

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek
Obor: Inženýrství pevných látek

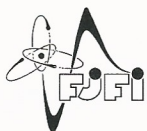


**Příprava a analýza tenkých vrstev
slitin s vysokou entropií nanesených
metodou Ionized Jet Deposition**

**Preparation and analysis of High
Entropy Alloys thin films deposited
by Ionized Jet Deposition method**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Jáchym Lis
Vedoucí práce: Ing. Jakub Skočdopole
Rok: 2023



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: Jáchym Lis

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Inženýrství pevných látek

Akademický rok: 2022/2023

Název práce česky: **Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition**

Název práce anglicky: **Preparation and analysis of High Entropy Alloys thin films deposited by Ionized Jet Deposition method**

Jazyk práce: čeština

Pokyny pro vypracování:

Slitiny s vysokou entropií patří mezi aplikačně nadějně a v současnosti intenzivně zkoumané třídy materiálů, vykazujících neobvyklé mechanické, termické a strukturální vlastnosti vyplývající z jejich mikrostrukturální podstaty. Řadu těchto vlastností lze efektivně využít v případě, že jsou deponovány ve formě tenké vrstvy. Tomuto tématu je věnována náplň navrhované práce.

Při řešení postupujte podle následujících bodů.

- I. Rešeršní část
 - 1) Popis slitin s vysokou entropií a jejich základních vlastností
 - 2) Metoda Ionized Jet Deposition: princip, vlastnosti, možnosti aplikace
 - 3) Přehled depozičních metod používaných v současné době pro přípravu tenkých vrstev
- II. Experimentální část
 - 1) Seznámení se s oboukovou pecí a příprava terčíku HEA pro metodu IJD
 - 2) Seznámení se s experimentální aparaturou Jet Dep 100 a příprava tenkých vrstev pomocí metody IJD
 - 3) Experimentální analýza připravených vrstev (RTG difrakce, nanoindentace, SEM, Ramanova spektroskopie, měření transportu tepla). Diskuze výsledků.

Doporučená literatura:

- [1] Leathem, S.O., Stoltz, P., Messmer, P., Bruhwiler, D.L., Cambier, J.-L.: The Open Plasma Physics Journal **3** (2010) 20-27.
- [2] Raadu, M. A., Rasmussen, J. J.: Astrophysics and Space Science **144** (1988) 43-71.
- [3] Nozar, P.: Ionized Jet Deposition Technique, a new class of thin film deposition equipment. Proceedings of Vacuum Symposium, Coventry, 16 October 2014.
- [4] Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S.: High-Entropy Alloys. Elsevier, London 2014.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jakub Skočdopole, Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

Jména a pracoviště konzultantů:

doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc., Ing. Petr Levinský, Ph.D., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

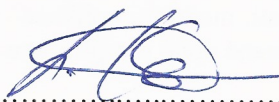
Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2022

Termín odevzdání bakalářské práce: 2. 8.. 2023

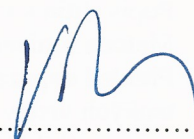
Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....
garant oboru



.....
vedoucí katedry




.....
děkan

V Praze dne 20. 10. 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne ...2. 8. 2023..


.....
Jáchym Lis

Poděkování

Děkuji Ing. Jakubovi Skočdopole za vedení mé bakalářské práce a množství cenných rad při jejím vypracování. Dále bych rád poděkoval doc. Ing. Ladislavu Kalvodovi, CSc. za konzultace ohledně vypracování práce a výsledků měření, Ing. Jiřímu Čapkovi, Ph.D. a Ing. Karlu Trojanovi, Ph.D. za spolupráci při fázové analýze vzorků a kolektivu KIPL za příjemné pracovní prostředí. Rád bych také poděkoval své rodině za podporu během studia a jazykovou korekturu této práce.

Jáchym Lis

Název práce:

Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition

Autor: Jáchym Lis

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Jakub Skočdopole

Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Konzultanti: doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc.; Ing. Petr Levinský, PhD.

Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt:

Cílem této bakalářské práce byl výzkum přípravy tenkých vrstev slitin s vysokou entropií pomocí metody Ionized jet deposition. V teoretické části jsou popsány slitiny s vysokou entropií, dále je představena metoda IJD a krátce jsou popsány další v práci použité analytické metody. V experimentální části práce je popsána příprava terčíku pro nanášení slitiny FeNiCoCuCr metodou IJD. Z tohoto terčíku bylo následně nanášeno celkem šest vrstev, z čehož byly dvě testovací a následné čtyři byly zaměřené na studium vlivu nanášecího napětí. Tato série čtyř vzorků byla analyzována pomocí metod AFM, SEM, EDS a XRD za účelem stanovení tloušťky vrstev, homogenity povrchu, prvkového a fázového složení a jejich závislosti na nanášecím napětí. Analýzy ukázaly s rostoucím nanášecím napětím klesající tloušťku vrstvy, mírně klesající homogenitu, přibližně konstantní prvkové složení a obsah FCC fází s malým podílem oxidů. Zároveň byl ve vrstvách i terčíku zjištěn obsah kyslíku. V dalším výzkumu by bylo vhodné se zaměřit na zvýšení homogenity vrstev a úpravu jejich prvkového složení, zejména odstranění kyslíku.

Klíčová slova:

Slitiny s vysokou entropií, Ionized Jet Deposition, tenké vrstvy

Title:

Preparation and analysis of High Entropy Alloys thin films deposited by Ionized Jet Deposition method

Author: Jáchym Lis

Abstract: The aim of this bachelor thesis was to investigate the preparation of high-entropy alloys thin films using the Ionized Jet Deposition method. In the theoretical part, high-entropy alloys are described, the IJD method is introduced and other analytical methods used in the thesis are briefly explained. In the experimental part of the thesis the preparation of the target for deposition of FeNiCoCuCr alloy by IJD method is described. A total of six layers were subsequently deposited from this target, two of which were test layers and the subsequent four were aimed at studying the effect of the deposition voltage. This series of four samples was analysed by AFM, SEM, EDS and XRD to determine the layer thickness, surface homogeneity, elemental and phase composition and their dependence on the deposition voltage. The analyses showed decreasing layer thickness, slightly decreasing homogeneity and approximately constant elemental composition with increasing deposition voltage and FCC content of phases with a small proportion of oxides. At the same time, the oxygen content was detected both in the layers and target. Future research should focus on increasing the homogeneity of the layers and modifying their elemental composition, especially the removal of oxygen.

Key words: High Entropy Alloys, Ionized Jet Deposition, thin films

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	11
1.1 Slitiny s vysokou entropií (HEAs)	11
1.1.1 Definice HEAs	11
1.1.2 Hlavní jevy ovlivňující vlastnosti HEAs	12
1.1.3 Krystalické struktury jednotlivých v práci použitých prvků	16
1.2 Metoda Ionized Jet Deposition (IJD)	16
1.2.1 Popis funkce IJD	17
1.3 Oblouková pec	19
1.4 Použité analytické metody	19
1.4.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	20
1.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	20
1.4.3 Energiově disperzní spektroskopie (EDS/EDX/XEDS)	21
1.4.4 Rentgenová strukturní analýza (XRD)	21
2 Experimentální část	23
2.1 Příprava terčků pro nanášení metodou IJD	23
2.2 Příprava tenkých vrstev HEAs nanesených metodou IJD	25
2.3 Analýza připravených vrstev pomocí AFM	28
2.3.1 Měření tloušťky připravených vrstev	29
2.3.2 Analýza homogenity povrchu vrstev	29
2.3.3 Diskuze	34
2.4 Analýza homogenity povrchu vrstev pomocí SEM	35
2.4.1 Diskuze	37
2.5 Analýza prvkového složení vrstev pomocí EDS	38
2.5.1 Diskuze	39
2.6 Kvalitativní fázová analýza vrstev pomocí XRD	41
2.6.1 Diskuze	45
Závěr	48
Literatura	50

Úvod

Tato práce se zabývá přípravou a analýzou tenkých vrstev slitin s vysokou entropií (zkráceně HEAs).

HEAs jsou zajímavou alternativou ke konvenčním slitinám, jelikož je u nich možné dosáhnout např. takové tvrdosti, pevnosti, tepelné a elektrické vodivosti, otěruvzdornosti, korozivzdornosti, žáruvzdornosti, rezistenci vůči difuzi, či kombinaci těchto a dalších vlastností, jejichž dosažení je u konvenčních slitin výrazně náročnější. [1]

Díky tomu by se mohly HEAs v budoucnu uplatnit při výrobě komponent, na něž jsou kladeny vysoké konstrukční nároky, například v kosmických a oceánských technologiích, jaderných reaktorech, vodíkových nádržích apod. Neopomenutelnou výhodou v jejich využití by mohla být i snadnější recyklace, neboť zpravidla nejsou náchylné na malé změny v koncentracích jejich složek tolik jako konvenční slitiny, u nichž jsou obvykle k úpravám vlastností používány malé koncentrace příměsí, a tedy i malá změna jejich koncentrace může mít velký dopad na vlastnosti slitin.

Jedním z hlavních společných znaků HEAs je zvýšená tvrdost, která ale způsobuje vysokou náročnost obrábění z nich vyrobených komponent. Je tudíž vhodné pouze nanášet na povrch komponent vyrobených z konvenčních materiálů tenké vrstvy HEAs, které jejich povrchům dodávají vlastnosti HEAs za pouze mírně zvýšené náročnosti výroby.

Využití HEAs je v současné době převážně ve fázi výzkumu, který je mimo jiné zaměřen i na vliv možných kombinací a koncentrací prvků na způsob vzniku a vlastnosti slitin, které by bylo možno dále využít v technologickém výzkumu s cílem výroby např. výše zmíněných součástí. Zvláštní pozornost je věnována slitinám z kovů snadno dostupných a použitelných v inženýrské praxi, jako jsou např. slitina TaHfNbZrTi nebo FeNiCoCuCr.

Příprava tenkých vrstev HEAs v laboratoři Aplikované fotoniky a kvantových technologií na Katedře inženýrství pevných látek (LAPQT) probíhá metodou Ionized Jet Deposition (zkráceně IJD) vyvinutou firmou Noivion S.r.l.

Pro zjednodušení a zrychlení výzkumu jsou terčíky, ze kterých je materiál nanášen, vyráběny přímo v LAPQT pomocí tavení směsi práškových kovů v obloukové peci. Poté jsou terčíky upnuty do komory IJD a probíhá nanášení tenké vrstvy na vybraný substrát. Následně je substrát s nanesenou vrstvou analyzován pomocí mikroskopie atomárních sil, skenovací elektronové mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie a rentgenové strukturní analýzy.

V teoretické části práce jsou popsány slitiny s vysokou entropií (HEAs), depoziční metoda Ionized Jet Deposition (IJD) a další zařízení a metody použité pro přípravu a analýzu tenkých vrstev HEAs. V praktické části práce se dále nachází detailní popis přípravy tenkých vrstev HEAs a jejich následných analýz.

Kapitola 1

Teoretická část

V teoretické části této práce jsou představeny slitiny s vysokou entropií a depoziční metoda IJD; na závěr teoretické části jsou krátce popsány ostatní techniky, které byly v průběhu praktické části práce použity.

1.1 Slitiny s vysokou entropií (HEAs)

Jako slitiny s vysokou entropií (high-entropy alloys, vysokoentropické slitiny, zkráceně HEAs) jsou označovány slitiny pěti a více prvků o atomových koncentracích mezi 5 % a 35 %, případně s celkovou konfigurační entropií (její definice viz vztah 1.1 níže) $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1,5 R$, kde $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ je plynová konstanta.

Konvenční běžně používané slitiny se obvykle skládají z jednoho majoritního prvku (např. Fe, Cu, Al, Ti, Ni) a jsou pro získání požadovaných vlastností slitiny legovány dalšími, tzv. minoritními prvky.

V následujících sekcích (1.1.1–1.1.3) jsou detailněji popsány hlavní jevy ovlivňující vlastnosti vysokoentropických slitin.

1.1.1 Definice HEAs

Existuje více definic HEAs, dvě nejvíce používané jsou formulovány následovně [1]:

- 1. Slitiny pěti a více tzv. základních prvků o atomových koncentracích 5 – 35 %; každý další prvek o koncentraci nižší než 5 % označujeme jako minoritní.**

Tato definice je bohužel problémová v případě slitin o velmi vysokém počtu prvků – např. v případě slitiny složené z více než 20 prvků je již průměrná atomová koncentrace jednotlivých prvků nižší než 5 %, ačkoliv entropie takovéto slitiny je značná. Z toho důvodu je brána spíše jako doporučení.

2. Slitiny s celkovou konfigurační entropií $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1,5 R$.

Pokud $\Delta S_{\text{conf}} \leq 1 R$, mluvíme o slitinách s nízkou entropií.

Je-li $1 R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1,5 R$, pak o slitinách se střední entropií. V případě polymerů a keramik je očekáváno podobné rozdělení jako u slitin. [1]

Mějme systém složený z několika navzájem oddělených prvků. Při smísení těchto oddělených prvků celková entropie systému vzroste. Tento nárůst je nazýván směšovací entropie a značí se ΔS_{mix} . Směšovací entropie je tvořena čtyřmi příspěvky: konfiguračním příspěvkem, příspěvkem magnetických dipólů, příspěvkem vibračním a příspěvkem vznikajícím důsledkem náhodnosti okamžité distribuce elektronů. Poslední tři jmenované jsou oproti konfiguračnímu příspěvku zanedbatelné (a jejich určení je náročnější), a tedy je často jako směšovací entropie označován pouze její konfigurační příspěvek, který je možno vypočítat takto [1]:

$$\Delta S_{\text{mix}} \simeq \Delta S_{\text{conf}} = k \ln w \quad (1.1)$$

kde $k = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta a w je počet všech mikrostavů v daném stavu systému. Směšovací entropie je tedy extenzivní veličina (závisí na molárním množství) a pro systém jednoho molu tvořeného n prvky o atomových koncentracích x_i ji lze vypočítat takto [1]:

$$\Delta S_{\text{mix}} \simeq -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (1.2)$$

respektive pro ekvimolární systém o n prvcích takto:

$$\Delta S_{\text{mix}} \simeq R \ln n \quad (1.3)$$

Vzhledem k tomu, že přirozený logaritmus je rostoucí funkce, směšovací entropie ekvimolárního systému při rostoucím počtu jeho složek také roste. V tabulce 1.1 jsou vypsány hodnoty konfigurační entropie pro ekvimolární systémy s 1 až 11 složkami.

Tabulka 1.1: Hodnoty směšovací entropie pro ekvimolární systémy 1–11 prvků

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Delta S_{\text{mix}}[R]$	0	0,69	1,10	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,20	2,30	2,40

1.1.2 Hlavní jevy ovlivňující vlastnosti HEAs

Vlastnosti a mikrostruktura HEAs je ovlivňována celou řadou jevů. Čtyři nejvýraznější jevy, odlišné od jevů projevujících se v případě slitin dvou až tří majoritních prvků, jsou:

- **Efekt vysoké entropie (High entropy effect)**
Ovlivňuje formování fází.
- **Efekt silně pokrivené mřížky (Severe lattice distortion effect)**
Ovlivňuje růst, rozdělení a morfologii fází, způsobuje vysokou tvrdost HEAs.
- **Efekt pomalé difuze (Sluggish diffusion effect)**
Zpomaluje změnu fází a difuzi skrz HEAs.
- **Koktejl efekt (Cocktail effect)**
Popisuje vlastnosti HEAs plynoucí z interakce různých prvků a fází.

Efekt vysoké entropie (High entropy effect)

Ve slitinách se vyskytují celkem tři kategorie fází, které mají různé směšovací entalpie ΔH_{mix} a entropie ΔS_{mix} :

- **Prvková fáze (Elemental phase)**
Prvkové fáze se skládají vždy pouze z atomů jednoho prvku. ΔH_{mix} i ΔS_{mix} prvkových fází jsou nízké.
- **Intermetalické sloučeniny (Intermetallic compounds)**
Intermetalické fáze se skládají ze sloučenin, které mají specifickou stechiometrii a krystalovou mřížku – např. NiAl se strukturou B2 nebo Ni₃Ti s DO₂₄ strukturou. Vyznačují se vysokou zápornou ΔH_{mix} , ale mají nízkou ΔS_{mix} . (Podobně jako v případě prvkové fáze jde o uspořádané struktury, které mají nízkou konfigurační entropii.) [1]
- **Tuhý roztok (Solid solution)**
V tuhých roztocích jsou všechny prvky namíchány do struktur BCC, FCC, HCP, tedy každý atom má v blízkém okolí atomy různých prvků na různých pozicích a je porušeno uspořádání na krátkou vzdálenost. Rozdělení atomů jednotlivých prvků do uzlových bodů mřížky může být naprosto náhodné, v tom případě hovoříme o náhodných tuhých roztocích, což je nejdůležitější fáze pro tvorbu HEAs. V některých případech mohou být některé uzlové body obsazovány atomy určitého prvku s vyšší pravděpodobností; takové tuhé roztoky nazýváme uspořádanými. Tuhé roztoky mají střední negativní ΔH_{mix} a vysokou ΔS_{mix} . [1, 2]

Efekt vysoké entropie ovlivňuje formování fází tuhých roztoků na úkor fází prvkových a intermetalických; mimo jiné díky tomu je nejvýraznějším efektem ovlivňujícím vznik HEAs. Klasická metalurgie předpovídá, že v důsledku vzájemné interakce atomů jednotlivých prvků HEAs bude jejich mikrostruktura tvořena různými druhy binárních, ternárních a kvartárních sloučenin (intermetalické fáze), případně oddělených fází. To by znamenalo, že struktura by byla velmi komplikovaná a náročná

na analýzu a takové slitiny by byly velmi křehké. Díky efektu vysoké entropie, který klasická metalurgie neuvažuje, je však mikrostruktura HEAs jednodušší, než bylo očekáváno [1]. Druhý termodynamický zákon říká, že tuhý roztok tvořící vysokoentropickou slitinu se nachází v rovnovážném stavu, pokud je jeho Gibbsova volná energie směšování minimální. Pro její změnu platí:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1.4)$$

kde ΔH_{mix} je změna entalpie směšování, T teplota a ΔS_{mix} změna směšovací entropie. Jak jsme si již ukázali, ΔS_{mix} roste s přirozeným logaritmem počtu prvků v systému, tedy G s rostoucím počtem prvků klesá, což zřejmě vznikající tuhý roztok stabilizuje.

