

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Multikomponentní nanokompozitní vrstvy
připravené pulzním magnetronovým
naprašováním**

Michal Procházka

Disertační práce

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

Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Plzeň 2020

University of West Bohemia in Pilsen
Faculty of Applied Sciences
Department of Physics

**Multicomponent nanocomposite films
prepared by pulsed magnetron
sputtering**

Michal Procházka

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

Supervisor: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Plzeň 2020

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za cenné rady, vstřícnost a motivaci. Nesmírný dík patří též všem doktorandům a kolegům z katedry fyziky ZČU za pomoc během celého studia, ochotu a přátelský přístup. V neposlední řadě děkuji také rodině, přátelům a přítelkyni Anně za všeobecnou podporu po celou dobu studia.

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně s použitím materiálů uvedených na konci práce.

V Plzni dne 28. srpna

Obsah

1. Úvod.....	- 6 -
2. Současný stav problematiky	- 7 -
2.1. Povlaky odolné proti erozi částicemi s vysokými rychlostmi	- 7 -
2.1.1. Princip eroze vodními kapkami.....	- 7 -
2.1.2. Možnosti ochrany proti erozi	- 9 -
2.2. Opticky transparentní a elektricky vodivé vrstvy	- 13 -
2.2.1. Transparentní vodivé oxidy.....	- 13 -
2.2.2. Vrstvy In-Ga-Zn-O a jejich využití	- 16 -
2.3. Termochromické vrstvy VO ₂	- 17 -
2.3.1. Termochromické vrstvy a jejich využití.....	- 17 -
2.3.2. Oxid vanadičitý	- 19 -
2.4. Vrstvy oxidů a oxynitridů molybdenu	- 23 -
2.4.1. Oxidy molybdenu a jejich využití	- 23 -
2.4.2. Oxynitridy molybdenu a jejich využití.....	- 25 -
3. Cíle disertační práce.....	- 27 -
4. Metody zpracování.....	- 28 -
4.1. Magnetronové naprašování.....	- 28 -
4.1.1. Pulzní DC naprašování s kladným překmitem napětí na terči	- 29 -
4.1.2. Reaktivní vysokovýkonové pulzní naprašování s oddělenými pulzy na terči-	30 -
4.1.3. Reaktivní vysokovýkonové pulzní naprašování s makropulzy na terči tvořenými velmi krátkými mikropulzy	- 31 -
4.2. Depoziční aparatura Balzers BAS 450 PM	- 32 -
4.2.1. Magnetron a zdroj napětí.....	- 33 -
4.2.2. Terč a substráty	- 33 -
4.3. Depoziční aparatura pro vrstvy In-Ga-Zn-O	- 35 -
4.3.1. Magnetron a zdroj napětí.....	- 36 -
4.3.2. Terč a substráty	- 36 -
4.4. Depoziční aparatura pro vrstvy VO ₂ , MoO _x a MoO _x N _y	- 36 -
4.4.1. Řízení plynů a vstřikovací systém.....	- 37 -
4.4.2. Magnetron a zdroj napětí.....	- 38 -
4.4.3. Terč a substráty	- 38 -
4.5. Měření tloušťky a vnitřního pnutí.....	- 39 -
4.6. Měření prvkového složení a snímkování lomu.....	- 39 -
4.7. Určení fázového složení	- 40 -

4.8.	Měření oxidových stavů na povrchu	- 41 -
4.9.	Měření mechanických vlastností	- 41 -
4.10.	Měření optických vlastností.....	- 43 -
4.11.	Měření elektrických vlastností.....	- 45 -
4.12.	Analýza odolnosti proti erozi vodními kapkami	- 47 -
5.	Výsledky a diskuze	- 48 -
5.1.	Multivrstvy Zr(Hf)-B-(Si-)C s vysokou odolností proti erozi vodními kapkami.	- 48 -
5.1.1.	Depoziční podmínky	- 48 -
5.1.2.	Výbojové charakteristiky	- 50 -
5.1.3.	Struktura	- 51 -
5.1.4.	Mechanické vlastnosti	- 55 -
5.1.5.	Erozní odolnost	- 57 -
5.2.	Vrstvy In-Ga-Zn-O s laditelnými optickými a elektrickými vlastnostmi.....	- 60 -
5.2.1.	Depoziční podmínky	- 60 -
5.2.2.	Výbojové charakteristiky	- 61 -
5.2.3.	Struktura a prvkové složení.....	- 63 -
5.2.4.	Optické a elektrické vlastnosti	- 64 -
5.3.	Termochromické vrstvy VO ₂ připravené při nízké teplotě na skle a Kaptonu.....	- 67 -
5.3.1.	Depoziční podmínky	- 67 -
5.3.2.	Výbojové charakteristiky	- 68 -
5.3.3.	Struktura	- 69 -
5.3.4.	Optické vlastnosti.....	- 70 -
5.4.	Multifunkční vrstvy MoO _x a MoO _x N _y , kde 2,5 < x < 3,0 a y < 0,2	- 73 -
5.4.1.	Depoziční podmínky	- 73 -
5.4.2.	Výbojové charakteristiky	- 74 -
5.4.3.	Struktura a prvkové složení.....	- 75 -
5.4.4.	Optické a elektrické vlastnosti	- 79 -
5.4.5.	Mechanické vlastnosti	- 84 -
6.	Závěr.....	- 86 -
7.	Použitá literatura.....	- 89 -
	Seznam prací disertanta.....	- 101 -
	Seznam použitých symbolů a zkratek.....	- 103 -
	Anotace	- 107 -
	Annotation.....	- 109 -

1. Úvod

Rozvoj lidstva je nepochybně spjat s vývojem nových materiálů a uměním je vhodně využít. Zprvu se jednalo o hledání nových přírodních materiálů a jejich opracovávání, dnes již technologie umožňují přípravu materiálů, které se v přírodě běžně nevyskytují. Velká pozornost je věnována také tenkým vrstvám a povlakům, neboť se ukázalo, že mnoho aplikací závisí zejména na vlastnostech a chování povrchu a objemový materiál není tak podstatný.

Již ve starověkém Egyptě, před více než 5000 lety, byli lidé schopni připravit tenké vrstvy zlata o tloušťce menší než 3000 Å. Ve starých kobkách a pyramidách byly nalezeny různé sošky, nádoby a další předměty, které byly potaženy právě tenkou vrstvou zlata či jiného kovu [1]. Za skutečnou éru tenkých vrstev se však považuje až 20. století, hlavně pak jeho druhá polovina. V tomto období je velmi rozšířen vývoj binárních materiálů, jako jsou nitridy, oxidy, boridy nebo karbidy kovů a polokovů a samozřejmě mnohé další. Aby však byly naplněny vzrůstající požadavky na efektivitu a požadované aplikace, stávají se tenké vrstvy složitější a sofistikovanější. Postupně přicházejí ternární, kvaternární a mnohdy i složitější systémy a zároveň se vyvíjí nové depoziční techniky.

Až do sedmdesátých let minulého století dominovaly vzhledem k vyšší depoziční rychlosti napařování a chemické depozice. Významným mezníkem se stal rok 1974, kdy byl objeven planární magnetron [2]. Zpočátku vývoje tenkovrstvých materiálů byl kladen důraz na výkon a efektivitu. Čím dál tím častěji je však pro firmy i zákazníky důležitější, aby byl proces přípravy co nejvíce ekologický. Tomu napomáhá i stále se rozšiřující tendence k magnetronovému napařování, které je s ohledem na vznikající vedlejší produkty šetrnější k životnímu prostředí. Pozoruhodné rysy tenkých vrstev, mezi které patří například vynikající mechanické, elektrické a optické vlastnosti, odolnost proti otěru a korozi, hydrofobicita nebo hydrofilita, baktericidní účinky a další, však nemusí sloužit jen ke zvýšení výkonu a zisku, ale mohou ušetřit i značné množství energie, případně nahradit materiály vyžadující náročnou těžbu, a tím ulehčit přírodě.

Tato práce se zabývá pulzní magnetronovou depozicí čtyř rozdílných materiálů. Připraveny byly povlaky Zr(Hf)-B-(Si)-C s vysokou odolností proti erozi vodními kapkami, vrstvy In-Ga-Zn-O s laditelnými elektrickými a optickými vlastnosti, dále termochromické vrstvy VO₂ a multifunkční vrstvy MoO_x a MoO_xN_y.

Disertační práce vznikla v rámci řešení projektů GA ČR č. 17-08944S (2017-2019): Nanostrukturní povlaky syntetizované užitím vysoce reaktivního pulzního plazmatu, SGS-2016-056 (ZČU, 2016-2018): Nové nanostrukturní tenkovrstvé materiály vytvářené plazmovými technologiemi a SGS-2019-031 (ZČU, 2019-2021): Nové tenkovrstvé materiály vytvářené pokročilými plazmovými technologiemi.

2. Současný stav problematiky

V této kapitole bude stručně popsána problematika týkající se vrstev připravovaných v rámci disertační práce. Kapitola je rozdělena na čtyři podkapitoly, které odpovídají jednotlivým vrstvám, a zabývá se jejich vlastnostmi, možnými aplikacemi a trendy ve výzkumu s cílem shrnout dosud získané podstatné výsledky. Pozornost tedy bude věnována erozi vodními kapkami a možnosti ochrany před ní, transparentním vodivým oxidům, dále budou popsány termochromické vrstvy a jejich využití pro úsporu energie a oxidy a oxynitridy molybdenu s možnými aplikacemi v oblasti solárních článků, elektroniky a lithiových baterií.

2.1. Povlaky odolné proti erozi částicemi s vysokými rychlostmi

2.1.1. Princip eroze vodními kapkami

Životnost a efektivita parních turbín či proudových motorů závisí na dobrém stavu jejich lopatek. Proto je velmi důležité zajistit jejich dostatečnou ochranu. Velkým problémem mohou být kapky vody, které v turbíně kondenzují, nebo drobné částice jako zrnko písku. V případě letadel stačí například obyčejný déšť, aby došlo k poškození lopatek. Ty totiž dosahují obrovských rychlostí, běžně 200 – 600 m/s [3,4] někdy až 900 m/s [5], a při kontaktu s kapkami vody pak dojde k erozi na povrchu.

Dojde-li ke střetu kapky s povrchem při rychlosti 50 m/s a vyšší, následuje deformace a stlačení kapky (první fáze – zobrazena na obr. 2.1 a), přičemž se vznikající rozhraní mezi kapkou a povrchem rozšiřuje. Stlačená kapka působí vysokým tlakem (v případě leteckých motorů až stovky MPa) na povrch. Ve druhé fázi (obr. 2.1 b), krátce po kontaktu (méně než mikrosekundy), dojde k výtrysku stlačené kapaliny do všech stran podél povrchu. Rychlost těchto výtrysků je podstatně vyšší (odhadem až desetkrát [6]) než dopadová rychlost kapky. Opakované kolize s kapkami vedou k narušení povrchu a jeho následné erozi [3].

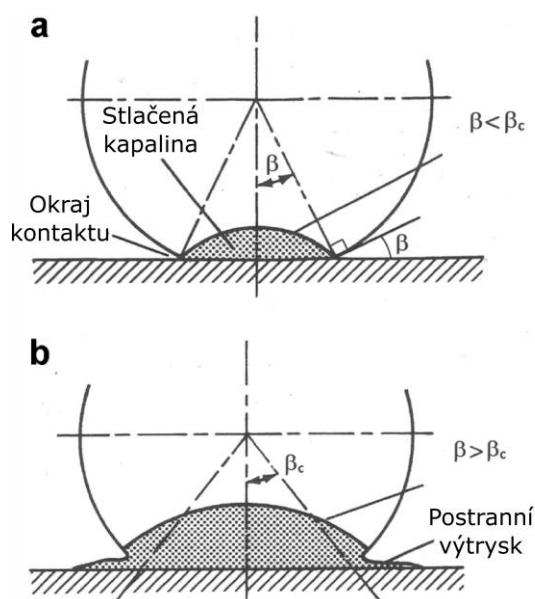
Čtyřmi hlavními mechanismy eroze jsou [3,7]:

- Přímá deformace – v anglickém jazyce se můžeme setkat s termínem „water-hammer pressure“, což naznačuje, že dopadající kapky (navíc stlačené po dopadu) mají podobný efekt jako rány kladivem. V závislosti na materiálu povrchu pak v menší či větší míře dochází k tvorbě trhlin a prasklin. Tento tlak p lze popsat rovnicí [8]

$$p = \frac{v\rho_l c_l \rho_s c_s}{\rho_l c_l + \rho_s c_s}, \quad (2.1)$$

kde v je dopadová rychlost, ρ_l a ρ_s je hustota kapaliny nebo povrchu a c_l a c_s je rychlost zvuku šířícího se kapalinou nebo povrchem.

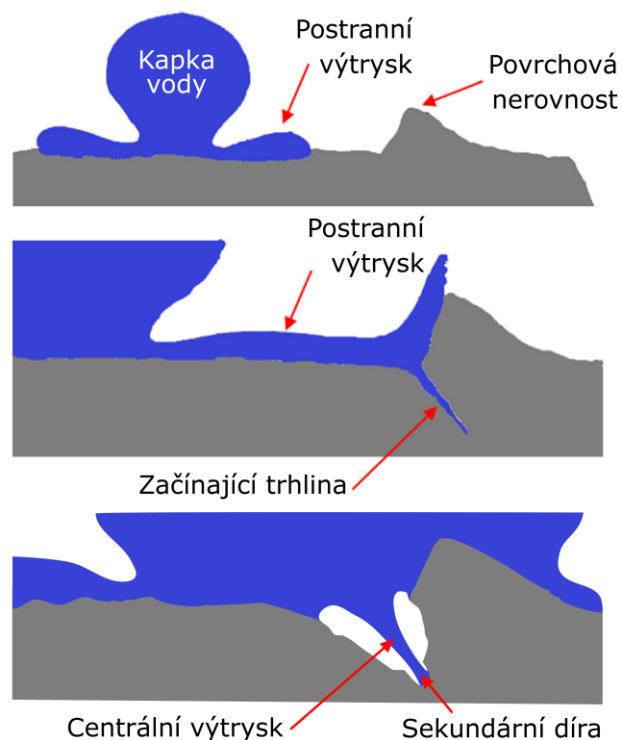
- Šíření rázové vlny – vysoký tlak vznikající při stlačení kapaliny může vyvolat rázovou vlnu, která se šíří povrchem. Tyto vlny mohou interagovat s překážkami v materiálu (deformace, hranice zrn, ...) a může dojít k dalším poruchám.
- Postranní výtrysk – krátce po dopadu stlačená kapalina vytryskne všemi směry a naráží na nerovnosti na povrchu. Již přítomné trhliny se mohou zvětšit, případně mohou vznikat nové. Čím hladší je povrch, tím menší škodu postranní výtrysk způsobí.
- Hydraulický průnik – tento mechanismus popisuje vliv změny povrchové geometrie tvořené vzniklými trhlinami a dírami na povrchu, které vedou ke koncentraci pnutí. To se poté projeví ve snazším šíření trhlin, jež může zasáhnout i hluboko pod povrch a vyústit ve vydrolení povrchového materiálu.



Obr. 2.1: Dopad kapky na povrch a její následná deformace. V první fázi (panel a) dochází ke stlačení kapky, druhá fáze (panel b) znázorňuje postranní výtrysk. Upraveno z [3].

Jak již bylo naznačeno výše, drsnost povrchu hraje významnou roli při vzniku a následném šíření trhlin a erozi materiálu. Postranní výtrysky a hydraulický průnik mohou způsobit značné škody, pouze pokud je povrch předem narušen nebo je nehomogenní. Za zmínku stojí především přílišná drsnost, poréznost povrchu, ale například i hranice zrn [9]. Z toho vyplývá, že hladší povrch snáze odolává poškození a zajišťuje delší životnost.

V případě, že je nerovnost na povrchu menší než kapka, postranní výtrysk může při nárazu snadno způsobit značnou škodu. Naopak je-li povrchová porucha větší, je účinek výtrysku menší [5]. To je způsobeno tím, že při velkých nerovnostech kapka často dopadá na šikmý povrch a postranní výtrysk nemá takovou intenzitu.



Obr. 2.2: Princip vzniku trhlin při nárazu postranního výtrysku na nerovnost na povrchu.
Upraveno z [5] a [10].

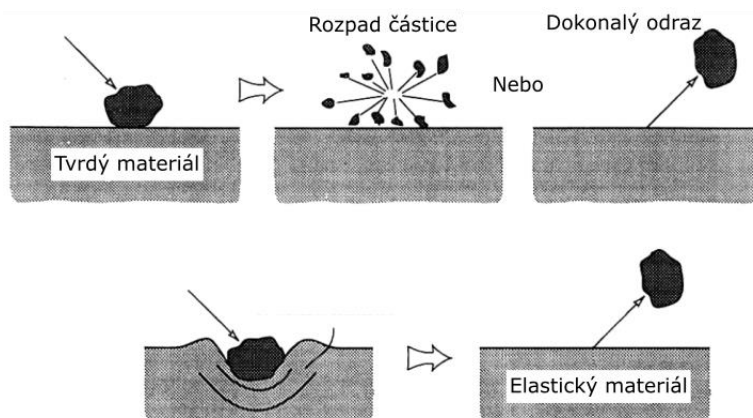
Na obrázku 2.2 je zachycen vznik trhliny při nárazu výtrysku na nerovnost. Při opakovaných dopadech se trhlina rozšiřuje a může nastat situace, kdy kapka dopadne přímo na širokou trhlinu (obr. 2.2 poslední část). V tomto okamžiku mohou rázové vlny odražené od stěn trhliny způsobit stlačení kapaliny do úzkého proudu, který má několikanásobně větší sílu než dopadající kapka, a který podobně jako při samém začátku vytvoří sekundární díru a trhlina se tak může šířit dále. Finálním krokem je spojení dvou pokračujících trhlin a vydrolení větších kusů materiálu z povrchu [10].

2.1.2. Možnosti ochrany proti erozi

Jednou ze základních možností, jak zlepšit odolnost materiálu při kolizích s vodními kapkami je snížit jeho povrchovou drsnost. Pro dosažení odpovídající životnosti je však nutné

přidat ještě další postupy. Listy větrných elektráren mohou být potaženy speciálními fóliemi [8], ty se však musejí často měnit a udržovat v dobrém stavu. U turbín a motorů, kde je čepelí mnohonásobně více, by navíc byl takový způsob ochrany velmi neefektivní. Proto se zde používá například kalení, nitridování, laserové opracovávání povrchu, žárové nástřiky, či další způsoby povlakování. Mnoho z těchto metod však může mít negativní vliv na původní materiál lopatek, zejména pokud při nich dochází k přílišnému zvýšení teploty.

Vezme-li v úvahu možnost eroze materiálu pevnými částicemi, existují dva jednoduché způsoby, jak lopatky ochránit. Můžeme použít materiál (ať už základní nebo přidanou ochrannou vrstvu) s vysokou tvrdostí nebo naopak materiál měkčí ale s vysokou elastickou vratností. Jak je naznačeno na obrázku 2.3, díky vysoké tvrdosti mohou nastat dvě varianty, buď je náraz částice natolik silný, že dojde k jejímu rozpadu, nebo se částice odrazí, aniž by způsobila nějaké poškození. Materiál s vysokou elastickou vratností oproti tomu sice podstoupí nějakou deformaci, ale právě díky elasticitě se vrátí do původního stavu, aniž by utrpěl trvalé poruchy.



Obr. 2.3: Dopad pevné částice na tvrdý nebo elastický materiál. Převzato a upraveno z [8].

Jelikož jsou v literatuře často zmiňované právě různé ochranné vrstvy, jejichž metoda přípravy se alespoň částečně blíží metodám používaným k přípravě materiálů na pracovišti KFY, bude se následující část této podkapitoly zabývat některými konkrétními povlaky a jejich vlastnostmi.

Poměrně rozšířenou metodou přípravy vrstev odolných proti erozi jsou žárové nástřiky. Jedná se o proces, kdy je materiál částečně nataven a poté je vysokou rychlostí přenášen na povrch, který má ochránit. V závislosti na aplikaci a očekávaných vlastnostech lze vrstvy připravit z různých materiálů (kov, keramika, plast, ...) dodávaných v různých formách (dráty,

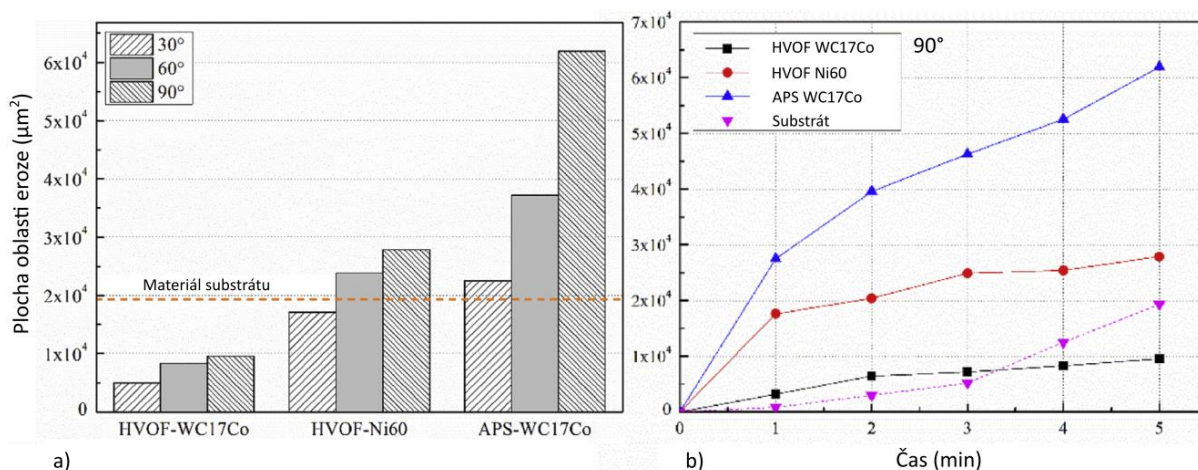
trubičkové dráty s náplní, keramické tyčinky, prášky, ...). Zároveň se může celý proces lišit jak typem zdroje, tak i teplotou a následnou rychlostí částic. Při ohřevu plamenem je dosaženo teplot okolo 3000 °C a rychlosti většinou pod 100 m/s, elektrický oblouk dosahuje teplot okolo 5000 °C s rychlostí až 300 m/s nebo v případě plazmového ohřevu se teploty pohybují až okolo 14000 °C, přičemž rychlost může být až 2000 m/s [11].

V práci [12] zaměřené na ochranu proti erozi vodními kapkami byly připraveny vrstvy z prášků Ni60 a WC-17Co pomocí vysokorychlostního nástřiku (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel) a atmosférického plazmového nástřiku (APS – Atmospheric Plasma Spraying). Mechanické vlastnosti povlaků jsou shrnuty v tabulce 2.1. Substrátem byla nerezová ocel 17-4PH, která se běžně používá na lopatky parních turbín. Erozní testy probíhaly na přístroji s vysokorychlostní tryskou vody o průměru 150 µm. Kapky vody dopadaly na držák se vzorky, který se otáčel rychlostí 1500 otáček za minutu, aby bylo rovnoměrně testováno více vzorků najednou. Vzdálenost trysky od vzorků byla 100 mm. Test trval 5 minut, přičemž po každé minutě byly vzorky vyjmuty a byla provedena jejich analýza. Zároveň byl testován vliv úhlu dopadu konkrétně pro hodnoty 30°, 60° a 90°.

Tab. 2.1: Shrnutí mechanických vlastností povlaků. Tvrdost byla převedena z HV na GPa, aby bylo snazší porovnání s materiály připravenými na pracovišti KFY. Upraveno z [12].

Povlak	Proces	Prášek	Tloušťka (µm)	Tvrdost (GPa)	Porozita (%)	Vazebná síla (MPa)
1#	APS	Ni60	238	10,4	0,96	> 30
2#	HVOF	WC-17Co	387	12,5	1,04	> 70
3#	HVOF	Ni60	416	11,6	0,54	> 50
4#	APS	WC-17Co	251	10,8	0,98	> 30

Podle autorů byla struktura povlaků připravených metodou HVOF více homogenní, v případě metody APS vykazovaly vzorky vícevrstvou strukturu, což se mohlo později projevit v erozní odolnosti. Co se týče zvolených úhlů, výsledky nejsou příliš překvapivé. Pro nižší úhly byla rýha vzniklá dopadajícími kapkami v jedné linii výrazně užší a mělčí, maximální hloubka pro 30° byla 15 µm, pro 60° to bylo 30 µm. Rozdíl mezi úhlem 60° a 90° (hloubka rýhy 40 µm) byl již o něco menší, ale rýha byla v maximální hloubce zároveň téměř dvakrát širší.



Obr. 2.4: Velikost erozní plochy po 5 minutách pro různé úhly dopadu (panel a) a časový vývoj erozní oblasti pro úhel dopadu 90° (panel b). Upraveno z [12].

Konečná plocha eroze po pěti minutách testu je znázorněna ve sloupcovém grafu na obrázku 2.4 v části a. Čárkovaná linie označuje plochu zerodované oblasti pro samotný substrát. V grafu chybí výsledky pro povlak Ni60 připravený metodou APS, protože adheze povlaku byla v počáteční fázi testu příliš nízká. Je patrné, že po konci testu byla plocha eroze nižší pro povlaky připravené metodou HVOF, v případě povlaku Ni60 dokonce jen pro úhel 30° . I u zbývajících povlaků je však zachován trend, že nejmenší plocha eroze je změřena při nejmenších dopadových úhlech. To je v souladu s poznatkou, že při dopadu kapky na šikmý povrch nemají postranní výtrysky takovou energii. V části b pak můžeme nalézt časovou závislost velikosti erozní plochy při dopadu kapek pod úhlem 90° . U všech tří zobrazených povlaků můžeme pozorovat prudší nárůst plochy v počátečním stadiu testu a následnou saturaci jejího růstu. Zajímavé je, že během prvních tří minut vykazuje nejlepší výsledky holý substrát. Při dlouhodobějším zatěžování však u něj dojde k prudšímu zvětšení erozní plochy a lepších výsledků tak dosáhne povlak WC17Co.

