrstev připravených v laboratoři na depozičních aparaturách umožňujících nanášení velmi tenkých vrstev (většinou pro účely úpravy vzorků pro elektronovou mikroskopii) s průmyslově vyráběnými vrstvami vyráběnými ve velkých sériích.

### 3.1. Příprava vzorků pro depozici

Tenké vrstvy připravované v laboratoři byly nanесeny na křemíkové destičky o rozměrech zhruba 1,5×1,5 cm. Křemíkový substrát byl zvolen pro jeho nízkou drsnost. Jako první technologie depozice tenké vrstvy byla zvolena metoda PVD, konkrétně magnetronové naprašování. Zdroj materiálu u PVD byl niklový terč. Druhou metodou depozice bylo zvoleno odpařování kovu z wolframového košíčku a následně nanášení par kovu na substrát. Jako zdroj nanášeného materiálu byl zvolen měděný granulát.

### 3.2. Depozice a analýza niklové vrstvy

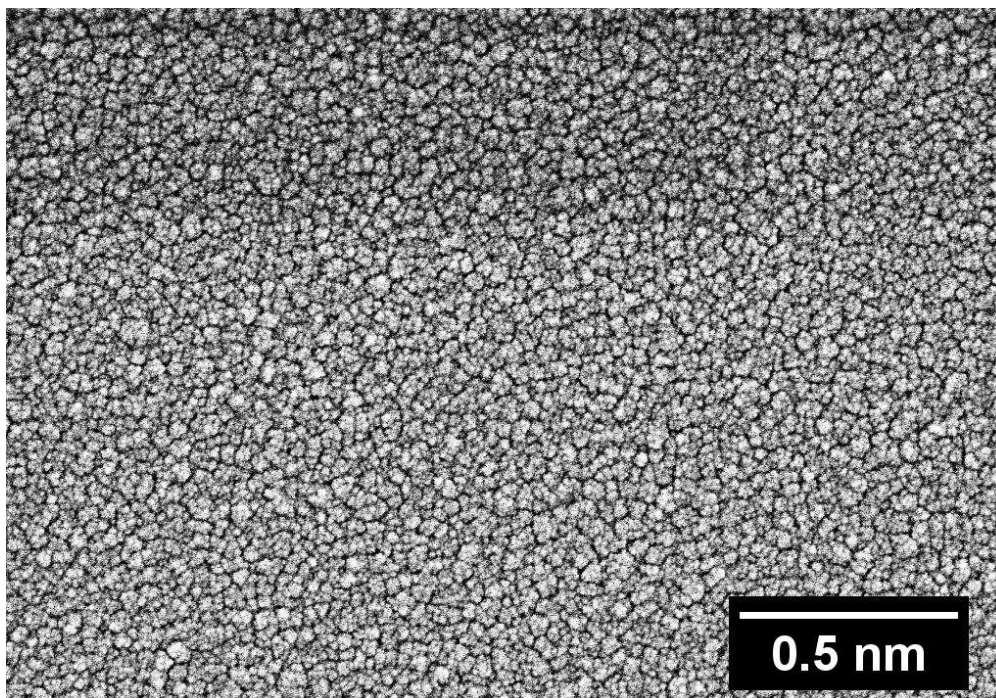
Niklová vrstva byla deponována metodou magnetronového naprašování. Po uzavření aparatury a vyčerpání vnitřní atmosféry na mezní hodnotu tlaku se do soustavy začal připouštět pracovní plyn (argon). Jakmile došlo k ustanovení rovnováhy mezi přítokem plynu a čerpáním, tak se před terčem z niklu, pomocí vysokého napětí, zapálilo plazma (v tomto případě se jednalo o 2 kV). Dále byl manuálně udržován proud o velikosti 20 mA. Po hodině a půl deponování byla získána niklová vrstva o tloušťce zhruba 200 nm (měřeno snímačem tloušťky přímo v komoře aparatury).

Pomocí elektronové mikroskopie byl následně prozkoumán povrch tenké vrstvy. Obrázek 14 zobrazuje 50 000× zvětšený povrch niklové vrstvy za použití urychlovacího napětí elektronů o velikosti 2 kV. Obrázek 15 opět zobrazuje niklový povlak, tentokrát při zvětšení 30 000× a urychlovacím napětím o velikosti 10 kV. Bylo zjištěno, že tenká vrstva se skládá z clusterů materiálu, jejichž rozměry se pohybují v desítkách nanometrů a na povrchu jsou patrné malé prasklinky, které vznikly vlivem vnitřního pnutí ve vrstvě.

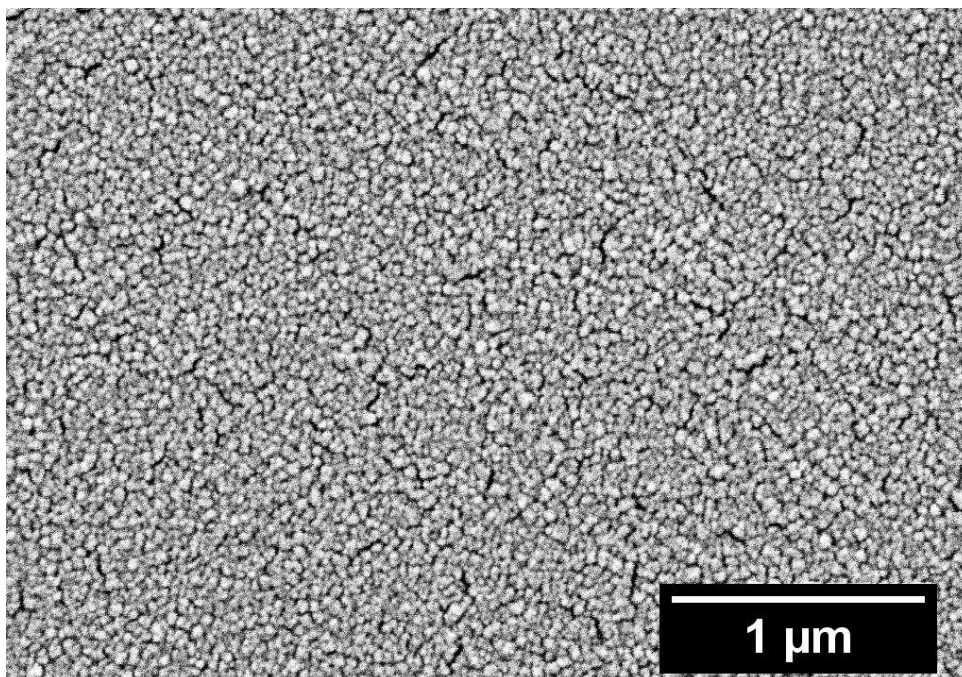
### 3.2.1. Vliv urychlovacího napětí na rozlišení snímku – excitační objem

Excitační objem je oblast pod povrchem zkoumaného vzorku, kde dochází k postupnému brždění primárních elektronů (viz obrázek 12). Tvar a velikost excitačního objemu je ovlivněn energií elektronů, která závisí na volbě urychlovacího napětí a prvkovém složení preparátu.

Platí, že se zvyšující se hodnotou urychlovacího napětí roste hloubka průniku i velikost excitačního objemu. Obrázky 14 a 15 nejlépe demonstrují vliv velikosti urychlovacího napětí primárních elektronů na výsledný obraz struktury. Struktura povrchu na obrázku 14 (urychlovací napětí 2 kV) je ostřejší a lze lépe rozlišit jednotlivé clustery. Nutno též zmínit, že za použití vyššího urychlovacího napětí dochází k většímu poškození povrchu vzorku, ale při nízkém urychlovacím napětí je patrnější vliv uhlovodíkové kontaminace povrchu, viz tmavší horní čtvrtina obrázku 14.



Obrázek 14: 50 000× zvětšený povrch niklové PVD vrstvy. Urychlovací napětí 2kV, detektor SE.



Obrázek 15: 30 000x zvětšený povrch niklové PVD vrstvy. Urychlovací napětí 10kV, detektor SE.

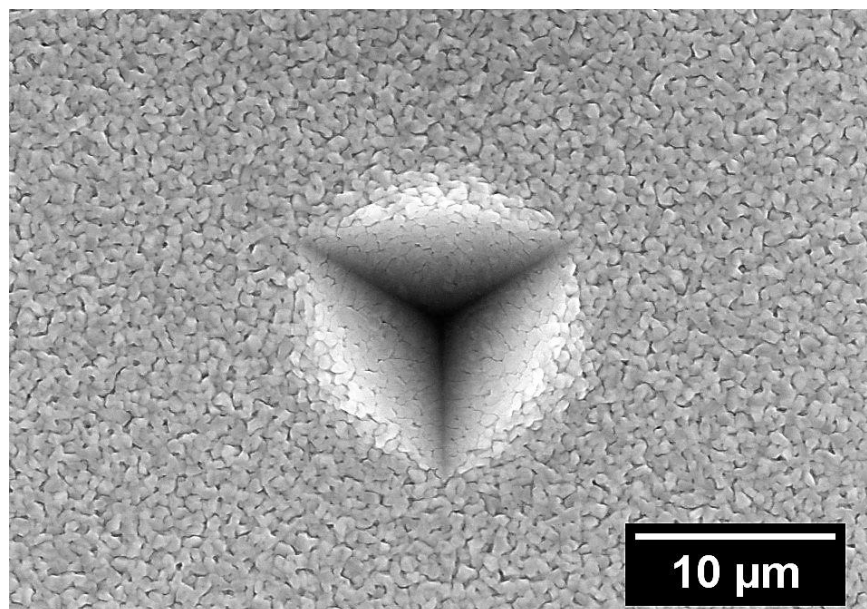
Pro získání průměrné hodnoty rozměrů vzniklých clusterů bylo provedeno deset měření při zvětšení 50 000x a 100 000x. Změřená průměrná velikost clusterů je  $32 \pm 8$  nm, naměřená data viz tabulka 1.

Tabulka 1: Výpočet střední hodnoty rozměru clusterů.

	Velikost při zvětšení 30k [nm]	Velikost při zvětšení 50k [nm]	Průměrná velikost clusterů [nm]	Směrodatná odchylka vel. clusterů [nm]
1.	15,79	42,03		
2.	34,01	40,64		
3.	24,66	25,09		
4.	38,22	23,31		
5.	33,79	29,31	32	$\pm 8$
6.	37,96	38,03		
7.	24,97	40,27		
8.	48,2	42,44		
9.	24,97	22,33		
10.	27,98	28,27		

### 3.2.2. Měření nanotvrdosti niklové tenké vrstvy

Nanotvrdost vzorků byla měřena Nanoindentorem NHT<sup>2</sup> (od švýcarské firmy CSM Instruments). Jako indentor byl použit Berkovichův hrot (diamantový třístranný jehlan). Výsledky měření byly vyhodnocovány pomocí softwaru Indentation 5.18.



Obrázek 16: Struktura povrchu se stopou po indentaci.

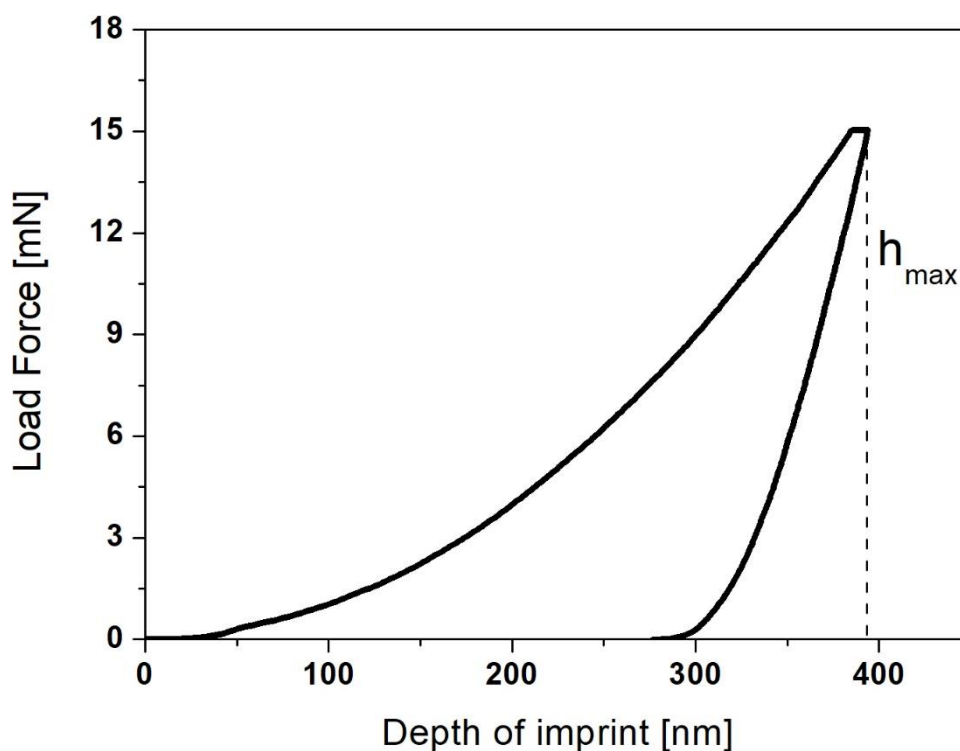


Obrázek 17: Fotografie nanoindentoru.