Rostoucí počet prvků ve slitině ale zároveň obecně znamená zvýšenou pravděpodobnost výskytu intermetalických fází v důsledku interakce menšího počtu prvků mezi sebou. [2]

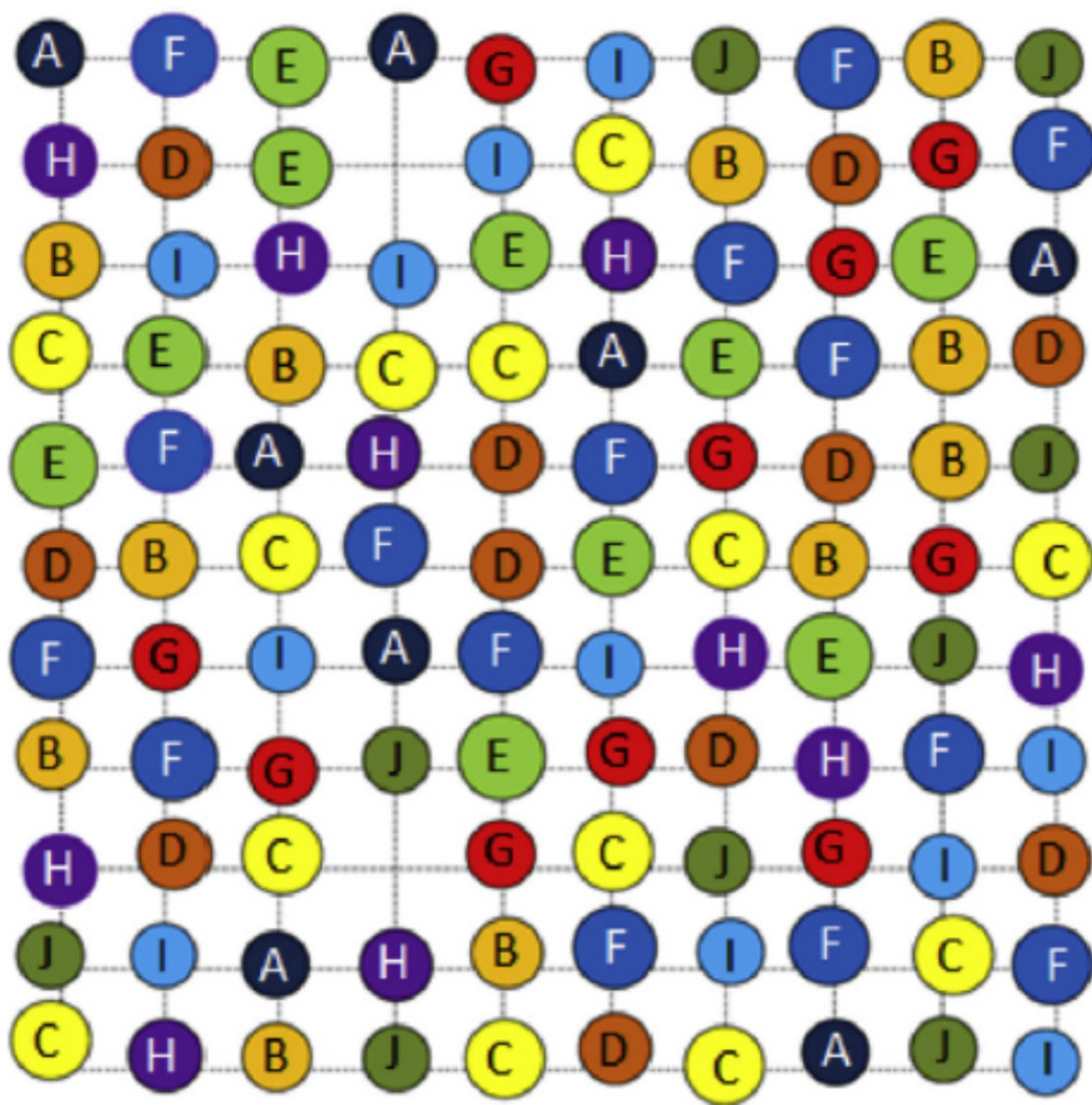
Efekt silně pokrivené mřížky (Severe lattice distortion effect)

V tuhých roztocích, hlavní fázi vysokoentropických slitin, je každý atom obklopen atomy různých atomových hmotností, elektronových a krystalových struktur, či vazebných energií. V důsledku těchto nepravidlostí a asymetrií okolí každého atomu v tuhém roztoku vzniká v dané (BCC, FCC či HCP) mřížce tuhého roztoku vnitřní pnutí, které tuto mřížku deformuje. Tato deformace má následně vliv na řadu vlastností. Např. díky ní v důsledku narušení rovin skluzu vzrůstá pevnost a odolnost slitiny, zatímco naopak zvýšený rozptyl elektronů a fononů na takto deformované mřížce má za následek nižší elektronovou a tepelnou vodivost [2]. Deformace 2D mřížky a BCC struktury obsahující různé atomy v různých bodech je znázorněna na obrázku 1.1, resp. 1.2.

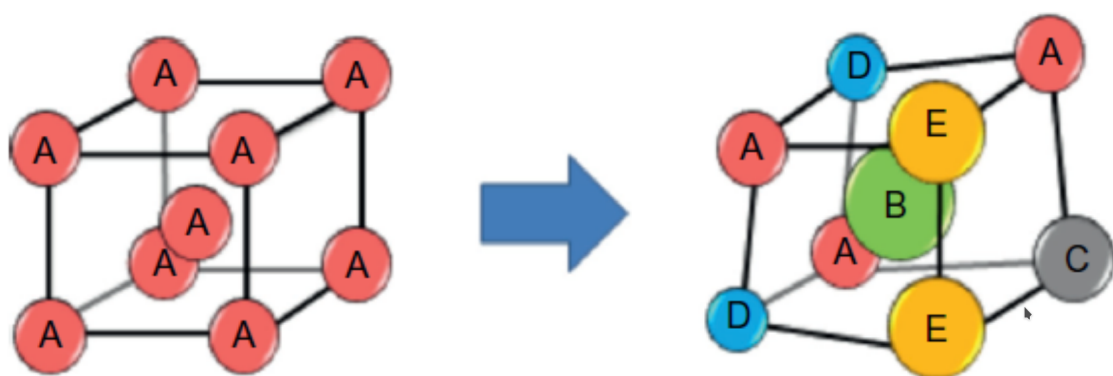
Efekt pomalé difuze (Sluggish diffusion effect)

Nepravidelné uspořádání na krátkou vzdálenost má kromě deformace krystalové mřížky za následek také výraznou nepravidelnou fluktuaci potenciální energie [2], a tedy pokles difuzního koeficientu. Existuje předpoklad, podle kterého difuzní koeficient klesá s rostoucím počtem prvků ve slitině. Pokles difuzního koeficientu zpomalí všechny procesy na bázi difuze, tedy ovlivní i růst, změnu a rozdělení fází v materiálu a umožní lepší kontrolu mikrostruktury a dalších vlastností – dotčena je např. rekrytalizační teplota, růst zrn, rychlost koroze, či rychlost tečení materiálu.

Difuzní koeficient byl měřen např. v případě slitiny CoCrFeMnNi. Měření ale prokázalo silnou závislost difuzního koeficientu na metodě přípravy slitiny; objevily se i případy, kdy jeho hodnota byla blízká hodnotám, které dosahují difuzní koeficienty konvenčních slitin. V současné době je bohužel databáze difuzních koeficientů HEAs nepřilíš rozsáhlá. [2]



Obrázek 1.1: Znázornění deformace 2D mřížky obsahující 10 náhodně uspořádaných prvků [1]



Obrázek 1.2: Znázornění deformace BCC struktury obsahující 5 náhodně uspořádaných prvků v porovnání s případem jednovrstkové fáze [1]

Koktejl efekt (Cocktail effect)

Podle způsobu přípravy mohou HEAs obsahovat různé fáze. Každá z těchto fází má své specifické vlastnosti vyplývající z vzájemné interakce prvků a z pokrivení mřížky. Podle rozdělení, tvaru a velikosti se poté vlastnosti těchto fází kombinují a vytváří tak celkové vlastnosti látky. Tyto kombinace jsou natolik komplexní, že často vznikají vlastnosti, které od slitiny nejsou na základě chemického složení očekávány, a dochází tak k porušování Vegardova pravidla, které říká, že mřížkový parametr tuhého roztoku více prvků je váženým průměrem mřížkových parametrů jednotlivých prvků. [1, 2]

1.1.3 Krystalické struktury jednotlivých v práci použitých prvků

Pro práci byly vybrány prvky Cr, Fe, Co, Ni, a Cu, jelikož mají podobné chemické vlastnosti, krystalizují v podobných strukturách a jejich atomy mají srovnatelnou velikost, díky čemuž by z nich měly snadno vznikat substituční tuhé roztoky. V tabulce 1.2 se nachází popis základních struktur, ve kterých krystalizují jednotlivé výše zmíněné prvky. Strukturním typem se rozumí množina krystalových struktur se stejnou prostorovou grupou souměrnosti a stejným relativním rozložením atomů, iontů nebo molekul v elementární buňce. [3]

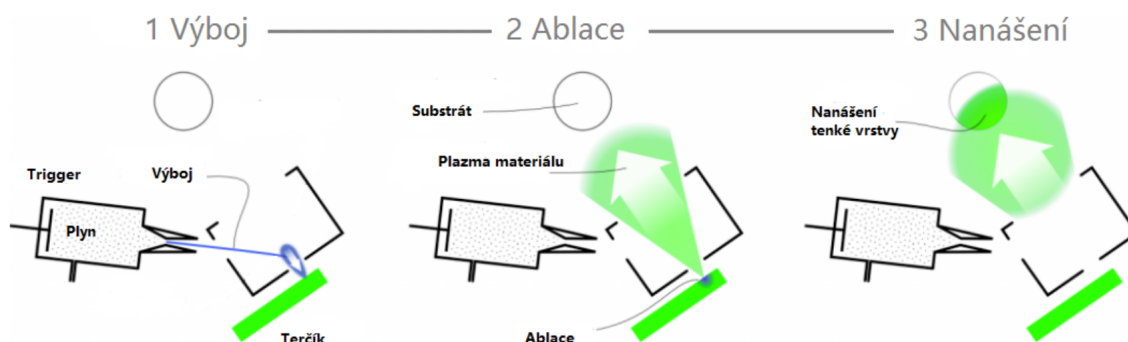
Tabulka 1.2: Základní struktury prvků Fe, Ni, Co, Cu, Cr [4, 3]

Struktura	Kovový poloměr [Å]	Strukturní typ	Prostorová grupa	Základní buňka
Cr	1,28	A2 (W)	$Im\bar{3}m$	BCC
α -Fe	1,26	A2 (W)	$Im\bar{3}m$	BCC
γ -Fe	1,26	A1 (Cu)	$Fm\bar{3}m$	FCC
α -Co	1,25	A3 (Mg)	$P6_3/mmc$	HCP
β -Co	1,25	A1 (Cu)	$Fm\bar{3}m$	FCC
Ni	1,24	A1 (Cu)	$Fm\bar{3}m$	FCC
Cu	1,28	A1 (Cu)	$Fm\bar{3}m$	FCC

1.2 Metoda Ionized Jet Deposition (IJD)

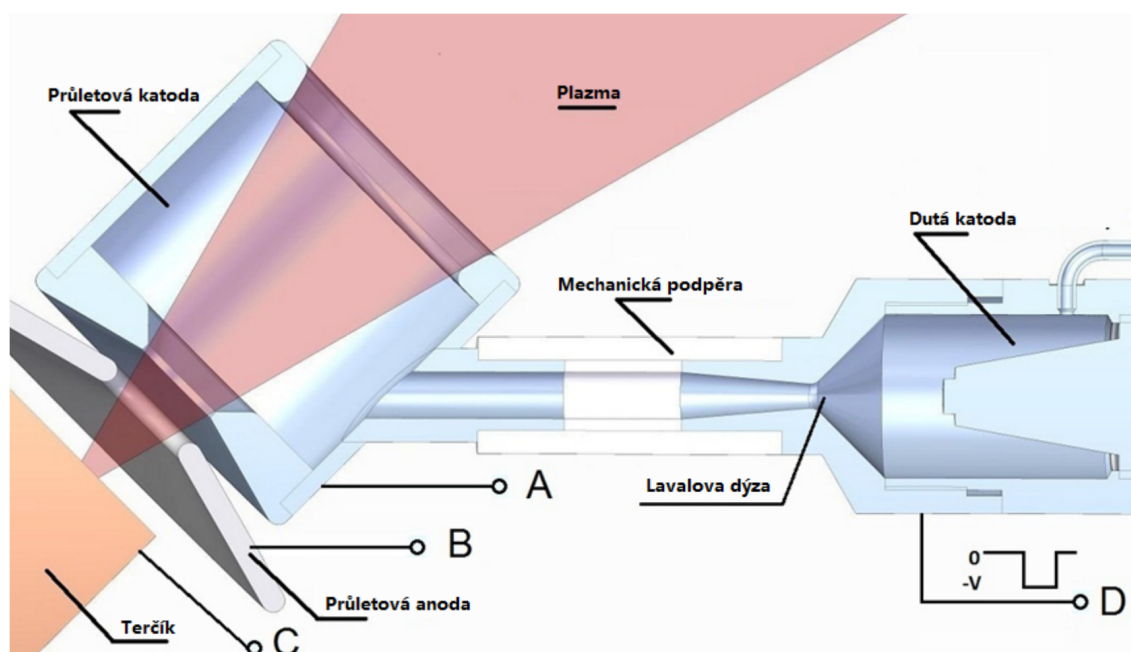
Metoda IJD se řadí mezi metody fyzikální depozice z par (PVD, Physical vapour deposition). Metoda je založena na pulzní elektronové ablací, kdy jsou pulzním elektronovým zdrojem v řídké pracovní atmosféře pomocí krátkých výbojů generovány volné elektrony, které jsou poté urychleny na terčích. Předáním energie terčičku se část jeho objemu ionizuje a tento plazmatický oblak následně expanduje směrem k substrátu, kde kondenzuje a vytváří vrstvu. Substrát je takto pokrýván tenkou vrstvou v přibližně stejném složení, jaké má terčič (transportní koeficienty jednotlivých prvků v závislosti na urychlovacím napětí jsou také předmětem výzkumu), případně

produktem chemické reakce materiálu terčíku a pracovního plynu. Základní princip metody IJD je znázorněn na obrázku 1.3.



Obrázek 1.3: Základní princip metody IJD [5, 6]

1.2.1 Popis funkce IJD



Obrázek 1.4: Detailní schéma systému IJD [5, 6]

Na obrázku 1.4 je znázorněno detailní schéma hlavních částí systému IJD. Všechny body označené písmeny A, B, C, D jsou přes odpory uzemněny na nulový potenciál. Do duté katody je přiváděn pracovní plyn, který v ní lokálně zvyšuje tlak, a na elektrodu uvnitř duté katody je přiváděn záporný potenciál (5 – 20 kV), který způsobuje vytvoření výboje mezi elektrodou a stěnou duté katody. Tímto výbojem se část pracovního plynu ionizuje, a zároveň se díky uzemnění přes odpor sníží potenciál stěny duté katody (tedy se sníží napětí mezi záporně nabitou elektrodou a stěnou původně uzemněnou na nulový potenciál). Díky tomu se sníží elektrické pole

přitahující elektrony a ionty z výboje ke stěně duté katody a uzemnění průletové katody poté vytvoří elektrické pole, které unáší elektrony a ionty skrz Lavalovu dýzu do průletové katody. Lavalova dýza je speciálně tvarovaná tryska, která zajišťuje laminární proudění v celém průřezu trysky. Laminární proudění iontů spolu s Coulombickou interakcí mezi ionty a elektrony zajišťuje, že i elektrony proudí laminárně, takže není nutné je usměrňovat pomocí vnějšího magnetického pole. Průletová katoda má přes odpor uzemněné stěny a je na obou koncích otevřená. Elektrony jsou přitahovány ke stěnám katody, kde se přes odpory vybíjejí. Odpory ale brání odchodu elektronu, a tak se stejně jako v případě duté katody snižuje potenciál stěn průletové katody, tedy na jejích stěnách je přebytek elektronů. V otevřených podstavcích vzniká potenciálová bariéra, která elektronům brání uniknout ven z průletové katody, nicméně v bodě průniku podstav s osou katody je nejslabší a elektrony s dostatečnou energií jsou schopny ji překonat, čímž na ose katody z důvodu nedostatku elektronů vzniká kladný potenciál. Rozdíl potenciálů na stěně průletové katody a její ose přitahuje elektrony od stěn do osy katody, nicméně elektrony se na ose nezastavují, ale začínají kolem ní oscilovat. Elektrony oscilující kolem osy katody ionizují další atomy pracovního plynu. Tento proces se nazývá Efekt duté katody (Hollow cathode effect). Ionizovaný plyn je poté přitahován nulovým potenciálem na průletové anodě, případně na terčíku (ukázalo se, že v našem sestavení není průletová anoda třeba), do dolní části průletové katody. V dolní části průletové katody se poté nachází takové množství elektronů, že dojde k proražení potenciálové bariéry a k výboji do terčíku. Výbojem do terčíku vznikne další potenciálový rozdíl mezi terčíkem a elektrony v průletové katodě, které jsou v plazmovém kanálu výboje urychleny na energii 5 – 20 keV. Tento proces se nazývá Efekt dvojité vrstvy (Double layer effect). Elektrony urychlené tímto efektem interagují s terčíkem a dochází k ablaci. Ablace terčíku je proces, při kterém dopadající elektrony ionizují malou oblast těsně pod povrchem terčíku, čímž vzniká plazma materiálu terčíku, které se pak díky své rozpínavosti šíří zpět průletovou katodou a dopadá na substrát. [7, 8, 9]

Metoda IJD má tedy velmi mnoho parametrů, které je možno měnit za účelem dosažení požadovaného složení, struktury, hrubosti zrn či tloušťky vrstvy; například urychlovací napětí, tlak a druh pracovního plynu, vzdálenost substrátu od terčíku, frekvence výbojů a teploty substrátu a terčíku.