Podobnými materiály se zabývala i práce autorského týmu Mahdipoor a spol. v práci [7]. Povlaky WC-Co byly rovněž připraveny metodou HVOF ze dvou různých prášků, Sulzer 5810 a Woka 3110, a byly nanášeny na substráty z titanové slitiny Ti6Al4V bez předchozího leštění. Povlaky z prášku Sulzer měly tvrdost 8,6 GPa a porozitu 2,9 %. Povlaky z prášku Woka dosahovali hodnot 12,1 GPa s porozitou 1,4 %. Tvrdost původního materiálu Ti6Al4V byla 2,9 GPa (hodnoty tvrdosti převedeny z HV na GPa). Eroze vodními kapkami o průměru $460 \mu\text{m}$ byla testována v zařízení s rotujícím diskem při rychlostech 250, 300 a 350 m/s. Tlak se pohyboval mezi 30 a 50 milibary.

Erozní odolnost povlaku z prášku Sulzer se ukázala jako velmi slabá. I při nejnižší rychlosti 250 m/s byla rychlost eroze 3,7krát větší než u původního materiálu Ti6Al4V. Při užití prášku Woka však byla za stejných podmínek rychlost eroze povlaku 6,7krát menší než u samotného substrátu. Přestože jsou povlaky prakticky stejného složení, je na první pohled zřejmé, jak velký rozdíl mezi nimi je. Velký efekt na erozní odolnost totiž má struktura a možné vysvětlení je tedy vyšší hustota povlaku Woka společně s menší porézností. Při rychlosti 300 m/s byl průběh trochu jiný. V prvotní fázi testu byla hmotnost ztraceného materiálu z povrchu menší na samotném substrátu Ti6Al4V, následný nárůst ztráty byl však prudší než u povlaku Woka, jehož rychlost eroze byla na konci testu 2,6krát menší. V případě nejvyšší testované rychlosti 350 m/s byly průběhy i výsledky obou povlaků i čistého substrátu velmi podobné, nicméně nejnižší erozi vykazoval povlak Woka.

Nejslabším článkem obou povlaků jsou nepochybně hranice takzvaných „splatů“ (dopadem deformované částice z kondenzované na povrchu materiálu), podél jejichž hranic se snadno šíří trhliny a dochází k odlupování materiálu. Přesto byla erozní odolnost za použití povlaku připraveného z prášku Woka 3110 značně zvýšena. Důvodem byla již zmíněná struktura s menšími póry a větší homogenita povlaku. Té bylo dosaženo i díky vyšší teplotě během nanášení povlaku, kdy měl plamen hořáku přibližně 1980 °C (cca o 120 °C více než v případě prášku Sulzer), a rychlosti dopadajících částic, která byla asi o 70 m/s vyšší (až 730 m/s).

Ve zmíněných pracích byla úspěšně zvýšena odolnost proti erozi vodními kapkami. Společným činitelem byla především vyšší tvrdost povlaků. Eroze se snadno šířila díky povrchové drsnosti a vyšší efektivitě tedy měly povlaky s nižší porézností. Na základě uvedených poznatků a na základě dřívějších zkušeností s podobnými materiály [13–18] byly na pracovišti KFY navrženy a připraveny povlaky Zr(Hf)-B-(Si-)C, vykazující vysokou tvrdost a vysokou elastickou vratnost. Díky metodě magnetronového naprašování, kdy povlaky rostou prakticky atom po atomu, bylo dosaženo i homogenní struktury bez pórů a s relativně malou drsností. Očekávaným výsledkem by měla být vyšší erozní odolnost pokrytých substrátů.

2.2. Opticky transparentní a elektricky vodivé vrstvy

2.2.1. Transparentní vodivé oxidy

Transparentní vodivé oxidy, označované často jako TCO (z anglického Transparent Conductive Oxides), se vyznačují tím, že jsou opticky transparentní (zakázaný pás > 3 eV) a zároveň disponují elektrickou vodivostí (obvykle v rozmezí $1 - 10^4$ Scm⁻¹) [19,20].

Pravděpodobně první tenkou vrstvou s podobnými vlastnostmi připravil Badeker již v roce 1907 [21]. Od té doby zájem o ně mohutně vzrostl a především v posledních dekadách se staly nedílnou součástí našeho života. Užívají se často na LCD (z anglického Liquid Crystal Display) nebo OLED (Organic Light-Emitting Diode) obrazovky a displeje, solární články, senzory a další optoelektronická zařízení [21–24]. Cesta k přípravě podobných materiálů je však složitá. Transparentnost a vodivost jdou z hlediska fyziky proti sobě. Transparentní materiály (například sklo nebo některé plasty) jsou čiré, ale nevedou elektrický proud. Na druhé straně kovy (Ag nebo Al) jsou výbornými vodiči, ovšem jejich povrch je lesklý a velkou část světla odráží. Vysokoteplotní supravodiče (např. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) mají zase černou barvu. K získání TCO je tedy nutné přeměnit transparentní izolátory na vysoce vodivé polovodiče [19].

Elektrickou vodivost σ_{el} můžeme definovat vztahem [25]

$$\sigma_{\text{el}} = n_c e \mu, \quad (2.2)$$

kde n_c je koncentrace nosičů náboje, e je elementární náboj a μ je mobilita nosičů náboje. V tabulce 2.3 pak nalezneme hodnoty těchto veličin pro různé materiály zastupující kovy, polovodiče a TCO. Stříbro (Ag) dosahuje vysoké vodivosti v řádu 10^5 Scm^{-1} . Důvodem je vysoká koncentrace nosičů náboje více než 10^{22} cm^{-3} . Křemík dopovaný fosforem (Si:P n) vykazuje nejnižší hodnotu vodivosti v řádu 10^{-2} Scm^{-1} . Přestože je mobilita jeho nosičů náboje o dva řády vyšší než u stříbra, jejich koncentrace je pouze 10^{14} cm^{-3} . Pokud je však křemík dopován ještě více (Si:P n++), klesne sice mobilita na $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ovšem koncentrace nosičů se zvýší o pět řádů a křemík se tak stane vodivější. Posledním materiálem je cínem dopovaný In_2O_3 , tzv. ITO (z anglického Indium Tin Oxide). Jeho vodivost se pohybuje v řádu 10^4 Scm^{-1} , přičemž mobilita je podobná jako u stříbra, ale koncentrace je o jeden až dva řády nižší.

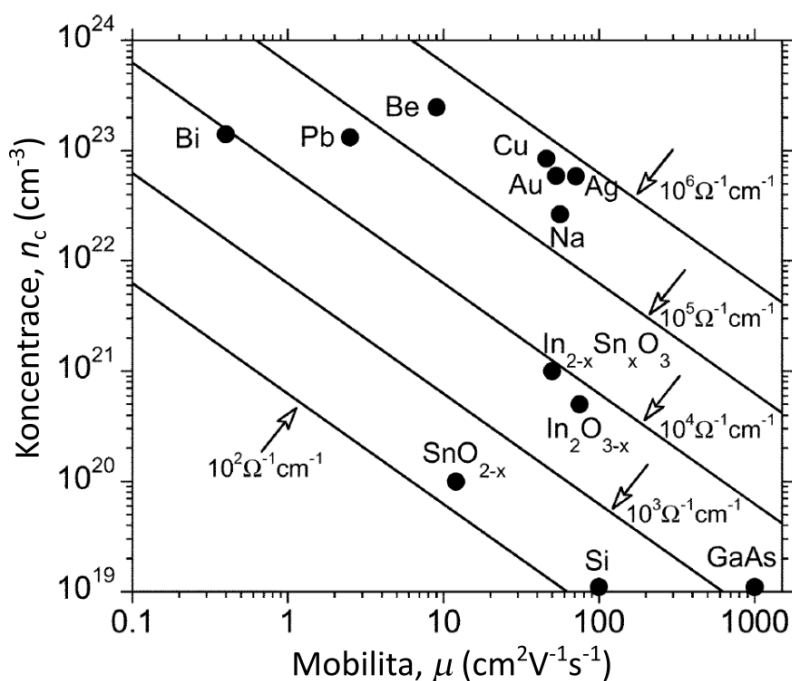
Tab. 2.2: Elektrické vlastnosti stříbra (Ag), dopovaného křemíku (Si:P) a cínem dopovaného In_2O_3 (ITO). Převzato z [19].

Materiál	Vodivost (Scm^{-1})	Koncentrace (cm^{-3})	Mobilita ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
Ag	$6,8 \times 10^5$	$5,76 \times 10^{22}$	72
Si:P n	10^{-2}	10^{14}	1500
Si:P n++	10^2	10^{19}	100
ITO	10^4	$10^{20} - 10^{21}$	20 – 80

Na obrázku 2.5 můžeme spatřit koncentraci a mobilitu některých dalších materiálů reprezentujících kovy, polovodiče a TCO. V levém horním rohu se nachází kovy, což vypovídá o tom, že jejich vysoká vodivost je dílem vysoké koncentrace nosičů náboje s poměrně malou

mobilitou. Oproti tomu dopované polovodiče nalezneme v pravém spodním rohu grafu. To znamená, že v tomto případě je nižší koncentrace nosičů náboje kompenzována jejich vyšší mobilitou. Z obrázku je dále patrné, že skupina TCO je umístěna mezi kovy a polovodiči, což odpovídá tomu, že jde v podstatě o dopované transparentní oxidové polovodiče. TCO jsou tedy charakterizovány relativně vysokou hodnotou jak koncentrace, tak mobility, zaručující dostatečnou vodivost pro výše zmíněné aplikace [23].

Zvýšením koncentrace nebo mobility nosičů náboje tedy můžeme dosáhnout vyšší vodivosti. V závislosti na aplikaci lze při přípravě TCO hodnotu koncentrace snadno řídit dopováním dalším prvkem. Dopovat ale nelze donekonečna. Přílišná koncentrace nosičů může mít neblahý efekt na jejich mobilitu a vede i ke snížení transparentnosti vlivem optické absorpce nebo odrazu. Z tohoto pohledu je tedy zajímavým řešením mobilita, která je zjednodušeně řečeno závislá na překryvu orbitalů. Podrobnější rozbor uvádí například publikace [19].



Obr. 2.5: Koncentrace a mobilita nosičů náboje některých vybraných kovů, polovodičů a transparentních vodivých oxidů, měřeny při pokojové teplotě. Přímký označují konstantní hodnoty vodivosti. Upraveno z [23].

Patrně nejznámějším zástupcem TCO je již dříve zmíněný cínem dopovaný oxid india, tzv. ITO. Ten vykazuje znamenitou kombinaci optické transparentnosti ve viditelné oblasti (více než 80 %) a elektrické vodivosti ($\sim 10^4 \text{ Scm}^{-1}$) [26]. Ve formě tenkých vrstev je čirý, v objemové formě může měnit barvu od nažloutlé po šedivou. Vzhledem k limitovaným

zásobám india je však výroba ITO finančně nákladná a výzkumníci se snaží přijít s úspornější variantou. Tou mohou být například různě dopované oxidy zinku (Al, Ga, B, Si, Ge, Ti, Zr, ...), titanu (Nb, Ta), cínu (Sb, As, Nb, Ta, ...) nebo mědi (Al, Cr, Sc, Sr, ...), případně ještě složitější ternární a kvaternární systémy [20,27]. Zároveň omezené mechanické vlastnosti ITO na polymerních substrátech (nedostatečná flexibilita a praskání) a možné problémy (vyšší rezistivita a nižší transparentnost) spojené s nižší teplotou nutnou pro tyto substráty vedly k výzkumu dalších materiálů [24,28,29]. Ty by měly kombinovat elektrické a optické vlastnosti TCO s flexibilitou a mechanickými vlastnostmi, které jsou nutné pro ohebné displeje nebo tzv. roll-to-roll výrobu, kdy je materiál namotaný na roli.

2.2.2. Vrstvy In-Ga-Zn-O a jejich využití

Některé TCO mohou narážet na problémy spojené s jejich krystalickou strukturou. Díky ní sice dosahují vysokých hodnot vodivosti, ale mobilita na hranicích zrn klesá a při výrobě je těžké dosáhnout homogenity vznikající vrstvy. Východiskem může být příprava amorfních vrstev tvořených indiem, galiem, zinkem a kyslíkem, které bývají označovány zkratkou IGZO (podle značek prvků In, Ga, Zn, O). Protože není potřeba krystalinita, můžou být vrstvy připraveny při nízkých teplotách, což šetří energii a umožňuje deponovat i na substráty citlivé na teplotu. Amorfní struktura navíc může přispět k vyšší odolnosti proti praskání při aplikacích na flexibilní displeje.

Ještě před deseti lety byly téměř veškeré displeje tvořeny tenkovrstvými tranzistory používajícími amorfni křemík dopovaný vodíkem (a-Si:H), oproti němu však mají vrstvy IGZO minimálně desetkrát vyšší mobilitu nosičů náboje [30,31]. Výhodou také je, že velká část výroby vrstev IGZO je kompatibilní se zařízeními pro přípravu a-Si:H a nemusí se tak investovat do modernizace [32]. Firma Sharp, která byla průkopníkem LCD displejů s využitím TCO, dále uvádí, že tranzistory s vrstvami IGZO mají velmi nízký svodový proud a vysoký poměr ON/OFF (tedy poměr proudu spotřebovaném při používání a při nečinnosti) [33]. Díky tomu nedochází ke kolísání jasu displeje, obraz zůstává kvalitní a zvyšuje se zároveň výdrž baterie například u mobilních telefonů. To potvrzuje i článek [34], kde je poměr ON/OFF přes 10^9 (až tisíckrát vyšší než u a-Si:H). Autoři publikace [35] uvádí poměr ON/OFF $8,9 \times 10^8$, ale mobilita nosičů náboje jejich vrstev dosahuje hodnot dokonce až 74 cm²/Vs. Nízký svodový proud také poskytuje možnost zvýšit prodlevu mezi aktualizováním jednotlivých buněk a tím mimo jiné pomáhá snížit rušivý šum při ovládání displeje.

Všechny výše popsané vlastnosti činí z materiálu IGZO objekt zájmu především v oblasti již zmíněných displejů (včetně těch flexibilních) a dotykových obrazovek s vyšším

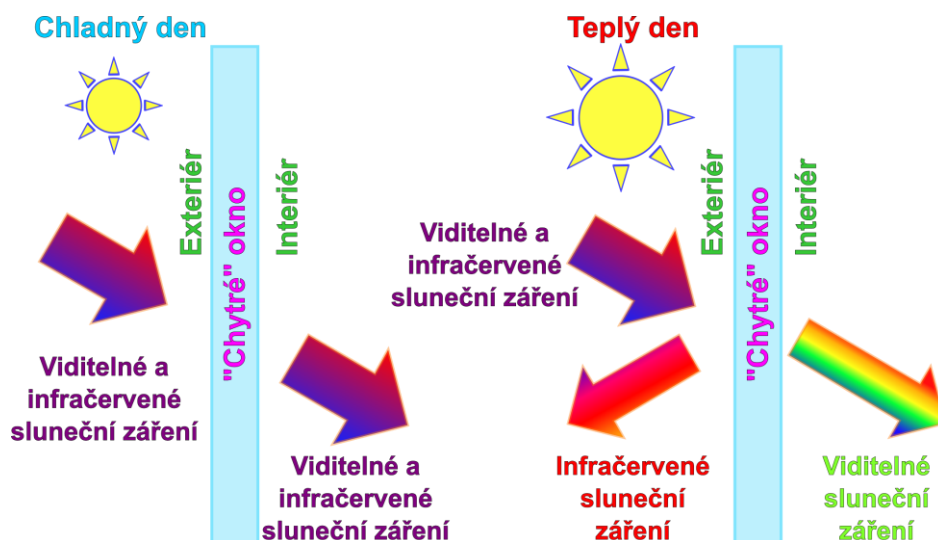
rozlišením a nízkou spotřebou. Dalšími možnostmi uplatnění jsou například různá spínací a řídicí zařízení, senzory s vyšší citlivostí, elektronické flexibilní textilie, paměti v přístrojích a mnohé jiné [31,33–37].

Přípravit tenké vrstvy IGZO lze různými způsoby. V této práci se zaměříme na využití progresivní techniky HiPIMS (z anglického High Power Impulse Magnetron Sputtering), která umožňuje dodat do vrstev IGZO vyšší množství energie a tím pozitivně ovlivnit jejich elektrické a optické vlastnosti [38]. Pozornost je také věnována možnosti pomocí HiPIMS přesně ovládat parametry výboje a tím tak ladit vlastnosti vznikajících vrstev požadovaným směrem.

2.3. Termochromické vrstvy VO₂

2.3.1. Termochromické vrstvy a jejich využití

Jednou z kritických částí budov, co se tepelných ztrát týče, jsou okna a skleněné plochy. Těch s rozvojem architektury hojně přibývá a udržování ideální teploty v interiéru tak stojí velké množství financí. Spotřeba energie na klimatizování nebo vyhřívání vnitřních prostor činí 30 – 40 % [39–41]. Možným řešením, jak tomu zabránit, je použití pasivních oken s nízkou emisivitou, která zabraňují přenosu tepla. Ovšem v regionech, kde dochází k velkým výkyvům teplot v rámci ročních období, je efektivnější využít aktivní vrstvy [41]. Tyto „chytré“ vrstvy dokáží propouštět nebo odrážet teplo podle potřeby. Ideální jsou chromogenní materiály vykazující změnu vlastností na základě vnějšího stimulu. Patří mezi ně například elektrochromické, fotochromické nebo termochromické materiály a změna je u nich vyvolána v tomto pořadí elektrickým polem, dopadem světla (fotonů) nebo změnou teploty [42]. Právě termochromickým materiálům je v poslední době věnována velká pozornost. Jejich výhodou je, že fungují naprosto automaticky, nevyžadují žádný dodatečný zdroj energie a ukazují velký potenciál pro mnohé aplikace [40]. Kromě již zmíněných „chytrých“ oken to mohou být i „chytré“ střechy, různé teploměry či termometry, laserová značení, ochrana satelitů v kosmu a další [42–44]. Na obrázku 2.6 je pak znázorněn princip „chytrého okna“.

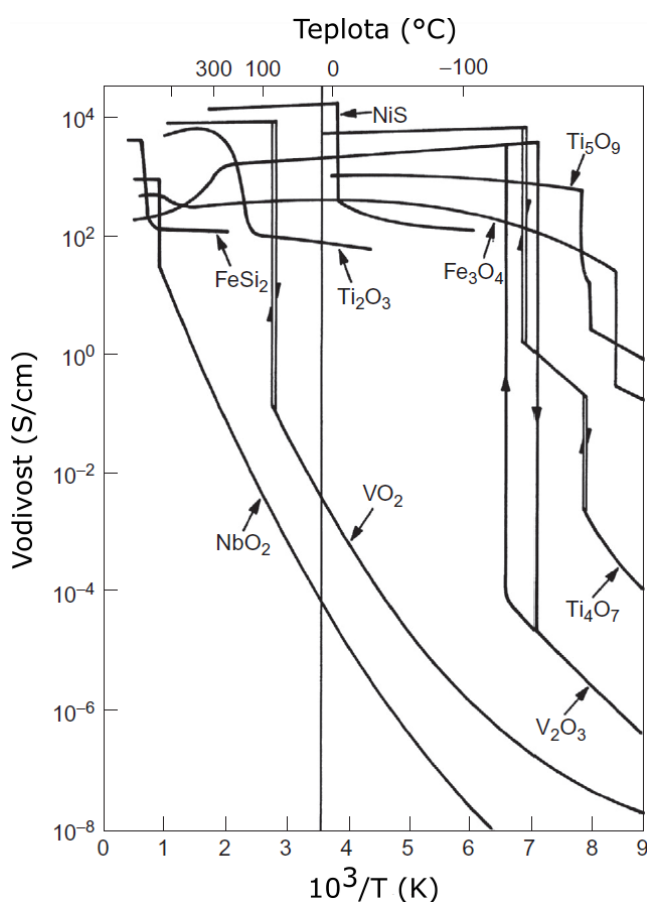


Obr. 2.6: Ukázka principu činnosti „chytrého“ okna. Během chladných dní projde oknem viditelné i infračervené sluneční záření. Naopak během teplých dní se velká část infračerveného záření odrazí a projde jen viditelné záření.

Pokud materiál vykazuje změnu optických vlastností v závislosti na změně teploty, můžeme ho nazvat termochromickým. Nejčastěji se jedná o změnu barvy, ale spolu s ní se mohou měnit i transmitance nebo reflektance při různých vlnových délkách. Zároveň může být tento proces doprovázen i změnou elektrických vlastností, například rezistivity. Ke změně dochází obvykle v určitém rozsahu teplot, což se projevuje postupnou změnou barvy. V takovém případě mluvíme o kontinuálním termochromismu. Existují však i materiály, které svoje vlastnosti změní v podstatě skokově po dosažení určité teploty. Ta je označována jako přechodová a pro různé materiály má různou hodnotu. Nastalá změna může být permanentní, bez možnosti návratu, nebo vratná, tzv. reverzibilní [42].

Jak již bylo řečeno, se změnou teploty může docházet ke značné změně i v elektrické rezistivitě. Některé oxidy přechodových kovů tak mohou dokonce podstupovat přechod od polovodičů ke kovům. V roce 1959 popsal Morin elektrické vlastnosti několika z nich [45]. Jedná se o oxidy vanadu (VO , VO_2 a V_2O_3) nebo titanu (TiO a Ti_2O_3). Nesouvislost v jejich vodivosti se pokusil vysvětlit upravením Slaterova modelu [46], kdy vlivem rozdělení $3d$ pásu na dva dojde k přechodu z kovu na polovodič. Pánové Adler a Brooks [47] navrhli v roce 1967 dva modely přechodu, ve kterých je příčinou vzniku mezery mezi pásy buď rozštěpení první Brillouinovy zóny, nebo distorze krystalické struktury do méně symetrické podoby a následné vytvoření iontových párů.

Další oxidy přechodových kovů, konkrétně Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , nebo NbO_2 , popisuje později Granqvist [48]. Mimo oxidy přechodových kovů vykazují změnu rezistivity v závislosti na teplotě například i $FeSi_2$ nebo NiS . Křivky některých výše zmíněných materiálů jsou zobrazeny na obrázku 2.7. Patrně největší zájem v poslední době budí materiál VO_2 . Z obrázku je zřejmé, že právě jeho vodivost se mění v rozsahu několika řádů (od nízkoteplotní polovodičové fáze k vysokoteplotní kovové fázi) s přechodovou teplotou blízko teplotě pokojové. Proto mu bude podrobněji věnována následující podkapitola.



Obr. 2.7: Elektrická vodivost vybraných oxidů přechodových kovů a dalších sloučenin v závislosti na teplotě. Převzato z [48].

2.3.2. Oxid vanadičitý

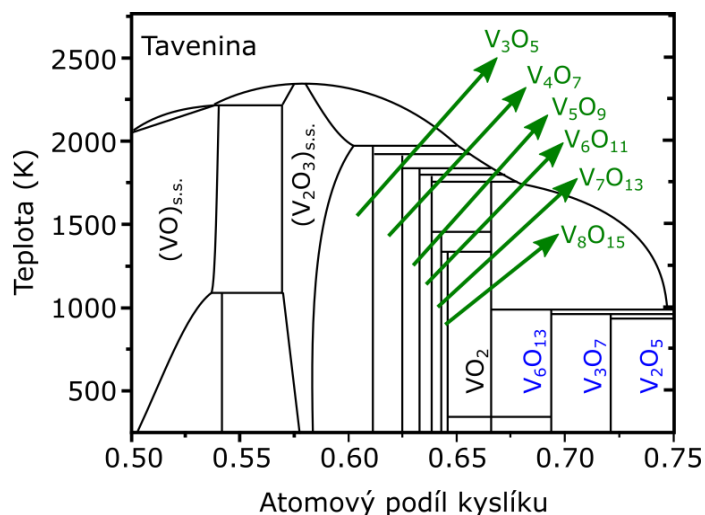
Termochromické oxidy vanadu (V_2O_5 , V_2O_3 a VO_2) přitahují pozornost vědců svými vlastnostmi již delší dobu. Oxid vanadičitý (VO_2) je asi nejzajímavější z nich, neboť jeho přechodová teplota $T_{tr} = \sim 68$ °C je velmi blízká pokojové teplotě a dá se ovlivnit dopováním dalšími prvky. Strukturální změna, ke které dochází vlivem teploty, je taktéž doprovázena

velkými změnami elektrických (změna rezistivity až o pět řádů [49]) a optických vlastností v oblasti blízké infračervenému záření. Díky tomu se jedná o vhodného kandidáta nejen na výrobu „chytrých“ oken, ale uplatnění najde i v mnoha dalších aplikacích jako jsou optické či elektrické spínače, termo-optické modulátory, transistory a další [50].