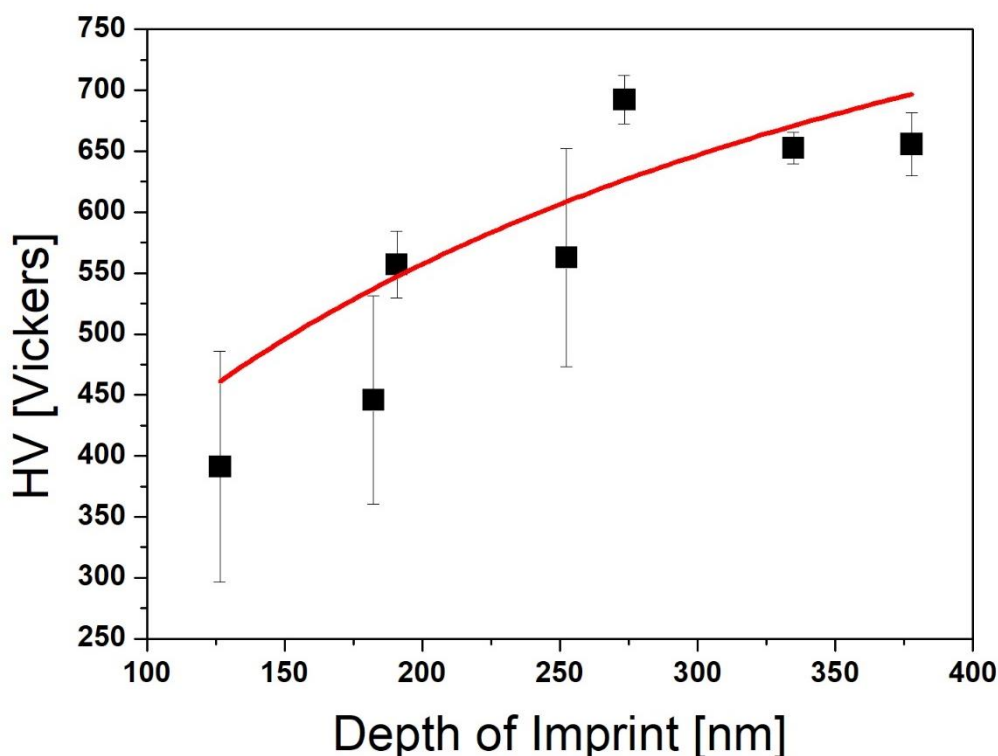


Cílem měření bylo zjistit závislosti tvrdosti tenké vrstvy dle Vickerse a Youngova modulu pružnosti na maximální hloubce vtisku. Obrázek 18 zobrazuje průběh indentace. Na horizontální ose je zobrazena hloubka vtisku, na vertikální pak zátěžná síla. Měření probíhá tím způsobem, že je indenter postupně vtlačován do vzorku, dokud není dosaženo předdefinované zátěžné síly, jakmile se tak stane, indenter v určité hloubce zastaví a po deseti sekundách je odlehčován až do úplného oddělení od vzorku. Průběh měření je celou dobu analyzován a následně softwarem vyhodnocen.

Byla provedena série indentací, při které byla postupně snižována hodnota maximálního zatížení  $F_{max}$ , což ovlivnilo maximální hloubku průniku indenteru  $h_{max}$ . Výsledkem je závislost měřené veličiny na maximální hloubce vtisku. Při nižších zátěžných silách začne převládat vliv samotné vrstvy nad vlivem substrátu, proto se naměřené hodnoty proložili křivkou a výsledná hodnota měřené veličiny je brána jako limita pro  $h_{max}$  jdoucí od nuly.



Obrázek 18: Závislost zátěžné síly na hloubce vtisku.



Obrázek 19: Závislost tvrdosti niklové vrstvy na hloubce vtisku.

Obrázek 19 definuje závislost tvrdosti vzorku na hloubce vtisku. Zátěžná síla při měření se pohybovala v rozmezí od 1–15 mN. K proložení hodnot měřených veličin všech vzorků byla použita funkce definovaná vztahem:

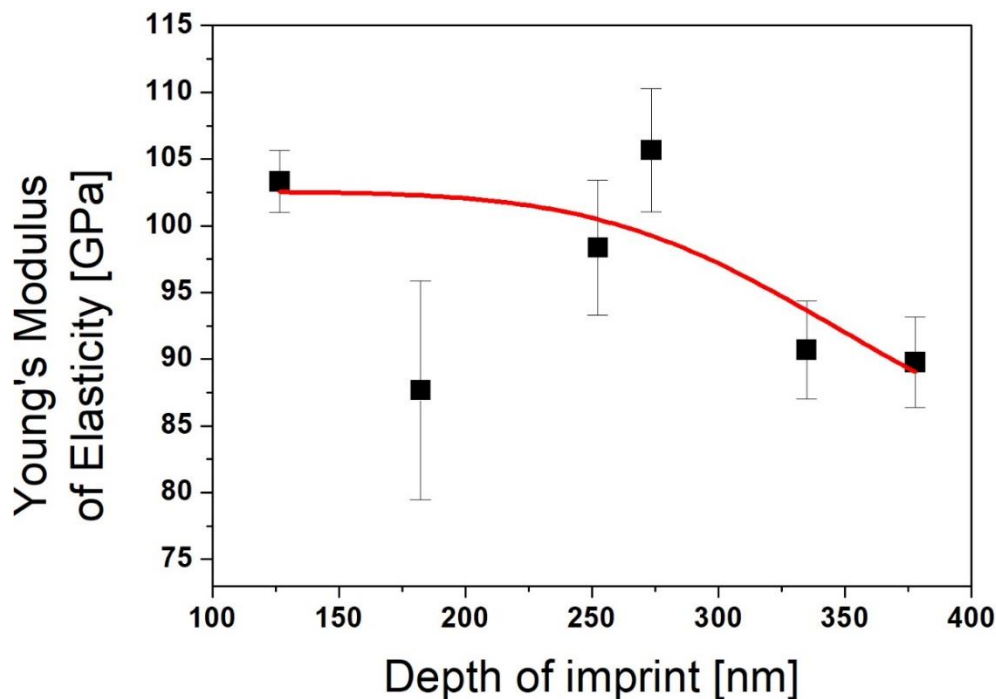
$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2,$$

kde  $A_1$  je definována jako tvrdost vrstvy,  $A_2$  tvrdost substrátu,  $x$  hloubka vtisku,  $x_0$  hloubka, od které začne převládat vliv substrátu,  $p$  rychlost nárůstu vlivu substrátu a  $y$  tvrdost kompozitu.

Na obrázku 19 lze vidět, že při zvyšující se hloubce vtisku (tedy rostoucí zátěžné síle) měřená tvrdost rostla. Tím pádem je jasné, že křemíkový substrát je tvrdší než niklový povlak. Rovněž lze prohlásit, že z důvodu příliš malé tloušťky niklové vrstvy při vyšších zátěžných silách, indentor pronikl skrz tenký povlak a byla měřena tvrdost substrátu namísto povlaku.

### 3.2.3. Měření Youngova modulu pružnosti

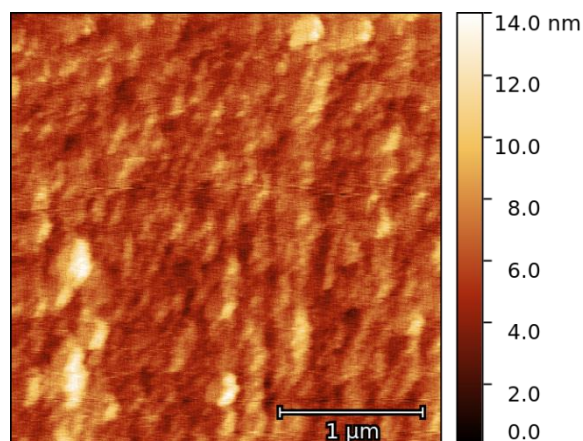
Youngův modul pružnosti byl měřen spolu s nanotvrdostí na nanoindentoru NHT<sup>2</sup>. Naměřené hodnoty zobrazuje obrázek 20. K proložení naměřených hodnot byla použita stejná funkce jako u měření nanotvrdosti.



Obrázek 20: Závislost Youngova modulu pružnosti v niklové vrstvy na hloubce vtisku.

### 3.2.4. Měření drsnosti niklové vrstvy

Drsnost povrchu vzorků byla měřena pomocí technologie AFM. V rešeršní části je zmíněno, že by se drsnost měla měřit na etalonech, aby se zamezilo vlivu předchozího zpracování vzorku, ale z provozních důvodů se zde od jejich aplikace upustilo. Obrázek 21 zobrazuje povrch niklového vzorku pořízený právě metodou AFM. Niklová i měděná vrstva byla měřena na mikroskopu LiteScope (NenoVision). Nižší kvalita snímku byla pravděpodobně způsobena nízkým reliéfem povrchu vzorku či měřením mimo vibračně izolované laboratoře, ale i přesto jsou výsledky měření dostačující. Výsledná drsnost struktury je  $R_a = 35 \text{ nm}$ ,  $R_{Ms} = 2 \text{ nm}$ .

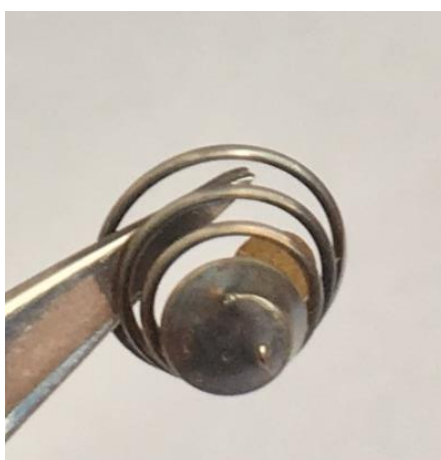


Obrázek 21: Snímek Ni vzorku, pořízený mikroskopem AFM.

### 3.3. Depozice a analýza měděné vrstvy

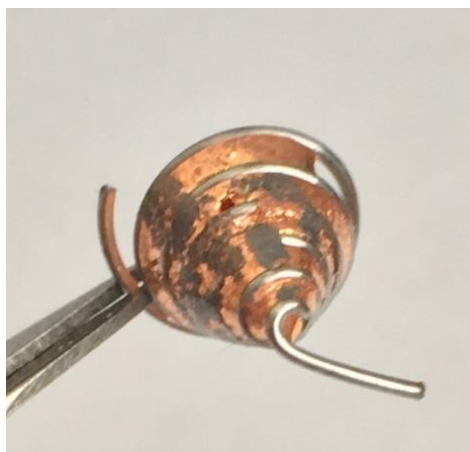
Měděná vrstva byla připravena pomocí metody depozice z plynné fáze (odporové zahřívání materiálu ve wolframovém košíčku). Příprava depoziční aparatury probíhala podobně jako v předchozí kapitole, tj. vyčerpání vnitřní atmosféry na mezní tlakovou hodnotu. Jako zdroj depozičních atomů byl zvolen měděný granulát, který byl umístěn ve wolframovém košíčku. Proud protékající košíčkem se pohyboval kolem 20 A.

Jako zdroj depozičního materiálu byl nejprve použit nikl. Tato volba se ukázala jako nevhodná, protože během depozice došlo k difúzi niklu do wolframu a vzniku směsi, které má teplotu tání mnohem nižší než čistý wolfram. Z tohoto důvodu docházelo k velice rychlému přepálení (utavení) košíčku a nepodařilo se nadeponovat dostatečně tlustou vrstvu niklu.