Ablace

Elektronový impuls dopadající na terčík předá svou energii velmi rychle atomům v blízkosti povrchu. Předání energie probíhá v tak krátkém čase, že se předaná energie nestihne v terčíku rozptýlit a zasažená oblast se přehřeje. Lokální přehřátí materiálu způsobí ionizaci a značný nárůst tlaku v zasažené oblasti, díky kterému ionizovaný materiál v podobě plazmatu vyletí z povrchu terčíku rychlostí zhruba $10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, a poté dopadá na vzorek. Energie plazmatu se s rostoucí vzdáleností od terčíku rychle snižuje, tedy je možné posunem vzorku ovlivnit energii, kterou plazma má při dopadu na vzorek [10]. Ablace funguje i v případě terčíku z nevodivého materiálu, díky čemuž lze metodou IJD nanášet i nevodivé materiály.

Ionizace atomů různých prvků vyžaduje mírně odlišné množství energie dodané elek-

tronovým impulsem a pro každý prvek existuje určitá hodnota střední energie dopadajících elektronů (tzv. ablační hrana), pod níž k ionizaci jeho atomů dochází jen velmi málo. Tato dvě omezení mají za následek, že atomy různých prvků jsou při stejném urychlovacím napětí nanášeny na vzorek v mírně odlišném poměru než v jakém se nacházejí v terčíku. K vytvoření vrstvy s požadovaným poměrem prvků je tedy třeba použít terčik, ve kterém jsou poměry prvků pomocí transportních koeficientů upraveny, nicméně pokud se energie elektronového impulsu pohybuje nad ablačními hranami všech prvků vyskytujících se v terčíku, je jejich poměr ve vrstvě přibližně zachován. Transportní koeficient pro daný prvek při daném složení použitého terčiku definujeme ve vztahu 1.5, kde p_v je atomový podíl prvku ve vrstvě a p_t je atomový podíl prvku v terčíku.

$$t = \frac{p_v}{p_t} \quad (1.5)$$

1.3 Oblouková pec

K přípravě terčiků pro nanášení metodou IJD byla použita oblouková pec. Tato pec funguje na principu zahřívání taveného materiálu proudem o velikosti až 400 A procházejícím přímo taveným materiálem, díky kterému mohou teploty taveného materiálu dosahovat teplot až 3500 °C. [11]

Tavený materiál je umístěn do prohlubně ve vodou chlazené měděné základně, která je připojena na jeden pól proudového zdroje, druhý pól zdroje je přiveden na wolframový hrot, který je ovládán operátorem. Po zažehnutí elektrického oblouku mezi hrotem a základnou operátor pohybuje s hrotem tak, aby proud procházející obloukem procházel i taveným materiálem. V průběhu tavby je komora obloukové pece naplněna argonem o tlaku cca 60 kPa a je udržován jeho průtok, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím taveniny se zbytkovým plynem.

1.4 Použité analytické metody

K charakterizaci chemického složení, morfologie povrchů, a krystalové struktury tenkých vrstev studovaných v rámci práce byly použity následující analytické metody:

- **Mikroskopie atomárních sil (AFM)**
3D analýza reliéfu tenkých vrstev a analýza tloušťky vrstvy, s rozlišením až 0,1 nm
- **Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**
skenování povrchu tenkých vrstev s rozlišením až 20 nm [12]
- **Energiově disperzní spektroskopie (EDS/EDX/XEDS)**
analýza prvkového složení tenkých vrstev a použitého terčiku

- **Rentgenová strukturní analýza (XRD)**

kvalitativní fázová analýza tenkých vrstev

1.4.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Tato metoda je založena na principu skenování malé oblasti vzorku pomocí interakce velmi tenkého hrotu s povrchem vzorku.

Použit byl přístroj LiteScope od firmy NenoVision s.r.o v následujícím uspořádání: Hrot je připevněn na rameni s hrubým elektromotorickým posuvem, který zajišťuje přesun hrotu k vybrané oblasti měření. Analyzovaný vzorek je připevněn na podložce, která se může velmi jemně (s přesností na jednotky nm) pohybovat ve všech třech dimenzích. Přístroj byl umístěn na pasivní antivibrační podložku, měření probíhala za pokojové teploty a atmosférického tlaku.

Použita byla topografická metoda se sondou Akiyama. Při tomto typu měření je hrot pomocí piezoelektrických krystalů rozkmitáván na svou rezonanční frekvenci a vzorek je pod ním posouván pomocí podložky rychlostí v řádu jednotek $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Interakcí s atomy vzorku se mění rezonanční frekvence hrotu, na základě čehož řídicí software řídí vertikální (definujeme jako osu Z) pohyb podložky tak, aby neustále docházelo k interakci hrotu s povrchem vzorku (v případě sondy Akiyama se uplatňují přitažlivé i odpudivé interakce), ale zároveň nedošlo k příliš silné interakci, která by vedla k destrukci hrotu.

Výstupem měření jsou hodnoty polohy podložky v ose Z v závislosti na poloze v ose X a Y (ty leží v rovině podložky), pomocí kterých je možné změřit např. velikosti jednotlivých útvarů na povrchu vrstvy, změřit tloušťku vrstvy (pomocí volby měřené oblasti na rozhraní části substrátu, která byla při nanášení zastíněna upevňovací podložkou, a části, na kterou byla nanášena vrstva), či zobrazit jako 3D obraz povrchu vzorku. [13, 14]

1.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop je používán k získání detailních obrazů vzorků na základě interakce elektronového paprsku s jejich povrchem. Elektronový svazek, urychlený na řádově jednotky až desítky keV je soustavou elektrostatických a magnetických čoček fokusován na analyzovanou oblast, odkud se po dopadu primárních elektronů šíří zpětně odražené elektrony (BSE), sekundární elektrony (SE), tzv. Augerovy elektrony, viditelné světlo a charakteristické rentgenové záření.

Toto záření je poté zachycováno příslušnými detektory (např. scintilačními) a analyzováno. Soustava čoček zároveň mění bod dopadu elektronového paprsku tak, aby byla takto oskenována požadovaná plocha vzorku.

Zpětně odražené elektrony jsou elasticky rozptýlené elektrony z primárního svazku, díky kterým je možné zjistit informace o prvkovém složení vzorku (s rostoucím nukleonovým číslem atomu roste pravděpodobnost odražení elektronu), ale poskytují nižší

rozlišení než sekundární elektrony. Sekundární elektrony jsou elektrony uvolněné z atomů vzorku následkem neelastické interakce elektronového paprsku se vzorkem, díky čemuž mají nižší energii než zpětně odražené elektrony. SE jsou velmi citlivé na strukturu povrchu a poskytují dobré topografické informace (ty, které je možno po úniku ze vzorku detekovat, pochází z hloubky pouze jednotek nm pod povrchem [15]). Charakteristické záření je rentgenové záření uvolněné interakcí dopadajících elektronů s atomy ve vrstvě 0,1 – 1 μm pod povrchem vzorku [15], díky kterému je možné zjistit prvkové složení zkoumaného materiálu. (více v sekci 1.4.3.) [16]

1.4.3 Energiově disperzní spektroskopie (EDS/EDX/XEDS)

Při dopadu svazku elektronů o energii řádově desítky keV při metodě SEM dochází k emisi tzv. charakteristického rentgenového záření. Dopadající elektron vyrazí z atomu vzorku elektron z některého z vnitřních orbitalů a následně je jeho místo zaplněno elektronem z vyššího orbitalu, přičemž je vyzářen foton o energii odpovídající rozdílu těchto energetických hladin. Takovéto deexcitace je možné dosáhnout i při použití skenovacího transmisního elektronového mikroskopu (STEM), či rentgenovým zářením. [17, 18]

Vlnové délky emitovaných fotonů jsou pro každý prvek unikátní (proto mluvíme o charakteristickém záření) a díky porovnání intenzit jednotlivých vlnových délek je možné určit chemické složení vzorku s relativní přesností 2–4 %. Je možné zachytit i prvky o nízkých koncentracích – až pouhých 0,1 %. Skenovací charakter SEM zároveň umožňuje vytvářet prvkové mapy charakterizující rozložení jednotlivých prvků ve zkoumané oblasti vzorku do hloubky 0,1 – 1 μm [15] v závislosti na urychlovacím napětí elektronů, nukleonovému číslu atomů vzorku a jeho hustotě. [19]

1.4.4 Rentgenová strukturní analýza (XRD)

Rentgenové záření je díky své nízké vlnové délce (0,04 – 0,25 nm) schopno registrovat i polohy jednotlivých atomů, ale kvůli tomu, že jeho index lomu se nikdy příliš neliší od 1, není možné konstruovat klasickou optiku, jaká je známá z optických či elektronových mikroskopů a pozorovat obraz v přímém prostoru. Při dopadu svazku rentgenového záření na vzorek dochází k pružnému rozptylu svazku na jednotlivých atomech. Hloubka vnikání rentgenového záření do prvků použitých v této práci je 5 – 50 μm [20]. Jsou-li atomy pravidelně uspořádány v krystalové mřížce, jednotlivé rozptýlené vlny spolu interferují a výsledné difraktované svazky se šíří do okolí pod úhly odpovídajícími Braggově difrakční podmínce 1.6.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.6)$$

Polohy stop na difrakčním záznamu tedy odpovídají mezirovinným vzdálenostem v krystalu a vlnové délce použitého záření. Při studiu polykrystalického materiálu (a předpokladu absence textury) však stačí snímat difrakční záznam pouze v jedné z

rovin, na kterých leží zdroj záření a vzorek, neboť díky nahodilé orientaci krystalitů ve vzorku mají difraktované svazky tvary kuželových ploch se středy v místě interakce záření se vzorkem a s osou procházející zdrojem a vzorkem – jsou tedy vůči této ose symetrické. Rentgenová difrakční analýza je pro prvky použité v této práci nedestruktivní a lze pomocí ní určit např. mřížkové parametry, napětí v materiálu (vnější i vnitřní), či přednostní orientaci (texturu) krystalitů.

Kvalitativní fázová analýza využívá toho, že každá látka má svůj unikátní difrakční záznam, který obsahuje informace o jejích mezirovinných vzdálenostech. Při analýze vzorku o neznámé struktuře je nejprve změřeno jeho difrakční spektrum. Porovnáním naměřeného záznamu s difrakčními záznamy látek v databázích (např. ICDD¹, COD² apod.) poté získáváme informace o kombinaci fází, které se ve vzorku vyskytují. [20]

Kvantitativní fázová analýza umožňuje navíc zjistit i poměrné zastoupení fází ve vzorku, ale je nutné při měření vstupních dat eliminovat vliv textury – tj. provést mnoho měření s různými orientacemi vzorku, což je v případě takto tenkých vrstev náročné. Z toho důvodu v této práci nebyla kvantitativní fázová analýza prováděna.

¹<https://www.icdd.com/>

²<https://www.crystallography.net/cod/>

Kapitola 2

Experimentální část

V praktické části práce jsou popsány veškeré pracovní postupy, které byly v rámci práce prováděny, tj. od přípravy terčků k nanášení metodou IJD až po analýzu dat získaných jednotlivými analytickými metodami. Následuje celková diskuze výsledků.

2.1 Příprava terčků pro nanášení metodou IJD

Před nanášením tenkých vrstev metodou IJD bylo nejprve potřeba připravit terčíky, ze kterých se materiál nanáší. K přípravě terčků byla použita směs práškových kovů, tavená do homogenního objemového vzorku v obloukové peci AM 200 výrobce Edmund Bühler GmbH.

Pro zajištění správné stechiometrie (byl zvolen ekvimolární poměr mezi jednotlivými prvky) byly terčíky vyráběny ze směsi práškových kovů o odpovídajících hmotnostech. Tyto prášky byly smíchány a homogenizovány. V ručním hydraulickém lisu z nich byla připravena tableta, která byla následně nalámána, aby se vešla do prohlubni pro tavený materiál v obloukové peci. Lisování prášků do podoby tablety bylo prováděno proto, aby se v průběhu tavby v obloukové peci materiál co nejméně rozptyloval v komoře pece a byl tak co nejefektivněji využit.

Pec byla nejprve vyčištěna papírovými ubrousky namočenými v isopropylalkoholu. Poté do ní byla vložena připravená tableta materiálu spolu s několika gramy titanu, který při tavbě sloužil jako pohlcovač kyslíku. Po uzavření pece byla celkem dvakrát komora pece rotační vývěvou odčerpána na tlak cca 5 Pa a následně naplněna argonem z tlakové lahve zpět na přibližně atmosférický tlak. Po druhém napuštění argonem byla komora znovu odčerpána, tentokrát však za pomoci turbomolekulární vývěvy až na tlak cca 5×10^{-3} Pa. Tímto postupem byla z komory pece odstraněna velká část nežádoucích plynů (hlavně kyslíku), které by mohly v průběhu tavby za vysokých teplot reagovat se vzorkem.

Po výše popsaném propláchnutí byla komora pece napuštěna argonem na tlak cca 60 kPa (0,6 bar) a jehlovými ventily byl nastaven průtok argonu komorou tak, aby byl tento tlak udržován a bylo zajištěno odsávání případných nežádoucích plynů, které by se objevily v průběhu tavby. V průběhu tavby však tlak obvykle rostl až



Obrázek 2.1: Nalámaná tableta připravená v základně obloukové pece

k atmosférickému tlaku, pravděpodobně kvůli uvolňování plynů adsorbovaných na vnějším i vnitřním povrchu taveného materiálu.

Samotná tavba probíhala tak, že byl zažehnut výboj mezi pohyblivým hrotem a ostrou hranou na měděné základně pece, poté byl výboj pomocí hrotu přenesen nad malý kus titanu, který při zahřátí pohlcoval kyslík, který ještě mohl v komoře zůstat i po proplachování argonem, a následně byl výboj opět přenesen, tentokrát na tavený materiál. Maximální doba nepřetržité tavby je výrobcem pece omezena na pouhých několik minut, aby nedocházelo k tavení wolframového hrotu. Zároveň byl materiál v podobě tablety slisované z práškových kovů velmi porézní, takže celkový objem nalámaných částí tablety byl příliš velký a musel být pro začátek procesu rozdělen do několika prohlubní v základně pece. Z těchto dvou důvodů tavba probíhala v mnoha opakováních. Vzorky v jednotlivých prohlubních byly nejdříve několikrát taveny samostatně a mezi jednotlivými tavbami byly pomocí manipulátoru otáčeny, aby byly co nejvíce homogenní. Zároveň při stavení materiálu v podobě práškových kovů došlo k výraznému snížení poréznosti, a tedy i objemu, následně tedy byly jednotlivé kusy opět pomocí manipulátoru přesunuty k sobě a postupně staveny do dvou velkých kusů. Ty byly pro jistotu ještě několikrát přetaveny, aby bylo dosaženo co největší homogenity. Větší z nich, vážící cca 10 g byl poté vybrán jako vhodný terčík pro nanášení metodou IJD a označen LK6.

Jak je vidět porovnáním obrázků 2.1 a 2.2, při tavbě vzniklo uvnitř pece mnoho nečistot i přes to, že byly práškové kovy stlačeny do podoby tablety, aby nebyly při



Obrázek 2.2: Druhý, menší vzorek vyrobený spolu s terčíkem LK6

tavbě rozptylovány. Na druhou stranu, samotný stavený materiál byl na povrchu velmi čistý.

Před výrobou terčíku LK6 byl proveden pokus o výrobu terčíku z totožné směsi prvků, do které byl ale přidán v ekvimolárním poměru ještě hliník. Nicméně již při tavbě této směsi se ukázalo, že prvky Cr, Fe, Co, Ni, Cu a Al za daných podmínek netvoří ekvimolární HEA, neboť se téměř všechen hliník z taveniny vyloučil v podobě jakési kapky plovoucí na jejím povrchu, která navíc po ztuhnutí materiálu již při slabé manipulaci od zbytku vzorku odpadla. Od dalších pokusů s přidáváním hliníku bylo tedy prozatím upuštěno.

2.2 Příprava tenkých vrstev HEAs nanesených metodou IJD

K přípravě tenkých vrstev byl využit depoziční systém JetDep 100 vyrobený ve spolupráci firem Noivion S.r.l a Czech Vacuum s.r.o. Terčík LK6 byl upnut do držáku terčíků, umístěn do komory systému a byla seřízena požadovaná vzdálenost mezi jeho povrchem a průletovou katodou IJD. Pomocná elektroda, kterou je možné vsunout mezi průletovou katodu IJD a terčík, nebyla použita, neboť bylo předchozím užíváním systému IJD v laboratoři zjištěno, že její použití nepřináší žádné výrazné

změny v chování systému.

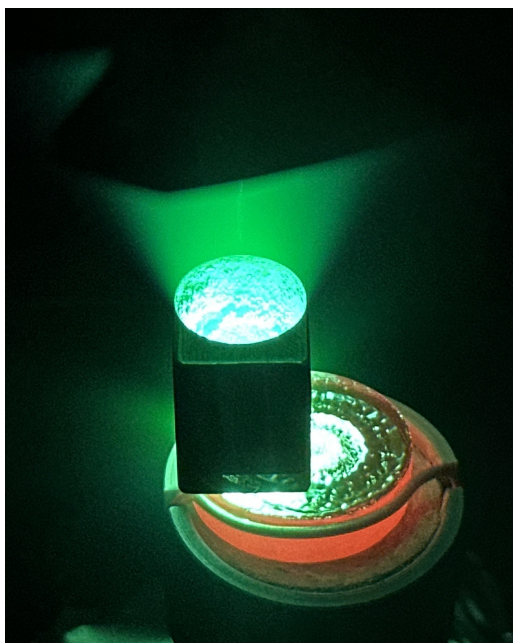
Nad terčík byl do držáku upnut substrát (monokrystalický křemík očištěný destilovanou vodou, acetonem a isopropylalkoholem). Systém IJD umožňuje vyhřívání substrátu, které však v této práci nebylo použito a všechny vrstvy byly nanášeny za pokojové teploty. Nanášení vrstev při zvýšených teplotách může být předmětem dalšího výzkumu. Mezi substrát a průletovou katodu IJD s terčíkem byl manipulátorem vsunut štít.