Přestože vznik VO_2 můžeme jednoduše popsat rovnicí [51]

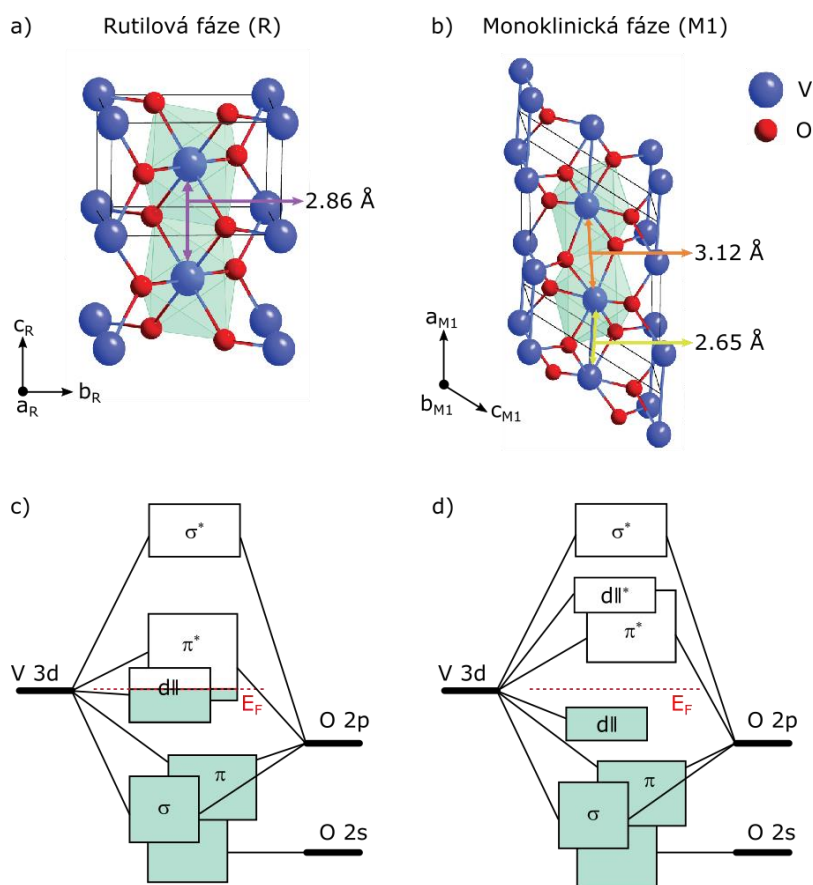


kde (p) a (pl) značí pevné, respektive plynné skupenství, samotná příprava VO_2 (obzvláště ve formě tenkých vrstev) je poměrně náročná. V úzkém rozsahu atomového podílu kyslíku, ve kterém se nachází i VO_2 , totiž můžeme najít téměř 20 dalších fází, které se od VO_2 liší pouze nepatrnou změnou chemického složení. Některé z nich můžeme vidět ve fázovém diagramu na obrázku 2.8, kde je zachycena i velice malá šířka odpovídajícího rozsahu. Velmi často tak dochází k tomu, že připravený materiál je kombinací požadovaného VO_2 a dalších oxidů vanadu jemu velmi blízkých, které ovšem nemají stejné vlastnosti [51,52]. Bohužel ani přípravou čistého VO_2 komplikace končit nemusí, protože dosud bylo zaznamenáno více než 10 fází stechiometrického VO_2 . Jako příklad lze uvést některé metastabilní fáze VO_2 (A), VO_2 (B) a VO_2 (C), případně monoklinickou VO_2 (M) nebo tetragonální fázi VO_2 (R). Právě mezi posledními dvěma zmíněnými probíhá plně reverzibilní přechod polovodič-kov, který je klíčový pro dříve zmíněné aplikace [53].



Obr. 2.8: Fázový diagram pro systém $\text{VO-VO}_{2.5}$. V relativně úzkém rozsahu podílu kyslíku v materiálu se spolu s VO_2 nachází i velké množství fází, jejichž chemické složení se liší jen minimálně. Převzato a upraveno z [51,54].

Obě fáze strukturního přechodu jsou zaznamenány na obrázku 2.9 v panelech a a b. Při teplotě vyšší, než je přechodová teplota (za běžných podmínek $T_{tr} = \sim 68\text{ }^{\circ}\text{C}$), jsou atomy uspořádány v rutilové (tetragonální) fázi (R) v prostorové grupě ($P4_2/mnm$). Všechny vanadové atomy jsou rovnoměrně rozmístěny ve vzdálenosti $2,86\text{ \AA}$ podél lineárních řetězců osmistěňů VO_6 , které jsou kolmé na osu c_R . Během přechodu z kovové rutilové do polovodičové monoklinické fáze dojde k vytvoření párů V-V a pootočení osmistěňů VO_6 . Vanadové atomy jsou poté uspořádány v monoklinické fázi (M1) v prostorové grupě ($P2_1/c$) ve dvou různých vzdálenostech $2,65$ a $3,12\text{ \AA}$ [55,56].



Obr. 2.9: V horní části obrázku je zobrazena krystalová struktura vysokoteplotní rutilové (panel a) a nízkoteplotní monoklinické fáze (panel b) materiálu VO_2 spolu s různými vzdálenostmi mezi atomy V. Spodní část znázorňuje strukturu molekulárních orbitalů kovové rutilové (panel c) a polovodičové monoklinické fáze (panel d). Červeně je naznačena Fermiho energie. Upraveno z [55].

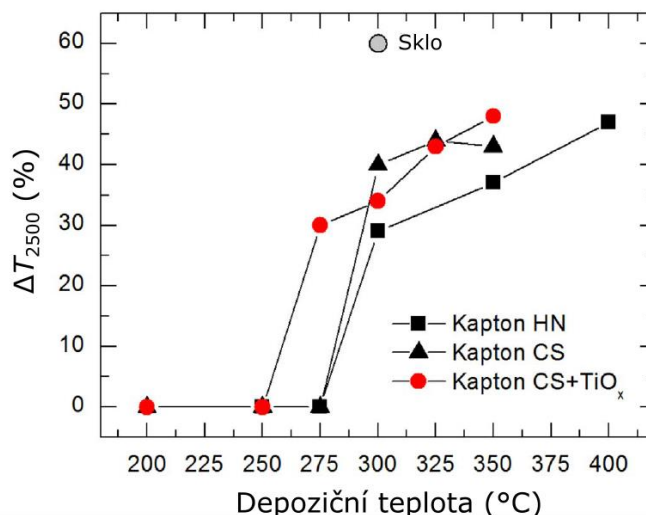
Strukturní fázový přechod má za následek i změnu v elektronové struktuře, jak lze spatřit ve spodní části obrázku 2.9. Ve vysokoteplotní kovové fázi (panel c) je hustota elektronových stavů kolem hladiny Fermiho energie tvořena částečně zaplněnými $d_{||}$ a π^*

orbitaly orientovanými podél osy c_R . Při přechodu na nízkoteplotní fázi (panel d) dojde vytvořením párů atomů V a nakloněním osmistěnnů VO_6 k rozdělení $d_{||}$ orbitalu na dva orbitaly $d_{||}$ a $d_{||}^*$ a zároveň k posunutí π^* nad hladinu Fermiho energie. Tím pádem je orbital $d_{||}$ zcela zaplněn, naopak orbital π^* se vyprázdňuje a vznikne zakázaný pás [55–57].

Využití vrstev VO_2 doprovází mnoho výzev spojených s průmyslovou výrobou a konečnými vlastnostmi produktu. Patří mezi ně například nízká teplota během přípravy, nízká teplota přechodu, vysoká transmitance ve viditelné oblasti nebo příprava na cenově dostupné substráty bez použití předpětí nebo strukturální šablony pro lepší krystalizaci [51,58,59]. Nízká teplota sníží spotřebu energie při výrobě, zamezí difuzi nežádoucích látek ze substrátů do vrstvy a umožní připravit vrstvy i na substráty citlivé na teplotu. Účinným řešením tohoto problému je využití vysokovýkonového naprašování HiPIMS, během kterého na substrát dopadají částice s vysokou energií, což umožňuje snížit teplotu substrátu [51,58,60,61]. Přechodovou teplotu lze ovlivnit vhodným dopováním například W, Mg, Al, Mo nebo Ti [48,50,61].

Problematikou polymerních substrátů se zabývali autoři studie [41]. Těm se sice podařilo připravit termochromickou vrstvu VO_2 na žlutě zbarveném Kaptonu HN o tloušťce 50,8 μm , respektive na bezbarvém Kaptonu CS o tloušťce 25,4 μm , ale pouze za použití RF předpětí během depozice, případně v kombinaci s použitím vrstvy TiO_2 jako strukturální šablony. Díky tomu byli schopni snížit depoziční teplotu až na 275 $^\circ\text{C}$ (s předpětím a vrstvou TiO_2). Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 2.10. Při pohledu na něj je zřejmé, že s klesající depoziční teplotou klesá i účinnost přechodu termochromických vrstev. Rozdíl transmitance při vlnové délce 2500 nm ΔT_{2500} u vrstvy na žlutém Kaptonu bez použití vrstvy TiO_2 připravené při teplotě 350 $^\circ\text{C}$ byl 36 %. Na bezbarvém Kaptonu CS byla využita i strukturální šablona TiO_2 , díky čemuž se při stejné teplotě depozice zvýšila hodnota ΔT_{2500} na 47 %. Nejnižší depoziční teplota, při které se podařilo připravit vrstvy s nenulovým rozdílem ΔT_{2500} , činila 275 $^\circ\text{C}$. V tomto případě byl substrátem Kapton CS pokrytý vrstvou TiO_2 a rozdíl ΔT_{2500} činil 30 %.

Ačkoliv se v posledních desetiletích věnuje výzkumu termochromických materiálů obrovská pozornost, připravit funkční termochromické vrstvy splňující všechny požadavky dohromady se zatím stále nepodařilo. Řešení některých výzev jejich výroby bylo naznačeno výše, ale je nutné umět vyřešit tyto výzvy v kombinaci s ostatními. Proto se v této práci budeme věnovat možnosti přípravy vrstev VO_2 za podmínek co nejvíce vyhovujícím průmyslové výrobě, tzn. přípravě při nízké teplotě na klasickém sodnovápenatém skle a polymerní fólii Kaptonu bez použití předpětí nebo strukturální šablony. Splnění této kombinace bude dalším krokem pro vývoj termochromických vrstev.



Obr. 2.10: Závislost rozdílu transmitance při vlnové délce 2500 nm ΔT_{2500} v závislosti na depoziční teplotě vrstev VO_2 připravených na žlutém Kaptonu HN (černé čtverce), bezbarvém Kaptonu CS (černé trojúhelníky) a Kaptonu CS s podkladovou vrstvou TiO_x (červená kolečka). Převzato z [41].

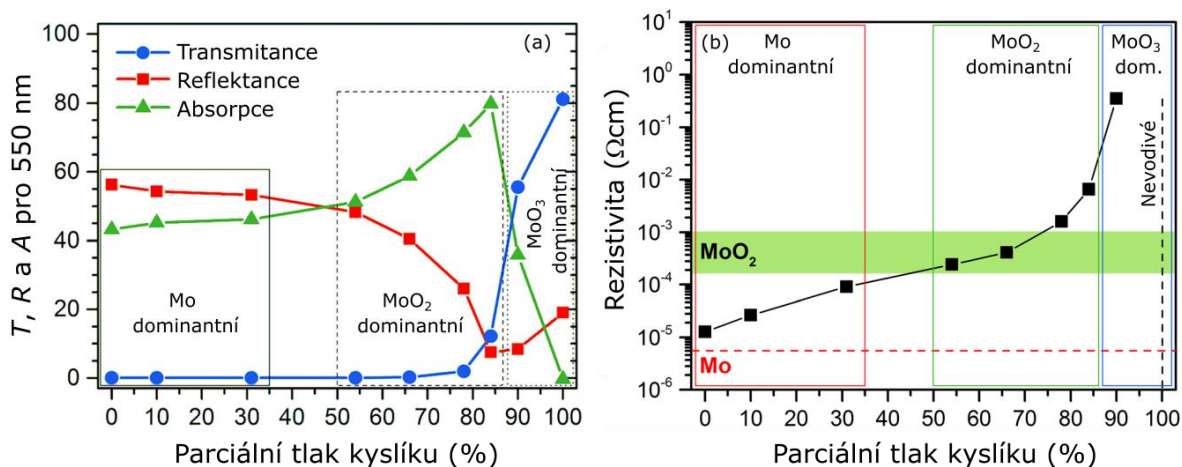
2.4. Vrstvy oxidů a oxynitridů molybdenu

2.4.1. Oxidy molybdenu a jejich využití

Tenké vrstvy kovových oxidů našly v průmyslu široké spektrum využití. Mimo již v předchozích kapitolách zmíněné TCO (displeje) a VO_2 („chytrá“ okna) můžeme uvést například Al_2O_3 (ochrana proti otěru a chemickému poškození), TiO_2 (fotokatalýza) nebo SiO_2 (optoelektronika). Jistě neméně zajímavé jsou i oxidy molybdenu. Systém Mo-O je známý dvěma stabilními oxidy MoO_2 a MoO_3 [62]. První jmenovaný je neprůhledný, elektricky vodivý a krystalizuje v monoklinické soustavě [63], ten druhý je průhledný, elektricky nevodivý a krystalizuje v ortorombické (α - MoO_3) nebo monoklinické soustavě (β - MoO_3) [64]. V rozmezí ohraničeném těmito dvěma oxidy se nachází mnoho dalších více či méně stabilních fází. Ty jsou označovány jako Magnéliho fáze a patří mezi ně například Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} nebo $Mo_{18}O_{52}$. Často bývají pro zjednodušení zapisovány ve tvaru MoO_x , kde $2 < x < 3$ [65–67]. Z hlediska elektronové struktury je MoO_2 snadno rozpoznatelný od MoO_3 (neexistence zakázaného pásu, a tedy vysoká vodivost a netransparentnost), mezifáze však mají elektronovou strukturu velmi podobnou, což se projeví i na elektrických a optických vlastnostech [66].

Aby bylo možné naplno využít potenciál oxidů molybdenu, je důležité rozumět, jakým způsobem se mění jejich vlastnosti v závislosti na stechiometrii a struktuře. Tím se zabývaly práce [62,67,68] rakouského autorského týmu. V poslední zmíněné publikaci byly pomocí

magnetronového naprašování připraveny tenké vrstvy MoO_x ve směsi Ar a O_2 . Obrázek 2.11 pak zobrazuje, jakým způsobem se měnili optické a elektrické vlastnosti v závislosti na parciálním tlaku kyslíku. Obě části obrázku jsou rozděleny na tři oblasti podle dominance struktury a vazeb. První oblast (0 – 35 % O_2), ve které je dominantní kovová vazba, je charakteristická vysokou reflektancí (téměř 60 %), nulovou transmitancí a nízkou rezistivitou (v řádu $10^{-5} \Omega\text{cm}$) připravených vrstev. Pokud byl parciální tlak kyslíku vyšší než 50 %, začala převládat MoO_2 struktura. Dochází k poklesu reflektance z téměř 50 % na přibližně 10 % a při 84 % O_2 mírně vzroste transmitance na přibližně 12 %. Rezistivita se pohybuje v rozmezí $10^{-4} - 10^{-2} \Omega\text{cm}$, což zhruba odpovídá rezistivitě objemového MoO_2 (v obr. naznačeno zeleným pruhem). Tenké vrstvy s vysokou transmitancí byly připraveny při parciálním tlaku kyslíku 90 % a vyšším a vykazovaly MoO_3 krystalickou strukturu. Vysoká transmitance však byla spojena s vysokou rezistivitou a vrstvy připravené v čistém O_2 byly dokonce nevodivé.



Obr. 2.11: Transmittance, reflektance a absorpce měřené při vlnové délce 550 nm (panel a) a elektrická rezistivita (panel b) vrstev MoO_x v závislosti na parciálním tlaku kyslíku.

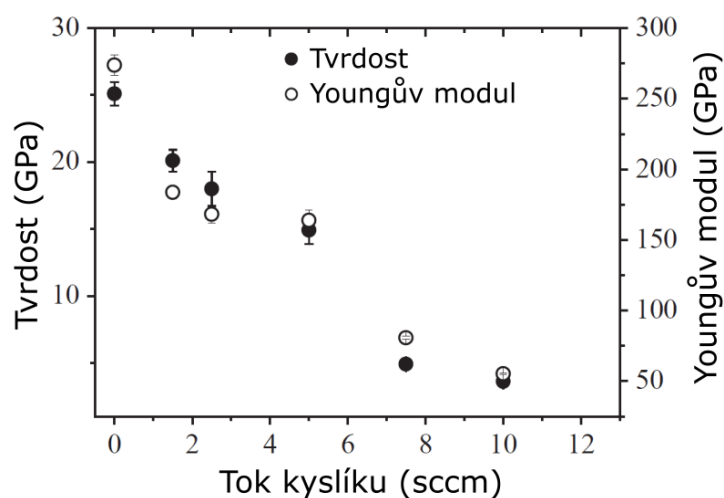
Převzato a upraveno z [68].

Pomocí změny parciálního tlaku kyslíku a s tím spojené koncentrace kyslíku ve vrstvách tak lze poměrně snadno ovlivnit strukturu, optické a elektrické vlastnosti. Díky této velké variabilitě lze vrstvy MoO_x využít v mnoha aplikacích. Za zmínku určitě stojí solární články, ve kterých právě vrstvy MoO_x , kde x je blízké hodnotě 3 splňují požadovanou vysokou výstupní práci pro zadní kontakty, vysokou transmitanci a široký zakázaný pás [69–74], dále obrazovky a displeje OLED, u nichž vrstvy MoO_x plní roli dodavatele pozitivních děr a usnadňují jejich transport [75–78] a v neposlední řadě také fotodetektory [79] a plynové senzory a detektory [80,81].

2.4.2. Oxynitridy molybdenu a jejich využití

Nitridy přechodových kovů jsou známé výbornými mechanickými a tribologickými vlastnostmi a často se využívají jako ochranné vrstvy například proti korozi či otěru, nebo jako difuzní bariéry. Nejčastěji zkoumanými zástupci jsou ZrN, HfN, TaN, WN, ale hlavně TiN. Přestože se MoN řadí do stejné skupiny a disponuje podobnými vlastnostmi, není zdaleka tak často předmětem zkoumání, jak by si zřejmě zasloužil [82–84]. Přitom jeho vysoká tvrdost (30 GPa a více) a Youngův modul (až 640 GPa) [83] napovídají, že přidání N do vrstev Mo-O by mohlo vést ke zlepšení jejich mechanických vlastností.

V práci [85] se vrstvami Mo-O-N zabývali, i když zvolili opačný přístup a přidávali O do vrstev Mo-N. Vrstvy byly připraveny pomocí magnetronového naprašování ze dvou Mo terčů ve směsi Ar, O₂ a N₂. Na obrázku 2.12 pak vidíme, jak se vyvíjela tvrdost a Youngův modul se zvyšujícím se tokem kyslíku. Pokud byl reaktivním plynem ve směsi pouze dusík, byla tvrdost i Youngův modul nejvyšší, konkrétně 25 GPa, respektive 275 GPa. Při zvyšování toku kyslíku až na 5 sccm klesly obě veličiny na 15 GPa, respektive na 175 GPa. Nutno podotknout, že v tomto případě již byl podíl O ve vrstvě vyšší než 50 %. Vysoký podíl O ve vrstvách i při relativně malém toku lze vysvětlit vyšší reaktivitou kyslíku oproti dusíku (viz nižší absolutní hodnota standardní formovací entalpie nitridů molybdenu). Při maximálním toku kyslíku následoval pokles tvrdosti až na 4 GPa a Youngův modul klesl na necelých 60 GPa. Tento pokles souvisí s poklesem kompresního pnutí z 1,5 GPa na přibližně 0,1 GPa. Větší roli ovšem hraje změna struktury, kdy se s vyšším průtokem kyslíku zmenšovala velikost zrn, objevovaly se píky MoO₃ a docházelo k amorfizaci vrstev.



Obr. 2.12: Tvrdost a Youngův modul vrstev Mo-O-N v závislosti na toku kyslíku při celkovém toku reaktivních plynů (O₂ + N₂) 60 sccm. Upraveno z [85].

Podobný efekt byl pozorován i v práci [86], kde zvyšující se množství kyslíku vedlo ke zhoršení mechanických vlastností. Při správném poměru O ku N však vrstvy vykazovaly vyšší elastickou vratnost, vyšší poměr tvrdosti a efektivního Youngova modulu H/E^* a lepší tribologické vlastnosti. Ty však nebyly závislé pouze na množství kyslíku, ale především na vznikající struktuře. Ani v jedné práci však bohužel nejsou zmíněny optické vlastnosti, které jsou často velmi důležité pro aplikace vrstev MoO_x se stechiometrickým koeficientem x blízkým hodnotě 3.

Existují ovšem aplikace, které vyžadují pouze malé množství N ve vrstvách. Například Li [87] popisuje oxynitridy molybdenu pro petrochemický průmysl s podstatně menším obsahem N než ve výše uvedených publikacích. Amorfni vrstva $\text{MoO}_{1.83}\text{N}_{0.36}$ vykazuje výbornou katalytickou aktivitu, selektivitu a odolnost proti sloučeninám síry. Zároveň je možné podobné vrstvy využít při selektivní hydrogenaci dlouhých lineárních řetězců alkadienů, tedy při reakci, kdy vznikají alkylbenzeny (např. toluen, xylen nebo styren). Dalším příkladem je vrstva $\text{MoO}_{2.31}\text{N}_{0.24}$ vyvinutá v práci [88]. Díky malému množství N (přibližně 7 at. %) byla až o tři řády snížena rezistivita oproti vrstvám MoO_3 . Vrstva byla testována jako anoda v lithiových bateriích, kde prokázala vysokou kapacitu, kterou si byla schopná udržet i po velkém počtu cyklického vybíjení a nabíjení baterie. A podobně jako v případě vrstev MoO_x , kde x je blízké hodnotě 3, lze využít oxynitridy molybdenu s nízkým obsahem N i jako zadní kontakty v solárních článcích [89].

3. Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce se zabývá problematikou studia, přípravy a charakterizace nových multifunkčních nanokompozitních materiálů, které byly vytvářeny pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování ve třech různých depozičních systémech. Konkrétně se jedná o povlaky Zr(Hf)-B-(Si)-C s vysokou odolností proti erozi vodními kapkami, dále o vrstvy In-Ga-Zn-O s laditelnými optickými a elektrickými vlastnostmi, termochromické vrstvy VO₂ připravené při nízké teplotě na skle a polymerní fólii Kapton a multifunkční vrstvy MoO_x a MoO_xN_y se stechiometrickým koeficientem x blízkým hodnotě 3.

Cíle disertační práce byly stanoveny následovně:

- I. Na základě výsledků získaných pro tvrdé vrstvy ze systému Zr-B-(Si)-C a Hf-B-(Si)-C navrhnout strukturu multivrstvých povlaků se zvětšenou tloušťkou a dobrou adhezí na substrátech z oceli (reálný tvar testovacích vzorků v průmyslových podmínkách) s cílem zvýšit jejich odolnost proti erozi vodními kapkami s vysokými rychlostmi. Ve spolupráci s firmou Doosan Škoda Power s.r.o., Plzeň provést analýzu erozní odolnosti připravených povlaků vodními kapkami za podmínek simulujících vysoké rychlosti rotace lopatek v parních turbínách.
- II. Provést systematickou studii vlivu výkonové hustoty na terči v pulzu na optické a elektrické vlastnosti vrstev In-Ga-Zn-O připravených pomocí vysokovýkonové pulzní magnetronové depozice při nízké teplotě.
- III. Na základě rozsáhlého výzkumu nalézt optimální depoziční podmínky pro přípravu termochromických vrstev VO₂ přímo na substrátech ze skla a z polymerní fólie Kapton při nízkých teplotách a bez předpětí na substrátu. Zaměřit se na dosažení maximálního rozdílu transmitance vrstev v infračervené oblasti (2500 nm) před fázovým přechodem a po něm.
- IV. Provést systematickou studii vlivu depozičních parametrů na prvkové složení, strukturu a optické, elektrické a mechanické vlastnosti vrstev MoO_x a MoO_xN_y se stechiometrickým koeficientem x blízkým hodnotě 3. Zaměřit se na reprodukovatelnou nízkoteplotní přípravu vrstev MoO_x s malým řízeným poklesem x od hodnoty $x \approx 3$ a vrstev MoO_xN_y s malým řízeným růstem y, které mají vysoký aplikační potenciál.

4. Metody zpracování

Tato část práce stručně popisuje postup přípravy materiálů pomocí magnetronového naprašování za použití různých druhů pulzního výboje. Dále jsou popsány systémy, ve kterých byly veškeré vrstvy v práci připraveny. Celkem byly využity tři depoziční aparatury lišící se různými parametry, jež budou zmíněny níže. Následují metody analýzy vrstev a postupy měření jejich vlastností. Konkrétní depoziční podmínky budou z důvodu přípravy několika rozdílných materiálů popsány v kapitole 5 v částech odpovídajících jednotlivým materiálům.