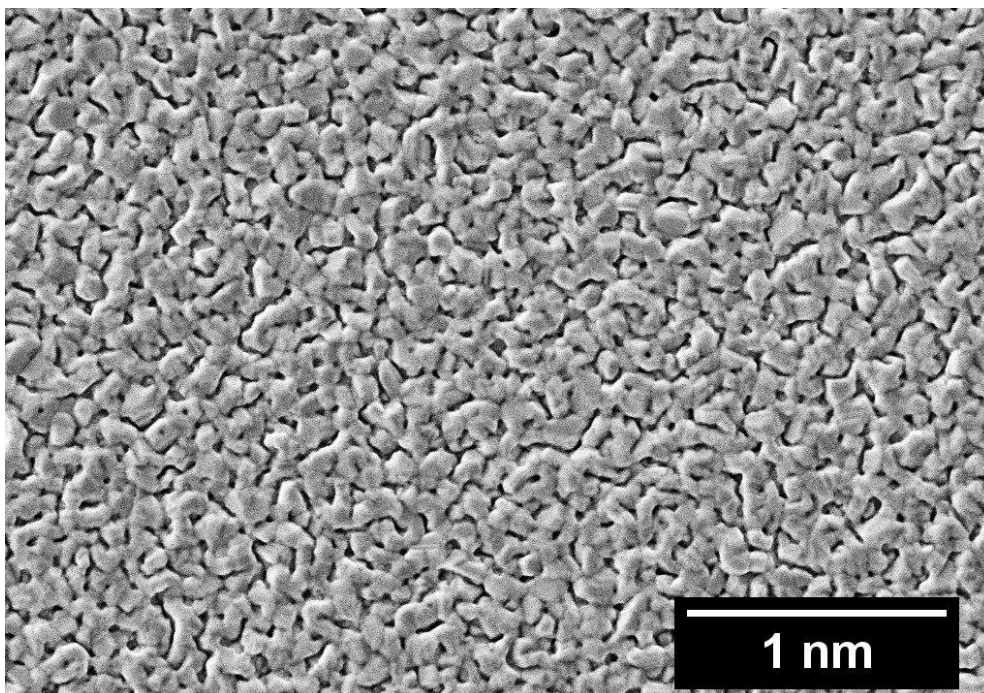


Obrázek 22: Vzniklá slitina wolframu a niklu v košíčku.

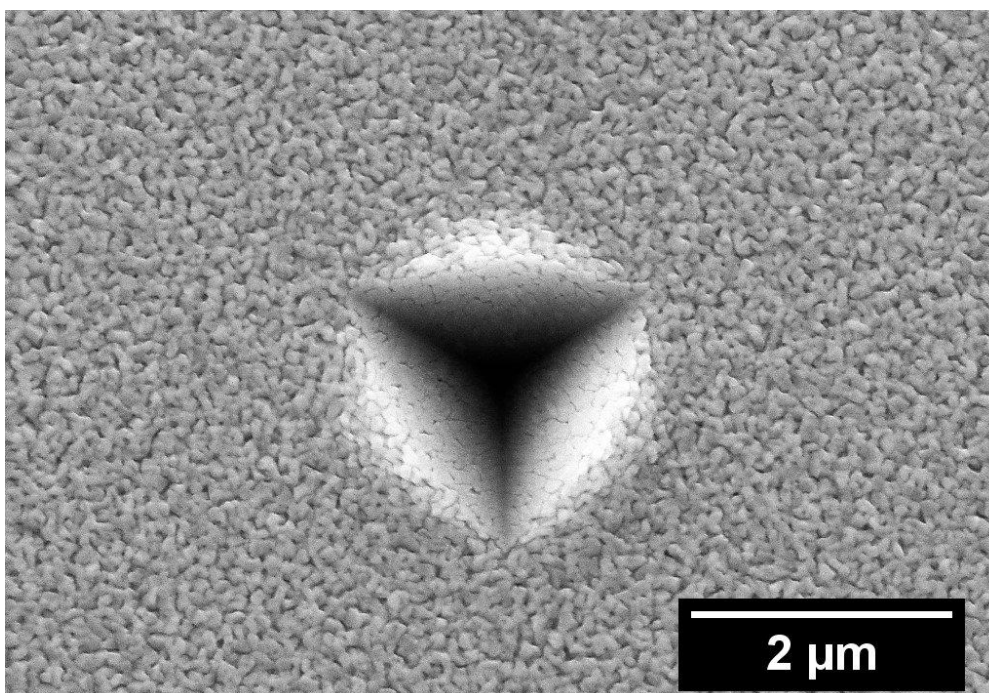
Při druhém deponování byla použita měď. Tentokrát byla depozice úspěšná a výsledkem byla měděná vrstva o tloušťce 400–450 nm (měřeno snímačem tloušťky přímo v komoře aparatury). Depozice trvala několik desítek sekund. Pomocí elektronové mikroskopie byl následně prozkoumán povrch tenké vrstvy.



Obrázek 23: Wolframový košíček po depozici mědi.



Obrázek 24: 30 000x zvětšený povrch měděné vrstvy. Urychlovací napětí 2kV.



Obrázek 25: 15 000x zvětšený povrch měděné vrstvy se stopou po vtisku. Urychlovací napětí 20kV.

Při porovnání obrázků 24 a 15 je patrné, že při depozici z plynné fáze jsou vzniklé clustery řádově větší než při depozici magnetronovým naprašováním.

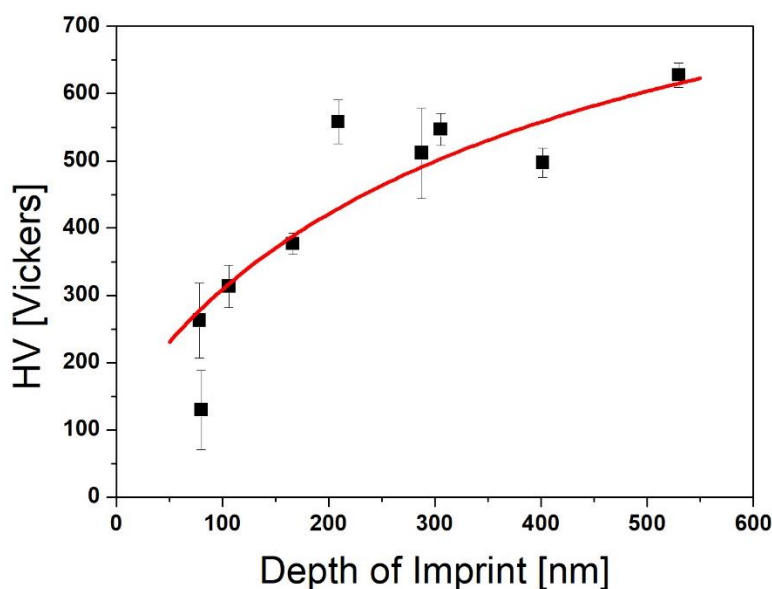
Tabulka 2 obsahuje výpočet průměrné hodnoty a směrodatné odchylky rozměru měděných clusterů. Změřená velikost clusterů je  $106 \pm 17$  nm.

Tabulka 2: Výpočet rozměru Cu clusteru.

	Délka při zvětšení 30k [nm]	Délka při zvětšení 50k [nm]	Průměrná délka clusterů [nm]	Stř. odchylka délky clusterů [nm]
1.	105,3	74,63		
2.	83,97	136,7		
3.	108,5	96,64		
4.	132,2	115,9		
5.	124,2	94,24	106	$\pm 17$
6.	74,9	140,6		
7.	124,8	67,03		
8.	114,6	85,47		
9.	119,6	130,1		
10.	104,9	89,68		

### 3.3.1. Měření nanotvrdosti měděné tenké vrstvy

Měření nanotvrdosti a Youngova modulu pružnosti měděné vrstvy probíhalo identicky jako v předešlé kapitole.

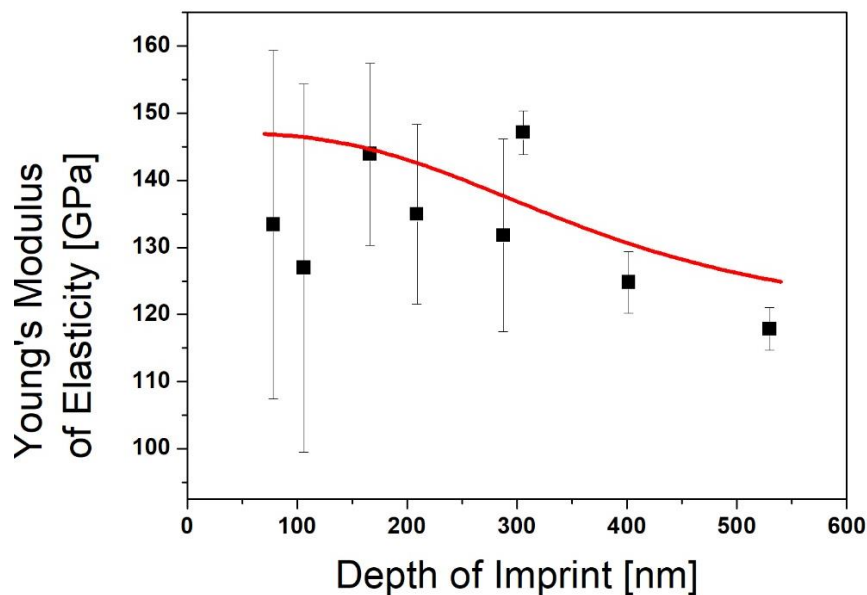


Obrázek 26: Závislost tvrdosti měděné vrstvy na hloubce vtisku.

K proložení naměřených hodnot byla použita stejná funkce jako v předchozím případě. Jelikož proložená křivka má opět rostoucí charakter se zvyšující se maximální hloubkou vtisku, lze znovu prohlásit, že tvrdost křemíkového substrátu je větší než tvrdost tenké měděné vrstvy.



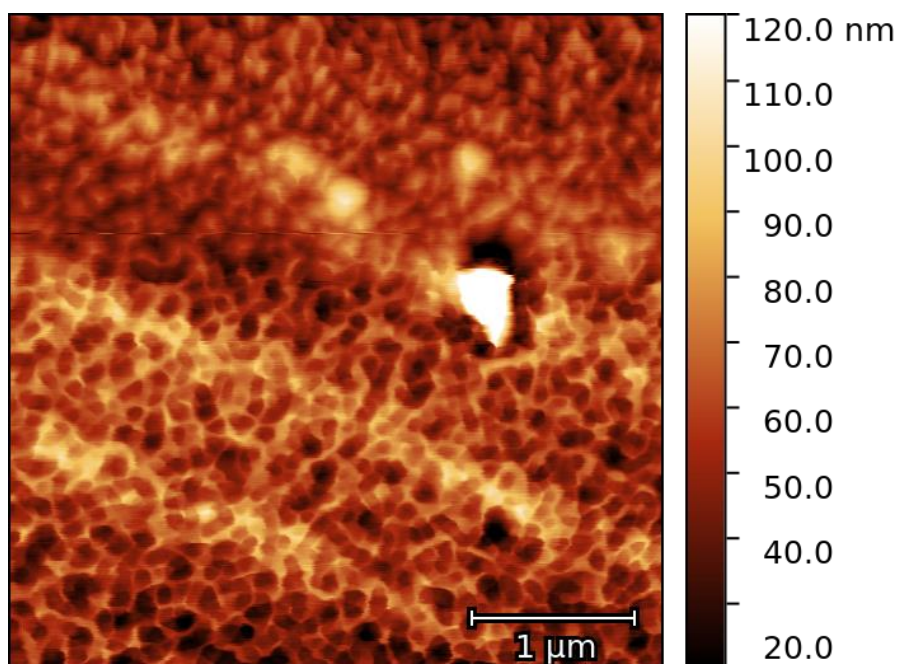
### 3.3.2. Měření Youngova modulu pružnosti



Obrázek 27: Závislost Youngova modulu pružnosti v niklové vrstvy na hloubce vtisku.

### 3.3.3. Měření drsnosti měděné vrstvy

Výsledná drsnost měděného vzorku:  $R_a = 293$  nm,  $R_{MS} = 13$  nm. Výsledná drsnost byla vyhodnocena bez nečistoty na povrchu, viz bílé místo v pravé střední části obrázku 28.



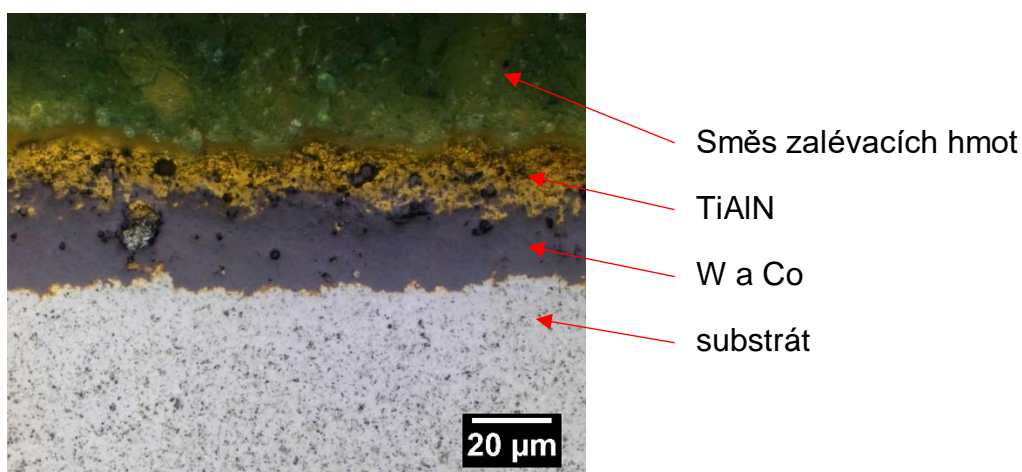
Obrázek 28: Snímek Ni vzorku, pořízený mikroskopem AFM.