Po uzavření komory byla komora pomocí sestavy turbomolekulární a rotační vývěvy odčerpána na tlak 3 – 4 mPa a následně napuštěna varigonem (směs argonu s 6,5 % vodíku), zvoleným jako pracovní plyn, na tlak 40 – 70 mPa. Plyn byl neustále vpouštěn do duté katody IJD a zároveň odsáván turbomolekulární pumpou tak, aby byl výše zmíněný tlak udržován.

Poté byl zapnut systém IJD a začala probíhat ablace terčíku. Nejprve byl 3 – 5 min prováděn tzv. conditioning, kdy je z povrchu terčíku odstraněno do 1 mm materiálu. Poté byl pomocí manipulátoru odstraněn štít mezi průletovou katodou IJD a substrátem a probíhalo samotné nanášení.

Systém IJD předává terčíku při ablaci tak vysokou energii, že dochází k natavení části terčíku v blízkosti ablované oblasti, a když je do tohoto místa vyslán další elektronový impuls, může docházet k vystříknutí kapky roztaveného materiálu (tzv. splashing, více v podkapitole 2.4). Z toho důvodu je držák terčíku otočný a systém umožňuje v průběhu nanášení terčíkem rotovat, a tím neustále měnit místo na povrchu terčíku, ve kterém dochází k ablaci. Nicméně zároveň je nutné udržet stále stejnou vzdálenost povrchu terčíku od průletové katody IJD a terčík LK6 neměl dostatečně rovný povrch, který by ji umožnil udržet v průběhu rotace dostatečně přesně, takže nebylo možné s terčíkem v průběhu depozice rotovat. Detailnější informace o obsluze systému IJD je možné nalézt v [8].

Celkem byly nanесeny dvě testovací vrstvy Lis_1 a Lis_2, každá pouze z jednoho místa terčíku, a následně série čtyř vrstev Lis_3 až Lis_6, které byly nanášeny každá postupně ze čtyř různých míst terčíku (s conditioningem prováděným na každém místě zvlášť), aby bylo docíleno větší celkové doby nanášení bez rizika, že se v místě ablace terčíku vytvoří otvor skrz celý terčík, který by vrstvu pravděpodobně znehodnotil, neboť by pak mohlo dojít k ablaci samotného držáku terčíků (viz prohlubně v terčíku na obrázku 2.3b).



(a) Systém IJD během nanášení stříbra (b) Hliníkový terčík po depozicích bez rotace

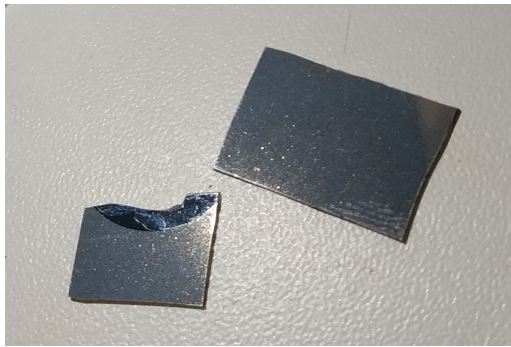
Obrázek 2.3: Ilustrační fotografie

Každá vrstva byla nanášena zvlášť na jiný kus monokrystalického křemíkového substrátu. V průběhu nanášení série vrstev Lis_3 až Lis_6 byla snaha o to, aby bylo měněno pouze napětí, kterým byly urychlovány ablující elektrony (urychlovací/nanášecí napětí), a to v rozmezí 16 – 19 kV, a všechny ostatní podmínky depozice byly zachovány. Z důvodu růstu rychlosti odebrání materiálu při vyšším napětí musela být doba nanášení při napětí 19 kV zkrácena cca na polovinu, aby nedošlo k výše zmíněnému vytvoření otvoru skrz celý terčík. Vrstvy Lis_1 a Lis_2 byly jen testovací, zatímco na vrstvách Lis_3 až Lis_6 byl zkoumán vliv změny urychlovacího napětí elektronů na vlastnosti nanesené vrstvy. Depoziční parametry všech nanesených vrstev se nachází v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Depoziční parametry nanesených vrstev Lis_1 až Lis_6

vzorek	Lis_1	Lis_2	Lis_3	Lis_4	Lis_5	Lis_6
napětí [kV]	18	18	18	19	17	16
frekvence [Hz]	20	20	20	20	20	20
doba depozice [min]	30	60	30+3×25	17+3×15	4×30	4×30
conditioning [min]	5	3	3+3×5	4×3	4×3	4×3
substrát – terčík [mm]	150	100	100	100	100	100
tryska – terčík [mm]	3	3	4	2,5	3	3
počáteční tlak [mPa]	3,7	3,9	3,3	4,0	3,0	4,1
pracovní tlak [mPa]	45	50	72	52	68	70

Po skončení depozice byl každý vzorek vyjmut z komory a uzavřen do pouzdra na vzorky. S terčíkem, substrátem i nanesenými vrstvami bylo manipulováno na vzduchu, nebyla činita žádná zvláštní opatření k zamezení přístupu kyslíku, vlhkosti



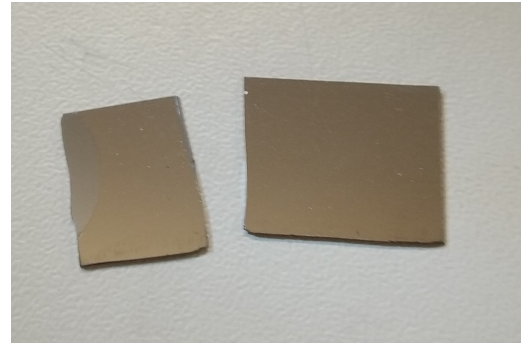
(a) Lis_3



(b) Lis_4



(c) Lis_5



(d) Lis_6

Obrázek 2.4: Nanesené vrstvy; odlišná barva vzorku Lis_3 na fotografii je způsobena pouze odlišným osvětlením

či jiných látek, které se běžně ve vzduchu vyskytují. Vzorky Lis_3 a Lis_6 byly bohužel neopatrnou manipulací při analýzách zlomeny, nicméně by tím neměly být výsledky ovlivněny (např. Lis_6 byl zlomen až po provedení všech analýz).

2.3 Analýza připravených vrstev pomocí AFM

Na každém vzorku byla provedena alespoň dvě měření, vždy jedno pro zjištění tloušťky vrstvy a další pro získání informací o podobě povrchu vzorku. Výstupem měření při použitém experimentálním uspořádání (viz 1.4.1) jsou dvě sady topografických dat; jedna získaná při dopředném pohybu hrotu (tzv. trace) a druhá získaná při zpětném pohybu (tzv. retrace). Přes to, že jsou obě sady dat získány z naprosto stejné trasy hrotu po povrchu vzorku, nejsou totožné, a to kvůli systému řízení výšky hrotu nad povrchem vzorku a faktu, že hrot přes stejná místa projížděl v opačném směru. Ke zpracování dat byl použit software Gwyddion¹, vyvinutý za účelem zpracování dat získaných metodami mikroskopie skenovací sondou (např. AFM, SEM apod.).

¹<http://gwyddion.net/>

2.3.1 Měření tloušťky připravených vrstev

Měření tloušťky probíhalo tak, že byla analyzována oblast o rozměrech $10 \times 82 \mu\text{m}$ na rozhraní části substrátu, která byla při nanášení zakryta upínací podložkou a částí, na kterou byl nanesen materiál. Konkrétní analyzovaná oblast byla volena tak, aby její delší rozměr byl kolmý na rozhraní. Postup zpracování dat byl následující:

1. Byl vypočten aritmetický průměr dat z dopředného a zpětného pohybu sondy AFM.
2. Byly vypočteny střední hodnoty výšky povrchu ve směrech rovnoběžných s rozhraním pokryté a nepokryté části. Tím bylo docíleno zprůměrování měření přes všechny přejezdy sondy přes rozhraní.
3. Pomocí nástroje pro měření výšky teras v 1D grafu středních hodnot výšky byly ručně vybrány oblasti nepokryté a pokryté oblasti a proloženy přímkami, ze kterých tento nástroj odečetl odpovídající výšku hrany. Přitom bylo nutné vynechat určitou část grafu v oblasti přechodu, neboť nebyl dostatečně ostrý. Pomocí proložení daných oblastí přímkami a nikoliv konstantními hodnotami byl zároveň odstraněn vliv toho, že je velmi obtížné vzorek upnout do AFM tak, aby jeho rovina (reprezentována nepokrytou částí vzorku) naprosto odpovídala rovině XY mikroskopu.

Na obrázku 2.5 je vidět poslední krok výše zmíněného postupu - zpracovaný profil rozhraní, kde jsou pokrytá a nepokrytá část proloženy přímkami, ze kterých byla odečítána výška vrstvy.

V tabulce 2.2 jsou zaneseny změřené tloušťky vrstev spolu s urychlovacím napětím elektronů při nanášení metodou IJD. Tloušťky vrstev Lis_3 až Lis_6 v závislosti na urychlovacím napětí elektronů jsou dále vyneseny do grafu 2.6.

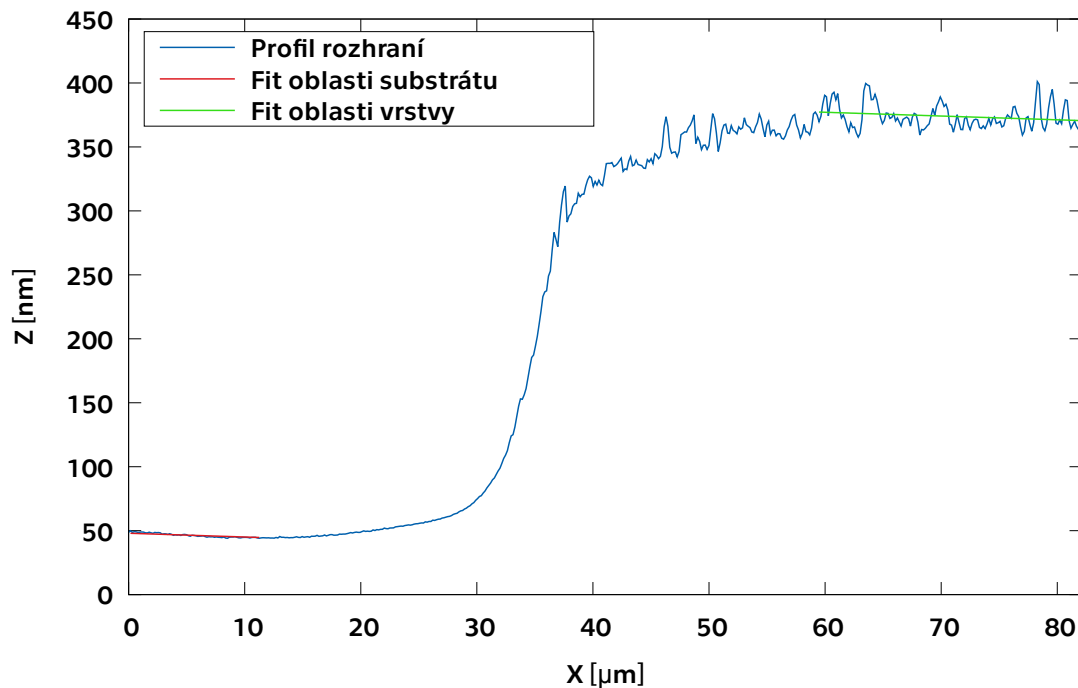
Tabulka 2.2: Změřená tloušťka vrstev Lis_1 až Lis_6

vzorek	Lis_1	Lis_2	Lis_6	Lis_5	Lis_3	Lis_4
napětí [kV]	18	18	16	17	18	19
tloušťka vrstvy [nm]	124 ± 8	100 ± 6	347 ± 6	363 ± 6	230 ± 20	198 ± 9

2.3.2 Analýza homogenity povrchu vrstev

Povrch vrstev nanesených metodou IJD obvykle vykazuje nehomogenity, které mohou vznikat třemi způsoby[6]:

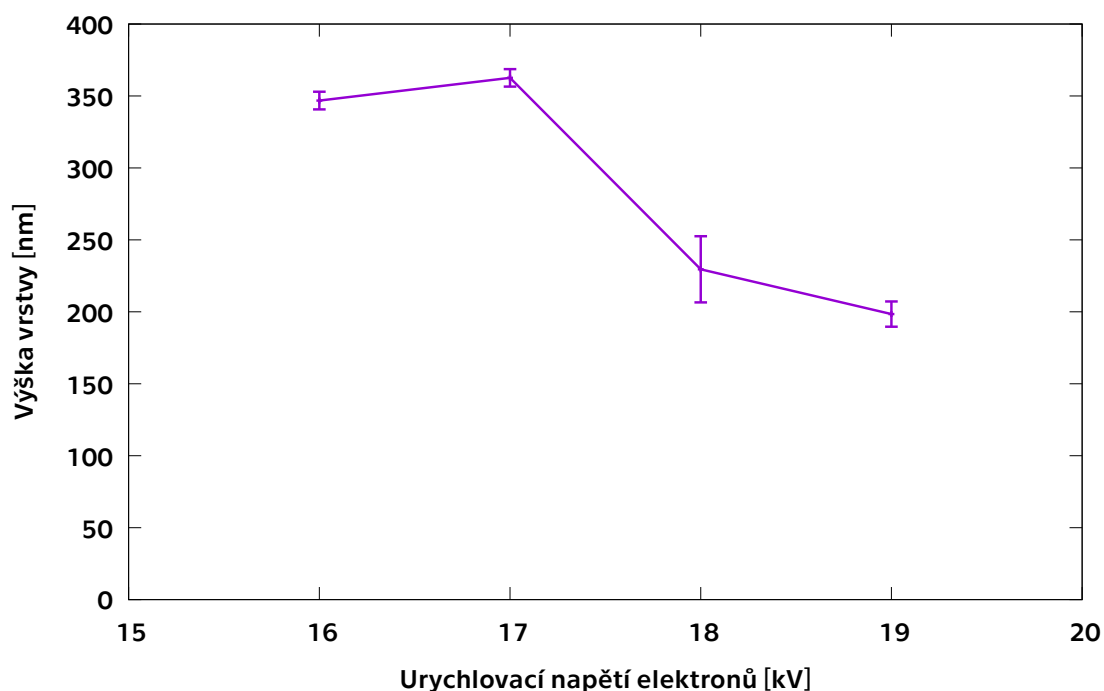
1. Z terčíku je vyražena pevná částice (tzv. cluster), která se přichytí na vznikající vrstvu.



Obrázek 2.5: Zpracovaný profil a fity rozhraní části vzorku Lis_6 pokryté HEAs a části nepokryté

2. Při přehřátí oblasti terčíku může kromě uvolnění pevné částice dojít také k vystříknutí části roztaveného terče (tzv. splashing, viz také 2.4).
3. Kondenzací plazmatu za letu k terčíku vznikají malé kulaté kapky na povrchu nanášené vrstvy.

Pro analýzu homogenity povrchu vrstev byly zvoleny oblasti tvaru čtverce o straně 10 μm (v případě vzorku Lis_3 pak 5 μm) umístěné na nanesené části vzorku daleko od všech okrajů vzorku nebo rozhraní s nepokrytou částí vzorku. Na všech nanesených vrstvách byly zachyceny nerovnosti kulatého tvaru o průměru mezi 10 – 900 nm a výškou nad povrchem mezi 25 – 400 nm, kde s rostoucím průměrem zpravidla rostla i výška, o kterou čněly nad okolní povrch. Pravděpodobně jde o kapky vzniklé kondenzací plazmatu. Prohlubně (značící, že na daném místě bylo po určitou dobu přítomno nějaké těleso, ale později odpadlo) naopak touto metodou zachyceny nebyly. Přibližné rozměry největších a nejmenších zachycených kapek na jednotlivých vzorcích se nachází v tabulce 2.3. Na obrázku 2.7 se nachází ilustrační 3D vizualizace získaných topografických dat.