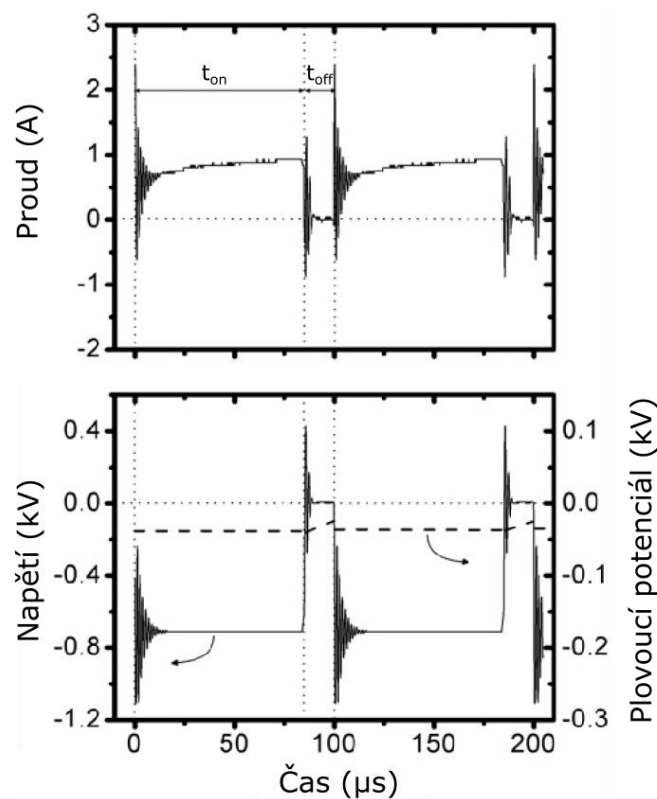
4.1. Magnetronové naprašování

Existuje několik metod, jak tenké vrstvy připravit. Pro jednoduchost je můžeme rozdělit podle charakteru procesu na chemické – CVD (Chemical Vapour Deposition) a fyzikální – PVD (Physical Vapour Deposition). CVD metody těží z vysoké depoziční rychlosti, vysoké adheze a nízkých nákladů. Tyto klady jsou však doprovázeny nutnou vysokou teplotou (spojenou často s vysokým pnutím), ale především velkým bezpečnostním rizikem. Použité reaktanty a některé vznikající odpadní látky bývají vysoce toxické nebo hořlavé a mohou způsobovat korozi depozičních systémů. Oproti tomu PVD metody jsou mnohem ekologičtější, nepotřebují tak vysokou teplotu a snadněji se řídí. Základními metodami PVD jsou naprašování, napařování nebo iontové plátování. V této práci se budeme zabývat naprašováním, a to pouze magnetronovým. Podrobnější rozdělení ostatních procesů a bližší informace o nich lze nalézt například v knize [90].

Princip naprašování je relativně jednoduchý. Na terč neboli katodu je připojeno záporné napětí, kladné částice pracovního plynu jsou vysokou rychlostí přitahovány k povrchu terče a při dopadu na něj vyráží atomy a ionty. Ty jsou rozprašovány do okolí a následně na substrátu vytvářejí tenkou vrstvu. Mimo atomy a ionty jsou z terče vyráženy i sekundární elektrony, které jsou nutné k tvorbě iontů. Aby se zvýšila efektivita celého procesu, mohou být v blízkosti terče umístěny silné magnety, jejichž magnetické pole tyto elektrony zachytí a zvýší tak lokální ionizaci v okolí terče. V závislosti na tom, zda je magnetické pole uzavřené nebo neuzavřené, dělíme magnetrony na vyvážené a nevyvážené. U nevyvážených magnetronů nejsou všechny magnetické siločáry uzavřeny, ale směřují od terče. Toho lze využít k usměrnění toku terčových iontů na substrát a lepšímu řízení vznikající struktury. Podle zvoleného napětí rozlišujeme DC naprašování (stejnoseměrným proudem), AC naprašování (střídavým proudem) nebo RF naprašování (vysokofrekvenční), které se používá při rozprašování nevodivých materiálů [91].

4.1.1. Pulzní DC naprašování s kladným překmitem napětí na terči

Dalším způsobem, jak zvýšit ionizaci, je zvýšit výkon na terči. Jelikož je však velká část výkonu přeměněna na teplo, může dojít k přehřátí terče. Tomu lze zabránit pulzním naprašováním, kdy je napětí na terč přivedeno jen v části periody (t_{on}). Ve zbylé části periody (t_{off}) se terč chladí, aby nedošlo k jeho roztavení [92]. To zároveň přináší výhody i v případě reaktivního naprašování, kdy se na terči vytváří nevodivá vrstva, na které se hromadí náboj a může dojít k průrazu a vzniku mikrooblouku [91]. Na obrázku 4.1 můžeme vidět typický průběh napětí, proudu a plovoucího potenciálu během depozice vrstev Hf-B-Si-C v systému Balzers BAS 450, kdy délka pulzu t_{on} byla $85 \mu\text{s}$ a pauza mezi pulzy t_{off} byla $15 \mu\text{s}$.



Obr. 4.1: Typický průběh výbojových charakteristik pulzního DC magnetronového naprašování vrstev Hf-B-Si-C v systému Balzers BAS 450 PM s délkou pulzu $t_{on} = 85 \mu\text{s}$ a pauzou $t_{off} = 15 \mu\text{s}$. Upraveno z [42].

Oscilace, které vytváří použitý napájecí zdroj (charakterizovaný v kapitole 4.2.1) na začátku pulzu, jsou způsobeny parazitními kapacitami a indukčnostmi. Na depoziční proces nemají prakticky žádný vliv. Výhodou tohoto pulzního zdroje však je vytvoření kladného překmitu (tzv. overshoot) po ukončení napěťového pulzu. Ten dosahuje až stovky voltů (zde až více než 400 V). Přestože je tento překmit velmi krátký, rychlé elektrony během této doby stačí

neutralizovat kladný náboj nakumulovaný na nevodivé vrstvě vzniklé při použití reaktivního plynu. Díky tomu nedochází k mikroobloukům a zvyšuje se tak kvalita vrstev. V této práci je však jeho hlavní přínos jiný. Kladné hodnoty napětí na terči krátkodobě zvýší i potenciál plazmatu [93,94] a vzniknou ionty s vysokou energií. Ty následně dopadají na substrát, významně zvyšují energii dodanou do vrstev a ovlivňují tak jejich strukturu a vlastnosti [90,95]. Protože je navíc doba, po kterou tyto ionty na substrát dopadají, velmi krátká, nedochází ke vzniku vysokého tlakového pnutí jako u standardního bombardu vysokoenergetickými částicemi při užití záporného předpětí [96]. To usnadňuje i využití této metody v průmyslových aplikacích. Podrobnější popis výhod pulzního magnetronového naprašování lze nalézt například ve studiích [97,98].

4.1.2. Reaktivní vysokovýkonové pulzní naprašování s oddělenými pulzy na terči

Typický průměrný výkon u DC magnetronového naprašování se pohybuje v rozmezí 1 – 10 W/cm² (počítáno přes celý povrch terče) [99]. V poslední době se však velké pozornosti dostává metodám, u kterých výkon v pulzu přesahuje 100 W/cm². Mluvíme o vysokovýkonovém pulzním naprašování, tzv. HiPIMS. Podle Anderse [100] lze HiPIMS definovat dvojím způsobem. Z technologického hlediska je HiPIMS pulzní naprašování, kde výkon v pulzu převyšuje průměrný výkon o dva řády. Z toho vyplývá, že mezi pulzy s vysokou amplitudou existuje dlouhá pauza. Druhá definice (více fyzikální) praví, že HiPIMS je pulzní naprašování, ve kterém je velmi velká část naprašovaných atomů zionizována.

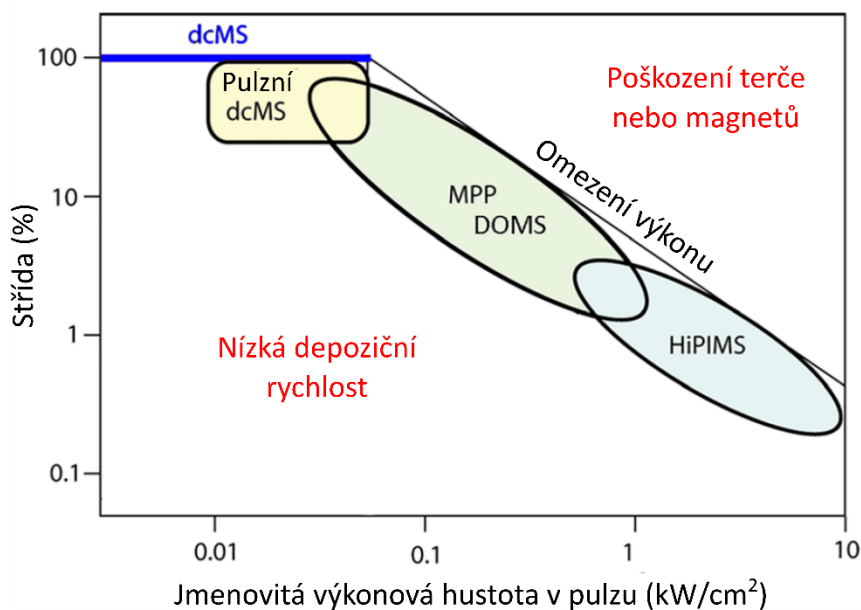
Znění druhé definice naznačuje, že v této metodě dochází k samorozprašování terče vyraženými atomy. Právě díky jejich častému zionizování jsou poté záporným napětím přitahovány zpět k terči. To je jeden z důvodů, proč je depoziční rychlost nižší než u DC naprašování. Dalšími důvody může být změna rozprašovacího výtěžku v závislosti na energii, rozprašování částic do směrů rovnoběžných s povrchem terče, vyšší hustota vznikajících vrstev a další [101]. Výhody plynoucí z většího počtu ionizovaných částic a vyšší energie dodané do vrstev (jako je například lepší adheze, lepší pokrytí povrchu substrátu, vyšší hustota vrstev apod. [102]) kompenzují nižší depoziční rychlost a činí z HiPIMS atraktivní možnost přípravy tenkovrstvých materiálů.

V předchozí části jsme již zmínili mikrooblouky, které mohou vznikat při užití reaktivních plynů. Další komplikací může být hystereze. Nicméně práce [103–105] ukazují, že HiPIMS může být řešením tohoto jevu. Zároveň přináší HiPIMS i další výhody v oblasti reaktivního naprašování. Jedná se zejména o intenzivní rozprašování atomů z terče, vysoký stupeň disociace molekul reaktivního plynu, ionizaci vzniklých atomů a jejich následné snazší

zabudovávání do vrstev [106,107]. Podrobněji popisují metodu HiPIMS například publikace [108,109].

4.1.3. Reaktivní vysokovýkonové pulzní naprašování s makropulzy na terči tvořenými velmi krátkými mikropulzy

Zajímavým řešením v boji proti mikroobloukům je metoda, která z HiPIMS vychází. Používá se pro ni zkratka DOMS (z anglického Deep Oscillation Magnetron Sputtering) a podobně jako u HiPIMS jsou zde relativně krátké vysokonapětové pulzy odděleny delší pauzou. Tyto pulzy jsou však tvořeny několika dalšími ještě kratšími pulzy, hovoříme o tzv. makropulzech a mikropulzech [109]. Mezi mikropulzy napětí rychle klesá k nule a umožní tak vybití kladný náboj na terči, čímž je zabráněno vzniku mikrooblouků. Zároveň ale dochází k rychlému opakování mikropulzů, což zajišťuje vysoký stupeň ionizace. Velký počet mikropulzů za sebou také zvyšuje střidu, tedy poměr délky pulzu a celé periody. Na obrázku 4.2 pak můžeme vidět, že těmito vlastnostmi se DOMS snaží kombinovat vlastnosti DC naprašování a HiPIMS.

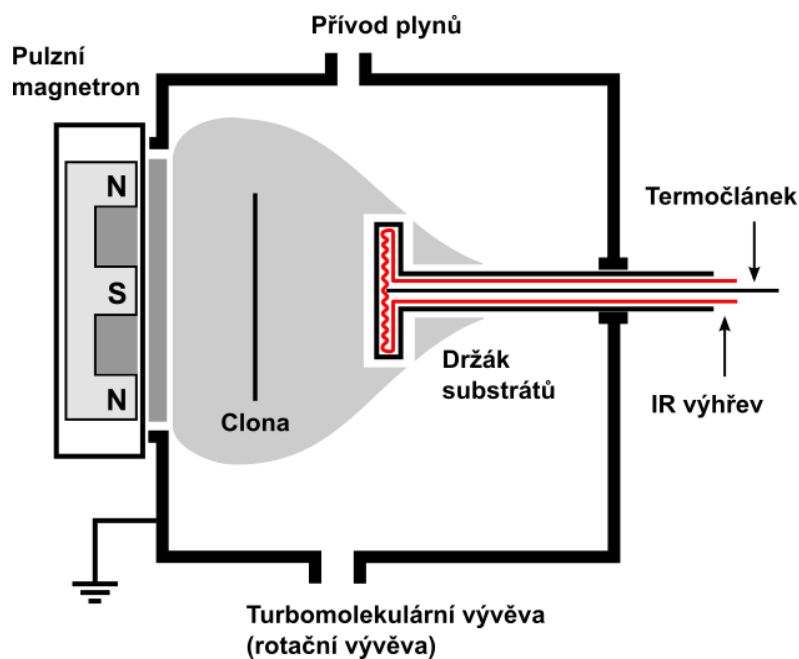


Obr. 4.2: Schématické znázornění rozličných typů magnetronového naprašování v diagramu střída – jmenovitá výkonová hustota v pulzu. Upraveno z [109].

Ukazuje se, že díky DOMS je možné připravit materiály, se kterými měly jiné běžně používané naprašovací metody problém. Navíc velká variabilita množství parametrů u depozic metodou DOMS (délka makropulzů či mikropulzů, jejich amplituda, frekvence opakování apod.) umožňuje poměrně snadno řídit strukturu, fázové a prvkové složení, mechanické, optické a další vlastnosti [110–113].

4.2. Depoziční aparatura Balzers BAS 450 PM

Vrstvy Zr(Hf)-B-(Si-)C byly deponovány v aparatuře společnosti Balzers. Aparatura se skládá z komory, čerpacího systému, zdroje pulzního napětí a řídicího systému. Dále disponuje nevyváženým magnetronem s obdélníkovým terčem, modifikovaným držákem substrátů a systémem pro regulaci tlaku a složení plyné směsi při výboji. Celá aparatura je schematicky znázorněna na obrázku 4.3.



Obr. 4.3: Schéma depoziční aparatury Balzers BAS 450 PM použité pro přípravu vrstev Zr(Hf)-B-(Si-)C.

Vakuová komora byla válcová s průměrem 445 mm a výškou 500 mm. Celkový objem byl 75 l a vnitřní povrch stěny byl přibližně 1 m². K čerpání sloužil systém rotační a turbomolekulární vývěvy, kdy se pomocí první zmíněné dosáhlo nejprve nízkého vakua (< 5 Pa) a následně se spustila molekulární vývěva pro dosažení vysokého vakua (< 10⁻³ Pa). Rotační vývěva Pfeiffer Duo 35 C měla čerpací rychlost 35 m³/hod a mezní tlak ≤ 0,5 Pa a

turbomolekulární vývěva Leybold Turbovac 1000 čerpala rychlostí 1100 l/s s mezním tlakem $< 10^{-8}$ Pa. Obě čerpací rychlosti jsou uváděny pro dusík.

Tlak v komoře byl měřen Piraniho měrkami, nebo v případě základního tlaku před depozicí ($< 10^{-3}$ Pa) pomocí ionizační měrky. Během depozice byla používána kapacitní měrka absolutního tlaku MKS 127 (s přesností 0,25 % z naměřené hodnoty). Její řídicí jednotka byla spojena s ovládáním lamelárního ventilu, který reguloval čerpací rychlost turbomolekulární vývěvy a udržoval tak konstantní tlak (0,5 Pa) během depozice.

Plyny použité při depozicích (argon a dusík) byly uskladněny v tlakových nádobách a přiváděny byly do komory potrubím. K regulaci toku plynů sloužili průtokoměry MKS 1479A v kombinaci s řídicí jednotkou MKS 647C. Požadovaný poměr argonu a dusíku byl dán podílem parciálního tlaku dusíku na celkovém tlaku během depozice a byl získán na základě kalibrace pracovních plynů.

4.2.1. Magnetron a zdroj napětí

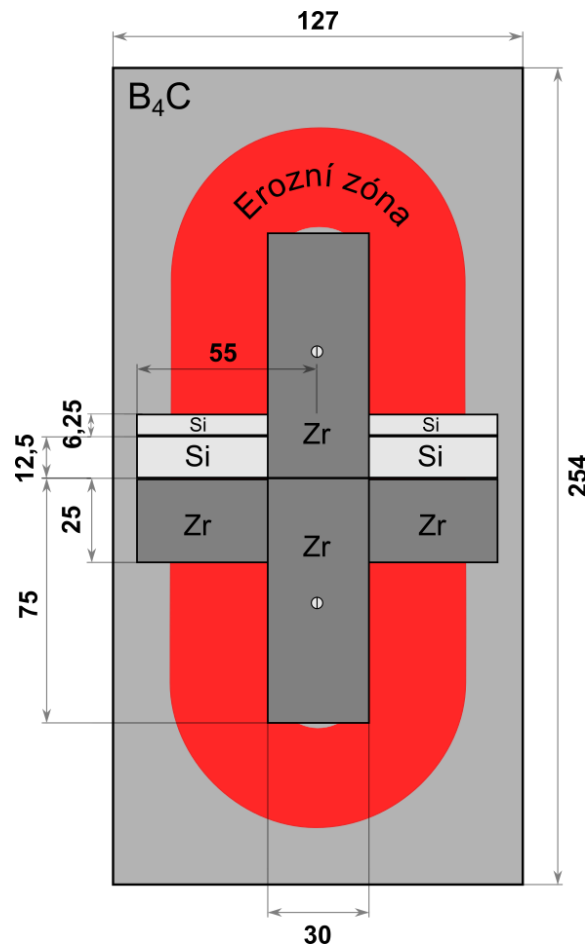
Aparatura byla opatřena nevyváženým magnetronem s obdélníkovým terčem. Terč byl připevněn k měděné podložce, která byla chlazená vodou, a napájen byl pulzním zdrojem Rübig MP 120. Maximální napětí zdroje bylo 1000 V, proud 120 A a maximální průměrný výkon 50 kW. Tvar pulzu bylo možné měnit pomocí délky pulzu t_{on} (4 – 1000 μ s) a délky pauzy t_{off} (10 – 1000 μ s). Musela však být splněna podmínka celkové doby pulzu $t_{on} + t_{off} \geq 20$ μ s a tudíž maximální opakovací frekvence pulzů $f = 50$ kHz. Výbojový proud I_d a napětí na magnetronu U_d byly během depozice měřeny proudovou sondou Tektronix TCPA300 a speciální osciloskopickou sondou připojenou k počítači.

Aby bylo dosaženo lepší adheze, bylo do procesu přípravy vrstev zařazeno čištění substrátů bombardem argonovými ionty a implantace materiálu terče do povrchu substrátu. Ke stolku se substráty byl připojen zdroj TruPlasma Bias 4003 od firmy Trumpf Hüttinger. Zdroj disponoval maximálním napětím 1200 V nebo proudem 10 A při maximálním výkonu 3 kW. Charakteristiky implantace byly zaznamenány externím osciloskopem Tektronix TPS 2024.

4.2.2. Terč a substráty

Před magnetronem byl umístěn obdélníkový terč tvořený deskou B₄C o rozměrech 127 × 254 × 6 mm³. Tato deska byla následně překryta menšími destičkami různých materiálů (podle potřeby pro danou depozici Zr, Hf a Si) o rozměrech 55 × 25 × 3 mm³, 55 × 12,5 × 3 mm³ a 55 × 6,2 × 3 mm³, přičemž každá větší destička zakrývala 5 %, menší 2,5 % a nejmenší 1,25 % erozní zóny terče. Přichycení destiček k terči bylo zajištěno pomocí

dvojice hafniových nebo zirkoniových držáků o rozměrech $76 \times 30 \times 3 \text{ mm}^3$ překrývajících celkem 5 % erozní zóny a ocelových šroubů, které do erozní zóny nezasahovaly. Příklad uspořádání terče včetně vyznačené erozní zóny s celkovou plochou přibližně 140 cm^2 je vidět na obrázku 4.4. Destičky byly na terč umístěny pokud možno symetricky, aby bylo dosaženo maximální homogenity vznikajících vrstev.



Obr. 4.4: Schéma terče s uspořádáním pro 77,5 % B_4C , 15,0 % Zr a 7,5 % Si . Rozměry jsou uvedeny v milimetrech.

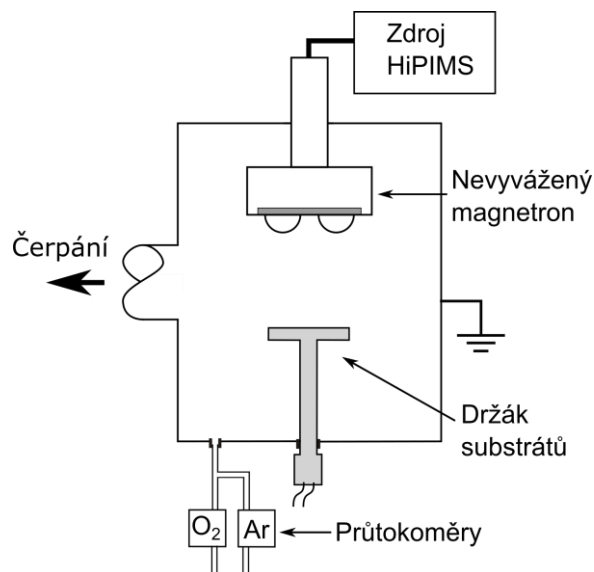
Naproti magnetronu ve vzdálenosti 100 mm se nacházel držák substrátů kruhového tvaru s průměrem 80 mm a možností infračerveného ohřevu substrátů až na teplotu $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Na čelní straně držáku byly ke kovové desce přichyceny samotné substráty pomocí šroubů a plíšků nebo drátků. Deska se substráty byla spojena s držákem substrátů pomocí korundových trubiček, takže byly substráty během depozice na plovoucím potenciálu. Tenké vrstvy byly deponovány na substráty z oboustranně leštěného monokrystalického Si s přednostní orientací (100) a tloušťkou $381 \text{ }\mu\text{m}$. Rozměry substrátů byly $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (pro měření tloušťky,

mechanických vlastností a fázového složení) a $35 \times 5 \text{ mm}^2$ (pro měření pnutí). Dále byly použity ještě speciální substráty z jednoho kusu oceli T671 kruhového tvaru s průměrem 15 mm a tloušťkou 4,3 mm. Ty byly přichyceny pomocí závitu na zadní straně a měřila se na nich analýza odolnosti proti erozi způsobené kapkami vody a mechanické vlastnosti.

4.3. Depoziční aparatura pro vrstvy In-Ga-Zn-O

Aparatura použitá pro depozice vrstev In-Ga-Zn-O byla sestavena z ocelové komory, čerpacího systému, nevyváženého magnetronu s kruhovým terčem, pulzního DC zdroje a ovládací a řídicí jednotky.

Depoziční komora byla vyrobena z nerez oceli a měla tvar válce o průměru 250 mm a délce 445 mm. K čerpání sloužily v tomto případě tři vývěvy. Nejprve byla použita rotační olejová vývěva s čerpací rychlostí $5,5 \text{ m}^3/\text{h}$ a mezním tlakem 0,5 Pa. Následně (při tlaku pod 5 Pa) se o dosažení vysokého vakua ($< 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) starala turbomolekulární vývěva (rychlost 260 l/s a mezní tlak 10^{-6} Pa), která byla předčerpávána membránovou vývěvou (rychlost $3,3 \text{ m}^3/\text{h}$ a mezní tlak 200 Pa).



Obr. 4.5: Schéma depoziční aparatury použité pro přípravu vrstev In-Ga-Zn-O.

Měření tlaku bylo zajištěno několika druhy měrek. Pro měření nízkého vakua byla použita Piraniho měrka, pro nižší tlaky pak měrka ionizační nebo Penningova. Během depozice byl tlak kontrolován kapacitní měrkou absolutního tlaku MKS, která je nezávislá na typu použitého plynu. Pracovními plyny byly u tohoto materiálu argon a kyslík a stejně jako

v předchozím případě byly přiváděny potrubím z tlakových nádob. Parciální tlak argonu (při toku 30 sccm) byl před depozicí nastaven pomocí lamelárního ventilu. Tok plynů byl regulován průtokoměry MKS typu 1479A a jejich řídicí jednotkou.

4.3.1. Magnetron a zdroj napětí

Nevyvážený magnetron s kruhovým terčem o průměru 100 mm byl připojen k unipolárnímu DC zdroji SIPP2000_USB, Melec. Maximální výkon zdroje byl 10 kW, přičemž maximální napětí bylo 1000 V a proud 20 A. Minimální délka pulzu byla $t_{on} = 20 \mu s$, v této práci byla použita délka $t_{on} = 50 \mu s$. Frekvence se pohybovala v rozmezí 100 – 1000 Hz, což odpovídá střídě 0,5 – 5 % (tzn. $t_{off} = 950 - 9950 \mu s$). Výbojové charakteristiky byly zaznamenávány pomocí napěťové sondy General Elektronik GE 3421 a proudové sondy Tektronix TCP312A (zapojené k zesilovači Tektronix TCPA300), které byly připojeny k osciloskopu Tektronix TPS 2024.