### 3.4. Komerční vzorky

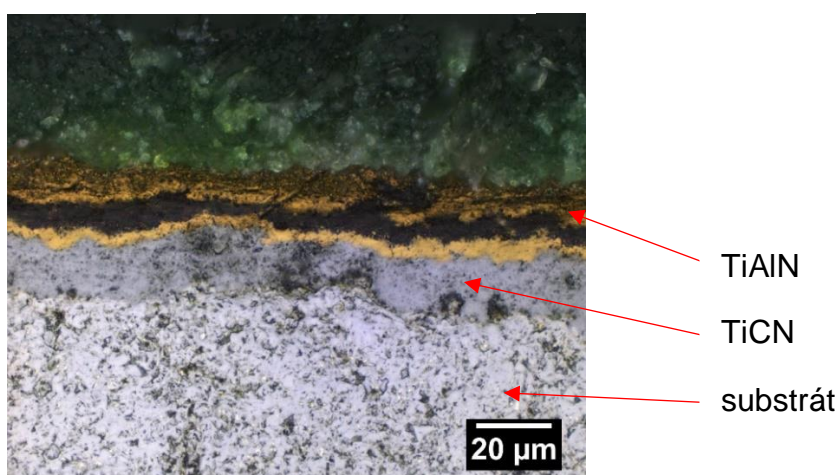
Jako další vzorky pro analýzu materiálových vlastností byly zakoupeny komerčně vyrobené upichovací destičky (od firmy Pramet Tools s.r.o.).

- Upichovací destička LFUX 040800TR; T8330 (dále už jen T8330)
- Upichovací destička LFUX 030802TN; 6640 (dále už jen 6640)

Tenké povlaky na vzorku T8330 byly připraveny technologií PVD a na 6640 technologií CVD. Pro analýzu tenkých vrstev nanesených na destičkách byly vzorky rozřezány a zality do směsi zalévacích hmot IzoFastu a Dentakrylu. Následně byly vybroušeny na brusných papírech (drsnot papírů od 320–4000) a vyfoceny pomocí světelné mikroskopie. Fotografie obou vzorků byly pořízeny světelným mikroskopem Axio Observer.Z1m od firmy ZEISS. Prvkové složení jednotlivých vrstev bylo určeno na základě dokumentů zveřejněných výrobcem.



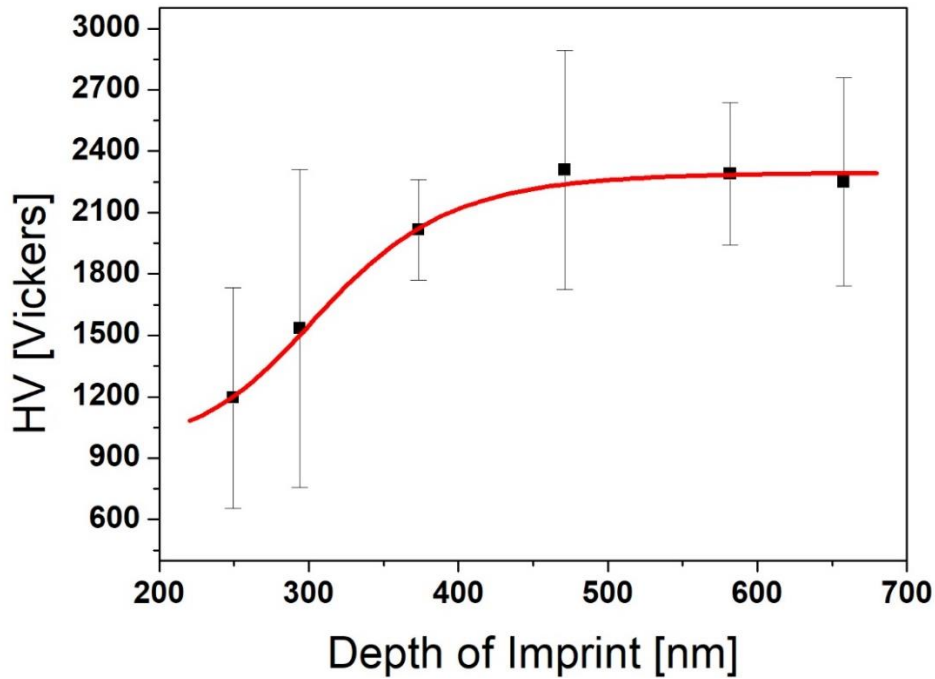
Obrázek 29: Vybroušená struktura T8330.



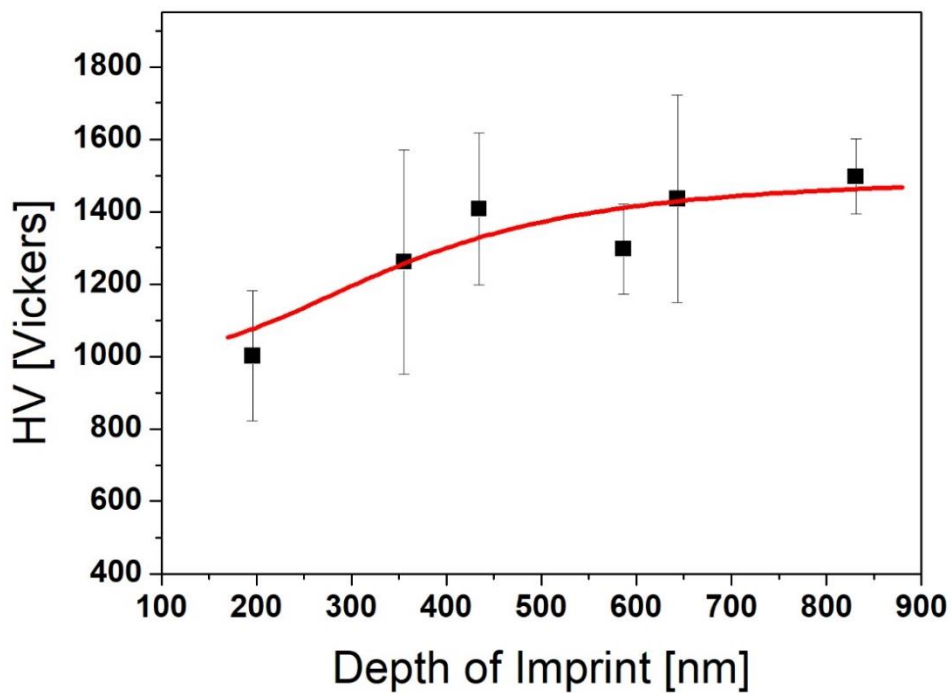
Obrázek 30: Vybroušená struktura 6640.



### 3.4.1. Měření nanotvrdosti komerčních vzorků



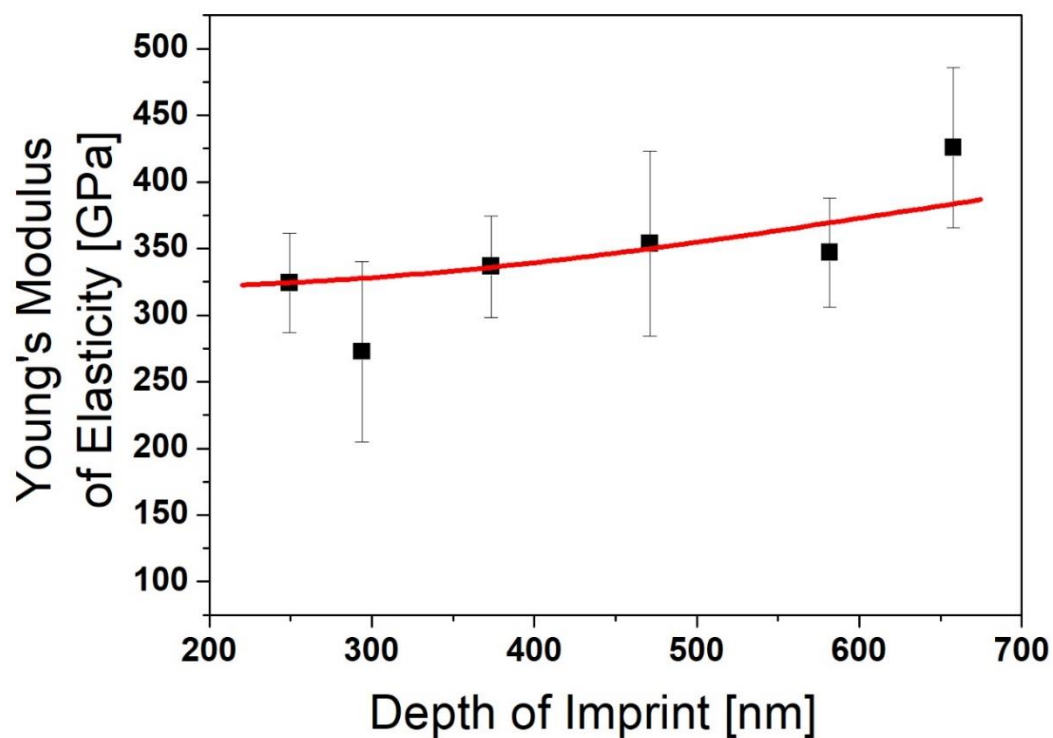
Obrázek 31: Závislost hloubky vtisku na nanotvrdosti vzorku T8330.



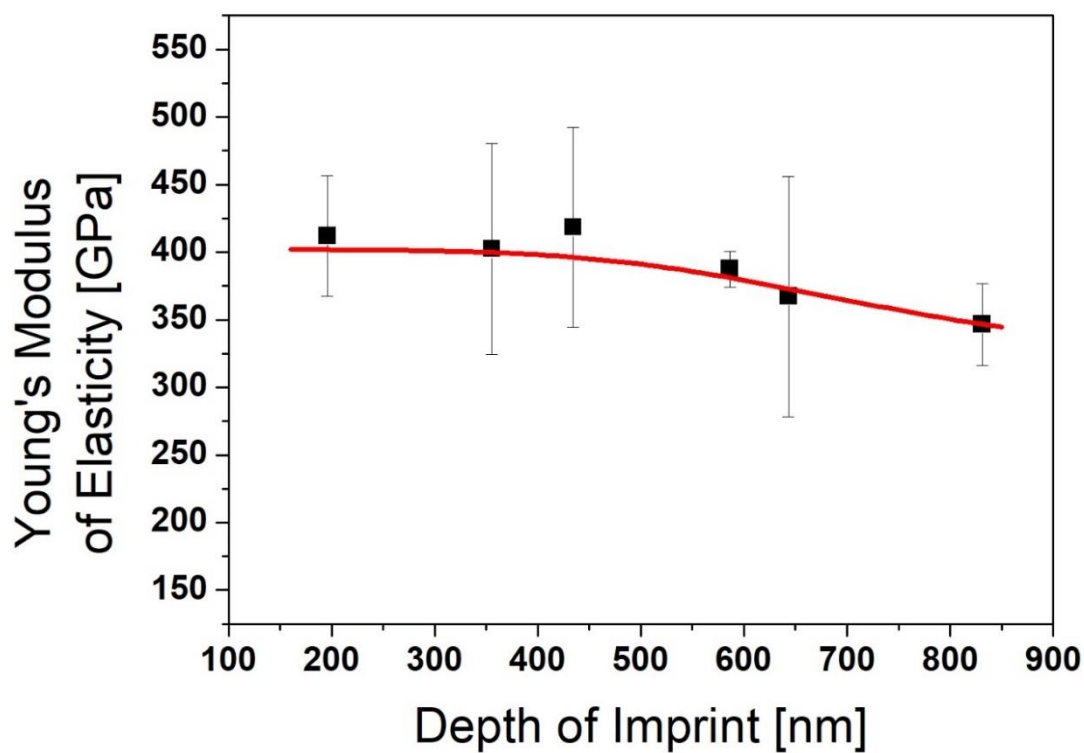
Obrázek 32: Závislost hloubky vtisku na nanotvrdosti vzorku 6640.

Jak vychází z obrázků 31 a 32, obě proložené křivky mají rostoucí charakter se zvyšující se maximální hloubkou vtisku, lze tedy prohlásit, že vnější tenká vrstva má nižší tvrdost než ta vnitřní.

### 3.4.2. Měření Youngova modulu pružnosti komerčních vzorků



Obrázek 33: Závislost Youngova modulu pružnosti vzorku T8330 na hloubce vtisku.



Obrázek 34: Závislost Youngova modulu pružnosti vzorku 6640 na hloubce vtisku.