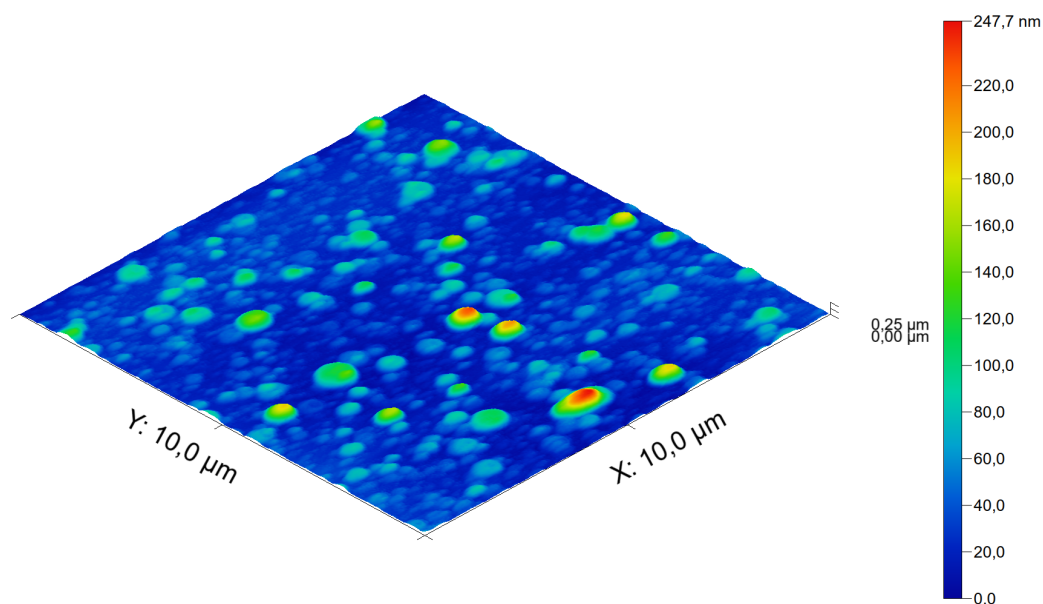


Obrázek 2.6: Závislost výšky vrstvy na urychlovacím napětí na vzorcích Lis_3 až Lis_6

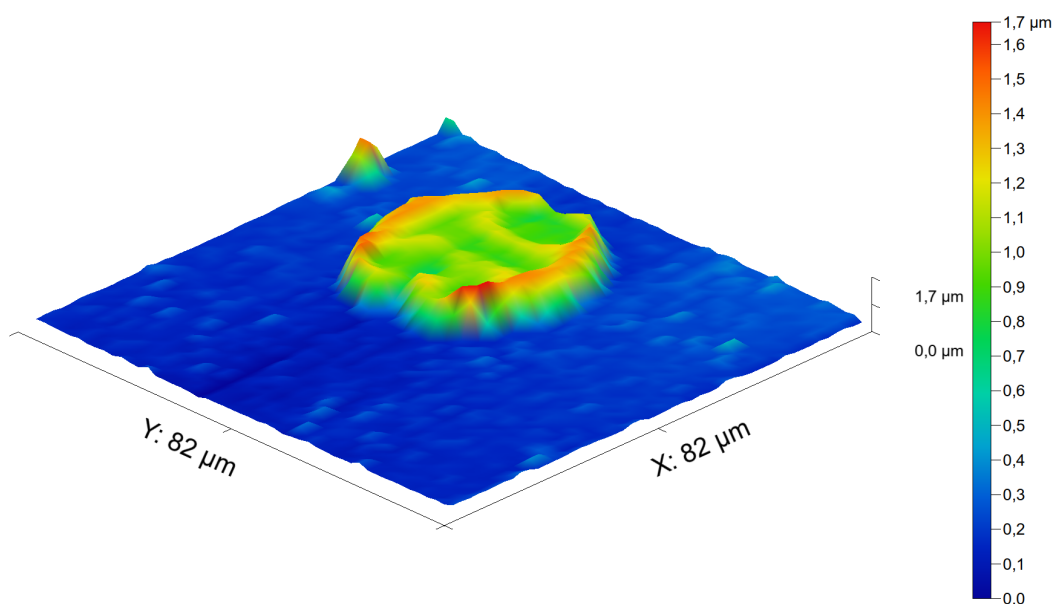
Tabulka 2.3: Přibližné rozměry největších a nejmenších zachycených kapek Lis_1 až Lis_6

vzorek	Lis_1	Lis_2	Lis_6	Lis_5	Lis_3	Lis_4
napětí [kV]	18	18	16	17	18	19
průměr r_{\min} [nm]	10	120	110	110	110	140
průměr r_{\max} [nm]	240	900	910	680	660	850
výška h_{\min} [nm]	25	15	25	35	10	30
výška h_{\max} [nm]	210	310	470	230	230	340

Na nanosených vrstvách se nacházely i okem viditelné nehomogenity. Jedna z nich na vzorku Lis_4 byla analyzována a ukázalo se, že má tvar disku o průměru cca $36 \mu\text{m}$ s vyvýšenými okraji, ale nižší střední částí (cca $1,2 \mu\text{m}$, resp. $0,7 \mu\text{m}$ nad okolním povrchem). V tomto případě jde pravděpodobně o výše popsany tzv. splashing. 3D vizualizace této nehomogenity se nachází na obrázku 2.8.

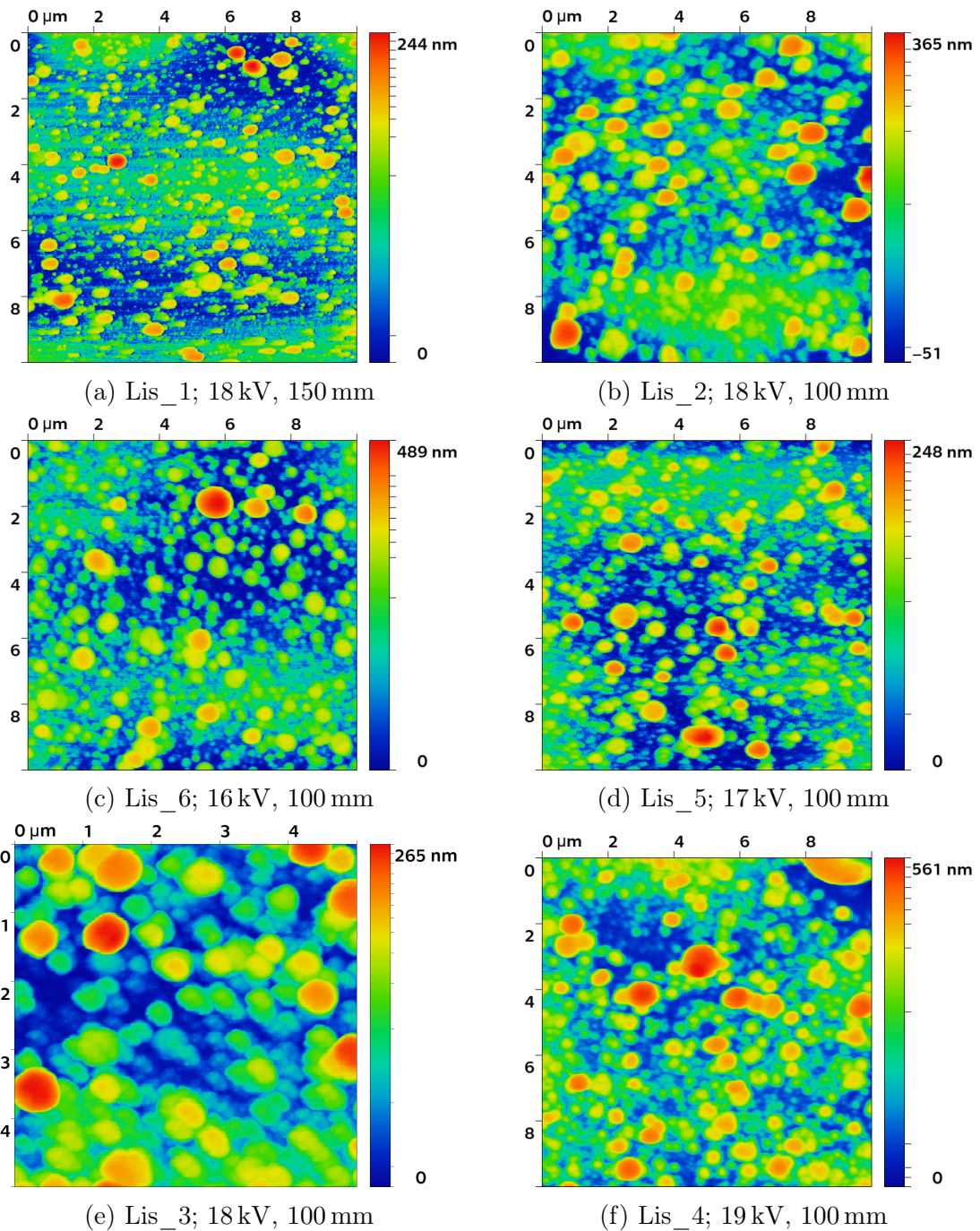


Obrázek 2.7: Povrch vzorku Lis_5



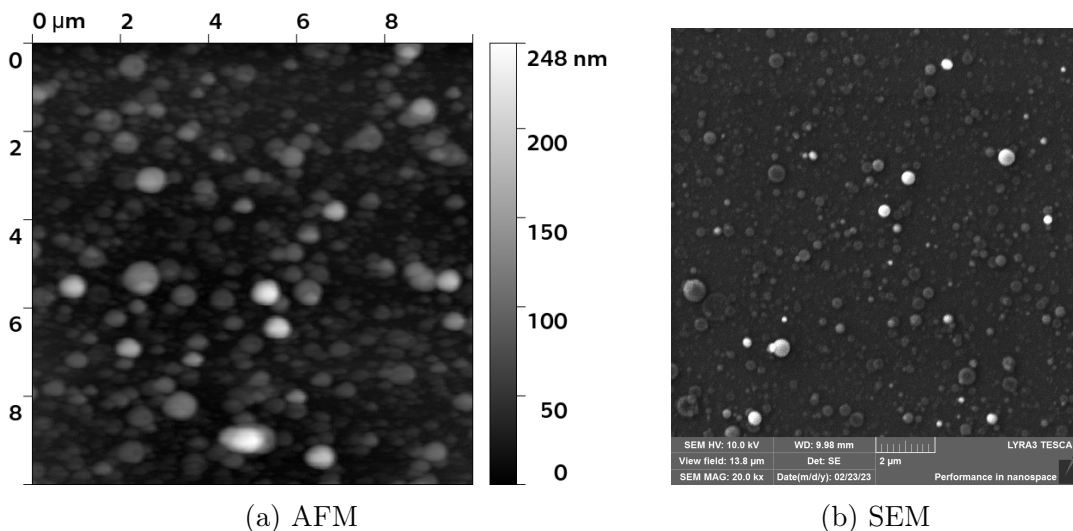
Obrázek 2.8: Velká nehomogenita na vzorku Lis_4; pro větší názornost je rozměr osy Z 5× zvětšen

Porovnáním výsledků získaných na vzorcích Lis_1 až Lis_3 (viz obrázek 2.9) se zdá, že velikost nehomogenit závisí výrazněji na vzdálenosti substrátu od terčíku než na nanášecím napětí. Při větší vzdálenosti (150 mm v případě vzorku Lis_1) jsou nehomogenity výrazně menší. Nicméně, jak je také vidět na obrázku 2.9, množství větších kapek o velikosti 0,5 – 1 μm s napětím mírně roste. V důsledku menší oblasti skenované na vzorku Lis_3 se útvary na obrázku 2.9e zdají být větší než na ostatních.



Obrázek 2.9: Měření středů vrstev pomocí AFM

Ukázalo se, že metoda SEM dosahuje pro snímkování vyššího rozlišení než použitá konfigurace metody AFM, takže je pro vizuální hodnocení homogenity nanosených vrstev vhodnější (viz porovnání dat ze srovnatelně velkých oblastí na obrázcích 2.10b a 2.10a).



Obrázek 2.10: Porovnání dat získaných ze srovnatelně velkých oblastí vzorku Lis_5 pomocí AFM a SEM

2.3.3 Diskuze

Měřením tloušťky připravených vrstev bylo zjištěno, že při nanášecím napětí 16 a 17 kV byla tloušťka vrstvy téměř totožná, zatímco s vyšším napětím začala klesat (viz obrázek 2.6, je ale třeba vzít v potaz poloviční dobu nanášení vrstvy Lis_4 nanášené při napětí 19 kV). S rostoucím napětím ale dochází k předávání větší energie terčíku, takže je z něj materiál odebírán rychleji a měl by také rychleji přibývat na vrstvě.

Je možné, že materiál odebraný z terčíku měl ještě ve vzdálenosti 100 mm od něj, v místě, kde byly upevněny substráty, takovou energii, že v průběhu depozice zároveň docházelo k odebírání již naneseného materiálu z vrstvy, a že tento jev roste s urychlovacím napětím elektronů rychleji než množství materiálu odebíraného z terčíku. Důvod, proč mají vrstvy Lis_6 a Lis_5, nanášené při napětí 16, resp. 17 kV srovnatelnou tloušťku, může být ten, že nárůst množství materiálu nanášeného na vrstvu z terčíku a zpětně odebíraného byl srovnatelný.

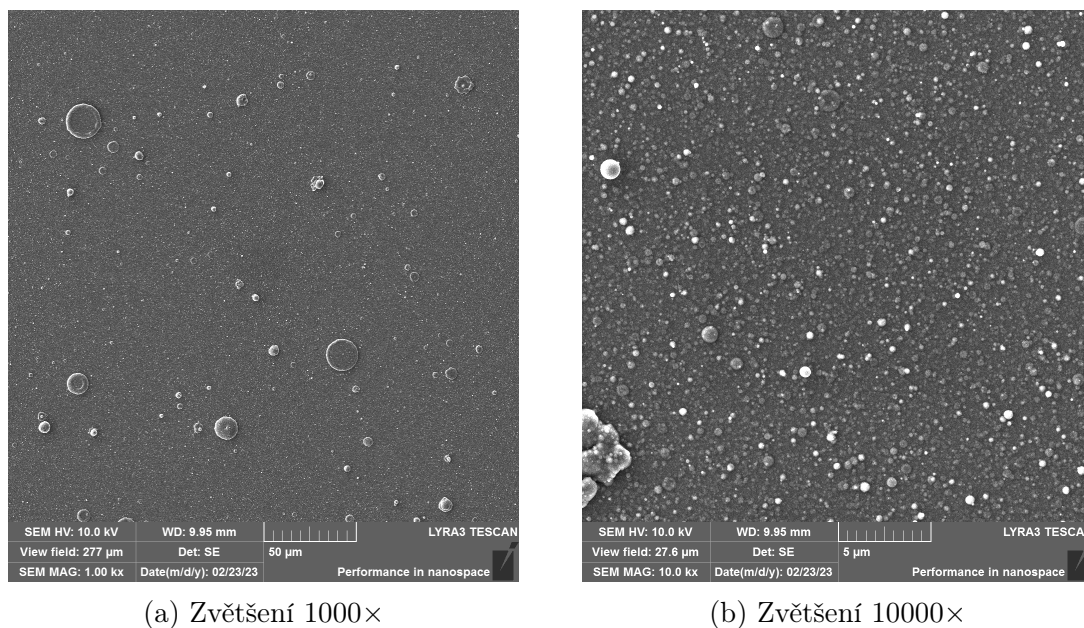
Pro ověření této hypotézy by mohlo být vhodné vyzkoušet vliv různé vzdálenosti substrátu od terčíku za konstantního urychlovacího napětí, bylo by však nutné výsledky kompenzovat na klesající úhlový průřez substrátu vůči bodu, kde probíhá ablace terčíku. Navíc při měnící se vzdálenosti může docházet k ovlivnění homogenity vrstvy. [6]

Analýza nehomogenit pomocí AFM neukázala žádný výrazný trend v závislosti velikosti nehomogenit na napětí, byl pozorován pouze mírný nárůst počtu větších kapek o velikosti 0,5 – 1 μm nacházejících se na vrstvách. Větší vliv na homogenitu vrstev byl pozorován v případě odlišné vzdálenosti substrátu od terčíku. S rostoucí vzdáleností klesala velikost nehomogenit, ale tento jev byl pozorován na vzorku Lis_1, kde byly mírně odlišné i další depoziční parametry, takže je možné, že tento jev měl i jinou příčinu. Pro analýzu homogenity povrchu vrstev se ukázala jako vhodnější

metoda SEM.

2.4 Analýza homogenity povrchu vrstev pomocí SEM

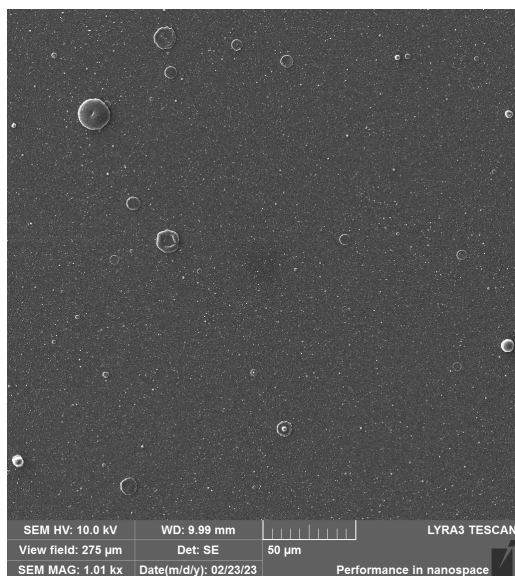
Za účelem zjištění závislosti homogenity vrstev na napětí byly vzorky Lis_3 až Lis_6 analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze (VŠCHT).



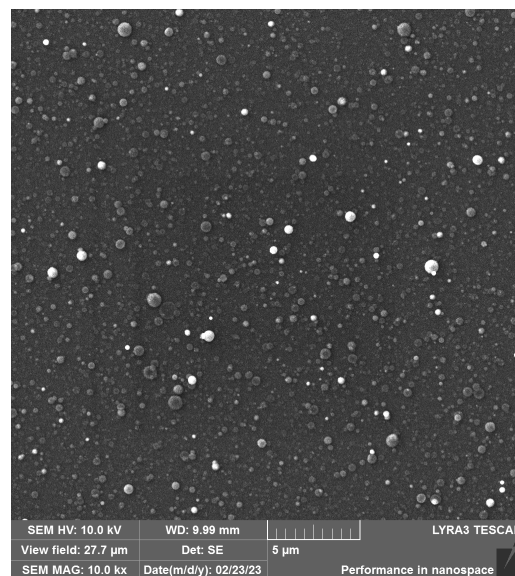
Obrázek 2.11: Sken vzorku Lis_6, nanášeného při napětí 16 kV

Na všech vrstvách se při zvětšení 1000× objevuje tzv. splashing – nehomogenity diskovitého tvaru o průměru 5 – 50 μm (viz také sekce 2.3.2 a obrázek 2.8). Při zvětšení 10000× jsou dobře rozeznatelné kapky vznikající nejpravděpodobněji kondenzací plazmatu (o velikosti do 1 μm). Kromě těchto dvou typů nehomogenit se občas objevuje i nepravidelný útvar (např. v případě vrstvy Lis_6 na obrázku 2.11b a v případě vrstvy Lis_3 na obrázku 2.13a, obě v levé spodní části), který může být buď vytrženou pevnou částicí z terče (tzv. cluster, viz také sekce 2.3.2), nebo pouhou nečistotou přichycenou na vzorku v průběhu manipulace a skladování.