4.3.2. Terč a substráty

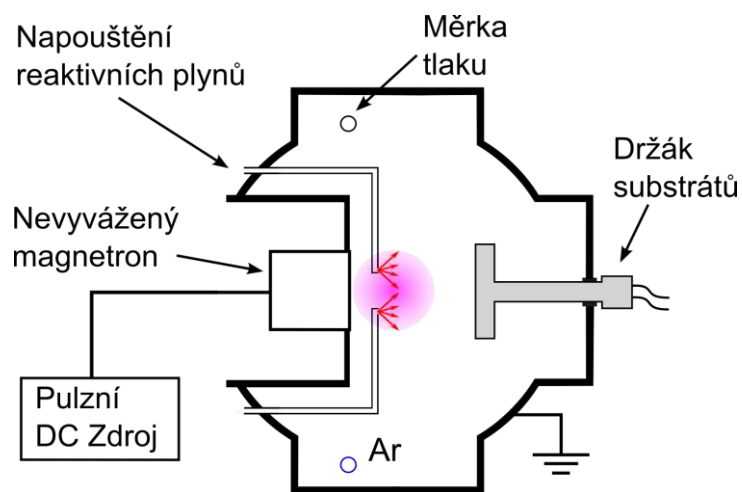
Magnetron byl osazen kruhovým terčem $In_2Ga_2ZnO_7$ ($In_2O_3:Ga_2O_3:ZnO = 1:1:1$ mol%, Matsurf Technologies) o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm (včetně 2 mm měděné podložky) a byl přímo chlazen vodou. Naproti němu byl umístěn kruhový stolec s průměrem 100 mm, ke kterému byly substráty připevněny pomocí šroubů a drátků. Vrstvy byly deponovány na skleněné substráty o rozměrech $26 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$, aby při měření elektrických vlastností nedocházelo k ovlivnění vodivosti substrátu. Pro měření mobility a koncentrace nosičů náboje byly vzorky nařezány na rozměry $8 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$. Celý stolec byl elektricky odizolován, tudíž byly substráty během depozice na plovoucím potenciálu. Nebyl použit žádný externí ohřev, substráty se pouze samovolně ohřály během depozice na teplotu $T_d < 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4. Depoziční aparatura pro vrstvy VO_2 , MoO_x a MoO_xN_y

Ostatní materiály, tedy vrstvy VO_2 , MoO_x a MoO_xN_y , byly připraveny v depoziční komoře ve tvaru válce s podstavou o vnitřním průměru 507 mm a délkou 520 mm vyrobenou z nerez oceli. Čerpací systém se skládal z rotační vývěvy (rychlost $30 \text{ m}^3/\text{h}$), která zajišťovala nízké vakuum a předčerpávala difuzní vývěvu (rychlost $2 \text{ m}^3/\text{s}$). Ta začínala čerpat při tlacích pod 10 Pa a dosahovala mezních tlaků až $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. V komoře byl nainstalován držák substrátů a nevyvážený magnetron s kruhovým terčem připojený ke zdroji napětí Cyprium III

od firmy ZPulser Inc. Uspořádání je znázorněno na obrázku 4.6. Součástí byl také speciální systém pro regulaci tlaku a složení plynné směsi při výboji vyvinutý na pracovišti KFY ZČU.

K měření nízkého vakua v komoře a na výstupu difuzní vývěvy byly použity Piraniho měrky. Pro měření základního tlaku sloužila Penningova měrka a tlak během depozice byl kontrolován kapacitní měrkou absolutního tlaku MKS 627 (s přesností 0,15 % z naměřené hodnoty) připojené k řídicí jednotce MKS PR 4000. Pracovní plyny (argon, kyslík a dusík) byly stejně jako v předchozích případech uskladněny v tlakových lahvích a do komory byly napouštěny kovovým potrubím přes redukční ventily a průtokoměry MKS 1479A s řídicí jednotkou MKS 247.



Obr. 4.6: Schématické znázornění depoziční komory použité pro přípravu vrstev VO_2 a $Mo-O(-N)$.

4.4.1. Řízení plynů a vstřikovací systém

Napouštění plynů bylo řízeno speciálním zpětnovazebným systémem vyvinutým na katedře fyziky na Západočeské univerzitě [114]. Díky němu je možné dodat do výboje větší výkon, aniž by docházelo k obloukům. Hlavními výhodami tohoto systému jsou vysoká stabilita procesu (žádné problémy se setrvačností či zpožděním napouštěcího systému nebo s hysterezním jevem) – řídicí jednotka neudrhuje konstantní pracovní bod ale interval, což je v souladu s literaturou o řízení nelineárních systémů [115]. Dále není zapotřebí žádná další měřicí metoda (jako například systém monitorování plazmatu, hmotnostní spektrometr nebo lambda sonda) a navíc lze systém snadno převést do průmyslové velkovýroby.

V kombinaci s tímto řízeným vstřikováním bylo důležité i umístění korundových trubiček, kterými byly reaktivní plyny přiváděny do komory. Trubičky byly připevněny ve

vzdálenosti 20 mm od povrchu terče, přičemž vstřikování směřovalo k substrátům do hustého plazmatu. Výhodou takového uspořádání je vysoký stupeň disociace molekul reaktivních plynů, a tudíž vyšší depoziční rychlost (samotné atomy O a N jsou mnohonásobně reaktivnější než molekuly O₂ a N₂). Zároveň nedochází k pokrytí terče nevodivou vrstvou, čímž se opět zvyšuje depoziční rychlost a snižuje se riziko vzniku mikrooblouků, které mohou mít negativní dopad na kvalitu vrstev [106].

4.4.2. Magnetron a zdroj napětí

I zde byl použit kruhový silně nevyvážený magnetron s kruhovým terčem, který byl chlazen vodou buď přímo (molybdenový terč), nebo nepřímo přes měděnou podložku (vanadový terč). Připojen k němu byl zdroj Cyprium III Zpulser Inc., který umožňoval vysokovýkonové pulzní naprašování s makropulzy na terči tvořenými velmi krátkými mikropulzy, tzv. DOMS. Maximální výkon tohoto zdroje je 10 kW. V manuálu udávaná délka mikropulzu se pohybuje v rozmezí $t'_{on} = 2 - 16 \mu s$. Ve skutečnosti však tato doba odpovídá délce náběhu pulzu, tedy pouze době, kdy napětí roste, a skutečná délka mikropulzu t_{on} (doba kdy je napětí $U_d > 0 V$) je delší. Podobně je to s udávanou délkou pauzy (doba od momentu, kdy napětí začne klesat na nulu až do dalšího mikropulzu), která může nabývat hodnot $t'_{off} = 6 - 100 \mu s$, ale skutečná délka pauzy (doba, kdy je $U_d = 0 V$) je kratší. Zároveň musí být dodržena maximální frekvence mikropulzů $f_{micro} = 65 \text{ kHz}$.

Depoziční proud byl měřen proudovou sondou Tektronix TCP303 připojenou k zesilovači Tektronix TCPA300 a napětí měřila napěťová sonda připojena k osciloskopické kartě ETC – M621 v kombinaci s počítačovým softwarem.

4.4.3. Terč a substráty

Vrstvy VO₂, MoO_x a MoO_xN_y byly připravovány z jednoduchého kruhového terče z vanadu (Matsurf Technologies), respektive molybdenu (Porex), o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm. Držák substrátů měl průměr 115 mm a od terče byl vzdálen 100 mm. Na něm byly pomocí šroubů a malého plíšku přichyceny substráty. Křemíkové substráty byly opět oboustranně leštěné s orientací (100) a tloušťkou 381 μm . Pro měření fázového složení, mechanických vlastností a tloušťky byly použity substráty s rozměry 25 × 20 mm², stress byl měřen na Si prouzcích o rozměrech 35 × 5 mm². Pro měření optických a elektrických vlastností byly použity skleněné substráty s rozměry 26 × 19 × 1 mm³. U vrstev VO₂ byly použity i speciální substráty z Kaptonu, které měly rozměry 25 × 25 × 0,025 mm³. K jejich upnutí sloužil speciální kovový rámeček, aby plně přiléhaly k povrchu držáku.

4.5. Měření tloušťky a vnitřního pnutí

Tloušťka vrstev i jejich pnutí byly měřeny na profilometru Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Přístroj je uložen na tlumicím stojanu se vzduchovými polštáři, aby byl minimalizován vliv otřesů ovlivňujících měření. Hrot profilometru zatížený 10 mg během měření přejíždí přes povrch vzorku. Na závěr měření počítač vykreslí graf, který znázorňuje vertikální polohu hrotu, a tudíž kopíruje profil povrchu. Během depozice jsou vzorky uchyceny k držáku substrátů jednoduchým překrytím části povrchu substrátu kovovým plíškem utaženým šroubem. Tento překryv má za důsledek vznik schodu mezi překrytou částí (bez vrstvy) a nanesenou vrstvou. Pokud necháme hrot přejet na rozhraní substrát-vrstva, můžeme ze schodu v grafu snadno určit tloušťku vrstvy. Z té pomoci času depozice vypočítáme i depoziční rychlost.

Měření pnutí probíhá obdobným způsobem, jen dráha přejezdu hrotu je v tomto případě delší (26 mm). Pnutí ve vrstvě má za následek, že se systém substrát-vrstva prohne. Tento průhyb je zaznamenán při měření a software profilometru umožňuje vypočítat z něj pnutí ve vrstvě σ pomocí Stoneyho formule [116]

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_{ps}) t_f} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (4.1)$$

kde E_s je Youngův modul substrátu, t_s je tloušťka substrátu, ν_{ps} je Poissonova konstanta substrátu, t_f je tloušťka vrstvy a R_1 a R_0 je zakřivení substrátu po depozici, respektive před ní.

V některých případech (větší přesnost tloušťky vrstvy nebo při měření optických vlastností) byla tloušťka zjištěna i pomocí spektroskopické elipsometrie na přístroji VASE od firmy J. A. Woollam. Tato metoda bude podrobněji popsána v podkapitole 4.10.

4.6. Měření prvkového složení a snímkování lomu

Skenovací elektronový mikroskop FE-SEM Hitachi SU-70 byl v této práci využit¹ na měření prvkového složení a pořízení snímku lomu některých vrstev, aby mohla být porovnána jejich struktura či tloušťka. Princip snímkování spočívá v bombardování vzorku svazkem elektronů. Ty se vzorkem interagují za vzniku sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů nebo charakteristického rentgenového záření. Tyto signály jsou následně jedním nebo více detektory zachyceny a vzniká obraz povrchu vzorku.

Stejný přístroj byl použit i na analýzu prvkového složení některých vrstev. K jeho měření je zapotřebí analyzátor, který provádí rozklad rentgenového záření podle energie – EDS

¹ Měření prováděl RNDr. Stanislav Haviar, Ph.D.

(z anglického Energy Dispersive Spectrometer) nebo podle vlnové délky – WDS (z anglického Wavelength Dispersive Spectrometer). Vzhledem k tomu, že každý prvek má své charakteristické záření, jsme poté schopni kvalitativně i kvantitativně určit prvkové složení měřeného materiálu. V našem případě bylo využito obou metod pro získání přesnějších výsledků. Při měření byla použita korekční metoda Proza ($\Phi\rho Z$) s využitím standardů čistých kovů, Fe_2O_3 a BN. Všechny materiály byly proměřeny na křemíkovém substrátu.

4.7. Určení fázového složení

Ke zjištění struktury připravených materiálů nám posloužila metoda rentgenové difrakce neboli XRD (z anglického X-Ray Diffraction). Jde o nedestruktivní metodu založenou na pravidelném uspořádání atomů v krystalických pevných látkách. Svazek rentgenových paprsků dopadá na krystalovou mřížku a elektrické pole vlny působí na elektrony v atomech. Ty se vlivem střídavého pole rozkmitají a stávají se zdrojem nového rentgenového záření o stejné vlnové délce a frekvenci jako dopadající svazek. U rozptýlených vln může dojít k interferenci a díky periodické krystalové mřížce se mohou v různých směrech zesílit. Tomuto jevu se říká difrakce a nastává, pokud jsou splněny podmínky Braggovy rovnice

$$2d\sin\theta = n_r\lambda . \quad (4.2)$$

Zde d je mezivrstevná vzdálenost, θ je úhel, který svírá rovina odrazu s odraženým paprskem, n_r značí řád reflexe a λ je vlnová délka. Po měření získáme záznam (tzv. rentgenogram) znázorňující difrakční píky v závislosti na dvojnásobku úhlu θ . Porovnáním rentgenogramu se standardem v databázi můžeme na základě polohy píků určit fázové složení zkoumaného materiálu.

Měření probíhalo² na difraktometru PANalytical X'Pert PRO v Bragg-Brentanově uspořádání s rentgenkou Cu-K α (40 kV, 40 mA) o vlnové délce $\lambda = 0,154187$. K odfiltrování Cu-K β záření byl využit niklový filtr. Rychlost snímání dat byla 0,02°/s v rozsahu úhlu 2θ od 8° do 70°.

V případě vrstev Zr-B-C byla ještě využita metoda rentgenové fluorescence, tzv. XRF (z anglického X-Ray Fluorescence), aby byla potvrzena přítomnost implantovaných iontů z terče. Zjednodušeně řečeno je tato metoda založena na ozáření vzorku rentgenovými paprsky, které vyrazí elektrony z vnitřních orbitalů, a následné analýze charakteristického záření vznikajícího při přechodu elektronů z vyšších energetických hladin na uvolněné místo.

² Měření prováděl Ing. Radomír Čerstvý, PhD.

4.8. Měření oxidových stavů na povrchu

Pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie – XPS (z anglického X-ray Photoelectron Spectroscopy) byly měřeny³ povrchové oxidové stavy vybraných vrstev Mo-O a Mo-O-N. Principem metody je fotoelektrický jev. Energie emitovaných elektronů je charakteristická pro jednotlivé prvky a je rovněž ovlivněna jejich chemickým stavem. V této práci byl použit hemisférický analyzátor SPECS Phoibos s multikanálovým detektorem a rentgenkou Mg-K α . Změřená data byla zpracována pomocí softwaru KolXPD. Vazebné energie byly určeny pomocí C 1s píku (284,8 eV).

4.9. Měření mechanických vlastností

Přestože se tvrdost neřadí mezi fyzikální veličiny, patří k mechanickým vlastnostem materiálu. Je definována jako odpor proti místní deformaci, která je způsobena vnikáním zatěžovaného tělesa přesných geometrických tvarů (indentoru) do materiálu. Dříve se využívala metoda vrypová založená na Mohsově stupnici. Ta však nebyla lineární a výsledky se tedy obtížně porovnávaly [117]. V oblasti tenkých vrstev se tak nejčastěji používají metody indentační, lišící se především tvarem použitého indentoru. Jmenovitě se jedná například o metodu Vickersovu (diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°), Brinellovu (ocelová kalená kulička o daném průměru), Rockwellova (diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120°) či Berkovichova (diamantový trojboký jehlan s vrcholovým úhlem 142°) [118,119]. V této práci byla tvrdost měřena podle Vickerse na přístroji Fischerscope H100B, jehož rozmezí zatěžovací síly je 0,4 – 1000 mN. Během našeho měření síla lineárně narůstala až na hodnotu 20 mN, kde 5 sekund setrvala, a následně stejnou rychlostí klesala k nule.

Při měření mechanických vlastností pomocí indentace je nutné dodržet několik požadavků, aby výsledek nebyl ovlivněn například vlastnostmi substrátu nebo drsností povrchu. Tyto požadavky jsou popsány v normě ISO:14577-1:2002 [120]:

1. Maximální hloubka vpichu by neměla přesáhnout 10 % tloušťky vrstvy; v opačném případě jsou změřené mechanické vlastnosti ovlivněny substrátem.
2. Maximální hloubka vpichu by neměla být nižší než třicetinásobek průměrné drsnosti měřených vrstev, jinak je měření ovlivněno nerovnostmi povrchu.
3. Měla by být dodržena dostatečná vzdálenost mezi jednotlivými vpichy a zároveň od okraje vzorku.

³ Měření prováděla RNDr. Kateřina Veltruská, CSc. z Katedry fyziky povrchů a plazmatu Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy.

Aby byla dodržena první podmínka, byly některé vzorky měřeny⁴ na nanoindentoru Hysitron TI 950 Triboindenter, který umožňuje měřit v rozsahu od 30 nN do 1 N. Námi zvolené zatížení bylo 1 mN. Použitý byl Berkovichův hrot, neboť je ostřejší a má přesnější hrot, vhodný pro menší indentační hloubky.

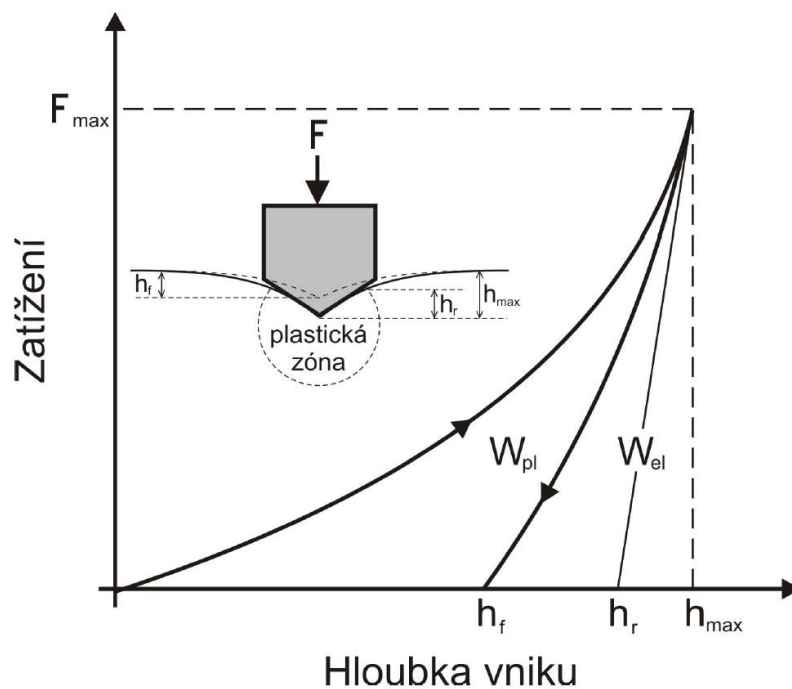
Indentační tvrdost H lze vypočítat ze vztahu

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p}, \quad (4.3)$$

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla a A_p je průmět vtisku do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Pro Vickersův hrot platí $A_p = 26,43 h_c^2$ a pro Berkovichův hrot $A_p = 24,5 h_c^2$, přičemž h_c je korigovaná hloubka vniku do vzorku a lze ji získat ze vztahu

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon_c(h_{\max} - h_r), \quad (4.4)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vtisku, h_r je plastická hloubka vtisku a ε_c je korekční faktor závislý na tvaru hrotu (pro jehlan $\varepsilon_c = 0,75$; pro válec $\varepsilon_c = 1$).



Obr. 4.7: Zatěžovací a odlehčovací křivka při indentačním testu a schéma vnikání indentoru do materiálu. Převzato z [121].

Typický průběh zatěžovací a odlehčovací křivky můžeme vidět na obrázku 4.7. Z těchto křivek, respektive z ploch pod nimi, můžeme určit elastické zotavení W_e , které popisuje

⁴ Měření prováděl Ing. Radomír Čerstvý, PhD.

elasticitu materiálu, a je definováno jako poměr elastické práce W_{el} (plocha pod odlehčovací křivkou) a plastické práce W_{pl} (plocha mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou).

$$W_e = \frac{W_{el}}{W_{pl}}. \quad (4.5)$$

Další významnou mechanickou vlastností je modul pružnosti v tahu, neboli Youngův modul E . Jedná se o materiálovou konstantu, jež udává míru plastické deformace v závislosti na napětí působící na materiál. Čím vyšší je hodnota Youngova modulu, tím obtížněji se materiál deformuje. Vyplývá to z Hookova zákona

$$\varepsilon = \frac{\sigma_m}{E}, \quad (4.6)$$

kde ε je poměrné prodloužení, σ_m vyjadřuje napětí působící na materiál a E je již zmíněný Youngův modul. V oboru tenkých vrstev se však častěji setkáme s efektivním (modifikovaným) Youngovým modulem E^* . Ten získáme z lineární části odlehčovací křivky a platí pro něj vztah [122]

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu_p^2}, \quad (4.7)$$

kde ν_p je Poissonova konstanta vyjadřující poměr mezi napětím ve směru zátěže a napětím k tomuto směru kolmým.

V případě měření na přístroji Hysitron byl získán redukovaný Youngův modul E_r , který je charakterizován vztahem

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{pi}^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_p^2}{E}, \quad (4.8)$$

kde ν_{pi} je Poissonova konstanta indentoru a E_i Youngův modul indentoru. V případě použití diamantového indentoru $\nu_{pi} = 0,07$ a $E_i = 1140$ GPa [123].

Známe-li tvrdost a efektivní Youngův modul snadno můžeme dopočítat jejich poměr H/E^* . Díky němu lze odhadnout odolnost materiálu proti otěru nebo vzniku trhlin při ohybu či indentaci. Z literatury [124,125] lze vyčíst, že pokud platí $H/E^* \geq 0,1$, pak má materiál předpoklady pro vyšší odolnost proti praskání.

4.10. Měření optických vlastností

U některých vrstev byl zkoumán jen index lomu n a extinkční koeficient k . První jmenovaný je bezrozměrná veličina, která udává, kolikrát je v daném prostředí elektromagnetické záření pomalejší než ve vakuu, zatímco extinkční koeficient (taktéž

bezrozměrný) vyjadřuje transparenční materiálu. Čím menší hodnota, tím vyšší transparenční. Obě veličiny jsou závislé na vlnové délce použitého světla. Zde budou uvedeny hodnoty pro 550 nm, což prakticky odpovídá maximu citlivosti lidského oka.

Měření probíhala⁵ na spektroskopickém elipsometru VASE s proměnným úhlem od firmy J. A. Woollam pomocí odraženého paprsku pod úhlem dopadu 65°, 70° a 75° v rozsahu vlnových délek 300 – 2000 nm. Po proměření jsou data zpracována v softwaru WVASE pomocí optického modelu v závislosti na transparenční vrstvy. Optické modely Lorentzových oscilátorů byly použity pro netransparentní vrstvy. Pro transparentní vrstvy, případně pro vrstvy transparentní alespoň v části rozsahu vlnových délek, byla použita Cauchyho, respektive Cody-Lorentzova disperzní formule.

Další optické vlastnosti, jako transmitance T a reflektance R , byly měřeny pomocí dvou-paprskového Spektrofotometru Agilent Technologies CARY 7000. Pokud byla měřena pouze transmitance vzorku, probíhalo měření pod nulovým úhlem v rozsahu 300 – 2500 nm. Vrstvy s termochromickými vlastnostmi byly měřeny ve speciálně vyrobeném držáku, který umožňoval měření při vyšších teplotách nutných ke zjištění, zda dochází ke změně transmitance (vlivem fázového přechodu), a k určení přechodové teploty. Tu můžeme snadno zjistit z hysterezních křivek transmitance (měřených při rostoucí a klesající teplotě v rozmezí 25 – 100 °C) neboť odpovídá jejich „středu“ [59]. V případě Kaptonu byla z důvodu interference přechodová teplota měřena při vlnové délce 2312 nm (nejmenší rozdíl hodnoty transmitance od průměrné hodnoty v rozsahu 2300 – 2500 nm při teplotách 25 a 90 °C), u vrstev na skle byla měřena při vlnové délce 2500 nm.

Díky modulu UMA (z anglického Universal Measurement Accessory) jsme byli schopni změřit i reflektanci, která vyžaduje nenulový úhel. V takovém případě byla jak transmitance, tak reflektance, měřena při pokojové teplotě pod úhlem 10°, abychom poté mohli dopočítat i absorpci A ze známého vzorce

$$T + R + A = 1. \quad (4.9)$$

Data získaná při měření na spektrofotometru byla následně použita pro stanovení odpovídajících integrálních veličin ve viditelné oblasti (380 – 780 nm). Pro příklad je uveden vzorec pro výpočet transmitance [59]

$$T_{\text{lum}} = \frac{\int_{380}^{780} \varphi_{\text{lum}}(\lambda) \varphi_{\text{sol}}(\lambda) T(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} \varphi_{\text{lum}}(\lambda) \varphi_{\text{sol}}(\lambda) d\lambda}, \quad (4.10)$$

⁵ Měření prováděl doc. Jiří Houška, Ph.D.

kde T_{lum} značí integrální transmitanci ve viditelné oblasti (vážený průměr transmitance vzhledem k φ_{lum} a φ_{sol} v rozsahu vlnových délek 380 – 780 nm), φ_{lum} je spektrální citlivost lidského oka, φ_{sol} je spektrum slunečního záření v nulové nadmořské výšce.

Zakázaný pás E_g byl určen Taucovou metodou pomocí vztahu

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^m, \quad (4.11)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence světla, $m = 2$ pro amorfní materiály a α je absorpční koeficient počítaný jako

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (4.12)$$

kde k bylo získáno z T a R pomocí fitování metodou „point-by-point“ v softwaru WVASE.

4.11. Měření elektrických vlastností

Elektrická konduktivita je důležitou fyzikální vlastností materiálů. Její převrácená hodnota, rezistivita, se dá poměrně snadno změřit pomocí čtyřbodové metody. Výhodou této metody je její jednoduchost, sondu stačí kolmo přitlačit na vzorek, není nutné ji nijak speciálně připravovat. Hroty musí být z vhodného kovu, v našem případě se jednalo o wolframové hroty na měřicí hlavici Jandel. Dále stačí znát pouze tloušťku vrstvy (v případě že je mnohonásobně menší než rozměry vzorku). Princip čtyřbodové metody je znázorněn na obrázku 4.8.