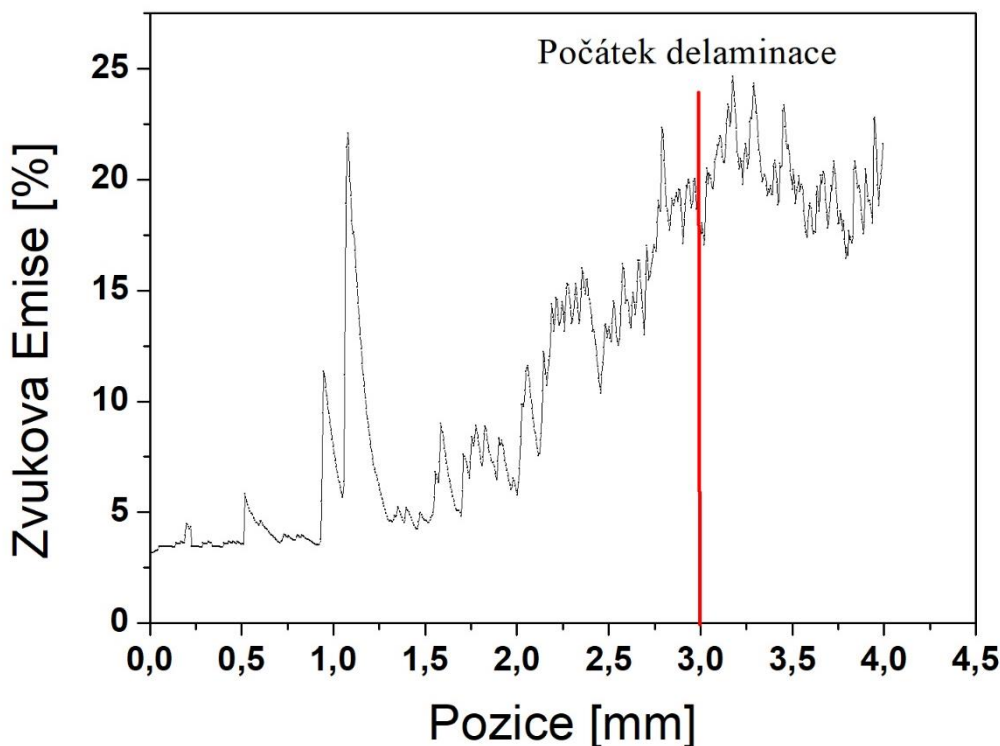
### 3.4.3. Měření adheze pomocí scratch testu

Adhezi lze definovat jako schopnost materiálů přilnout jeden ke druhému. Adheze byla měřena metodou scratch test, provedenou pomocí přístroje Revetest od firmy CSM Instruments a vyhodnocena softwarem Scratch 4.50. Jako indenter bylo zvoleno diamantové těleso ve tvaru kužele (Rockwell C H-270). Princip této metody byl již popsán v kapitole 3.

Zatěžovací síla byla volena jako lineárně rostoucí od 0 N po 75, 100, 150 a 200 N. V této práci jsou vypsány výsledky při zatížení 200 N, protože právě při tomto zatížení bylo dosaženo odtržení vrstvy od podkladu. Délka vrypu (scratch length) byla nastavena na 4 mm, rychlost posunu indentoru na  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

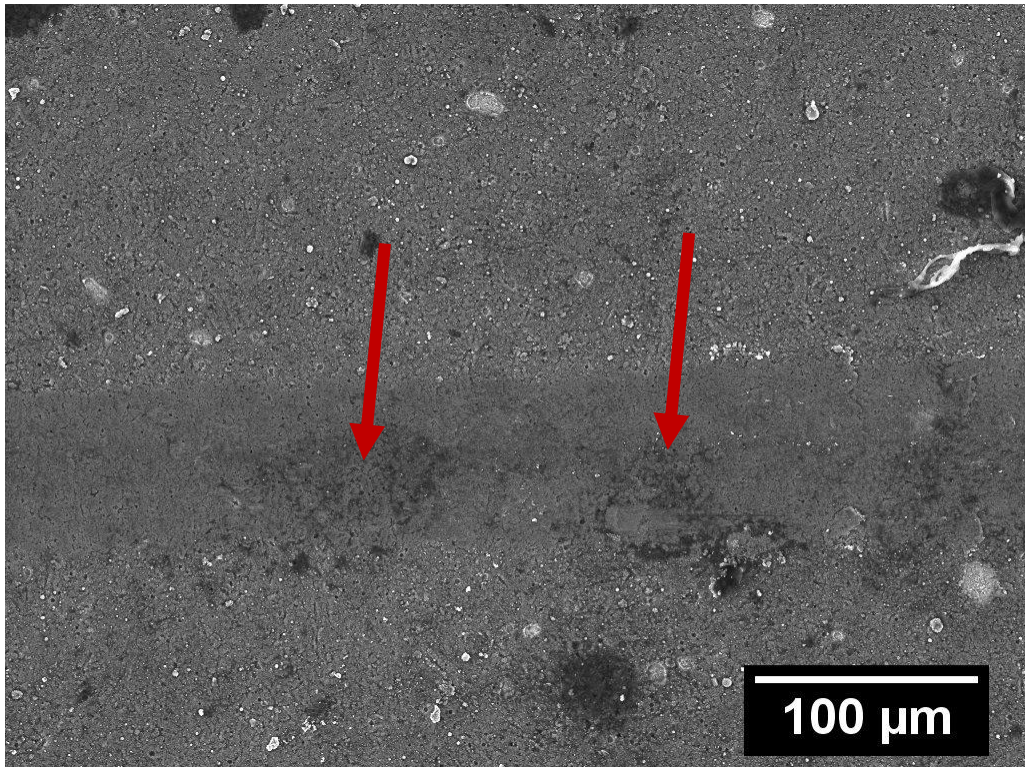
Jako první byl testován vzorek T8330. Pozici, od které se začne tenká vrstva odtrhávat, je možno nejlépe poznat pomocí měřené veličiny zvané zvuková emise. Jak je patrné z obrázku 35, jež zobrazuje závislost zvukové emise na pozici indentoru, v místě zhruba 1,1 mm od počátku testování byly zaznamenány první výrazné výkyvy křivky zobrazující závislost zvukové emise na pozici indentoru. Obrázek 36 však dokazuje, že v této oblasti nedošlo k definitivnímu odtržení povlaku, ale protržení na vnitřní vrstvu, zažehlení a opětovnému natržení, viz dva extrémní výkyvy v dané oblasti. Obrázek 37 zachycuje oblast, ve které se začal povlak odtrhovat od podkladu, pomocí SEM pak bylo zjištěno, že tato oblast se nachází  $\pm 3 \text{ mm}$  od počátku testování.

Z naměřených dat bylo zjištěno, že hodnota kritické zátěžné (normálové síly  $F_N$ ), při které došlo k odtržení vrstvy, je zhruba 150 N.

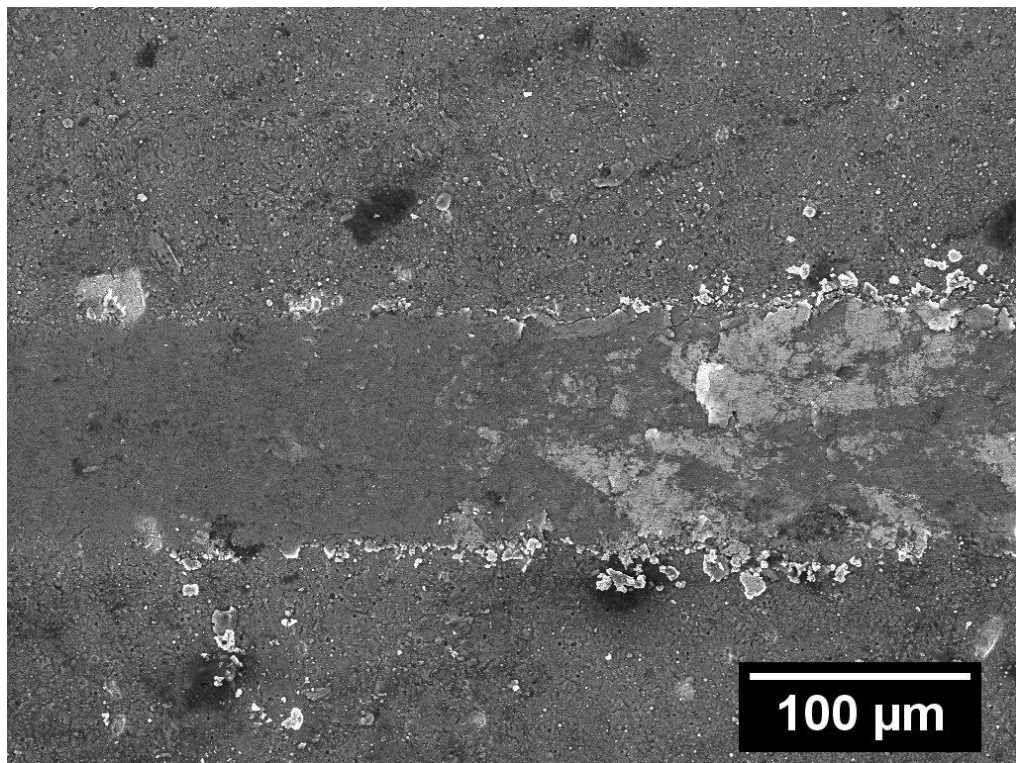


Obrázek 35: Závislost zvukové emise na délce měření.





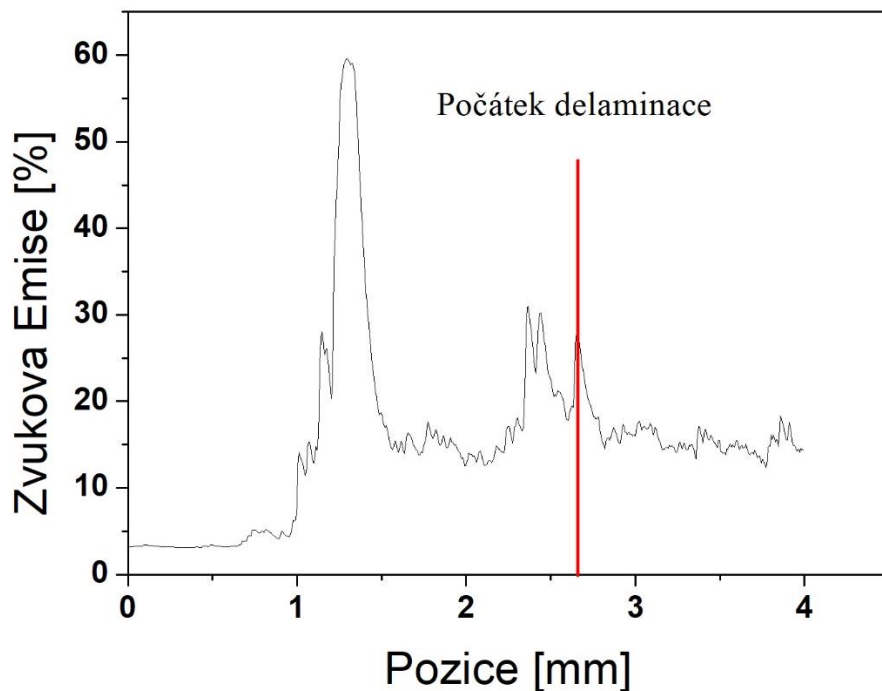
Obrázek 36: Snímek povrchu vzorku T8330 zobrazující oblast, kde došlo k náhodnému výkyvu akustické emise. Červené šipky odkazují na místa, kde došlo k odtržení povlaku.



Obrázek 37: Snímek povrchu vzorku T8330 zobrazující oblast, kde se tenká vrstva začala oddělovat.

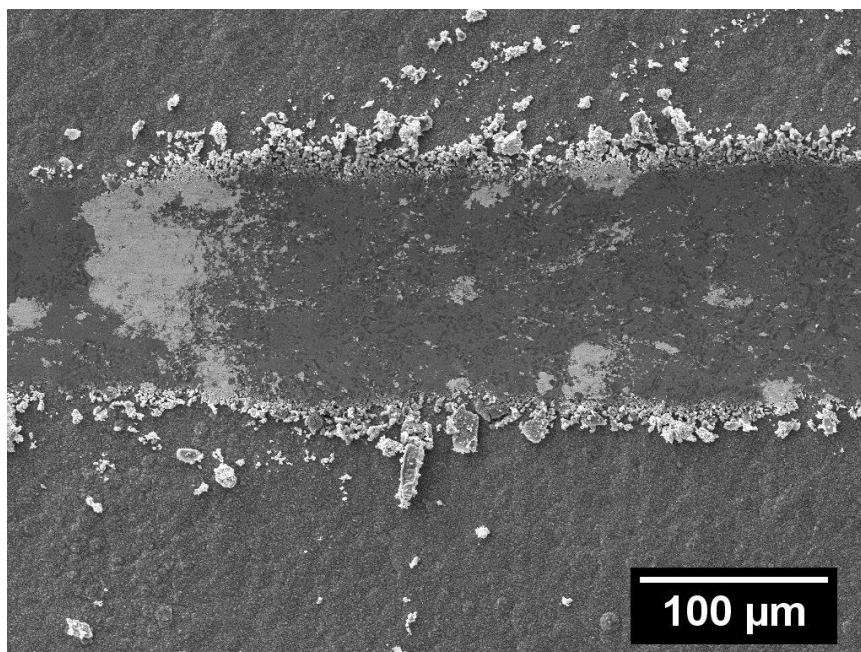


Pro vzorek 6640 vypadala závislost zvukové emise na poloze indentoru následovně:

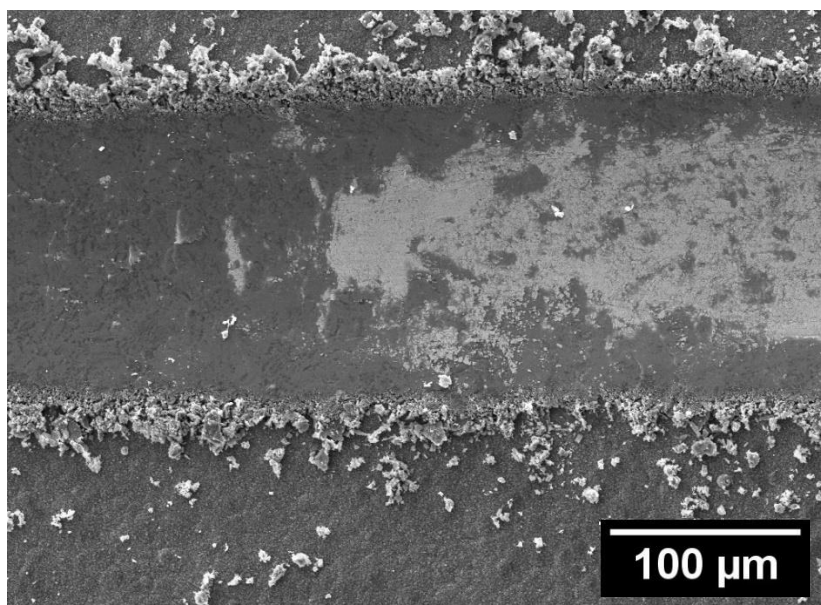


Obrázek 38: Závislost zvukové emise na poloze indentoru.