Rozdíl mezi clusterem a nečistotou lze rozeznat podle toho, zda jsou na částici přítomné malé kapky - pokud ano, dostala se na vrstvu již v průběhu nanášení a bylo nějakou dobu nanášeno na její povrch, tudíž pravděpodobně jde o pevnou částici vytrženou z terčíku při ablací. V opačném případě jde s největší pravděpodobností o nečistotu přichycenou na vzorek až po nanášení; existuje ovšem určitá malá pravděpodobnost, že jde o pevnou část terčíku, která se na vrstvu přichytila na konci nanášení, kvůli čemuž byla dalšími kapkami překryta málo nebo vůbec. V případě nehomogenity na obrázku 2.11b jde podle všeho o pevnou částici terčíku (o rozměrech cca 4 × 4 μm uvolněnou při ablací, naopak v případě nehomogenity na obrázku 2.13a o rozměrech cca 25 × 15 μm jde s největší pravděpodobností o nečistotu.

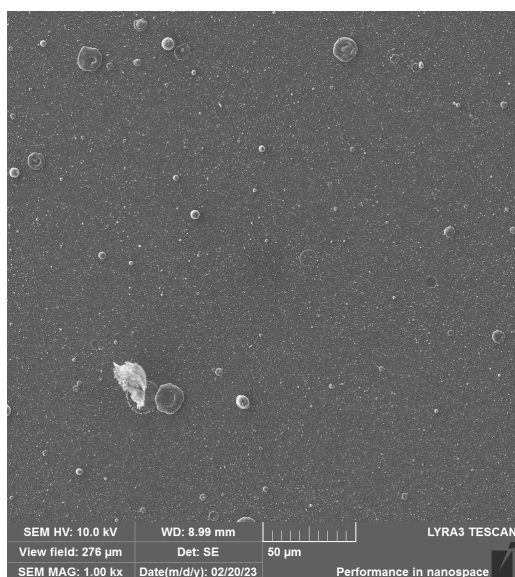


(a) Zvětšení 1000×

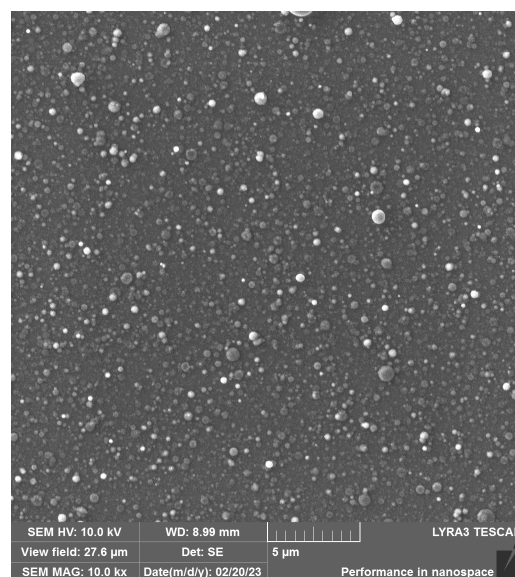


(b) Zvětšení 10000×

Obrázek 2.12: Sken vzorku Lis_5, nanášeného při napětí 17 kV

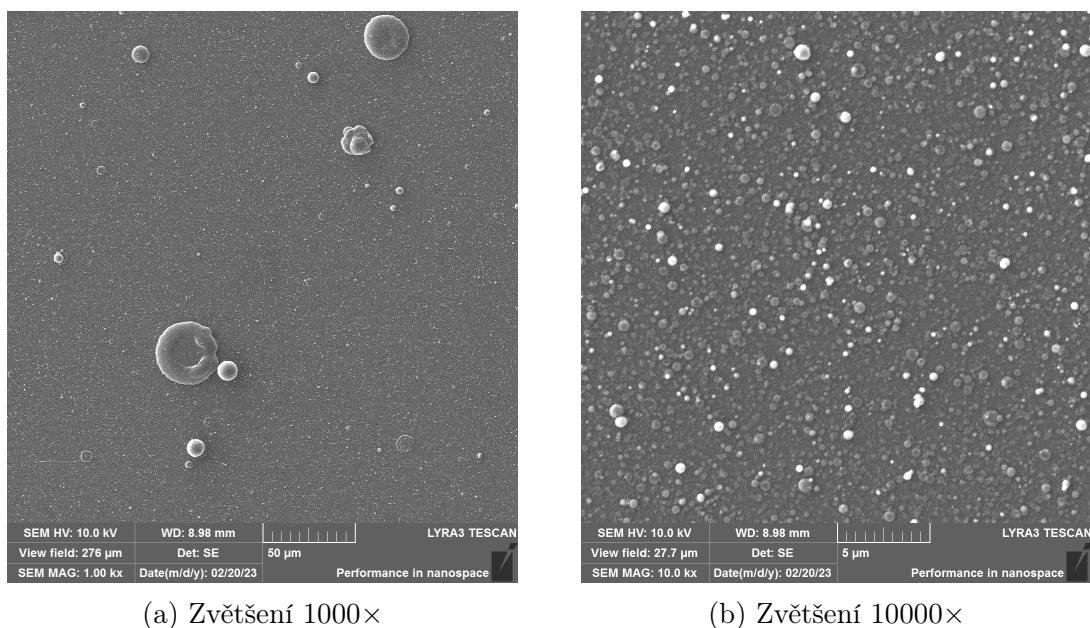


(a) Zvětšení 1000×



(b) Zvětšení 10000×

Obrázek 2.13: Sken vzorku Lis_3, nanášeného při napětí 18 kV



Obrázek 2.14: Sken vzorku Lis_4, nanášeného při napětí 19 kV

2.4.1 Diskuze

V případě velkých kapek, tzv. splashingu, dochází s rostoucím nanášecím napětím k mírnému poklesu jejich počtu. Naopak velikost těchto útvarů s rostoucím nanášecím napětím mírně roste. Při vyšším nanášecím napětí (tedy vyšší střední energii elektronů dopadajících na terčík) pravděpodobně dochází ve větší míře k ablaci, zatímco při nižším napětí dochází více k pouhému zahřívání, a tedy i tavení terčíku. Je však nutné vzít v potaz, že tyto kapky vznikají až když dojde k částečnému natavení terčíku, a z toho důvodu byla doba, po kterou mohlo ke splashingu docházet při nanášení terčíku Lis_4, který byl nanášen oproti ostatním terčíkům jen po cca poloviční čas (viz tabulka 2.1), oproti ostatním vzorkům méně než poloviční.

V případě malých kapek byla pozorována podobná tendence, jaká již byla popsána v sekci 2.3.2, tedy mírný nárůst počtu větších kapek o velikosti 0,5 – 1 µm. Na povrchu vzorku Lis_5, nanášeného při napětí 17 kV (viz obrázek 2.12b) se objevuje menší množství malých kapek než na ostatních.

Velikost, počet a podoba nehomogenit na povrchu nanášených vrstev mohou být ovlivňovány nanášecím napětím, vzdáleností vzorku od terčíku, pracovním tlakem, teplotou substrátu, ale pravděpodobně i následným tepelným zpracováním (např. žiháním). Splashing by zcela jistě měl být omezen, pokud by se podařilo vymyslet technické řešení uchycení terčíku tak, aby bylo při nanášení možné využít rotace terčíku, díky čemuž by bylo omezeno jeho částečné natavování. Pro další výzkum homogenity nanášených vrstev by mohlo být vhodné se z výše uvedených parametrů zaměřit např. na teplotu substrátu a následné tepelné zpracování vzorků, či snížení nanášecího napětí, od čehož je očekáváno zvýšení homogenity vrstvy (avšak je nutné vzít v potaz pravděpodobnou změnu prvkového složení v důsledku odlišných ablačních hran jednotlivých prvků, viz podkapitola 2.5).

2.5 Analýza prvkového složení vrstev pomocí EDS

Jak již bylo řečeno v sekci 1.2.1, atomy různých prvků vyžadují ke své ablaci odlišné množství energie, v důsledku čehož se různé prvky při stejném napětí nanášejí v mírně odlišném poměru, a tedy mají různé transportní koeficienty (viz vztah 1.5). Zároveň pro každou fázi existuje tzv. ablační hrana, pod kterou k jeho ablaci prakticky vůbec nedochází a materiál je pouze zahříván a tepelně naprašován (a obecně je očekáváno, že množství atomů s rostoucím nanášecím napětím roste). Pomocí analýzy prvkového složení vzorků Lis_3 až Lis_6 je možné určit závislost transportních koeficientů jednotlivých prvků na nanášecím napětí a případně i jejich ablační hrany, pohybují-li se v oblasti napětí, která byla při nanášení použita.

V průběhu analýzy vzorků pomocí SEM byla zároveň provedena analýza prvkového složení pomocí EDS. Analyzovány byly vrstvy Lis_3 až Lis_6 a také terčík LK6, aby bylo možné spočítat transportní koeficienty jednotlivých prvků. Analýza terčíku LK6 byla provedena na dvou místech povrchu, jednom na okraji otvoru vzniklého ablací při nanášení metodou IJD a druhém v oblasti původního povrchu, kde ablace neprobíhala. Naměřené atomární koncentrace prvků se nachází v tabulce 2.4.

Tabulka 2.4: Atomární koncentrace prvků ve vzorcích Lis_3 až Lis_6 a v terčíku LK6

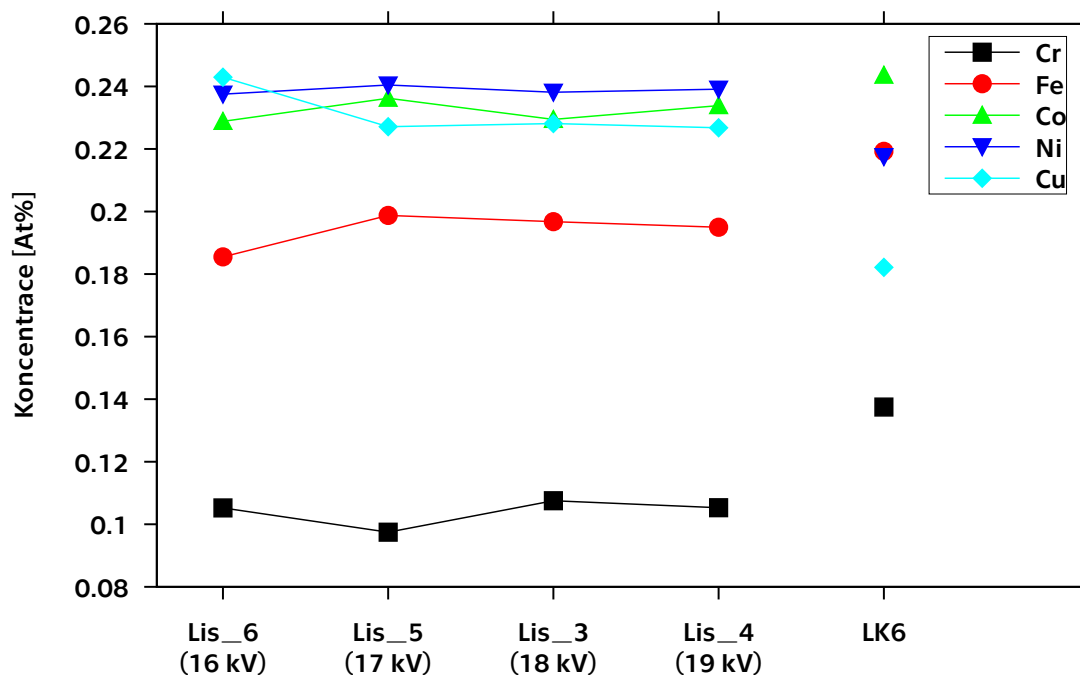
vzorek	Lis_6	Lis_5	Lis_3	Lis_4	LK6 (povrch)	LK6 (ablace)
napětí [kV]	16	17	18	19	–	–
C [At%]	7,6	10,1	9,8	10,5	20,7	6,2
O [At%]	22,5	17,2	20,6	12,7	6,3	12,8
Cr [At%]	7,4	7,1	7,5	8,1	10,1	11,1
Fe [At%]	13,0	14,4	13,7	15,0	15,7	18,1
Co [At%]	16,0	17,2	16,0	18,0	17,4	20,2
Ni [At%]	16,6	17,5	16,6	18,4	15,3	18,3
Cu [At%]	17,0	16,5	15,9	17,4	14,6	13,3

Kromě prvků Cr, Fe, Co, Ni a Cu byl měřením zjištěn obsah prvků C a O jak ve vrstvách, tak na obou místech terčíku. Vzhledem k tomu, že tyto prvky se mohly na vrstvy dostat i jinou cestou než depozicí z terčíku (a zjištěný obsah C je také do určité míry v konkrétním použitém přístroji způsoben jeho dlouhodobou kontaminací), nebyly pro výpočet transportních koeficientů uvažovány, a koncentrace prvků Cr, Fe, Co, Ni, Cu byly přeskálovány tak, aby jejich součet byl opět 100 % (tedy jako kdyby ve vzorcích ani terčíku C a O vůbec nebyly).

Dále byl proveden aritmetický průměr změřených koncentrací na dvou výše zmiňovaných místech terčíku. Tato úprava byla vybrána proto, že údaj o složení povrchu mimo ablovanou oblast pravděpodobně lépe odpovídá objemovému složení vzorku, zatímco ablace díky nestejným transportním koeficientům lokální složení terčíku mění, čímž se zároveň v průběhu depozice s časem mění složení oblasti, ze které je nanášeno. Reálné prvkové složení ablovaného materiálu je tedy pravděpodobně někde mezi těmito dvěma složeními a z důvodu nedostatku bližších poznatků byla vybrána nejjednodušší metoda, jak jej aproximovat.

Tabulka 2.5: Upravené atomární koncentrace prvků ve vzorcích Lis_3 až Lis_6 a terčíku LK6

vzorek	Lis_6	Lis_5	Lis_3	Lis_4	LK6 (průměr)
napětí [kV]	16	17	18	19	–
Cr [At%]	10,5	9,7	10,8	10,5	13,7
Fe [At%]	18,5	19,9	19,7	19,5	21,9
Co [At%]	22,9	23,6	22,9	23,4	24,4
Ni [At%]	23,8	24,0	23,8	23,9	21,8
Cu [At%]	24,3	22,7	22,8	22,7	18,2



Obrázek 2.15: Atomární koncentrace prvků Cr, Fe, Co, Ni a Cu v terčíku LK6 a ve vzorcích Lis_3 až Lis_6

Upravené atomární koncentrace prvků Cr, Fe, Co, Ni, Cu se nachází v tabulce 2.5 a jejich závislost na nanášecím napětí je vykreslena v grafu 2.15

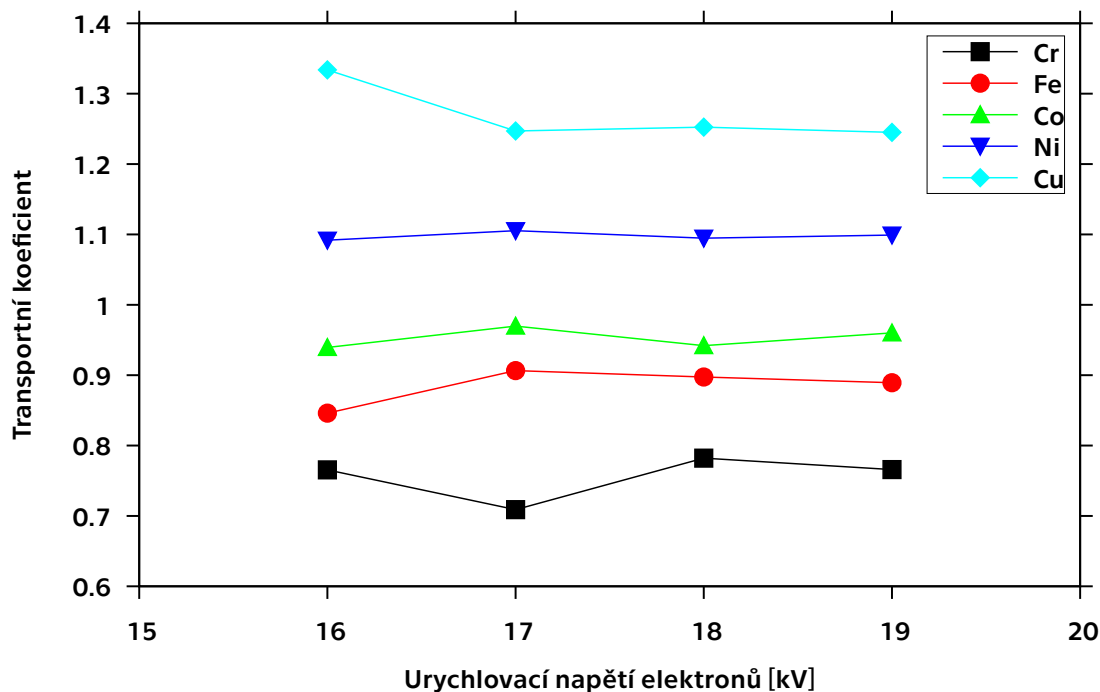
Z hodnot v tabulce 2.5 byly následně vypočítány transportní koeficienty jednotlivých prvků. Transportní koeficienty jsou zaneseny v tabulce 2.6 a jejich závislost na nanášecím napětí je vykreslena v grafu 2.16.

2.5.1 Diskuze

Transportní koeficienty všech prvků jsou v intervalu 16 – 19 kV přibližně konstantní, a navíc jsou seřazené podle atomové hmotnosti příslušných prvků (viz tabulka 2.7). Fakt, že transportní koeficienty jsou v tomto intervalu přibližně konstantní, znamená, že žádný prvek v tomto intervalu nemá svou ablační hranu a stechiometrie

Tabulka 2.6: Transportní koeficienty prvků ve vzorcích Lis_3 až Lis_6

vzorek	Lis_6	Lis_5	Lis_3	Lis_4
napětí [kV]	16	17	18	19
Cr	0,77	0,71	0,78	0,77
Fe	0,85	0,91	0,90	0,89
Co	0,94	0,97	0,94	0,96
Ni	1,09	1,11	1,09	1,10
Cu	1,33	1,25	1,25	1,25



Obrázek 2.16: Závislost transportních koeficientů prvků Cr, Fe, Co, Ni a Cu ve vzorcích Lis_3 až Lis_6 na nanášecím napětí

terčíku je v tomto intervalu přibližně zachována. Nízká koncentrace Cr se objevila již v terčíku, avšak v současné situaci není jasné, co ji způsobilo. Terčík byl vyráběn tak, aby atomární koncentrace prvků Cr, Fe, Co, Ni, Cu v něm byly 20%. Seřazení transportních koeficientů znamená, že těžší prvky se nanášely snáze než lehčí, což souhlasí např. se zjištěními ohledně HEA HfNbTiTaZr v [21], kde ke stejnému jevu docházelo nad ablační hranou všech použitých prvků. Pravděpodobně tedy jsou ablační hrany všech použitých prvků pod 16 kV, ale je možné, že např. ablační hrana Fe se nachází relativně blízko k 16 kV.