Čtyři hroty umístěné v přímce, každý ve vzdálenosti 1 mm od sousedního, se dotýkají povrchu vrstvy. Krajními kontakty 1 a 4 je přiveden proud I z vnějšího stejnosměrného zdroje. Zde byl použit model 6220 DC Current Source od firmy Keithley. Na vnitřních hrotech 2 a 3 je možné změřit rozdíl potenciálů ΔU pomocí voltmetrů 6514 System Electrometer taktéž značky Keithley. Rezistivitu ρ získáme ze vztahu

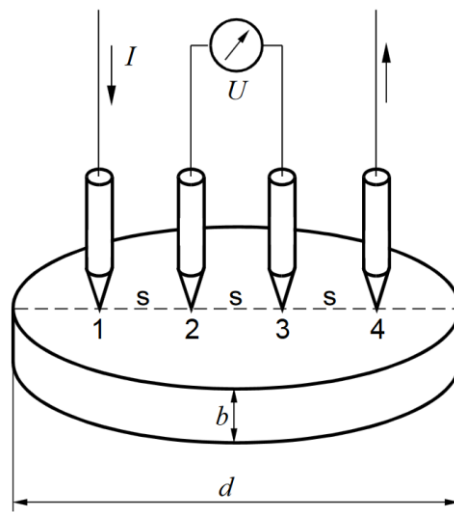
$$\rho = \frac{\Delta U}{I} t_f F C K_s K_T, \quad (4.13)$$

kde ΔU a I jsou již zmiňovaný rozdíl napětí na vnitřních hrotech, respektive proud mezi vnějšími hroty, t_f je tloušťka vrstvy, F je korekce na tloušťku (pro $t_f < 0,6$ mm platí $F = 1$), C je korekce na plošný rozměr vzorku a K_s a K_T jsou korekce geometrických rozměrů hlavičky, respektive korekce teploty. Pokud je při měření vzdálenost od okraje vzorku > 5 mm, pak $K_s = 1$. Pro korekční faktor K_T platí

$$K_T = 1 + 0,01(T_r - 24), \quad (4.14)$$

přičemž T_r je teplota v místnosti ve °C. Aby nedošlo k ovlivnění výsledků vodivosti substrátu, byly všechny vrstvy měřeny na skleněném substrátu. Zároveň bylo měření prováděno na více

místech s různým natočením vzorku pro získání přesnějších výsledků. Finální hodnota je tedy průměrem několika naměřených hodnot.



Obr. 4.8: Měření rezistivity pomocí čtyřbodové metody. Převzato z [126].

Koncentrace nosičů náboje a jejich mobilita byla měřena⁶ Van der Pauwovou metodou [127] pomocí měřicího systému firmy MMR Technologies. Van der Pauwova metoda umožňuje měřit vzorky prakticky jakýchkoliv tvarů, pokud platí, že tloušťka vzorku je mnohonásobně menší než ostatní rozměry (to je u tenkých vrstev splněno). Na rozdíl od klasické čtyřbodové metody nejsou kontakty umístěny lineárně, což umožňuje změřit průměrnou rezistivitu nezávislou na směru. V této práci byly vzorky připravené na skle rozřezány na čtverce o rozměrech $8 \times 8 \text{ mm}^2$ a kontakty byly umístěny do rohů čtverce.

S využitím Hallova jevu, který je popsán například v knize [128], získáme nejprve rezistivitu ρ a Hallovo napětí U_H , díky nimž spočítáme koncentraci nosičů náboje n_c a jejich mobilitu μ pomocí rovnic

$$n_c = \frac{IB}{e|U_H|t_f}, \quad (4.15)$$

$$\mu = \frac{1}{\rho n_c e}, \quad (4.16)$$

kde I je proud, B je magnetická indukce, e je elementární náboj a t_f je tloušťka vrstvy. Měřicí systém na pracovišti KFY je schopen pracovat s magnetickým polem o velikosti až 1,4 T v rozmezí teplot 80 – 780 K. V této práci byly vrstvy měřeny pouze při pokojové teplotě.

⁶ Měření prováděl Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

4.12. Analýza odolnosti proti erozi vodními kapkami

Tato analýza probíhala pod dohledem zaměstnanců firmy Doosan Škoda Power na jejich vlastním zařízení, které můžete vidět na obrázku 4.9. Princip metody spočívá v dopadu kapek vody velkou rychlostí na povrch zkoumaného materiálu a následném vyhodnocení erozních účinků na materiál. Aby dopadová rychlost kapek odpovídala parametrům parních turbín, k jejichž ochraně jsou vrstvy Zr(Hf)-B-(Si)-C zamýšleny, byly vzorky na speciálních substrátech z oceli T671 vertikálně uchyceny k velkému disku, který se může otáčet rychlostí až 12000 otáček za minutu, odpovídající rychlosti dopadajících kapek se pohybují v rozmezí 350 – 523 m/s. Ve svislém směru v trajektorii pohybu vzorků pak padaly kapky vody o velikosti 0,15 – 0,41 mm a docházelo tedy k nárazu kapek na plochu pokrytou vrstvami. Test probíhal 4 – 6 hodin a jeho výsledkem je graf závislosti eroze materiálu na množství dopadající vody.



Obr. 4.9: Na fotografiích je zachycen přístroj pro analýzu eroze materiálu vodními kapkami spolu s uchycením vzorku k otočnému disku. V červeně zvýrazněné části je naznačen směr pohybu vzorku a proud kapek v jeho trajektorii.

5. Výsledky a diskuze

V následující kapitole jsou prezentovány a diskutovány výsledky této disertační práce. V první části je řešena problematika tvrdých multivrstev Zr(Hf)-B-(Si-)C, které jsou určeny k ochraně lopatek v parních turbínách proti erozi vodními kapkami. Představen je i celý proces přípravy nutný k dosažení potřebné adheze povlaků na ocelovém substrátu. Druhá podkapitola se věnuje vrstvám In-Ga-Zn-O připraveným reaktivním vysokovýkonovým pulzním naprašováním. Zkoumán je vliv průměrné výkonové hustoty na terči na optické a elektrické vlastnosti. Následují termochromické vrstvy VO₂ připravené při nízké teplotě na Kaptonu a skle bez použití strukturní šablony a bez předpětí s důrazem kladeným na velkou změnu transmitance v oblasti blízké infračervenému záření. Poslední podkapitola popisuje vybrané výsledky rozsáhlé studie nízkoteplotní přípravy a detailní charakterizace multifunkčních vrstev MoO_x a MoO_xN_y s vysokým aplikačním potenciálem.

5.1. Multivrstvy Zr(Hf)-B-(Si-)C s vysokou odolností proti erozi vodními kapkami

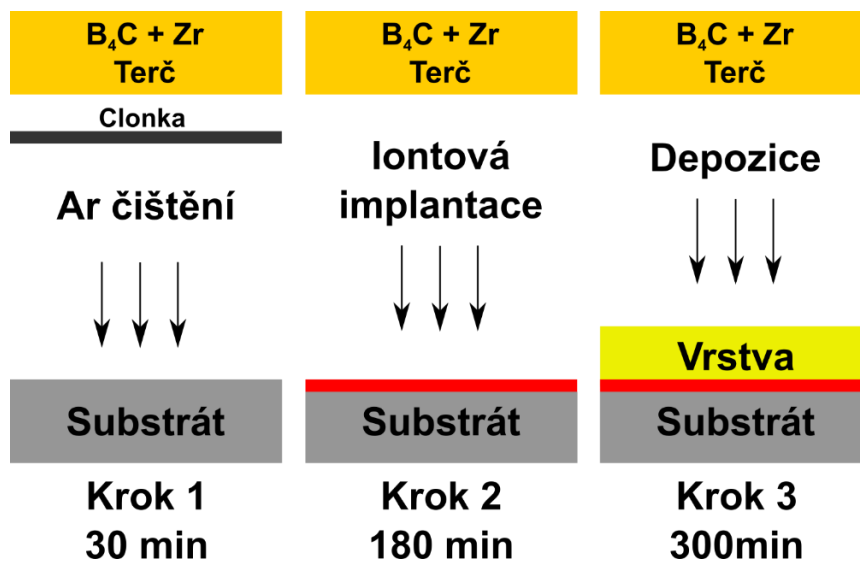
5.1.1. Depoziční podmínky

Hlavním aspektem funkčnosti povlaků Zr(Hf)-B-(Si-)C je dobrá adheze. Z toho důvodu byly substráty před vložením do komory ponořeny do acetonové lázně a čištěny 10 minut v ultrazvukové čističce. Samotná příprava povlaků pak sestávala ze třístupňového procesu (schéma na obr. 5.1). V prvním kroku trvajícím 30 minut bylo na substráty přivedeno vysoké záporné napětí o hodnotě 1200 V, aby byl jejich povrch očištěn bombardem argonovými ionty (tlak Ar byl 0,5 Pa).

Následovala 180 minut dlouhá iontová implantace terčového materiálu do povrchu substrátů. V tomto kroku byl zapálen výboj na terči o průměrném výkonu ~150 W s následujícími parametry. Délka napěťového pulzu byla 20 μs, opakovací frekvence 10 kHz a střída tudíž 20 %. Tlak Ar byl 0,5 Pa a substráty se záporným předpětím 1200 V měly teplotu 410 °C. Té bylo dosaženo již před započítáním celého třístupňového procesu a oproti předchozím experimentům s podobnými materiály [15,16] byla mírně nižší, aby nedošlo ke strukturním či fázovým změnám použitého typu oceli, avšak dostatečně vysoká, aby si povlaky zachovaly vysokou tvrdost. Vzhledem ke specifickému tvaru ocelových substrátů (trn se závitem na zadní straně) docházelo k nehomogennímu rozložení teploty a velkému teplotnímu gradientu mezi středem a okrajem substrátu (až 40 °C). Z tohoto důvodu byla pod ocelovými substráty

instalována uhlíková teplovodivá fólie, která umožnila snížit teplotní gradient na povrchu na přibližně 10 °C.

Cílem druhého kroku bylo zvýšit koncentraci terčového materiálu v oblasti blízko povrchu substrátu. Během implantace tedy byla clonka mezi terčem a substrátem otevřena a kladné ionty z terče byly velkou silou přitahovány k substrátům, kde se zabudovávaly do jejich povrchu. Vznikající vrstva (ze stejného materiálu jako implantované ionty) tak vytvořila silnější vazbu se substrátem a došlo ke zvýšení adheze [108,129,130].



Obr. 5.1: Schéma třístupeňového procesu přípravy povlaků tvořeného argonovým čištěním substrátu, implantací iontů z rozprašovaného terče do substrátu a následnou depozicí vrstvy.

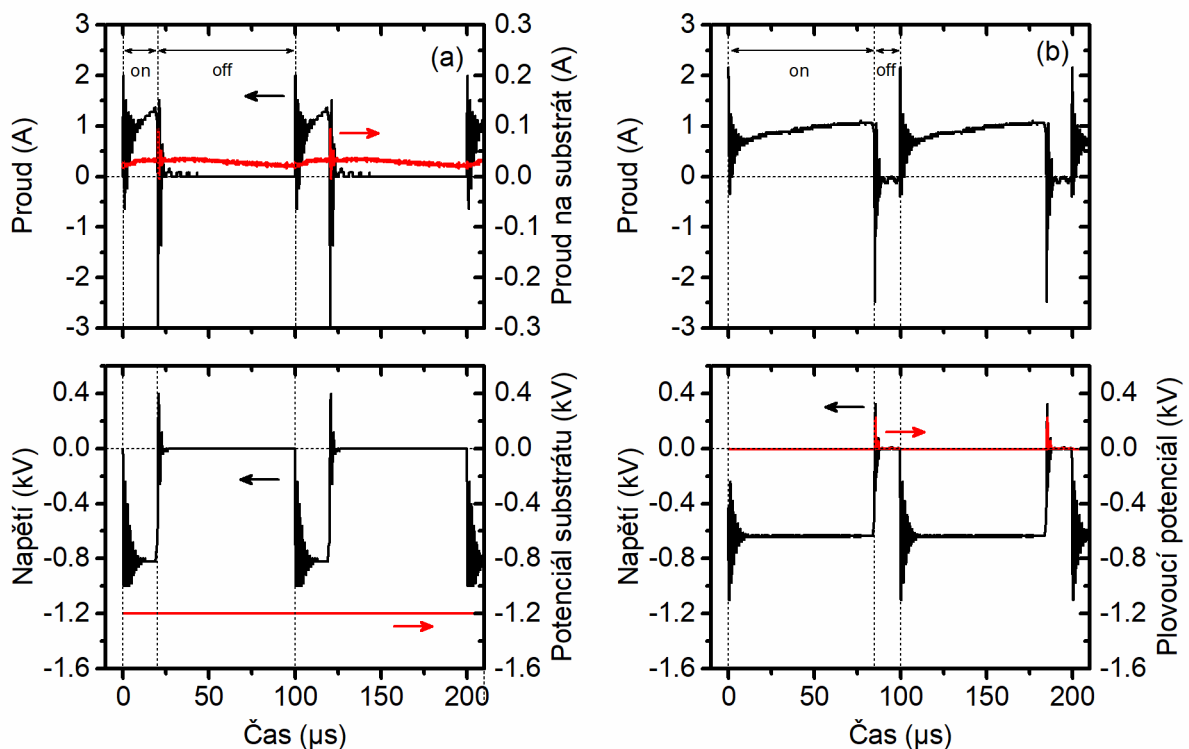
Posledním krokem byla depozice povlaků. Multivrstvy Zr(Hf)-B-(Si-)C byly naprašovány ze složeného terče B₄C + Zr/Hf (+ Si) v Ar s konstantním tlakem 0,5 Pa a s průměrným výkonem 500 W. Délka napěťového pulzu byla 85 μs při opakovací frekvenci 10 kHz, což odpovídá střídě 85 %. Substráty z oceli T671 a Si(100) byly vyhřívány na teplotu 410 °C a během depozice byly na plovoucím potenciálu. Během jednoho cyklu (čištění, implantace a depozice) se nadeponoval povlak s tloušťkou přibližně 5,5 μm. Povlaky s větší tloušťkou byly připraveny několikanásobným opakováním celého procesu. Podrobný přehled depozičních parametrů je zde:

- Složený terč 77,5 – 85,0 % B₄C + 15,0 % Zr/Hf + 0 – 7,5 % Si
- Průměrný výkon na terči 500 W
- Délka napěťového pulzu 85 μs

- Opakovací frekvence 10 kHz
- Střída 85 %
- Základní tlak $< 1 \times 10^{-3}$ Pa
- Tlak Ar 0,5 Pa
- Substráty ocel T671, Si(100)
- Teplota substrátu 410 °C
- Předpětí na substrátu plovoucí potenciál ($U_f \approx -8$ V)
- Vzdálenost terče od substrátu 100 mm
- Doba depozice 300 min

5.1.2. Výbojové charakteristiky

Obrázek 5.2 popisuje v části a chování výbojového proudu a napětí na magnetronu, proudu na substrát a potenciálu substrátu během implantace iontů před depozicí vrstvy. Oscilace viditelné na začátku pulzu jsou způsobeny parazitními kapacitami zdroje napětí a nejsou nikterak důležité.



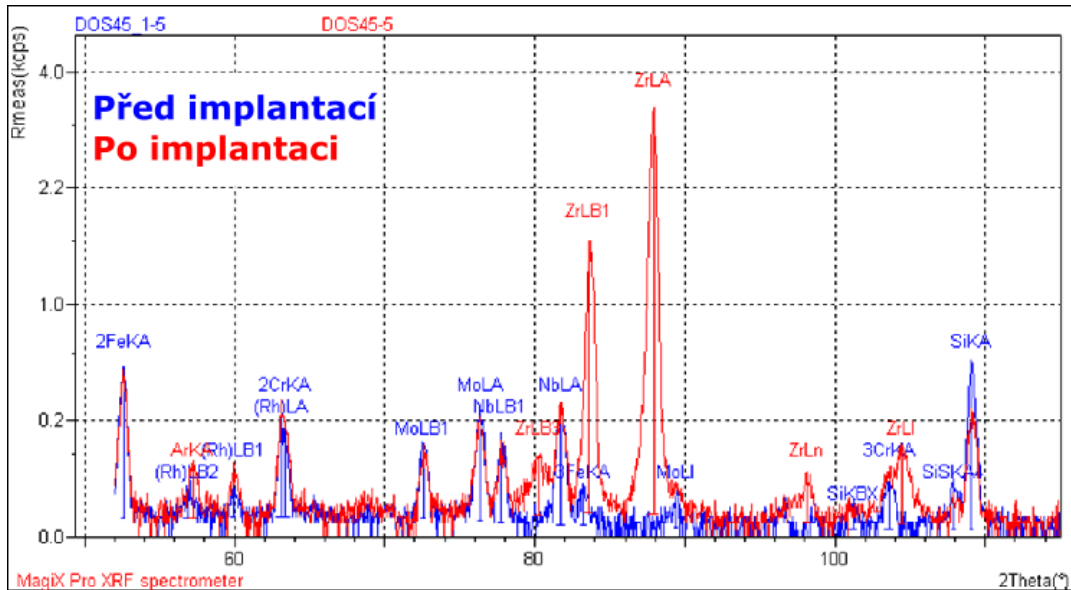
Obr. 5.2: Napětí na magnetronu, proud na terči, potenciál substrátu a proud na substrát během pulzní implantace iontů do povrchu substrátu před depozicí (panel a). Napětí na magnetronu, proud na terči a plovoucí potenciál substrátu během pulzní depozice vrstev Zr-B-C (panel b).

V krátkém čase, kdy je přiváděno záporné napětí na terč, roste výbojový proud z hodnoty přibližně 1 A na 1,35 A. Tomu odpovídá i zvyšující se tok iontů dopadajících na substrát, a tím pádem rostoucí proud na substrát (z 20 mA až na 38 mA). Po ukončení záporného napěťového pulzu je zřetelný překmit napětí do vysokých kladných hodnot až 400 V spojený s prudkým poklesem výbojového proudu na hodnotu menší než -3 A, který je způsoben odsátím rychlých elektronů z plazmatu. Naopak ionty vytvořené v blízkosti terče jsou velkou silou odpuzovány směrem k substrátům, ke kterým jsou přitahovány konstantním záporným potenciálem 1200 V. Proud na substrát zůstává přibližně 34 mA ještě 30 μ s po skončení pulzu a poté klesá na hodnotu 20 mA.

V části b je znázorněn časový průběh napětí na magnetronu, proudu a potenciálu substrátu při depozici povlaku Zr-B-C s 15 % Zr na terči. Podobně jako při implantaci následuje po záporném napěťovém pulzu krátký překmit (overshoot) do kladných hodnot (až 320 V), který je doprovázený odpovídajícím tokem elektronů z plazmatu na terč (až -2,5 A). Během tohoto překmitu vzroste na krátkou dobu i potenciál plazmatu v celém depozičním systému až nad hodnotu 320 V [93,94]. Přestože potenciál substrátu ve stejném okamžiku vzroste přibližně na 230 V (způsobeno tím, že je na plovoucím potenciálu), rozdíl mezi potenciálem plazmatu a substrátu udělí iontům dodatečnou kinetickou energii. Výsledkem jsou denzifikované vrstvy s kompaktní strukturou. Navíc, jak již bylo zmíněno v kapitole 4.1.1, nedochází k nárůstu kompresního tlakového pnutí, protože doba překmitu je velmi krátká.

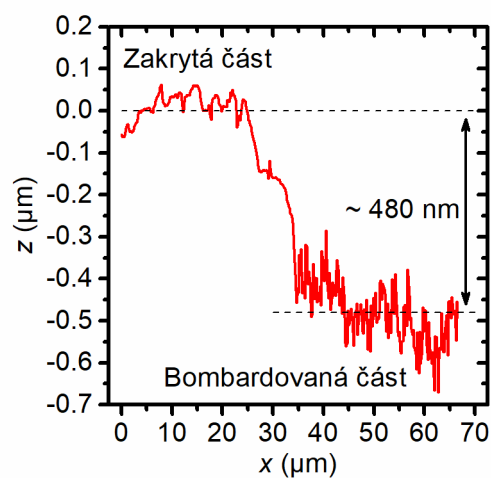
5.1.3. Struktura

Důkazem, že implantace terčového materiálu byla úspěšná, je obrázek 5.3. Na něm je záznam z měření rentgenové fluorescence. Modrá křivka znázorňuje složení ocelového substrátu před implantací a červená křivka po implantaci. Na pozicích přibližně 84° a 88° zcela zřetelně vystupují píky Zr, které se v záznamu před implantací nevyskytují. Atomy Zr se do povrchu substrátu dostaly právě během tříhodinové implantace. Zjišťovat přítomnost ostatních prvků C a B je obtížnější. C je totiž v oceli přítomen již před implantací a rozdíl v intenzitách C píků je příliš malý, aby se z toho dalo usuzovat, že byl C implantován. V případě B jsou píky překryty a zastíněny píky těžkých kovů (především Zr), takže nemůžeme přesně určit, zda viditelné píky odpovídají B. Přesto lze očekávat, že se určité množství B do povrchu zabudovalo.



Obr. 5.3: Záznam z XRF analýzy ocelového substrátu před implantací (modrá křivka) a po implantaci iontů (červená křivka) z rozprašovaného terče 85 % B_4C + 15 % Zr.

Během implantace nedocházelo pouze ke zvýšení koncentrace terčového materiálu v povrchu substrátů. Ionty urychlené vysokým záporným napětím na substrátech zároveň rozprašovaly povrch vzorku nebo vrstvy vzniklé v předchozím cyklu. To spolu s čištěním argonovými ionty napomáhalo odstranění oxidové vrstvy na povrchu, která může mít neblahý vliv na adhezi.

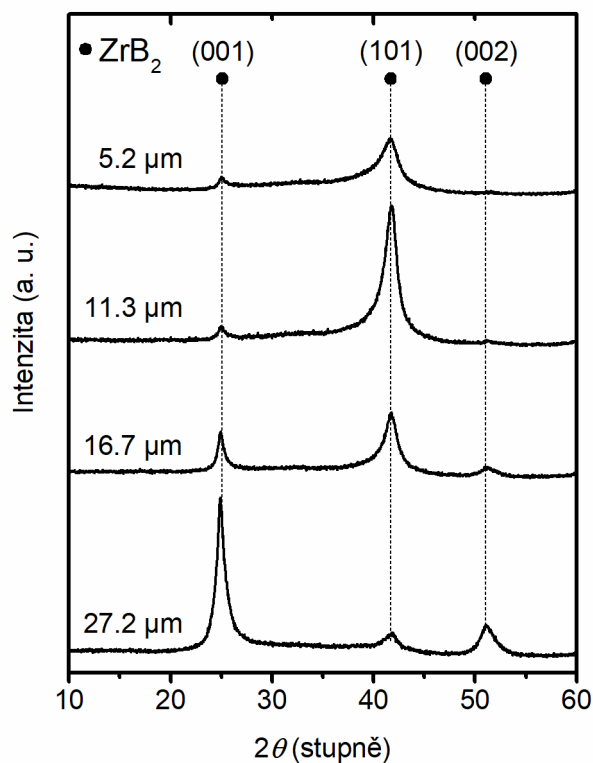


Obr. 5.4: Profil povrchu ocelového substrátu po implantaci iontů z rozprašovaného terče 85 % B_4C + 15 % Zr.

Vzhledem k časové náročnosti celého třístupňového procesu (více než 8,5 hodiny) se každý den stihnul pouze jeden cyklus. Kvůli minimalizaci znečištění byla komora po celý čas mezi jednotlivými cykly udržována čerpacím systémem ve vysokém vakuu $\leq 10^{-3}$ Pa. Přesto se mohly v systému vyskytovat nežádoucí plyny (netěsnosti, desorpce ze stěn, zbytková koncentrace), a proto byl před každou depozicí zopakován celý proces včetně čištění a implantace. Abychom mohli hloubku odprášení změřit, byla část vzorku překryta kovovým plíškem, a tudíž zůstala neporušena, zatímco odkrytá část byla vystavena prudkému bombardu. Schod vzniklý mezi zakrytou a odprášenou částí jsme poté změřili a zjistili jsme, že materiál povrchu byl odprášen do hloubky přibližně 480 nm, což je vidět na obrázku 5.4.

Na obrázku 5.5 jsou zobrazeny difraktogramy čtyř povlaků Zr-B-C s různou tloušťkou (různý počet opakování třístupňového procesu). Všechny tyto povlaky měly nanokrystalickou strukturu a můžeme u nich spatřit difrakční píky hexagonálního ZrB_2 (karta 34-0423 v [131]) s orientací (001) a (101). U povlaků s tloušťkou do 16,7 μm včetně byla přednostní orientace (101), i když u posledního povlaku z této trojice je patrný zřetelný nárůst intenzity píky s orientací (001). V případě nejtlustšího povlaku s tloušťkou 27,2 μm pak dokonce dojde ke změně přednostní orientace z (101) na (001). Pravděpodobným vysvětlením je změna textury, k podrobnějšímu zkoumání by bylo nutné využít plošný detektor nebo analyzovat práškový materiál (což by znamenalo zničení vzorku).