Na pozici 1–1,5 mm od počátku měření je zaznamenán výrazný výkyv křivky, obrázek 39 zobrazuje, že emise byla způsobena náhlým odloupením tenké vrstvy. K úplnému odtrhávání začalo docházet až na 2,7 mm daleko od počátku testování (viz obrázek 40), při zátěžné síle o velikosti zhruba 135 N.



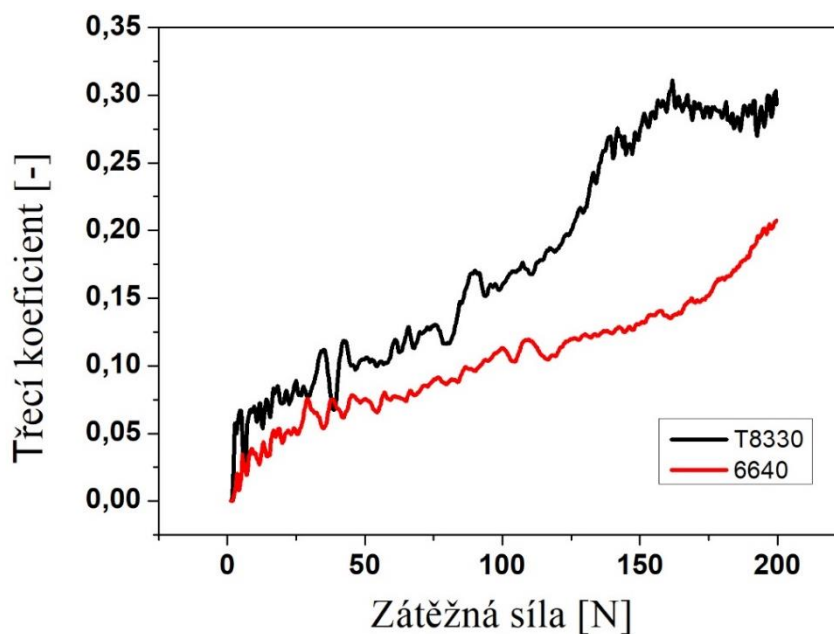
Obrázek 39: Oblast ve vzdálenost 1-1,5 mm od počátku, kde došlo k prvnímu odloupení tenké vrstvy.



Obrázek 40: Oblast na vzorku 6640, kde začalo docházet k odtrhávání povlaku.

Další veličinou, která byla měřena, byl koeficient tření. Přístroj zaznamenává průběh normálové síly  $F_N$  a tangenciální (axiální) síly  $F_t$  působící na indentor, koeficient tření  $\mu$  je následně definován jako  $\mu = F_t / F_N$ . Pro jeho určení je nutno vytvořit graf závislosti koeficientu tření na zátěžné síle. Velikost koeficientu tření pak poznáme tak, že křivka přestane mít rostoucí charakter a začne oscilovat kolem určité hodnoty, která jej definuje.

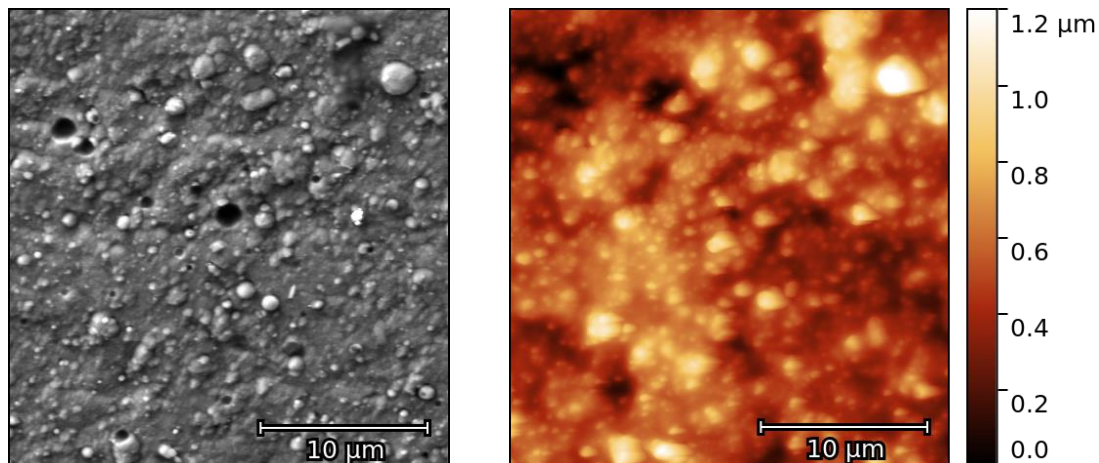
U obou vrstev roste koeficient tření s rostoucí zátěžnou silou. Pro vzorek T8330 se koeficient tření pohybuje v rozmezí  $\mu = 0,05-0,28$  a pro vzorek 6640 je koeficient tření v rozmezí  $\mu = 0,025-0,15$ .



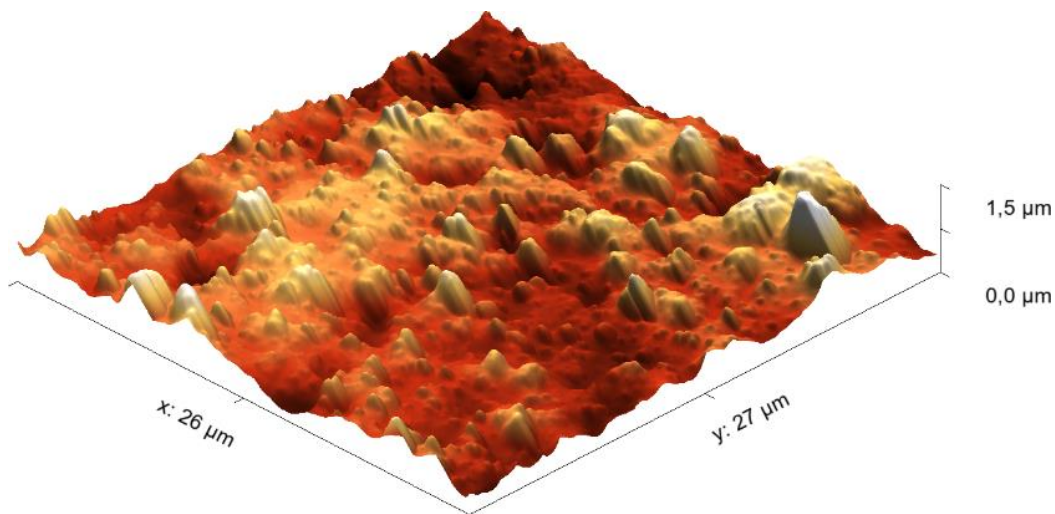
Obrázek 41: Závislost třecího koeficientu  $\mu$  na zátěžné síle.

### 3.4.4. Měření drsnosti komerčních vzorků

Měření drsnosti komerčních vzorků bylo provedeno na zařízení LiteScope (NenoVision) metodou Correlative Probe & Electron Microscopy čili metodou korelační sondy a elektronové mikroskopie (CPEM), která umožňuje získat obrazy z mikroskopů AFM a SEM z přesně stejného místa. Obrázky 42 a 43 zobrazují povrch vzorku T8330 pořízených CPEM. Obrázek 44 zobrazuje ve 3D povrch pozorovaného vzorku.



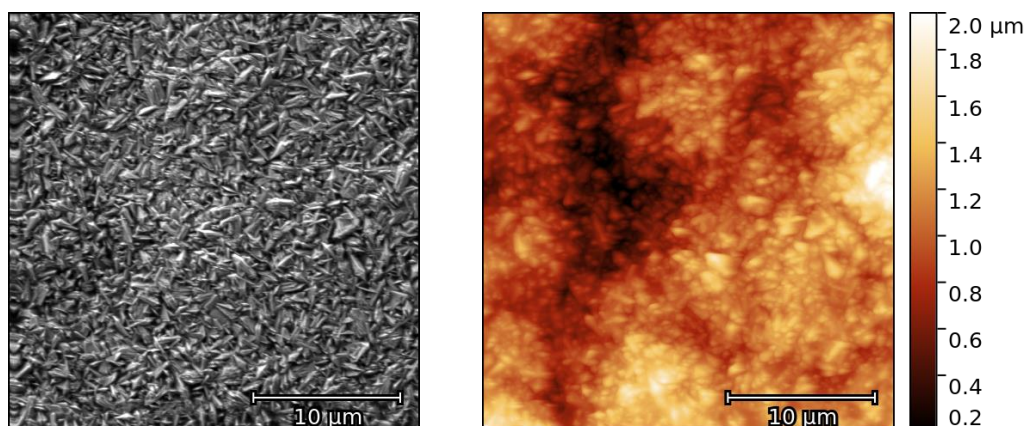
Obrázky 42 a 43: Snímky povrchu vzorku T8330 zobrazující jeho drsnost. Srovnání snímku SEM (vlevo) se snímkem AFM (vpravo).



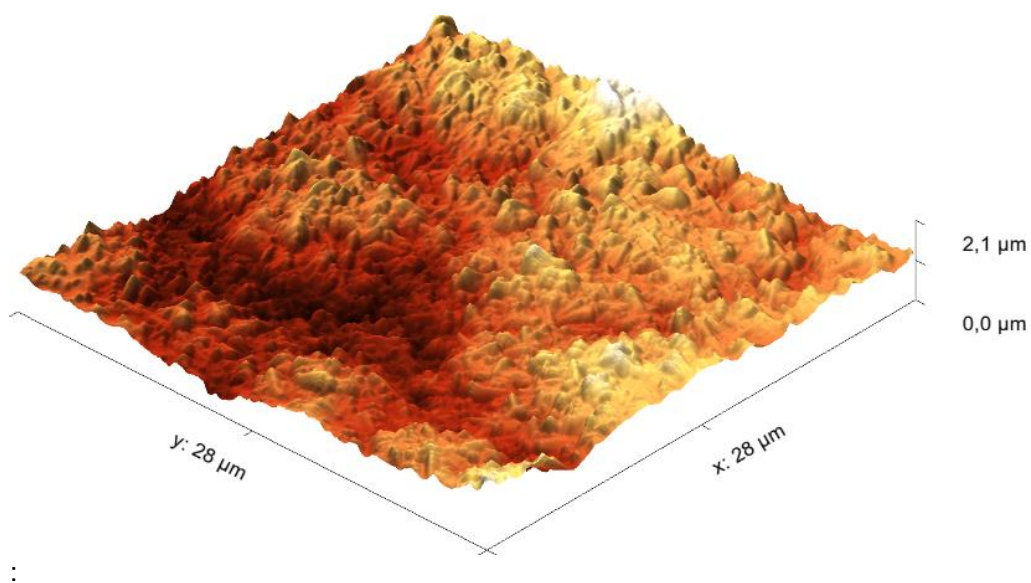
Obrázek 44: 3D povrch T8330, kombinace signálů SEM a AFM.



Obrázky 45 a 46 zobrazují povrch vzorku 6640, pořízených metodou CPEM. Obrázek 47 zobrazuje ve 3D povrch pozorovaného vzorku.



Obrázek 45 a 46: Snímky povrchu vzorku 6640 zobrazující jeho drsnost. Srovnání snímku SEM (vlevo) se snímkem AFM (vpravo).