S rostoucím napětím byl pozorován pokles obsahu kyslíku, což se pravděpodobně projeвило také při fázové analýze (viz podkapitola 2.6).

Je možné, že výsledné složení vrstvy je ovlivněno např. i zpětným odebíráním materiálu při depozici (viz podkapitola 2.3), při kterém jsou také pravděpodobně některé prvky odebírány více než jiné, čímž se dále mění složení již nanášené vrstvy.

Tabulka 2.7: Relativní atomové hmotnosti (A_r) prvků Cr, Fe, Co, Ni, Cu

Prvek	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
A_r [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	52,0	55,8	58,9	58,7	63,6

Pro další výzkum transportních koeficientů by tedy bylo vhodné zkoumat nanášení vrstev za napětí nižších než 16 kV (nad hodnotou 19 kV není očekávána žádná zásadní změna transportních koeficientů²), a to i např. kvůli očekávanému zvýšení homogenity vrstvy (viz podkapitola 2.4).

Je také nutné si uvědomit, že transportní koeficient určitého prvku je pouhou aproximací vlivu, který na složení vzorku má funkce určující závislost množství atomů prvku uvolněného ablací na nanášecím napětí (definujme ji jako transportní funkci). Z toho důvodu je platnost transportních koeficientů omezena pouze na konkrétní prvkové složení vzorku či terčiku (a s určitou přesností i na nějaké jeho okolí). Pro obecnější určení transportních funkcí jednotlivých prvků by bylo třeba analyzovat závislost toku atomů opouštějících terčik po ablaci na napětí, což je ovšem poměrně složitá úloha.

2.6 Kvalitativní fázová analýza vrstev pomocí XRD

Kvalitativní fázová analýza připravených vrstev byla provedena v laboratoři Strukturální rentgenografie na Katedře inženýrství pevných látek. Použit byl difrakto-
metr Empyrean výrobce PANalytical v konfiguraci Bragg-Brentanovy fokusace. Jako zdroj rentgenového záření byla použita Co rentgenová lampa ($\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,79 \text{ \AA}$). Svazek paprsků byl fokusován parabolickým zrcadlem (zde docházelo k totálnímu odrazu dubletu $K_{\alpha_{12}}$, tudíž nebylo nutné použít β -filtr) a omezován clonami, aby ozařoval pouze plochu vzorku. K detekci záření byl použit pozičně citlivý detektor 1Der stejného výrobce osazený Sollerovými clonami. Z důvodu nízké tloušťky vrstev (100 – 360 nm viz podkapitola 2.3) v poměru k hloubce vnikání rentgenového záření do použitých prvků (5 – 50 μm) byl úhel dopadu rentgenového svazku zvolen velmi nízký (cca 1°), aby nebyl signál vznikající difrakcí na vrstvách překrytý signálem vznikající difrakcí na substrátu. Detektor se v průběhu měření pohyboval v rozmezí úhlu $2\theta = 25^\circ - 105^\circ$. Měření probíhalo za atmosférického tlaku a pokojové teploty.

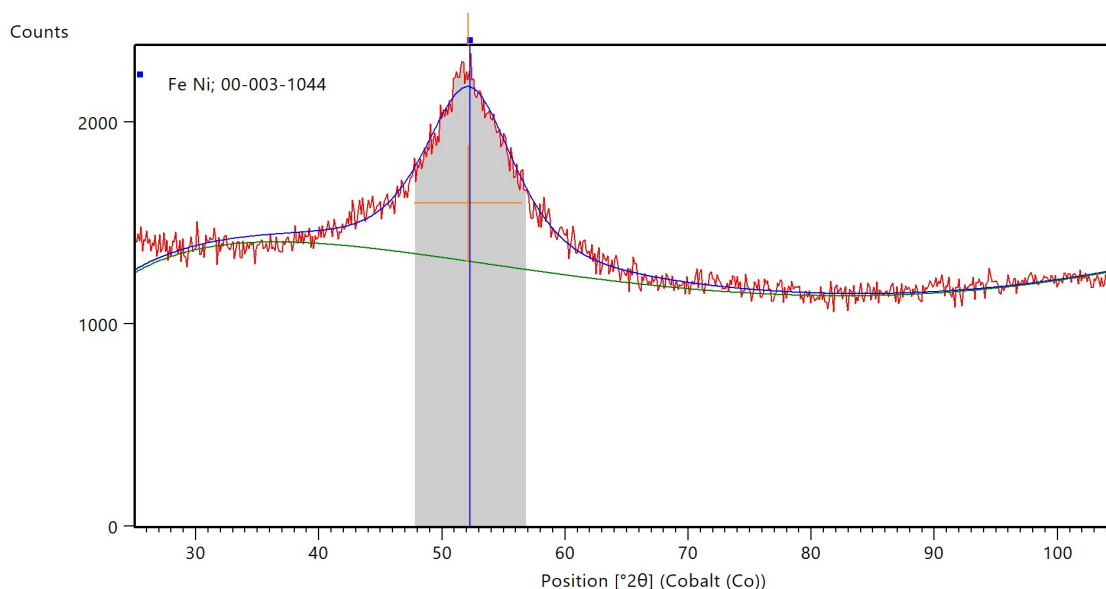
Získaná difrakční data byla následně zpracována programem HighScore Plus³. Postup zpracování dat byl následující:

1. Bylo odečteno pozadí.
2. Pomocí automatického a manuálního zadávání byla zadána a nafitována difrakční maxima.

²zdroj: soukromá komunikace s Ing. Jakubem Skočdopole

³<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>

3. Byly nalezeny struktury z databáze, jejichž teoretický difrakční záznam co nejvíce odpovídal naměřeným datům. Na základě znalosti prvkového složení terčů díky EDS analýze (viz tabulka 2.4) byly vyhledávány pouze struktury obsahující prvky Cr, Fe, Co, Ni, Cu a navíc ještě O a C.



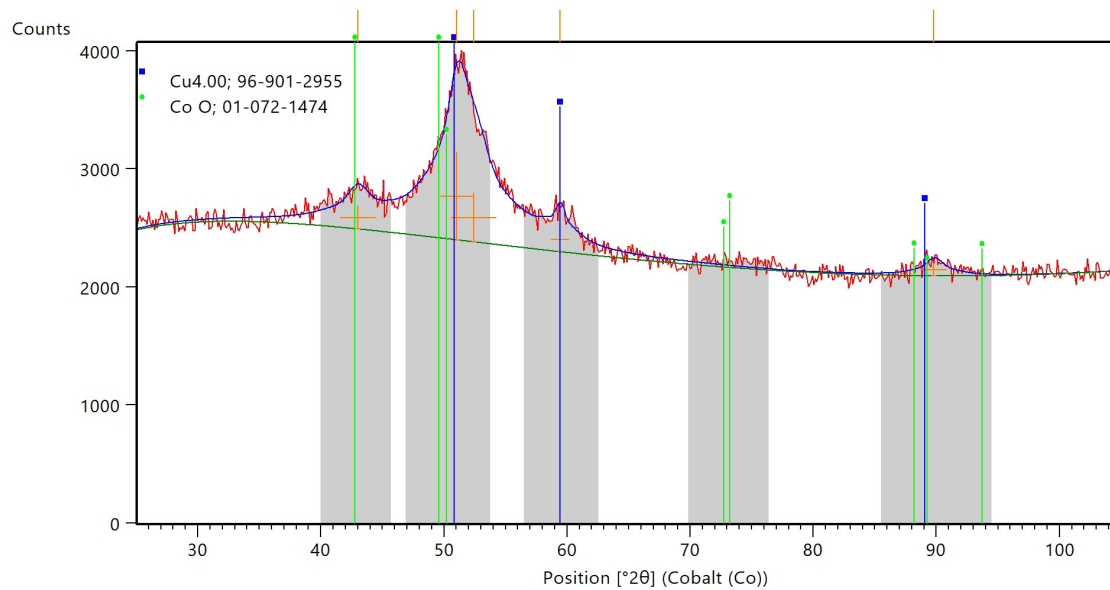
Obrázek 2.17: Zpracovaný difrakční záznam vrstvy Lis_1

Na difrakčním záznamu vzorku Lis_1 (obrázek 2.17 se nachází pouze jedno rozeznatelné maximum. Jako nejpravděpodobnější byla vyhodnocena kubická fáze o mřížkové konstantě 3,5160 Å, nicméně vzhledem ke kvalitě záznamu není prakticky možné určit, zda a případně jakým způsobem je centrována a určení mřížkové konstanty je díky absenci dalších maxim také velmi přibližné.

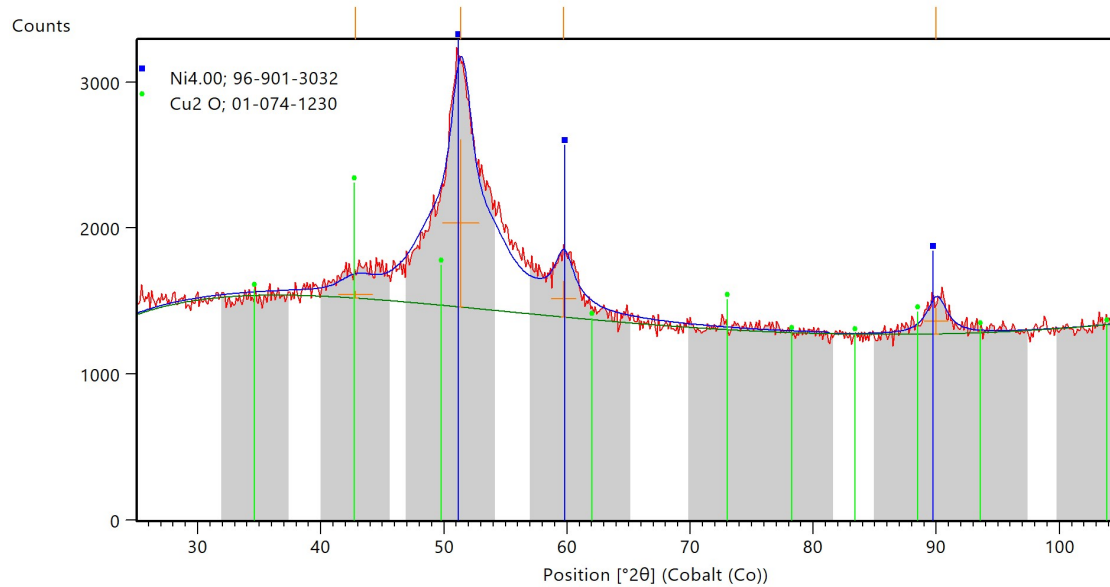
Na difrakčních záznamech vzorků Lis_2 až Lis_6 (obrázky 2.18 až 2.22) se nachází vždy jedno hlavní a dvě vedlejší maxima majoritní kubické plošně centrované (FCC) fáze (označena modrým čtvercem) a vyjma vzorku Lis_4 ještě maxima odpovídající oxidům použitých kovů (označena zeleným kolečkem). Typy majoritních fází a jejich mřížkové konstanty se nachází v tabulce 2.8.

Tabulka 2.8: Mřížkové parametry majoritních fází ve vzorcích Lis_1 až Lis_6 a jejich mřížkové konstanty

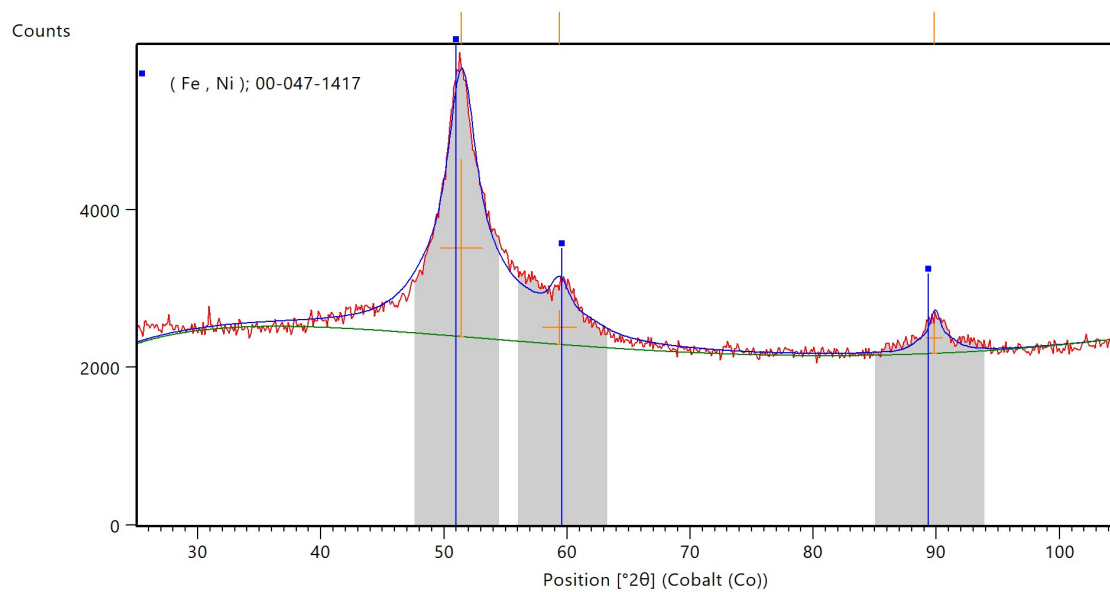
vzorek	Lis_1	Lis_2	Lis_6	Lis_5	Lis_3	Lis_4
napětí [kV]	18	18	16	17	18	19
typ majoritní fáze	kubická	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC
mřížková konstanta majoritní fáze [Å]	3,5160	3,6080	3,5910	3,5600	3,5870	3,5975



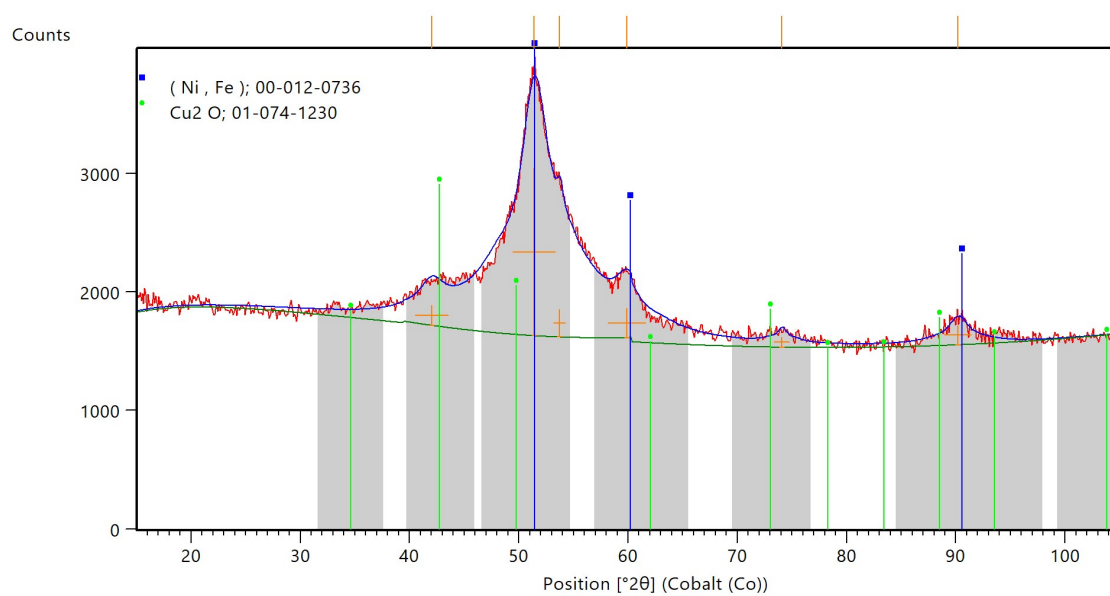
Obrázek 2.18: Zpracovaný difrakční záznam vrstvy Lis_2



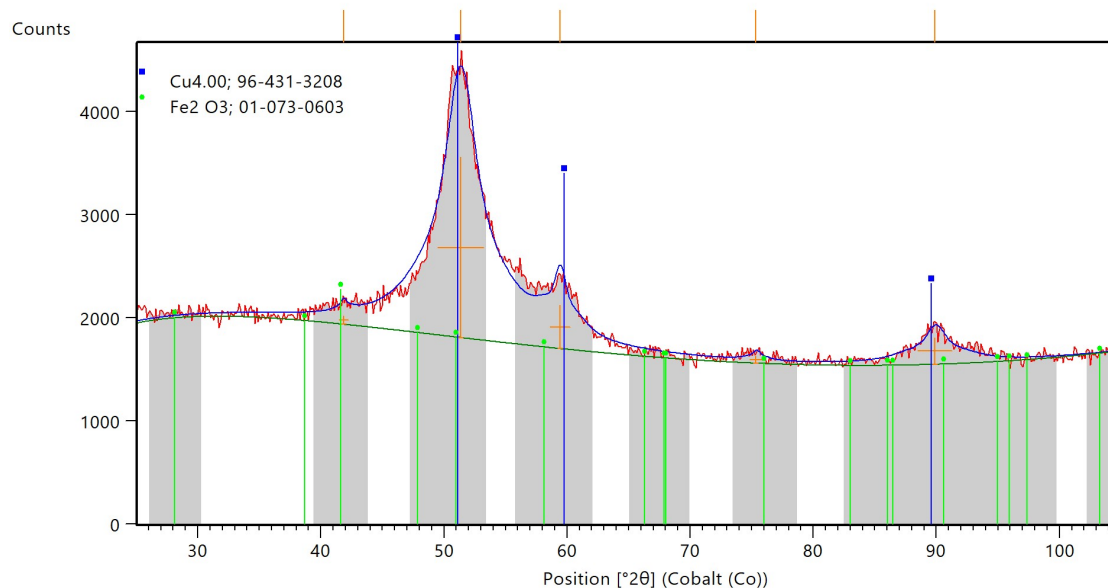
Obrázek 2.19: Zpracovaný difrakční záznam vrstvy Lis_3



Obrázek 2.20: Zpracovaný difrakční záznam vrstvy Lis_4



Obrázek 2.21: Zpracovaný difrakční záznam vrstvy Lis_5



Obrázek 2.22: Zpracovaný difrakční záznam vrstvy Lis_6

2.6.1 Diskuze

Kvalita naměřených dat byla velmi silně ovlivněna omezeními vyplývajícími z toho, že hloubka vnikání rentgenového záření do nanosených vrstev je o 1 – 2 řády větší než jejich samotná tloušťka. Tato omezení, včetně výše zmíněného nízkého úhlu dopadajícího záření vůči vrstvám, měla za následek, že získané difrakční záznamy mají oproti obvyklým difrakčním záznamům poměrně vysokou úroveň pozadí, nízký poměr signálu a šumu a velmi široká difrakční maxima. To mělo za následek obtížnou identifikaci přesné polohy maxim či odlišení dvou těsně sousedících maxim, a z toho plynoucí obtíže při analýze dat. Dalším problémem při identifikaci fází byl prostý fakt, že teoreticky očekávatelná fáze tuhého roztoku obsahujícího všechny prvky Cr, Fe, Co, Ni a Cu, v databázi pravděpodobně ještě vůbec neexistuje. V případě tenkých vrstev je také poměrně pravděpodobné, že vykazují určitou míru textury, jejíž výskyt může zkreslit data získaná Debye-Scherrerovou metodou. Texturní analýza vrstev prozatím nebyla prováděna.