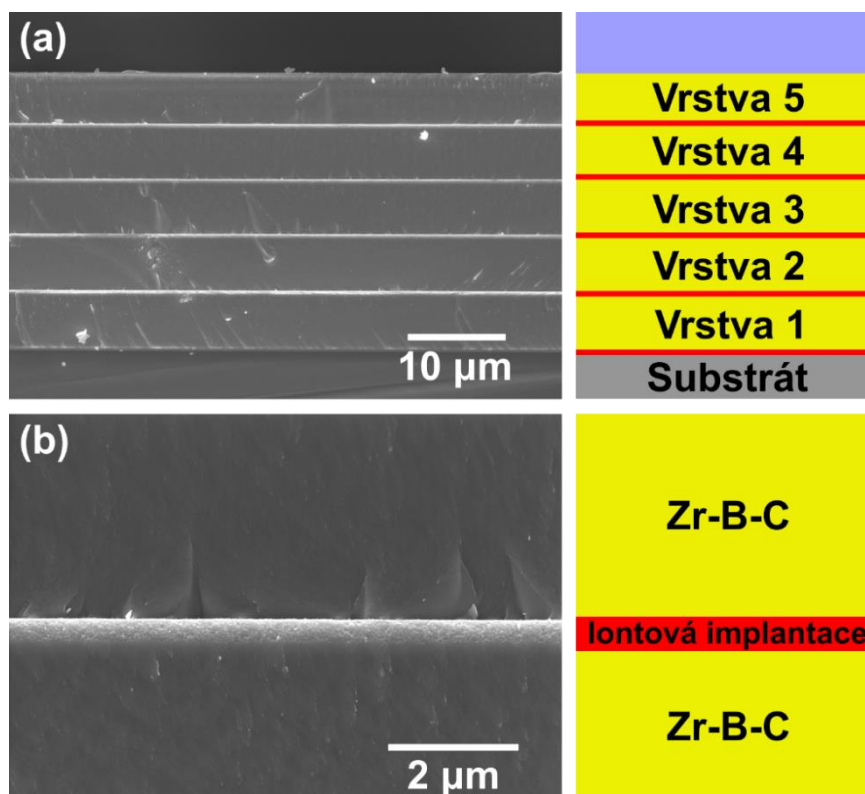
Ani v jednom případě však není možné rozeznat píky ZrC . To napovídá, že C je rozpuštěn v amorfní fázi například na hranicích mezi zrny nebo je přítomen ve formě substitučních nebo intersticiálních atomů. Ostatní povlaky s odlišným složením připravené přidáním 2,5 % nebo 7,5 % Si do erozní zóny terče, případně se záměnou Hf za Zr byly taktéž krystalické, ovšem hlavní píky označující ZrB_2 a HfB_2 byly významně širší. To lze vysvětlit nárůstem amorfní fáze, podobně jako tomu bylo v práci [16], kde při 7,5 % Si v erozní zóně terče vznikly téměř izotropicky rozložené nanokrystaly HfB_2 o velikosti 2 – 5 nm obklopené právě amorfní maticí.



Obr. 5.5: Difraktogramy povlaků Zr-B-C s různou tloušťkou připravených různým počtem opakování třístupňového procesu přípravy (viz Obr. 5.1). Označeny jsou hlavní píky ZrB_2 .

Drsnost povrchu povlaků byla velmi malá (< 100 nm na ocelovém substrátu). Oproti jiným vrstvám připraveným metodou magnetronového naprašování byla sice vyšší (důvodem byla vyšší drsnost samotného substrátu a iontová implantace), ovšem v porovnání s technikami běžně užívanými proti erozi vodními kapkami je mnohonásobně nižší. Dle práce [132] je drsnost povlaků připravených pomocí HVOF asi $5 \mu\text{m}$, ale lze ji snížit broušením či leštěním. Tomu se však díky magnetronovému naprašování můžeme vyhnout.

Snímek lomu nejtlustšího povlaku Zr-B-C pořízený pomocí SEM je zachycen na obrázku 5.6. Panel a zobrazuje všech pět vrstev povlaku na křemíkovém substrátu, přičemž každá z nich má tloušťku přibližně $5,5 \mu\text{m}$. Napravo od snímku se nachází schéma architektury povlaku, kde jsou červeně naznačeny oblasti ovlivněné iontovou implantací. V panelu b je následně zobrazen detail rozhraní mezi dvěma vrstvami povlaku Zr-B-C. Povšimnout si můžeme denzifikované struktury s minimem defektů a pórů ve vrstvách, která vznikla i díky kladnému překmitu popsanému v kapitolách 4.1.1 a 5.1.2. Právě tato struktura je spolu s malou povrchovou drsností jedním z klíčových faktorů pro úspěch povlaku při testech erozní odolnosti vodními kapkami.

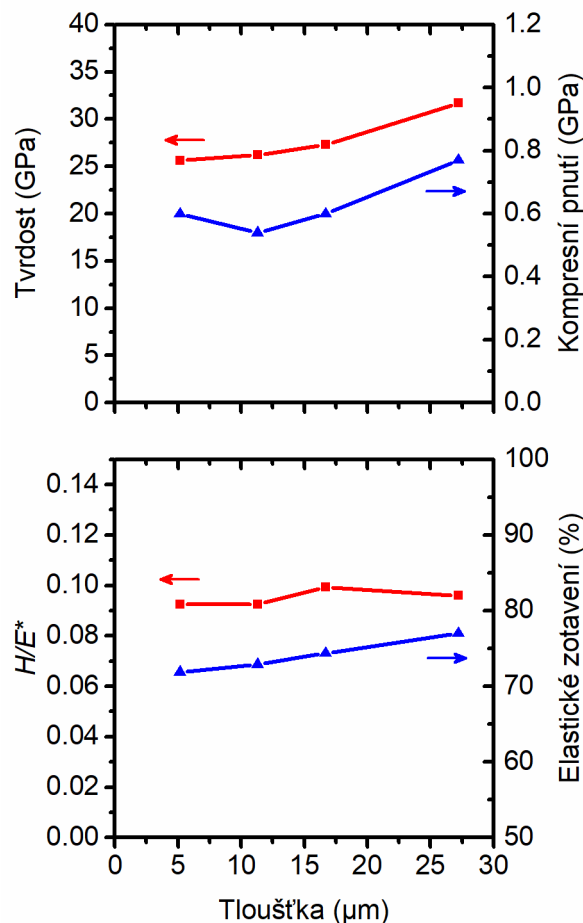


Obr. 5.6: SEM snímky lomu povlaku Zr-B-C o tloušťce 27,2 µm připraveného pěti opakovanými třístupňovým procesem přípravy spolu se schématickým znázorněním architektury povlaku (panel a) a detail rozhraní mezi dvěma vrstvami Zr-B-C (panel b).

5.1.4. Mechanické vlastnosti

Dalším důležitým faktorem jsou mechanické vlastnosti. V kapitole 2.1.2 bylo zmíněno, že povlak může chránit lopatku díky vysoké tvrdosti nebo vysoké elasticitě. Naším cílem bylo připravit povlaky co nejtvrdsí. Jak je vidět z obrázku 5.7 a, všechny povlaky Zr-B-C vykazovaly tvrdost vyšší než 25 GPa (měřeno na ocelovém substrátu), což je hodnota více než dvakrát větší než pro povlaky popisované v kapitole 2.1.2. Z grafu je dále patrné, že s rostoucí tloušťkou povlaků tvrdost roste. Z původní hodnoty 25 GPa pro povlak o tloušťce 5,2 µm vzroste až na 31 GPa pro povlak připravený pětinasobným opakovaním procesu s tloušťkou 27,2 µm. V publikacích [15,16], ze kterých tato práce vycházela, sice bylo dosaženo tvrdosti ještě vyšší (až 37 GPa pro vrstvy Zr-B-C a Hf-B-C), tento rozdíl však může být způsoben nižší teplotou při depozici spojenou s ocelovým substrátem, jak již bylo zmíněno výše. Viditelný nárůst tvrdosti je doprovázen změnou kompresního pnutí ve stejném trendu. Tato změna se však zdá příliš malá (z minimální hodnoty 0,5 GPa na maximální hodnotu 0,8 GPa) na to, aby vysvětlila změnu tvrdosti o 6 GPa. Pravděpodobným vysvětlením tedy může být změna textury z (101) na (001) při maximální tloušťce (obr. 5.5).

Panel b pak zobrazuje poměr H/E^* a elastické zotavení. Zatímco H/E^* se příliš nemění a zůstává téměř 0,1 pro všechny tloušťky, elastické zotavení postupně roste ze 72 % na 77 %. Připomeňme, že v případě tenkých vrstev jsou podmínky pro předpokládanou odolnost proti praskání právě $H/E^* \geq 0,1$ a elastické zotavení > 60 %. Zvýšení elastické vratnosti zároveň může být jedním z přístupů, jak chránit materiál proti erozi.



Obr. 5.7: Tvrdost a kompresní pnutí (panel a) a poměr H/E^* a elastické zotavení (panel b) povlaků Zr-B-C v závislosti na jejich tloušťce.

Mimo povlaky Zr-B-C s různou tloušťkou byly také připraveny povlaky Zr-B-Si-C a Hf-B-Si-C se 2,5 % a 7,5 % Si v erozní zóně terče, tloušťkou přibližně 16,5 μm a kompresním pnutím okolo 1 GPa či méně, jejichž mechanické vlastnosti jsou zaznamenány v tabulce 5.1. V případě povlaků Zr-B-Si-C nemělo přidání Si významný vliv na mechanické vlastnosti. Tvrdost 28 GPa a 29 GPa při 2,5 %, respektive 7,5 % Si na terči jsou velmi blízké 27 GPa pro povlak Zr-B-C o stejné tloušťce. Stejně tak elastické zotavení (72 %) a H/E^* (0,10 a 0,11) se příliš neliší od hodnot porovnatelného povlaku Zr-B-C (elastické zotavení 74 % a $H/E^* = 0,10$).

Při použití Hf se 2,5 % Si v erozní zóně terče došlo ke snížení tvrdosti na 25 GPa a poměr H/E^* klesl na 0,08. Ovšem pokud se obsah Si zvýšil na 7,5 %, klesla tvrdost dokonce na 22 GPa a snížilo se i elastické zotavení na 70 %. Toto chování lze vysvětlit postupující amorfizací materiálu s rostoucím obsahem Si, případně zvyšujícím se počtem vazeb Hf-Si a Si-B na úkor Hf-B [133].

Tab. 5.1: Mechanické vlastnosti povlaků Zr-B-Si-C a Hf-B-Si-C s různým obsahem Si na terči.

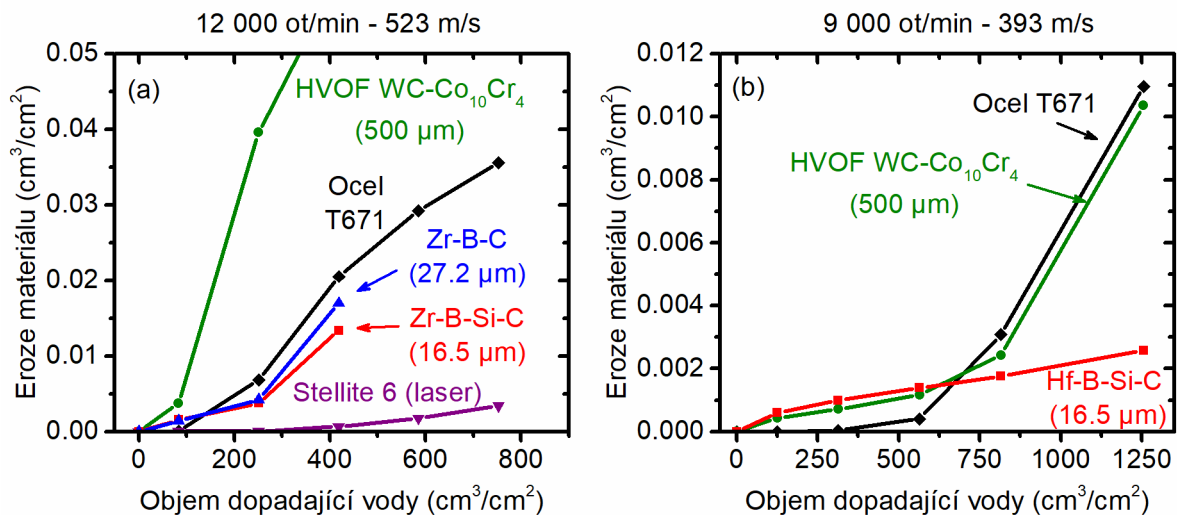
Povlak	Si na terči (%)	Tvrdost (GPa)	H/E^*	Elastické zotavení (%)
Zr-B-Si-C	2,5	28	0,10	72
Zr-B-Si-C	7,5	29	0,11	72
Hf-B-Si-C	2,5	25	0,08	75
Hf-B-Si-C	7,5	22	0,08	70

5.1.5. Erozní odolnost

Konečně se dostáváme k erozní odolnosti připravených povlaků. K tomuto testu byly vybrány tři povlaky na základě jejich mechanických vlastností. Zr-B-C s největší tloušťkou, Zr-B-Si-C připravený se 7,5 % v erozní zóně terče a Hf-B-Si-C se 2,5 % Si v erozní zóně terče. Výsledky můžeme vidět na obrázku 5.8. Povlaky Zr-B-C a Zr-B-Si-C byly testovány při 12000 ot/min, což odpovídá rychlosti kapek 523 m/s (panel a). V porovnání s komerčním povlakem WC-Co₁₀Cr₄, připraveným pomocí HVOF, a čistou ocelí T671 si oba povlaky vedou lépe a při 400 cm³/cm² dopadající vody dochází k erozi méně než 0,02 cm³/cm² materiálu (hodnota čisté oceli). V ten moment došlo k proerodování povlaků až na ocelový substrát, a proto chybějí hodnoty pro větší objemy vody. Zde je však nutno podotknout, že tloušťka povlaků byla pouze 27,2 μm, respektive 16,7 μm oproti přibližně 500 μm tlustému HVOF WC-Co₁₀Cr₄ a samotnému substrátu s tloušťkou 4,3 mm. Zároveň je důležité zmínit, že zvolená rychlost otáček odpovídala extrémnímu zatížení v rámci aplikace, pro kterou byly povlaky navrhovány. Ještě lepších výsledků dosahoval laserem navařovaný Stellite 6, který však nevyhovoval podmínce maximální teploty 410 °C při přípravě povlaku, vlivem čehož docházelo ke strukturním změnám oceli. Velmi malý rozdíl v erozi materiálu po ukončení testu mezi povlaky Zr-B-C a Zr-B-Si-C (méně než 0,005 cm³/cm²) může být způsoben odlišnou tloušťkou povlaků, rozdíl v tvrdosti by totiž naznačoval opačný výsledek. Snímky povrchu těchto vzorků bohužel nejsou k dispozici.

V panelu b obrázku 5.8 jsou výsledky povlaku Hf-B-Si-C opět spolu s povlakem WC-Co₁₀Cr₄ a ocelí, tentokrát však za mírnějších (běžných provozních) podmínek při rychlosti

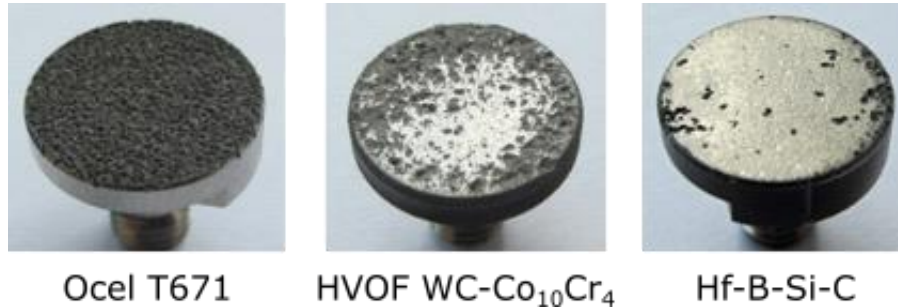
otáček 9000 ot/min odpovídající rychlosti dopadu kapek 393 m/s. Oba povlaky vykazují velmi malou erozi ($< 0,002 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$) přibližně do objemu dopadající vody $550 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Zatímco povlak Hf-B-Si-C si zachovává tento pomalý trend vzrůstu eroze, která na konci testu činí méně než $0,003 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$, u povlaku WC-Co₁₀Cr₄ dojde k prudkému nárůstu a silnému poškození povrchu. Za povšimnutí stojí i chování samotného substrátu. U něj je eroze materiálu nejnižší až do objemu vody $650 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$, ale poté prudce vzroste podobně jako u povlaku WC-Co₁₀Cr₄. Stejně chování (viz obr. 2.4) vykazoval i substrát z práce [12] popisovaný v kapitole 2.1.2. Lepší výsledky povlaků připravených na pracovišti KFY jistě souvisí s vysokou tvrdostí. Pro úplnost uvedme, že tvrdost samotné oceli byla zhruba pětkrát nižší, přibližně 5,5 GPa. Mechanické vlastnosti ostatních testovaných povlaků bohužel nebylo možné změřit, neboť jsme je neměli k dispozici.



Obr. 5.8: Erozní odolnost povlaků Zr-B-(Si-)C při vysokých otáčkách testovacího zařízení 12000 ot/min, jimž odpovídá vysoká rychlost dopadajících vodních kapek 523 m/s (panel a) a povlaku Hf-B-Si-C při mírnějších podmínkách 9000 ot/min – 393 m/s (panel b) v porovnání s ocelovým substrátem a komerčními povlaky.

Snímky povrchu různých vzorků pořízené po analýze erozní odolnosti při rychlosti otáček 9000 ot/min (rychlost dopadajících kapek 393 m/s) jsou na obrázku 5.9 a potvrzují výsledky popisované v předchozím odstavci. Povrch samotného ocelového substrátu je silně zerodovaný a vykazuje nejzřetelnější známky poškození po celé ploše. Přestože se konečné výsledky povlaku WC-Co₁₀Cr₄ příliš neliší od oceli T671, jistou ochranu přece jen poskytoval. Na snímku je viditelná centrální oblast, která alespoň částečně odolávala erozi, ovšem kraje

vzorku jsou zerodované podobně silně jako ocelový substrát. Při pohledu na povrch povlaku Hf-B-Si-C je jasné, že dosahoval nejlepších výsledků. V porovnání s ostatními je poškozen jen minimálně, převážně na hranách vzorku.



Obr. 5.9: Snímky povrchu různých vzorků po erozním testu při rychlosti otáček 9000 ot/min a rychlosti vodních kapek 393 m/s.

Z časových důvodů vyplývajících ze spolupráce s plzeňskou společností Škoda Doosan Power bohužel nebylo možné provést více erozních testů. Bylo by zajímavé porovnat během stejných podmínek například povlaky Zr-B-Si-C a Hf-B-Si-C (či další) a zjistit, jak velkou roli hraje volba přechodového kovu. Stejně tak by bylo možné experimentálně otestovat, zda je lepší se zaměřit na co nejvyšší tvrdost nebo elasticitu povlaků, případně jakým způsobem by se změnilы výsledky při snižování drsnosti na desítky až jednotky nanometrů. Již teď je ovšem možné říci, že povlaky Zr(Hf)-B-(Si-)C projevily vysoký potenciál z hlediska ochrany proti erozi nejen vodními kapkami.

5.2. Vrstvy In-Ga-Zn-O s laditelnými optickými a elektrickými vlastnostmi

5.2.1. Depoziční podmínky

Depozice vrstev In-Ga-Zn-O probíhala z terče $\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 1:1:1$ mol %) při průměrné výkonové hustotě 5 Wcm^{-2} . Délka pulzu byla konstantně $50 \mu\text{s}$ a opakovací frekvence se pohybovala v rozmezí $100 - 1000 \text{ Hz}$. Tlak Ar byl u všech depozic 1 Pa a tok O_2 (Φ_{ox}) byl buď 0 sccm nebo $0,5 \text{ sccm}$. Skleněné substráty na plovoucím potenciálu nebyly nijak vyhřívané, během depozice se jen vlivem plazmatu zahřály na teplotu $< 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Hlavní depoziční parametry jsou shrnuty v seznamu níže:

▪ Slitinový terč	$\text{In}_2\text{Ga}_2\text{ZnO}_7$ ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 1:1:1$ mol %)
▪ Průměrná výkonová hustota	5 Wcm^{-2}
▪ Délka napěťového pulzu	$50 \mu\text{s}$
▪ Opakovací frekvence	$100 - 1000 \text{ Hz}$
▪ Střída	$0,5 - 5,0 \%$
▪ Základní tlak	$< 2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
▪ Plynná směs	Ar + O_2
▪ Tlak Ar	1 Pa
▪ Tok O_2	$0 - 0,5 \text{ sccm}$
▪ Substráty	sklo
▪ Teplota substrátu	$< 70 \text{ }^\circ\text{C}$
▪ Předpětí na substrátu	plovoucí potenciál
▪ Vzdálenost terče od substrátu	100 mm
▪ Doba depozice	$3 - 7 \text{ min}$

S měnící se frekvencí se měnila i střída a průměrná výkonová hustota na terči v pulzu S_{da} počítaná ze vztahu

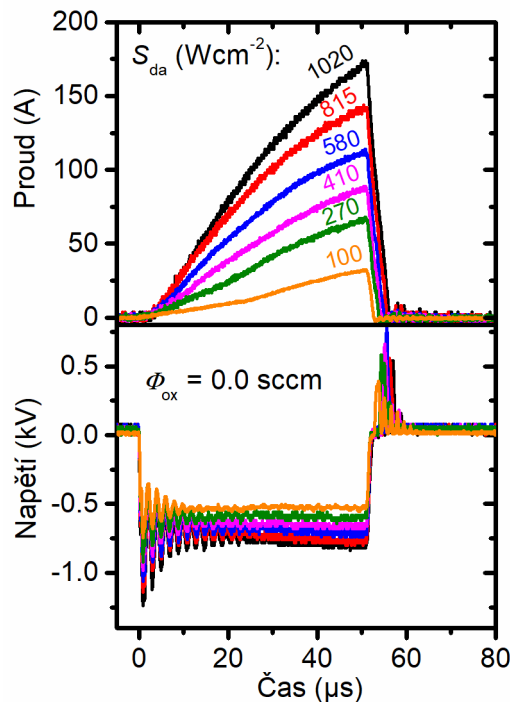
$$S_{\text{da}} = \frac{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}{t_{\text{on}}} \times \frac{P}{A_t} \quad (5.1)$$

Zde t_{on} a t_{off} je doba pulzu, respektive doba mezi pulzy, P je průměrný výkon na terči (400 W) a A_t je plocha terče (v tomto případě $78,54 \text{ cm}^2$). Hodnoty S_{da} jsou spolu s dalšími veličinami uvedeny v tabulce 5.2.

5.2.2. Výbojové charakteristiky

Obrázek 5.10 ukazuje průběh magnetronového napětí a proudu pro různé opakovací frekvence při konstantní délce pulzu $t_{on} = 50 \mu s$ při depozicích v čistém Ar. Výbojové charakteristiky měřené během depozic ve směsi Ar a O_2 při $\Phi_{ox} = 0,5$ sccm nevykazovaly žádný rozdíl, neboť terč byl plně zoxidován již od počátku a neprobíhala tedy reakce mezi napouštěným O_2 a povrchem terče. Nebyla zde ani změna v sekundární emisi elektronů, ke které by došlo při reaktivním napařování, pokud by byl použit čistě kovový terč [134].

V horním panelu obrázku jsou uvedeny i hodnoty průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu odpovídající různým frekvencím (tab. 5.2). Zcela zřetelně můžeme pozorovat rostoucí hodnoty proudu v píku, průměrného napětí v pulzu a průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu s klesající opakovací frekvencí. Velikost S_{da} významně ovlivňuje složení částic dopadajících na substráty a tvar rozdělovací funkce kladných iontů [135]. Obecně lze říci, že čím vyšší S_{da} , tím vyšší je podíl iontů terčového materiálu a pracovního plynu, což, jak bude později ukázáno, značně ovlivňuje vlastnosti tvořících se vrstev.

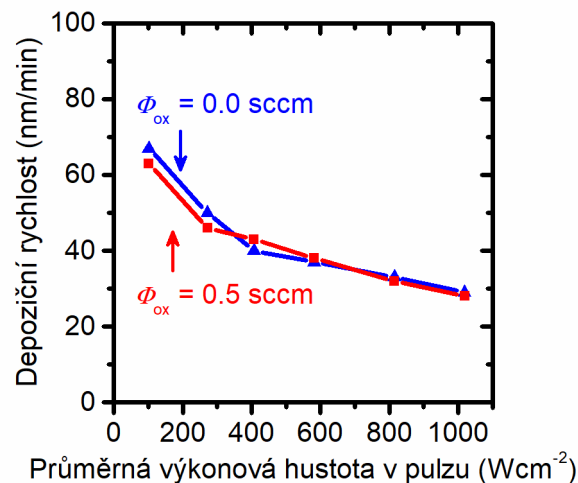


Obr. 5.10: Průběh magnetronového napětí a proudu během HiPIMS depozice vrstev In-Ga-Zn-O při různých opakovacích frekvencích (v rozsahu 100 – 1000 Hz) v čistém argonu. Délka napěťového pulzu byla pro všechny depozice konstantní ($t_{on} = 50 \mu s$). Označeny jsou hodnoty průměrné výkonové hustoty v pulzu S_{da} , které se snižují s růstem opakovací frekvence (roste střída) při konstantní průměrné výkonové hustotě $5 Wcm^{-2}$ během depozice.