Obrázek 47: 3D povrch 6640, kombinace signálů SEM a AFM.

Výsledná drsnost vzorků:

- T8330:  $R_a = 4,0 \mu\text{m}$ ,  $R_{MS} = 0,2 \mu\text{m}$
- 6640:  $R_a = 7,0 \mu\text{m}$ ,  $R_{MS} = 0,3 \mu\text{m}$



# 4. VÝSLEDKY A ZHODNOCENÍ

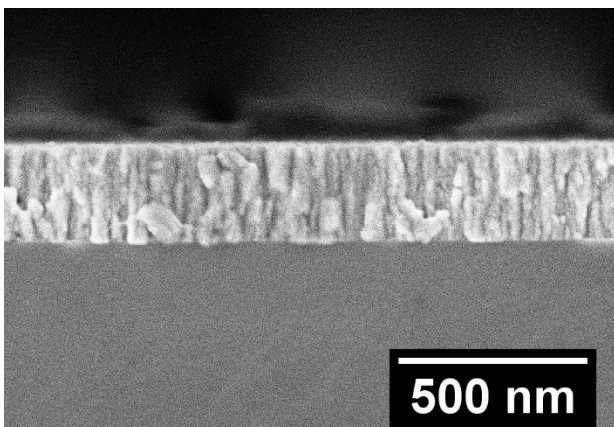
## 4.1. Výsledná tloušťka vrstev

U laboratorních vzorků byla tloušťka měřena již během deponování v aparatuře, ale jelikož byl snímač umístěn pod úhlem ve větší vzdálenosti od zdroje deponovaného materiálu, nelze tyto hodnoty brát jako skutečné, ale pouze jako orientační.

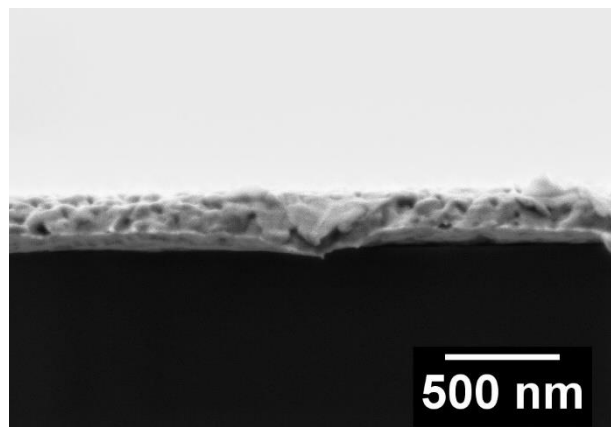
Reálná tloušťka byla změřena pomocí SEM tím způsobem, že se vybraný vzorek rozlomil a pozorovala se rovina lomu, na které bylo možno snadno rozlišit povlak od substrátu.

Tabulka 3: Výsledná tloušťka nadeponovaných vrstev;  $b_{ap}$ –tloušťka změřená v aparatuře,  $b_{SEM}$ –tloušťka změřená v SEM.

	$b_{ap}$ [nm]	$b_{SEM}$ [nm]
Niklový vzorek	300	<b>250</b>
Měděný vzorek	450	<b>300</b>



Obrázek 48: Lom niklového vzorku.



Obrázek 49: Lom měděného vzorku.

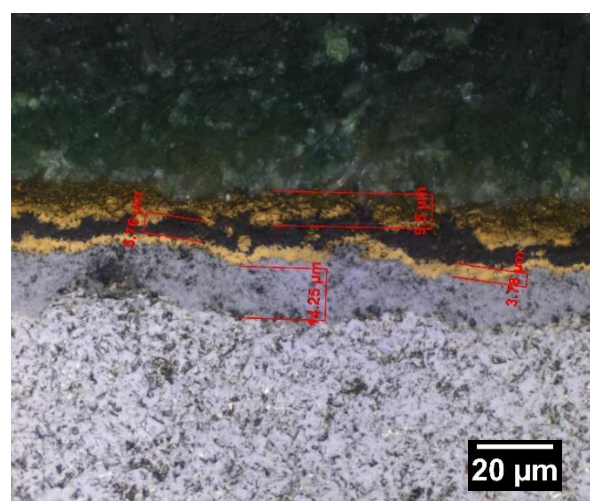
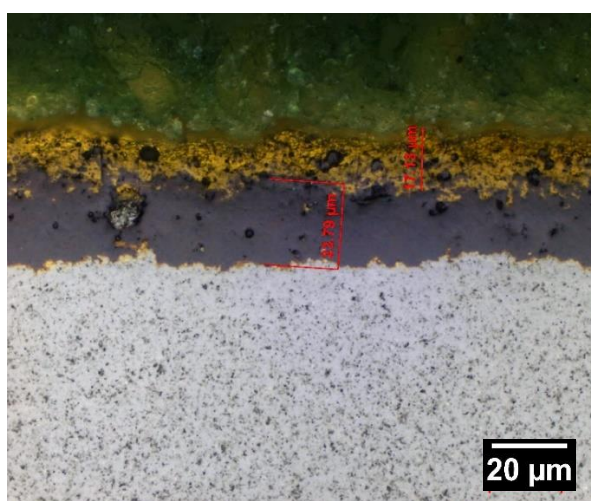
Obrázek 48 zobrazuje niklový vzorek, lze na něm dobře rozpoznat křehký lom a sloupcovitou strukturu typickou pro magnetronové naprašování. Obrázek 49 zobrazuje lom měděného vzorku, kde je patrné, že se vzorek během lámání tvárně vytáhl a vznikl tzv. hřebínek.

Tloušťka komerčně připravených vzorků byla měřena pomocí světelné mikroskopie z výbrusů. Tloušťka vrstvy byla měřena několikrát, průměrnou hodnotu zobrazují tabulky 4 a 5.

Tabulka 4 a 5: Výsledné tloušťky tenkých vrstev komerčních vzorků;  $b_{PRŮM}$  – průměrná tloušťka.

T8330		
vrstva	$b_{PRŮM}$ [μm]	odchylka[μm]
Zlatá	<b>24</b>	±1
Tmavá	<b>15</b>	±1

6640		
vrstva	$b_{PRŮM}$ [μm]	odchylka[μm]
Vnější zlatá	<b>11</b>	±2
Tmavá	<b>7</b>	±1
Vnitřní zlatá	<b>3</b>	±1
Bílá	<b>14</b>	±4



Obrázky 50 a 51: Snímky analyzující tloušťky vrstev vzorků T8330 (vlevo) a 6640 (vpravo).

## 4.2. Výsledky měření nanotvrlosti a Youngova modulu

Tabulka 6: Výsledné materiálové vlastnosti laboratorních vzorků.

	Laboratorní vzorky			
	Ni vrstva		Cu vrstva	
	Tvrlost	Odchylka	Tvrlost	Odchylka
Nanotvrlost [HV]	<b>163</b>	± 6	<b>115</b>	± 8
Youngův modul [GPa]	<b>102</b>	± 4	<b>145</b>	± 5

Tabulka 7: Výsledné materiálové vlastnosti průmyslových vzorků.

	Průmyslové vzorky			
	T8330		6640	
	Tvrlost	Odchylka	Tvrlost	Odchylka
Nanotvrlost [HV]	<b>992</b>	± 14	<b>1001</b>	± 11
Youngův modul [GPa]	<b>319</b>	± 6	<b>402</b>	± 3

Vzhledem k tloušťce tenkých vrstev na průmyslových vzorcích, která se pohybuje v řádech mikrometrů a hloubce maximálního vtisku, která se pohybuje v řádech stovek nanometrů, byla poměřována tvrdost mezi jednotlivými vrstvami, nikoli mezi vrstvou a substrátem.

### 4.3. Výsledky měření drsnosti vrstev

Tabulka 8: Výsledná drsnost povrchu vzorků.

	Laboratorní vzorky		Průmyslové vzorky	
	Ni vrstva:	Cu vrstva:	T8330:	6640:
$R_a$ [nm]	<b>35</b>	<b>293</b>	<b>4,0</b>	<b>7,0</b>
$R_{MS}$ [nm]	2	13	0,2	0,3

### 4.4. Výsledky měření adheze a koeficientu tření

Velikost adheze tenkých vrstev byla měřena pouze u komerčně připravených vzorků. Tloušťka laboratorně nadeponovaných vrstev byla natolik malá (stovky nanometrů), že aplikace scratch testu zde nepřípadala v úvahu.

Tabulka 9: Výsledná kritická zátěžná síla  $F_{krit}$  a třecí koeficient  $\mu$ .

	$F_{krit}$ [N]	$\mu$ [-]
T8330	<b>150</b>	<b>0,05–0,28</b>
6640	<b>135</b>	<b>0,02–0,15</b>

## 5. ZÁVĚR

Tato práce se zabývala metodami nanášení tenkých vrstev a jejich analýzou. V teoretické části byly shrnuty metody nanášení tenkých vrstev PVD a CVD. Byly představeny různé druhy metod spadajících do kategorií PVD a CVD a následně byly uvedeny jejich výhody a nevýhody. V další kapitole byly popsány vybrané charakterizační metody tenkých vrstev, a to zejména nanotvrdość, drsnost, adheze a tloušťka. Poslední kapitola teoretické části se zabývala vybranými zobrazovacími metodami využitelnými pro analýzu tenkých povlaků, tj. světelná a skenovací elektronová mikroskopie.

Praktická část se zabývala porovnáním vlastností tenkých vrstev, z nichž dvě byly připraveny v laboratorních podmínkách a dvě průmyslově zhotovené. Laboratorně připravené vrstvy byly nanášeny metodou magnetronového naprašování (nikl) a metodou depozice z plynné fáze (měď) na křemíkový substrát. Tloušťka těchto vrstev se pohybovala v rozmezí 250–300 nm. Větší tloušťky nebylo možno dosáhnout z důvodu malého výkonu depoziční aparatury. Při delších depozicích by docházelo k přehřívání magnetronové hlavy nebo k vyčerpání zásob mědi ve wolframovém košíčku. Tloušťka komerčně dostupných vrstev se pohybovala v řádu desítek až stovek mikrometrů. Tyto vrstvy jsou vyráběny jako multivrstvy, vnější povlaky poskytují tvrdost a vysokoteplotní odolnost, vnitřní slouží ke zlepšení adheze mezi substrátem a vrchní vrstvou, popřípadě k vyrovnání vnitřního prnutí.

V rámci praktické části této práce byly analyzovány tyto materiálové vlastnosti: nanotvrdość, Youngův modul pružnosti, drsnost a adheze. Nanotvrdość a Youngův modul pružnosti byly měřeny pomocí Nanoindentoru NHT<sup>2</sup>. Výsledná hodnota nanotvrdości laboratorních vrstev se pohybovala kolem 160 HV u niklového vzorku a 115 HV u měděného vzorku. Vzhledem k tloušťce těchto vrstev a jejich laboratorní přípravě nebylo možno očekávat vyšší výsledky. Youngův modul pružnosti laboratorních vzorků se pohyboval v rozmezí 100–150 GPa. Výsledná nanotvrdość průmyslově zhotovených vzorků se pohybovala kolem 1000 HV. Jelikož tyto vzorky jsou upichovací destičky, je zde vysoká tvrdost základním požadavkem. Youngův modul pružnosti průmyslových vzorků se nacházel v rozmezí 300–400 GPa.

Drsnost laboratorních vrstev byla provedena pomocí technologie AFM. Měření komerčních vrstev bylo provedeno metodou CPEM, což je metoda kombinující AFM a SEM umožňující zobrazit povrch vzorku z přesně stejného místa. Měření bylo provedeno firmou NenoVision s.r.o. na zařízení LiteScope. Výsledkem byla střední aritmetická hodnota drsnosti  $R_a$  a střední kvadratická hodnota drsnosti  $R_{MS}$ . Parametr  $R_a$  udává průměrnou hodnotu drsnosti a  $R_{MS}$  má význam střední kvadratické odchylky. Výsledná drsnost laboratorních vzorků se pohybovala v řádech stovek nanometrů, drsnost průmyslových vzorků v řádech tisíců nanometrů. Lze tedy prohlásit, že laboratorně připravené vrstvy vykazují výrazně nižší drsnost.

Adheze tenkých vrstev byla měřena metodou scratch test. Měření proběhlo pouze pro průmyslově zhotovené vzorky. Analýza pomocí scratch testu u laboratorních vzorků nepřipadala v úvahu z důvodu příliš malé tloušťky jejich tenkých vrstev. Veličina, kterou byla porovnána výsledná adheze průmyslových vrstev je kritická

zátěžná síla, tj. velikost zátěžné síly při kterém dojde k odtržení povlaku od podkladu. Pro PVD vzorek T8330 se kritická zátěžná síla pohybovala kolem 150 N. Pro CVD vzorek 6640 kolem 135 N. Lze tedy prohlásit, že PVD vzorek vykazoval vyšší hodnotu adheze než CVD. Dále byl měřen koeficient tření, což je poměr tangenciální ku normálové síle působící na indentor. Jelikož v průběhu měření zátěžná síla lineárně rostla, vzrůstala i hodnota koeficientu tření. Během měření PVD vzorku byla změřena hodnota 0,05–0,28. U CVD vzorku 0,02–0,15.