Rozšíření difrakčních maxim může být způsobeno i fluktuacemi v hodnotě mřížkové konstanty (viz obrázek 1.1), což by ukazovalo na dle literatury (např. [22, 23, 24, 25] ohledně objemových vzorků) očekávanou přítomnost tuhého roztoku použitých kovů. Míra rozšíření způsobeného tímto efektem by ale pravděpodobně byla mnohem menší než míra rozšíření, která byla pozorována. Pro ověření, zda jsou difrakční maxima rozšířena vlivem přítomnosti tuhého roztoku, by tedy byla vhodnější analýza objemových vzorků, ale je nutno zdůraznit, že fáze v terčíku a na nanosené vrstvě nemusí být totožné.

Ve vzorcích Lis_2 až Lis_6 byl objeven majoritní podíl FCC fáze s mřížkovou konstantou mezi 3,591 – 3,608 Å, nicméně z důvodu velmi širokých difrakčních maxim je přesné stanovení mřížkové konstanty velmi obtížné.

Kromě FCC fáze se v difrakčních záznamech objevoval také slabý signál pocházející pravděpodobně od různých oxidů použitých kovů - přesnější identifikace fáze je vzhledem ke kvalitě vstupních dat a intenzitě příslušných maxim ještě obtížnější než v případě majoritní fáze, nicméně vzhledem k výsledkům EDS analýzy (viz tabulka 2.4) je pravděpodobné, že se ve vzorcích nějaké množství oxidů nachází. Tuto hypotézu podporuje i fakt, že ve vzorku Lis_4, který podle EDS analýzy obsahuje nejméně kyslíku, nebyla tyto fáze detekována. Téměř určitě dochází k oxidaci více než jednoho prvku, ale nepodařilo se signály jednotlivých oxidů separovat, tudíž jistě došlo v případě oxidů k záměnám struktur (byla nalezena monoklinická, prostá kubická i romboedrická soustava). S rozumnou mírou jistoty tedy lze určit pouze přítomnost nějakých oxidů. Bližší určení oxidů by mohla napomoci fázová analýza objemového vzorku, ale je opět nutno zdůraznit, že fáze v terčíku a na nanosené vrstvě nemusí být totožné.

V difrakčních datech nebyl objeven prakticky žádný signál, který by mohl pocházet od sloučenin uhlíku s použitými prvky, pravděpodobně se tedy uhlík ve vzorcích buď nachází v intersticiálních polohách (kde by jen dále přispíval k výše zmíněným fluktuacím mřížkové konstanty), nebo se ve vzorcích nenachází vůbec (a jeho obsah změřený metodou EDS je opravdu pouze chyba měření způsobená dlouhodobou kontaminací konkrétního použitého přístroje).

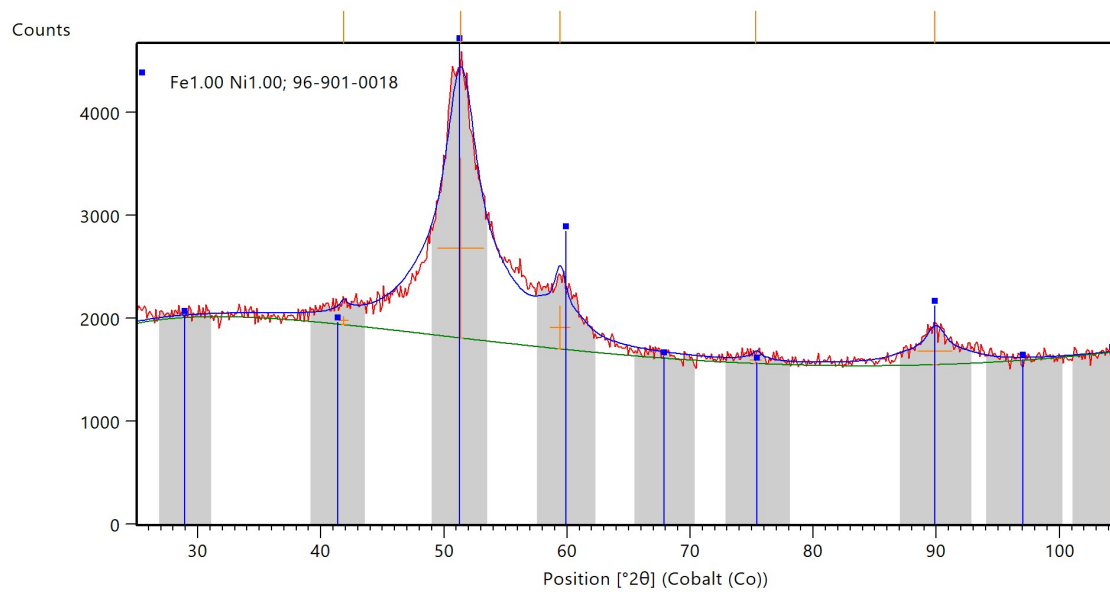
Algoritmus, který vybíral z databáze možné struktury, také v případě vzorků Lis_2 až Lis_6 na jedno z prvních míst při vyhledávání umisťoval strukturu Tetraenaít⁴ (FeNi), jejíž teoretický difrakční záznam se velmi dobře shodoval se všemi maximy, která byla identifikována (viz obrázek 2.23). Jde o primitivní tetragonální strukturu s mřížkovými parametry $a = b = 2,5330 \text{ \AA}$, $c = 3,5820 \text{ \AA}$. Vzhledem k výše zmíněnému obsahu kyslíku a faktu, že v případě vzorku Lis_4, kde byl jeho obsah nejnižší (12,7 At% oproti 17,2 – 22,5 At%), nebyla odpovídající maxima nalezena, je pravděpodobné, že to byla pouhá náhodná shoda a tato fáze se ve vzorcích ve skutečnosti nenachází. Navíc to byla jedna z mála fází, která byla vyhledávacím algoritmem hodnocena takto vysoko a nebyla kubická, většina vysoce hodnocených fází byly kubické či dokonce FCC.

Celkem tedy pravděpodobně všechny vrstvy obsahují především FCC fázi s mřížkovou konstantou mezi 3,591 – 3,608 Å, což souhlasí s literaturou (např. již zmiňované [22, 23, 24, 25] ohledně objemových vzorků), krystalovými strukturami γ -Fe, β -Co, Ni a Cu (viz tabulka 1.2), či fázovým složením terčíku LK6 získaným pomocí neutronové difrakční analýzy⁵. Kromě FCC fáze vrstvy pravděpodobně obsahují jistý relativně malý podíl fáze oxidů použitých kovů, který se snižujícím se obsahem kyslíku mizí.

V dalším výzkumu by bylo především vhodné se zaměřit na získání kvalitnějších difrakčních záznamů a ověřit vliv možné textury, aby bylo možné lépe identifikovat přítomné fáze a případně provést i kvantitativní fázovou analýzu.

⁴COD ID: 9010017

⁵zdroj: nepublikovaná data, soukromá komunikace s doc. Ing. Ladislavem Kalvodou, CSc.



Obrázek 2.23: Difrakční záznam vrstvy Lis_6 se strukturou Tetrataenitu

Závěr

Cílem této práce bylo zkoumat vlastnosti tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanášených metodou IJD. Jako experimentální materiál byla vybrána ekvimolární slitina Cr, Fe, Co, Ni, Cu, neboť jde o materiál, jehož schopnost tvořit HEAs je již známa, a zároveň je očekáváno relativně snadné využití v inženýrské praxi. V rámci práce byl pomocí tavení směsi práškových kovů v obloukové peci vyroben terčik pro nanášení metodou IJD a z něj následně nanášeno celkem šest vrstev na monokrystalický křemíkový substrát. První dvě vrstvy byly hlavně ověřovací a následné čtyři vrstvy byly nanášeny v jedné sérii při stejných podmínkách, kde bylo měněno pouze nanášecí napětí, aby byl pokud možno redukován počet proměnných, které na nanášení vrstev působily. Následné analýzy se poté zaměřily na tloušťku vrstev, jejich povrchovou homogenitu, prvkové a fázové složení a závislost těchto vlastností na použitém nanášecím napětí.

Analýzou tloušťky vrstev pomocí AFM bylo zjištěno, že tloušťka vrstvy s rostoucím nanášecím napětím klesá (viz tabulka 2.2 a graf 2.6). Pravděpodobně tedy docházelo ke zpětnému odebrání již nanášeného materiálu z vrstvy, čemuž by bylo možné zabránit zvětšením vzdálenosti mezi substrátem a terčíkem, či snížením nanášecího napětí. Oba tyto parametry však mají vliv na homogenitu vrstvy, snižování nanášecího napětí také může ovlivnit přenos stechiometrie terčíku na vrstvy.

Analýzou homogenity vrstev pomocí AFM a SEM byla zjištěna slabá závislost homogenity povrchu vrstev na nanášecím napětí. S rostoucím nanášecím napětím klesal počet kapek vzniklých tzv. splashingem, ale rostla jejich velikost, zároveň mírně rostl počet kapek o velikosti mezi 0,5 – 1 μm vzniklých pravděpodobně kondenzací plazmatu. Splashing by mělo být možné redukovat úpravou terčíku a jeho uchycení, aby bylo možné s ním v průběhu nanášení otáčet, či snížením nanášecího napětí (avšak s vlivem na prvkové složení vrstvy, viz výše a v podkapitole 2.5). Homogenitu vrstvy je také možné ovlivnit úpravou vzdálenosti substrátu od terčíku, vyhříváním substrátu při depozici, či následnými tepelnými úpravami, např. žíháním.

V rámci analýzy prvkového složení vrstev a terčíku pomocí EDS byly spočteny transportní koeficienty jednotlivých použitých prvků. Na základě transportních koeficientů a předchozích teoretických poznatků [21] bylo zjištěno, že ablační hrana pro všechny použité prvky se pohybuje níže než 16 kV a ve zkoumaném rozsahu nanášecích napětí je přibližně zachována stechiometrie terčíku. Transportní koeficienty jednotlivých prvků jsou nad ablační hranou seřazeny podle jejich relativní atomové hmotnosti; pro získání vrstvy s ekvimolárním poměrem jednotlivých prvků by tedy bylo třeba k nanášení využít terčik, který má mírně zvýšený obsah lehčích prvků

(Cr, Fe, Co) na úkor těžších (Ni, Cu). Za tím účelem by bylo vhodné se důkladněji zaměřit na proces výroby terčíku, a to i z toho důvodu, že terčík LK6 měl obsahovat prvky v ekvimolárním poměru, ale obsah Cr byl ve skutečnosti značně nižší (viz tabulka 2.5).

Fázová analýza metodou rentgenové strukturní analýzy ukázala přítomnost FCC fází s mřížkovou konstantou $3,591 - 3,608 \text{ \AA}$ a malého podílu oxidů použitých kovů, který se již při molární koncentraci kyslíku 12,7 At% nepodařilo detekovat. Podobné FCC fáze jsou přítomné i v objemových vzorcích [22, 23, 24, 25], avšak identifikace fází takto tenkých vrstev je pomocí této metody poměrně náročná. Z toho důvodu by v oblasti fázové analýzy těchto vrstev bylo vhodné zejména vyvinout způsob, jak získat kvalitnější difrakční záznamy.

V dalším výzkumu by bylo vhodné se zaměřit na zvýšení homogenity povrchu vrstvy a úpravu jejího prvkového složení, aby se lépe blížilo ekvimolárnímu, a dále snížení koncentrace nežádoucích příměsí kyslíku v terčíku i ve vrstvách. Homogenitu povrchu vrstvy by mělo být možné zvýšit např. použitím nižšího nanášecího napětí, umožněním rotace terčíku při nanášení, vyhříváním substrátu při depozici nebo následnými tepelnými úpravami. Zejména vyhřívání substrátu a následné tepelné úpravy vzorků nabízejí široké možnosti dalších experimentů, při nichž by zároveň mohla být získána data ze širšího spektra nanášecích podmínek, než z pouhého rozšíření v této práci zkoumaného intervalu nanášecích napětí. V otázce prvkového složení vrstev je především nutné optimalizovat proces výroby terčíku, aby bylo možné lépe kontrolovat jeho prvkové složení a korigovat jej za pomoci transportních koeficientů tak, aby byly prvky na vrstvy nanášeny v požadovaných poměrech a byl redukován obsah kyslíku.

Literatura

- [1] B. S. Murty, J. W. Yeh a S. Ranganathan, *High-entropy Alloys*. London: Elsevier, 2014.
- [2] M. Dudr, “Characterisation of high entropy alloy prepared by SPS method,” diplomová práce, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2018.
- [3] I. Kraus a J. Fiala, *Krystalografie*. České vysoké učení technické v Praze, Česká technika – nakladatelství ČVUT, 2021.
- [4] N. N. Greenwood a A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [5] Noivion coating s.r.o, “Ionized Jet Deposition.” <https://noivion.com/technology/>. [online, cit. 18. 7. 2023].
- [6] Š. Nekvinda, “Příprava a analýza tenkých vrstev slitin s vysokou entropií nanesených metodou Ionized Jet Deposition,” bakalářská práce, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2019.
- [7] J. Skočdopole, “Preparation of thin layers by IJD method and characterization of their physical chemical properties,” bakalářská práce, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2015.
- [8] J. Skočdopole, “IJD deposition of ultra-hard thin layers onto substrates of high-alloy steels – an application in medicine study,” diplomová práce, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 2017.
- [9] H. Eichhorn, K. H. Schoenbach a T. Tessnow, “Paschen’s law for a hollow cathode discharge,” *Applied Physics Letters*, vol. 63, pp. 2481–2483, 1993.
- [10] P. Nozar, “Ionized Jet Deposition Technique, a new class of thin film deposition equipment,” *Proceedings of Vacuum Symposium*, Coventry, 2014.
- [11] Edmund Bühler GmbH, “Arc Melter AM 200.” <https://www.edmund-buehler.de/en/materials-science/arc-melting/arc-melter-am-200>. [online, cit. 18. 7. 2023].
- [12] Thermo Fisher Scientific Inc., “SEM Resolution.” <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-resolution.html>. [online, cit. 16. 7. 2023].

- [13] NenoVision s.r.o, “LiteScope measurement modes.” <https://www.nenovision.com/products/measurement-modes>. [online, cit. 17. 7. 2023].
- [14] NenoVision s.r.o, “Self-sensing probes for LiteScope.” <https://www.nenovision.com/products/probes>. [online, cit. 17. 7. 2023].
- [15] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang a D. Joy, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [16] Thermo Fisher Scientific Inc., “Principles of Scanning Electron Microscopy.” <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>. [online, cit. 17. 7. 2023].
- [17] O. Mestek, “Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru.” http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_XRF_2010.pdf. [online, cit. 18. 7. 2023].
- [18] M. Karlík, *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2011.
- [19] Thermo Fisher Scientific Inc., “Energy Dispersive Spectroscopy.” <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/eds-technology.html>. [online, cit. 18. 7. 2023].
- [20] I. Kraus, *Úvod do strukturní rentgenografie*. Praha: Academia, 1985.
- [21] J. Skočdopole, J. Čech, J. Čapek, K. Trojan, a L. Kalvoda, “Preparation of HfNbTiTaZr Thin Films by Ionized Jet Deposition Method,” *Crystals*, vol. 13, no. 4, 2023.
- [22] X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao a G.L. Chen, “Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTix alloys,” *Intermetallics*, vol. 15, no. 3, pp. 357–362, 2007.
- [23] L. Bao-yu, P. Kun, H. Ai-ping, Z. Ling-ping, Z. Jia-jun a L. De-yi, “Structure and properties of FeCoNiCrCu0.5Alx high-entropy alloy,” *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, vol. 23, no. 3, pp. 735–741, 2013.
- [24] N. G. Jones, A. Frezza a H. J. Stone, “Phase equilibria of an Al0.5CrFeCoNiCu High Entropy Alloy,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 615, pp. 214–221, 2014.
- [25] N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P. K. Liaw a N. Tsuji, “Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, pp. 1481–1487, 2015.