Laboratorní vrstvy obecně vykazovaly horší materiálové vlastnosti než průmyslové. Důvodů je hned několik. Zatímco na křemíkové substráty byla nadeponována jen jedna tenká vrstva (měděna nebo niklová), průmyslové vzorky obsahují tzv. multivrstvy, kde každý z nadeponovaných povlaků plní jistou funkci, např. zvýšení tvrdosti, zvýšení odolnosti vůči otěru, snížení vnitřního pnutí, zvýšení adheze mezi povlakem a substrátem aj. Dalším faktorem je průběh přípravy tenkých vrstev, zatímco niklová a měděná vrstva byly připraveny laboratorní cestou. Průmyslové vzorky byly připraveny v prostředí tomu určeném, na přístrojích zaručujících ty nejlepší výsledné vlastnosti.

# SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FREY, Hartmut a Hamid R. KHAN, ed. *Handbook of Thin-Film Technology* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015 [vid. 2017-10-06]. ISBN 978-3-642-05429-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-05430-3
- [2] DOUBRAVA, Marek. Struktura a vlastnosti povlaků připravovaných PVD technologií [online]. 2017 [vid. 2017-10-08]. Dostupné z: <http://dspace.lib.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/67369>
- [3] MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. B.m.: Cambridge University Press, 2014. ISBN 978-0-08-094658-0.
- [4] *Materiály v strojárskéj výrobe a technológie ich finalizácie* [online]. nedatováno [vid. 2017-10-19]. Dostupné z: <https://www.martinus.sk/?ultem=125305>
- [5] *PVD Povlakování* [online]. [vid. 2017-10-10]. Dostupné z: <https://www.pvd.cz/uvod1.html>
- [6] SMITH, P. G. *Introduction to Food Process Engineering*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 978-1-4419-7662-8.
- [7] S.R.O, Residit. Naprašování tenkých vrstev - Časopis Elektro - Odborné časopisy. *Odbornecasopisy.cz* [online]. [vid. 2017-10-08]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/naprasovani-tenkych-vrstev--14441>
- [8] *tenke\_vrstvy\_sma.pdf* [online]. [vid. 2017-10-06]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [9] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2006 [vid. 2017-10-24]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/293-castice-s-nabojem-v-magnetickem-poli>
- [10] *Iontové plátování: nanášení vrstev pomocí páry | Technický týdeník* [online]. [vid. 2017-10-24]. Dostupné z: [https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv-technik/iontove-platovani-nanaseni-vrstev-pomoci-pary\\_27770.html](https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv-technik/iontove-platovani-nanaseni-vrstev-pomoci-pary_27770.html)
- [11] *ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI FAKULTA STROJNÍ - PDF* [online]. [vid. 2017-11-27]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/18249171-Zapadoceska-univerzita-v-plzni-fakulta-strojni.html>
- [12] PAPYRIN, Anatolii, Vladimir KOSAREV, Sergey KLINKOV, Anatolii ALKHIMOV a Vasily M. FOMIN. *Cold Spray Technology*. B.m.: Elsevier, 2006. ISBN 978-0-08-046548-7.
- [13] Historie. *Blog a web o chemii, elektronice a programování* [online]. 5. únor 2012 [vid. 2017-11-07]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/cvd/historie/>
- [14] *CVD.pdf* [online]. [vid. 2017-11-07]. Dostupné z: <http://www.bohler-uddeholm.cz/media/CVD.pdf>

- [15] *Povrchové úpravy plastových výrobků plazmou* [online]. [vid. 2017-11-11]. Dostupné z: [http://www.plastr.cz/files/new35/144-Povrchove\\_upravy\\_plastovych\\_vyrobku\\_plazmou.pdf](http://www.plastr.cz/files/new35/144-Povrchove_upravy_plastovych_vyrobku_plazmou.pdf)
- [16] *Povlakování nástrojů metodou PACVD* [online]. [vid. 2017-11-27]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/povlakovani-nastroju-metodou-pacvd.html>
- [17] PECVD – Plasma Enhanced CVD. *Blog a web o chemii, elektronice a programování* [online]. 5. únor 2012 [vid. 2017-11-13]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/cvd/pecvd-%e2%80%93-plasma-enhanced-cvd/>
- [18] *mereni\_vrstev.pdf* [online]. [vid. 2018-02-19]. Dostupné z: [http://www.kom.tul.cz/to/sdilene/mereni\\_vrstev.pdf](http://www.kom.tul.cz/to/sdilene/mereni_vrstev.pdf)
- [19] PTÁČEK, Luděk a kol. *Nauka o materiálu I*. B.m.: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 978-80-7204-283-8.
- [20] *Elektronová mikroskopie* [online]. [vid. 2018-05-05]. Dostupné z: [http://triton.paru.cas.cz/old-lem/bak/1\\_1.htm](http://triton.paru.cas.cz/old-lem/bak/1_1.htm)
- [21] GOLDSTEIN, Joseph I., Dale E. NEWBURY, Joseph R. MICHAEL, Nicholas W. M. RITCHIE, John Henry J. SCOTT a David C. JOY. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. B.m.: Springer, 2017. ISBN 978-1-4939-6676-9.
- [22] WATT, Ian M. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. B.m.: Cambridge University Press, 1997. ISBN 978-0-521-43591-8.
- [23] LENG, Yang. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. B.m.: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 978-3-527-67079-6.
- [24] BELL, David C. a Natasha ERDMAN. *Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications*. B.m.: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-1-118-49848-4.

# SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

## Zkratky

AFM	Atomic Force Microscopy
BSE	Back-Scattered Electrons
CPEM	Correlative Probe & Electron Microscopy
CVD	Chemical Vapour Deposition
HB	Tvrlost dle Brinella
HRC	Tvrlost dle Rockwella
HV	Tvrlost dle Vickerse
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
$R_a$	Střední Aritmetická Hodnota Drsnosti
$R_{MS}$	Střední Kvadratická Hodnota Drsnosti
SE	Secondary Electrons
SEM	Skenovací Elektronová Mikroskopie
TEM	Transmisní Elektronová Mikroskopie

## Symboly

$A_1$	[HV]	tvrdost vrstvy
$A_2$	[HV]	tvrdost substrátu
$b_{ap}$	[nm]	tloušťka změřená v aparatuře
$b_{PRŮM}$	[ $\mu\text{m}$ ]	průměrná tloušťka
$b_{SEM}$	[nm]	tloušťka změřená v SEM
$F_t$	[N]	tangenciální síla
$F_{krit}$	[N]	kritická zátěžná síla
$F_{max}$	[mN]	maximální zatěžující síla
$F_N$	[N]	normálová síla
$h_{max}$	[nm]	maximální hloubka vtisku
$\rho$	[ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	rychlost nárůstu vlivu substrátu
$x$	[nm]	hloubka vtisku
$x_0$	[nm]	hloubka, ve které začne převládat vliv substrátu
$y$	[HV]	tvrdost kompozitu
$\mu$	[-]	třecí koeficient



# SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Přehled metod PVD. Převzato a upraveno z [3].	12
Obrázek 2: Aplikace technologie tenkých vrstev v praxi (vrtáky). Převzato z [5]	14
Obrázek 3: Schéma mechanismu magnetronového naprašování. Převzato z [8].	16
Obrázek 4: Schéma stříkáčkové pistole pro nástřik studeným plynem, převzato z [11].	18
Obrázek 5: Schéma metody cold spray. Převzato z [11].	18
Obrázek 6: Schéma aparatury pro CVD. Převzato z [8].	19
Obrázek 7: Schéma aparatury pro PACVD. Převzato a upraveno z [15].	21
Obrázek 8: Schéma scratch testu. Převzato z [18].	24
Obrázek 9: Schéma optické části mikroskopu. Převzato z [19].	26
Obrázek 10: Schéma kolmého osvětlení vzorku. Převzato z [19].	26
Obrázek 11: Schéma šikmého osvětlení vzorku. Převzato z [19].	27
Obrázek 12: Schéma interakčního objemu. Převzato z [23].	28
Obrázek 13: Graf udávající závislost mezi počtem SE, BSE a jejich energií. Převzato z [24].	28
Obrázek 14: 50 000× zvětšený povrch niklové PVD vrstvy. Urychlovací napětí 2kV, detektor SE.	30
Obrázek 15: 30 000× zvětšený povrch niklové PVD vrstvy. Urychlovací napětí 10kV, detektor SE.	31
Obrázek 16: Struktura povrchu se stopou po indentaci.	32
Obrázek 17: Fotografie nanoindentoru.	32
Obrázek 18: Závislost zátěžné síly na hloubce vtisku.	33
Obrázek 19: Závislost tvrdosti niklové vrstvy na hloubce vtisku.	34
Obrázek 20: Závislost Youngova modulu pružnosti v niklové vrstvy na hloubce vtisku.	35
Obrázek 21: Snímek Ni vzorku, pořízený mikroskopem AFM.	35
Obrázek 22: Vzniklá slitina wolframu a niklu v košíčku.	36
Obrázek 23: Wolframový košíček po depozici mědi.	36
Obrázek 24: 30 000× zvětšený povrch měděné CVD vrstvy. Urychlovací napětí 2kV.	37
Obrázek 25: 15 000× zvětšený povrch měděné CVD vrstvy se stopou po vtisku. Urychlovací napětí 20kV.	37
Obrázek 26: Závislost tvrdosti měděné vrstvy na hloubce vtisku.	38
Obrázek 27: Závislost Youngova modulu pružnosti v niklové vrstvy na hloubce vtisku.	39
Obrázek 28: Snímek Ni vzorku, pořízený mikroskopem AFM.	39
Obrázek 29: Vybroušená struktura T8330.	40
Obrázek 30: Vybroušená struktura 6640.	40
Obrázek 31: Závislost hloubky vtisku na nanotvrdosti vzorku T8330.	41

Obrázek 32: Závislost hloubky vtisku na nanotvrdosti vzorku 6640. ....	41
Obrázek 33: Závislost Youngova modulu pružnosti vzorku T8330 na hloubce vtisku. ....	42
Obrázek 34: Závislost Youngova modulu pružnosti vzorku 6640 na hloubce vtisku. ....	42
Obrázek 35: Závislost zvukové emise na délce měření.....	43
Obrázek 36: Snímek povrchu vzorku T8330 zobrazující oblast, kde došlo k náhodnému výkyvu akustické emise. Červené šipky odkazují na místa, kde došlo k odtržení povlaku. ....	44
Obrázek 37: Snímek povrchu vzorku T8330 zobrazující oblast, kde se tenká vrstva začala oddělovat. ....	44
Obrázek 38: Závislost zvukové emise na poloze indentoru.....	45
Obrázek 39: Oblast ve vzdálenost 1-1,5 mm od počátku, kde došlo k prvnímu odloupení tenké vrstvy.....	45
Obrázek 40: Oblast na vzorku 6640, kde začalo docházet k odtrhávání povlaku.....	46
Obrázek 41: Závislost třecího koeficientu $\mu$ na zátěžné síle.....	46
Obrázky 42 a 43: Snímky povrchu vzorku T8330 zobrazující jeho drsnost. Srovnání snímku SEM se snímekem AFM. ....	47
Obrázek 44: 3D povrch T8330, kombinace signálů SEM a AFM.....	47
Obrázky 45 a 46: Snímky povrchu vzorku 6640 zobrazující jeho drsnost. Srovnání snímku SEM se snímekem AFM. ....	48
Obrázek 47: 3D povrch 6640, kombinace signálů SEM a AFM.....	48
Obrázek 48: Lom niklového vzorku. ....	49
Obrázek 49: Lom měděného vzorku. ....	49
Obrázky 50 a 51: Snímky analyzující tloušťky vrstev vzorků T8330 a 6640.....	50

# SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Výpočet střední hodnoty rozměru clusterů. ....	31
Tabulka 2: Výpočet rozměru Cu clusteru. ....	38
Tabulka 3: Výsledná tloušťka nadeponovaných vrstev; $b_{ap}$ –tloušťka změřená v aparatuře, $b_{SEM}$ –tloušťka změřená v SEM. ....	49
Tabulky 4 a 5: Výsledné tloušťky tenkých vrstev komerčních vzorků; $b_{PRŮM}$ –průměrná tloušťka. ....	50
Tabulka 6: Výsledné materiálové vlastnosti laboratorních vzorků. ....	50
Tabulka 7: Výsledné materiálové vlastnosti průmyslových vzorků. ....	50
Tabulka 8: Výsledná drsnost povrchu vzorků. ....	51
Tabulka 9: Výsledná kritická zátěžná síla $F_{krit}$ a třecí koeficient $\mu$ . ....	51