Tab. 5.2: Vypočítané hodnoty průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu S_{da} , maximální výkonové hustoty na terči $\max S_d$ a průměrného napětí v pulzu U_{da} pro různé opakovací frekvence f při konstantní délce pulzu $50 \mu s$.

f (Hz)	S_{da} (Wcm^{-2})	$\max S_d$ (Wcm^{-2})	$ U_{da} $ (V)
100	1020	1820	785
125	815	1430	755
175	580	1050	700
250	410	760	650
375	270	530	595
1000	100	220	530

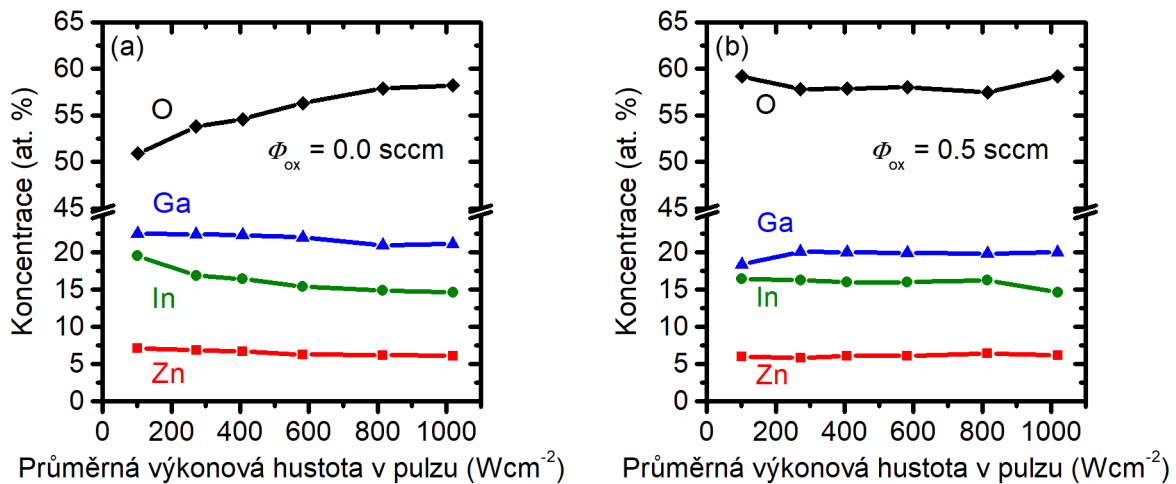
Depoziční rychlost, která s rostoucí průměrnou výkonovou hustotou v pulzu klesala z přibližně 65 nm/min na 28 nm/min je vykreslena na obrázku 5.11. Tento pokles je typický pro techniku HiPIMS a je spojen se zpětným přitahováním kladných iontů rozprašovaného materiálu směrem k terči [136]. Dalším důvodem může být nelineární nárůst rozprašovacího výtěžku s rostoucím napětím [109], ke kterému dochází při zvyšování S_{da} . Zároveň není patrný žádný rozdíl v depoziční rychlosti v čistém Ar a ve směsi Ar a O_2 , čímž je potvrzeno předchozí tvrzení, že O_2 nereaguje s povrchem terče a jeho složení tak zůstává pořád stejné bez ohledu na Φ_{ox} . Dosažená depoziční rychlost (30 – 70 nm/min) je porovnatelná s prací [38], kde byla také využita technika HiPIMS, a podstatně vyšší než u jiných technik magnetronového naprašování [137,138].



Obr. 5.11: Depoziční rychlost vrstev In-Ga-Zn-O jako funkce průměrné výkonové hustoty v pulzu při toku kyslíku $\phi_{ox} = 0$ sccm (černá křivka) a toku $\phi_{ox} = 0,5$ sccm (červená křivka).

5.2.3. Struktura a prvkové složení

Všechny deponované vrstvy In-Ga-Zn-O byly amorfni, a jejich struktura (XRD) proto ani není prezentována na žádném obrázku. Obrázek 5.12 popisuje změnu prvkového složení v závislosti na průměrné výkonové hustotě v pulzu při depozicích v čistém Ar (panel a) a ve směsi Ar a O₂ (panel b). V prvním případě dochází se zvyšující se S_{da} k nárůstu množství O na úkor ostatních prvků. Možným vysvětlením je značně vyšší ionizační energie O (13,62 eV) oproti kovovým prvkům (nejvyšší hodnota 9,39 eV pro Zn). Proto jsou atomy In, Ga a Zn snáze ionizovány a následně přitahovány zpět k terči, a mírně tak klesá jejich koncentrace ve vrstvách. Zároveň bylo zjištěno [139,140], že při použití HiPIMS se podstatná část terčových iontů ztrácí na stěnách komory, čímž dochází k úbytku právě kovových iontů. Výše zmíněné tvrzení je ještě podpořeno nejvyšším úbytkem In, které má nejnižší ionizační energii (5,79 eV).

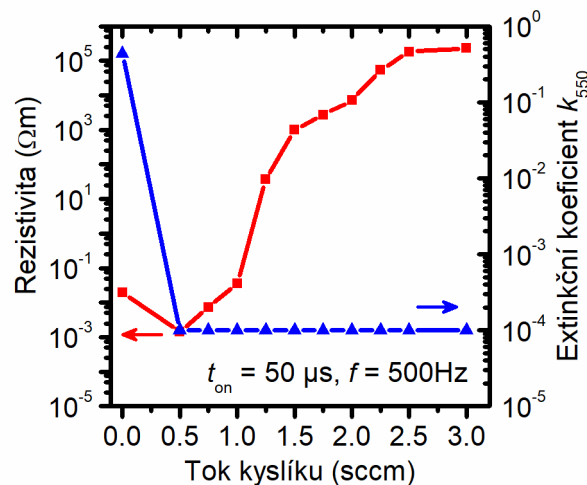


Obr. 5.12: Prvkové složení vrstev In-Ga-Zn-O v závislosti na průměrné výkonové hustotě v pulzu při toku kyslíku $\phi_{ox} = 0$ sccm (panel a) a toku $\phi_{ox} = 0,5$ sccm (panel b).

U depozic ve směsi Ar a O₂ (při $\Phi_{ox} = 0,5$ sccm) je situace odlišná. Chemické složení je téměř konstantní a nezávisí na hodnotě průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu. O₂ připouštěný během depozice kompenzuje nedostatek kyslíku rozprašovaného z terče při nízké výkonové hustotě. Hodnota koncentrace O ve vrstvách je tedy téměř pro všechny vzorky přibližně 58 at. %

5.2.4. Optické a elektrické vlastnosti

Na obrázku 5.13 můžeme spatřit prudký nárůst elektrické rezistivity s rostoucím tokem kyslíku (z přibližně $10^{-2} \Omega\text{m}$ při $\Phi_{\text{ox}} = 0,0$ sccm na přibližně $10^5 \Omega\text{m}$ při $\Phi_{\text{ox}} = 3,0$ sccm), zatímco extinkční koeficient k_{550} je neměřitelný (tzn. menší než 10^{-4}) pro $\Phi_{\text{ox}} \geq 0,5$ sccm. Z obrázku je patrný velmi malý interval, ve kterém je nízká rezistivita i extinkční koeficient. Řízení depozice v tomto intervalu je velmi náročné. Nicméně v oblasti reaktivního magnetronového naprašování se jedná o známý jev a bylo navrženo mnoho metod, které se snaží udržet depozici v této oblasti. Většina z nich je založena na zpětnovazebném řízení reaktivních plynů v závislosti na změně celkového tlaku či napětí, nebo v kombinaci s optickou emisní spektroskopií. Tyto metody jsou ovšem závislé na odezvě zpětné vazby, a i poměrně malá změna v toku reaktivních plynů může vést k nežádoucí změně vlastností vrstev. Za účelem vyhnutí se tomuto problému probíhaly depozice s různou střídou při konstantní průměrné výkonové hustotě na terči a při konstantním (nebo nulovém) toku reaktivního plynu.

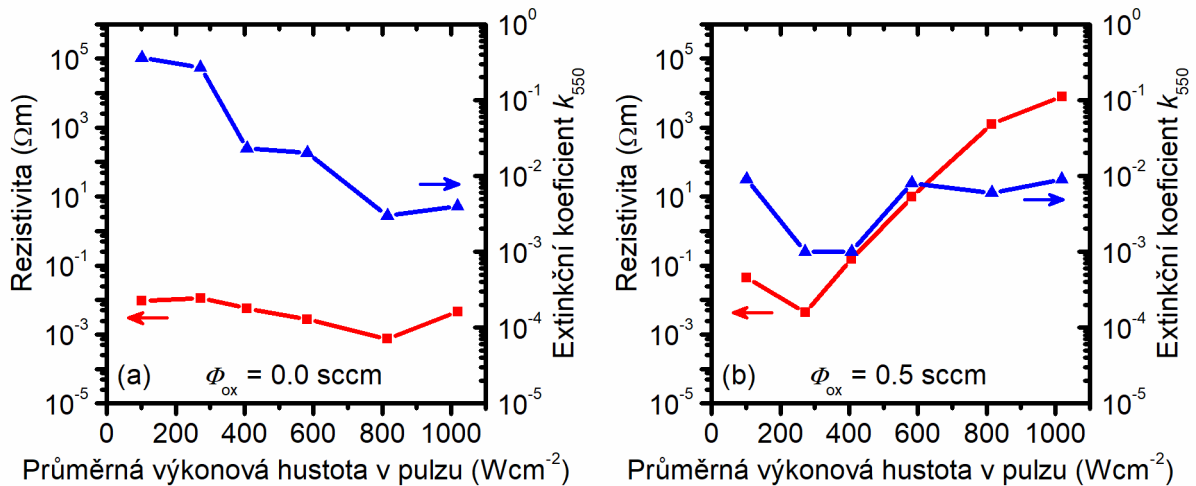


Obr. 5.13: Elektrická rezistivita a extinkční koeficient vrstev In-Ga-Zn-O připravených pomocí reaktivní HiPIMS depozice při různých tocích kyslíku v rozsahu 0 – 3,0 sccm.

Závislost rezistivity a extinkčního koeficientu měřeného při vlnové délce 550 nm je zobrazena na obrázku 5.14. Série připravená v čistém Ar (panel a) vykazuje pouze drobné odchylky v rezistivitě (v řádech $10^{-3} - 10^{-1} \Omega\text{m}$). Ačkoliv rezistivita zůstává téměř konstantní a je prakticky nezávislá na průměrné výkonové hustotě v pulzu, obrázek 5.15 (panel a) jasně ukazuje, že mobilita s rostoucí S_{da} prudce stoupá z 0,08 na přibližně $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, přičemž je částečně kompenzována koncentrací nosičů náboje. Naproti tomu extinkční koeficient

s rostoucí výkonovou hustotou v pulzu klesá a neprůhledné vrstvy s $k_{550} = 0,36$ při $S_{da} = 100 \text{ Wcm}^{-2}$ se mění na opticky transparentní s $k_{550} = 4 \times 10^{-3}$ připravené při $S_{da} = 1020 \text{ Wcm}^{-2}$. Nejvíce transparentní vrstvy jsou dále charakterizovány indexem lomu $n_{550} = 1,98 - 2,00$ a optickým zakázaným pásem $E_g = 3,0 \text{ eV}$ (nejsou zobrazeny graficky). Na jednu stranu klesající k_{550} koreluje s rozšiřujícím se zakázaným pásem vlivem rostoucí koncentrace O ve vrstvách, na stranu druhou nízká rezistivita naznačuje (přesněji než prvkové složení), že i při nejvyšších S_{da} jsou vrstvy připravené v čistém Ar lehce podstechiometrické.

Hodnoty mobility dosahující až $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ souhlasí s literaturou. Práce [141,142] dosáhly podobných hodnot (přibližně 6 a $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) se stejným složením terče a plynou směsí Ar + O₂ (+ H₂), avšak s užitím RF naprašování s nižším výkonem, a tudíž pravděpodobně menší depoziční rychlostí.

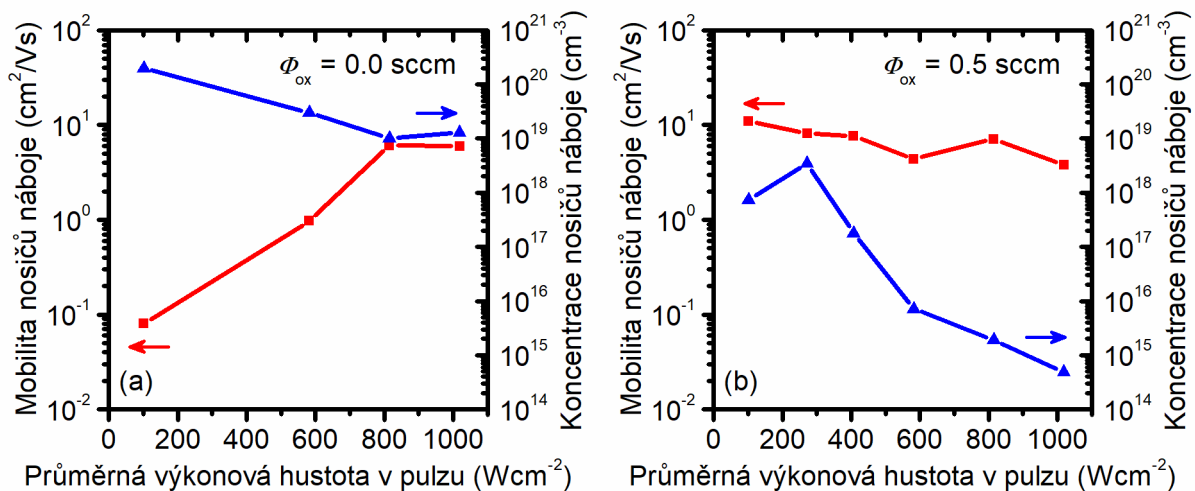


Obr. 5.14: Elektrická rezistivita a extinkční koeficient vrstev In-Ga-Zn-O připravených při toku kyslíku $\phi_{ox} = 0 \text{ sccm}$ (panel a) a toku $\phi_{ox} = 0,5 \text{ sccm}$ (panel b) v závislosti na průměrné výkonové hustotě.

Druhá série připravená ve směsi Ar a O₂ je zobrazena na obrázku 5.14 v panelu b. Všechny vrstvy jsou opticky transparentní s hodnotou k_{550} maximálně 9×10^{-3} , n_{550} je $2,00 - 2,04$ a E_g se pohybuje v rozmezí $2,1$ až $2,9$ (n_{550} a E_g nejsou graficky znázorněny). Z obrázku není patrná žádná přesvědčivá závislost k_{550} na S_{da} . Ve většině rozsahu však lze říci, že rostoucí průměrná výkonová hustota v pulzu vede k nárůstu k_{550} (z 1×10^{-3} při 270 Wcm^{-2} na 9×10^{-3} při 1020 Wcm^{-2}) a strmému nárůstu rezistivity (z $5 \times 10^{-3} \text{ Ωm}$ při 270 Wcm^{-2} na $1 \times 10^4 \text{ Ωm}$ při 1020 Wcm^{-2}). Rostoucí rezistivita je spojena s úbytkem volných nosičů náboje, jak je vidět na obrázku 5.15 v panelu b, ke kterému dochází, přestože se nemění prvkové složení

(viz obr. 5.12 b). Znovu se tedy ukazuje, že rezistivita a mobilita jsou přesnějšími indikátory změn složení vrstev než samotné měření koncentrace jednotlivých prvků. S rostoucím S_{da} se vrstvy zároveň stávají více stechiometrické.

Současně s tím může rostoucí S_{da} (tzn. s rostoucím $|U_{da}|$, viz tabulka 5.2) vést k nárůstu poruch vysokoenergetických záporných kyslíkových iontů, které vznikají záchytem elektronu na povrchu terče. Ty jsou urychleny napětím na terči a dopadají na substrát s vysokou energií. Koncentrace poruch je zřejmá z vyššího k_{550} , při nejsilnějším bombardu O^- ionty při $S_{da} = 1020 \text{ Wcm}^{-2}$ je extinkční koeficient ($k_{550} = 9 \times 10^{-3}$) vyšší než při stejném S_{da} v čistém Ar ($k_{550} = 4 \times 10^{-3}$). Poruchy mohou také představovat centra rozptylu a snižovat tak mobilitu nosičů náboje [137], jak je vidět z nepatrného poklesu na obrázku 5.15 b. Vrstva připravená při $S_{da} = 100 \text{ Wcm}^{-2}$ se vyjímá dříve zmíněným trendům rezistivity, extinkčního koeficientu, koncentrace kyslíku a nosičů, pravděpodobně kvůli příliš nízké výkonové hustotě, která snižuje účinky HiPIMS výboje. Tím pádem je zřejmě nižší podíl ionizovaných terčových částic dopadajících na substráty a nižší energie částic bombardujících rostoucí vrstvu oproti vyšším výkonovým hustotám.



Obr. 5.15: Mobilita a koncentrace nosičů náboje vrstev In-Ga-Zn-O připravených při toku kyslíku $\phi_{ox} = 0 \text{ sccm}$ (panel a) a toku $\phi_{ox} = 0,5 \text{ sccm}$ (panel b) v závislosti na průměrné výkonové hustotě.

5.3. Termochromické vrstvy VO₂ připravené při nízké teplotě na skle a Kaptonu

5.3.1. Depoziční podmínky

V rámci výzkumu termochromických vrstev, kterému se pracoviště KFY intenzivně věnuje, byla připravena série vrstev VO₂ deponovaných při nízké teplotě 330 °C na sklo a Kapton pomocí metody DOMS. Vrstvy byly naprašovány z vanadového terče ve směsi Ar a O₂, tlak Ar byl 0,5 Pa (při toku 25 sccm) a kritický parciální tlak O₂ byl nastavován v intervalu 0,04 až 0,08 Pa (při pulzním vstřikování s tokem 0 a 12 sccm). Průměrná výkonová hustota na terči $\langle S_d \rangle$ počítaná podle vzorce [143]

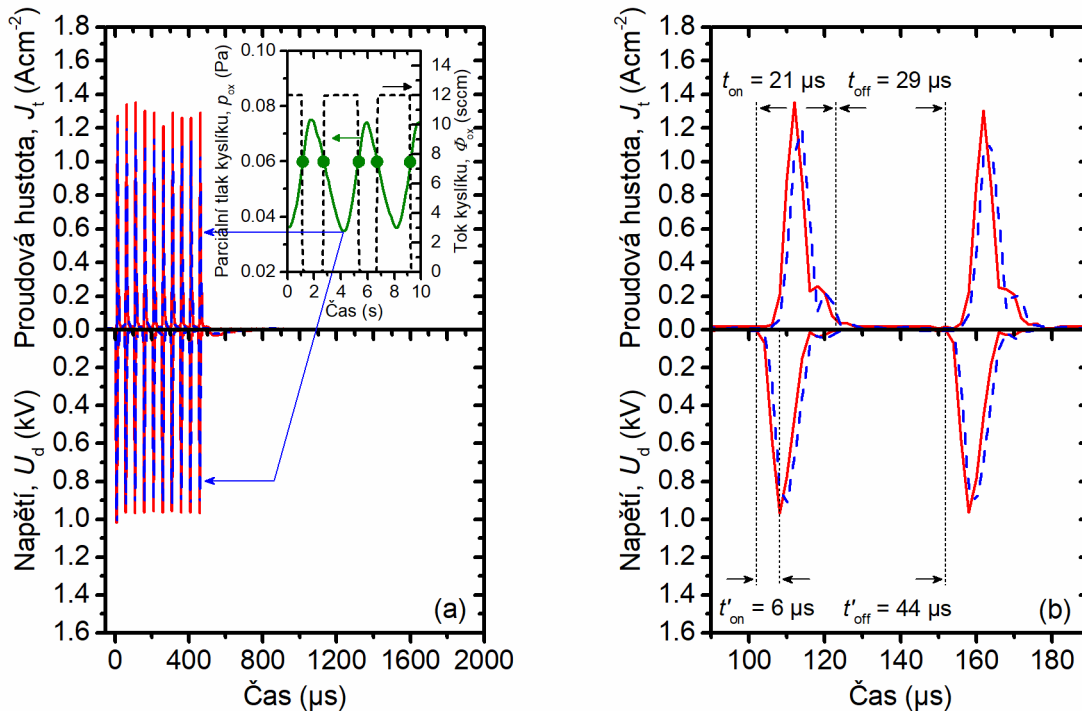
$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_b} \int_{t_b}^{t_e} U_d(t) J_t(t) dt, \quad (5.2)$$

kde t_b a t_e je čas začátku, respektive konce depozice, $U_d(t)$ je napětí na magnetronu a $J_t(t)$ je proudová hustota. $\langle S_d \rangle$ byla pro všechny depozice konstantní a její hodnota byla 21 Wcm⁻², délka napěťového makropulzu byla 500 μs a opakovací frekvence 400 Hz. Prezentovány jsou vybrané výsledky odpovídající vrstvě VO₂ s největším rozdílem transmitance ΔT v oblasti blízko 2500 nm, která byla připravena za následujících podmínek:

▪ Terč	V
▪ Průměrná výkonová hustota	21 Wcm ⁻²
▪ Délka napěťového makropulzu	500 μs
▪ Opakovací frekvence makropulzu	400 Hz
▪ Střída makropulzu	20 %
▪ Počet mikropulzů	10
▪ Základní tlak	$< 1,5 \times 10^{-3}$ Pa
▪ Plynná směs	Ar + O ₂
▪ Tlak Ar	0,5 Pa
▪ Kritický parciální tlak (p_{ox}) _{cr}	0,06 Pa
▪ Substráty	Kapton, sklo
▪ Teplota substrátu	330 °C
▪ Předpětí na substrátu	plovoucí potenciál
▪ Vzdálenost terče od substrátu	100 mm
▪ Doba depozice	6 min

5.3.2. Výbojové charakteristiky

Magnetron byl napájen zdrojem umožňujícím metodu DOMS (viz kapitola 4.4.2). Na obrázku 5.16 je vidět průběh makropulzu skládajícího se z 10 mikropulzů (panel a). Délka jednoho mikropulzu t_{on}^7 byla 21 μs (panel b) a opakovací frekvence v rámci makropulzu činila 20 kHz. Napětí U_d a proudová hustota J_t oscilovaly mezi vykreslenými křivkami v závislosti na parciálním tlaku kyslíku p_{ox} s maximální výkonovou hustotou v pulzu 734 Wcm^{-2} . Červené křivky U_d a J_t odpovídají maximálnímu p_{ox} a modré křivky (jak je naznačeno v panelu a) odpovídají minimálnímu p_{ox} . Parciální tlak kyslíku během depozice osciloval mezi hodnotami 0,035 a 0,079 Pa (vložená část v panelu a) díky speciálnímu zpětnovazebnímu systému (popisovaný v kapitole 4.4.1), který řídil napouštění kyslíku na základě předem nastavené kritické hodnoty $(p_{ox})_{cr} = 0,06$ Pa označené zelenými tečkami.



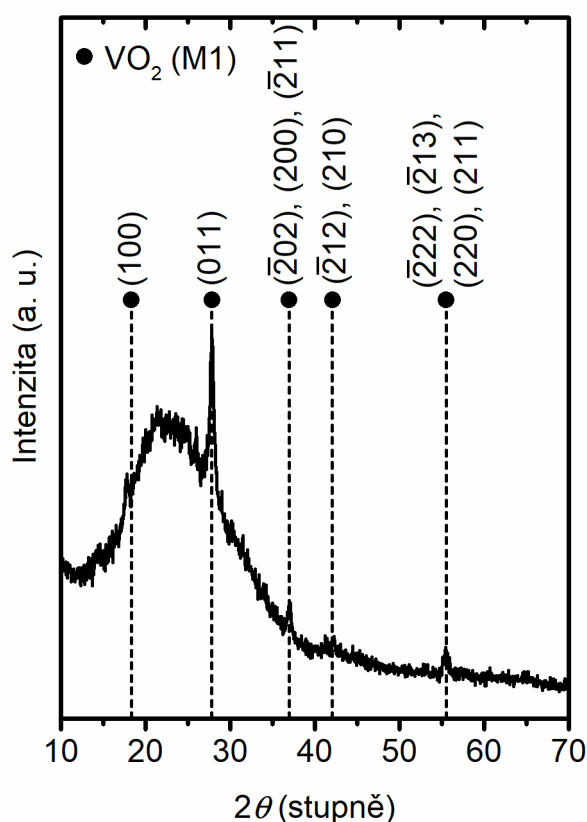
Obr. 5.16: Průběh napětí na magnetronu, U_d , a proudové hustoty na terči, J_t , pro makropulz o délce 500 μs , který se skládá z 10 mikropulzů (panel a), a pro mikropulz o délce $t_{on} = 21$ μs (panel b) během depozice vrstev VO_2 s přednastaveným průměrným výkonem na terči přibližně 21 Wcm^{-2} . Ve vložené části panelu a je zobrazen průběh parciálního tlaku kyslíku v závislosti na čase. Přednastavená hodnota $p_{ox} = 0,06$ Pa určující vypínání a zapínání celkového toku kyslíku $\phi_{ox} = 12$ sccm je označena zelenými body. Čárkované (modré) a plné (červené) křivky v hlavním panelu reprezentují průběhy (U_d a J_t) měřené při minimálním (naznačeno v panelu a) a maximálním p_{ox} během depozice. Softwarem pulzního zdroje definované doby $t'_{on} = 6$ μs a $t'_{off} = 44$ μs pro mikropulz jsou zobrazeny v panelu b.

⁷ Rozdíl mezi t_{on} a t'_{on} je popsán v kapitole 4.4.2.

Právě zpětnovazební systém a pulzní napouštění kyslíku umožnilo vyhnouti se mikroobloukům a využití benefitů vysokovýkonového naprašování [144,145]. Prvním z nich je velké množství vysoce ionizovaných částic, především iontů V^+ a V^{2+} , směřujících na substrát a vysoká energie těchto iontů bombardujících rostoucí vrstvy. To je důležité pro krystalinitu VO_2 , které jsme schopni dosáhnout při nízké teplotě a bez použití předpětí na substrátech. Druhým benefitem je vysoký stupeň disociace O_2 molekul, jež jsou napouštěny do hustého plazmatu před terčem, což nám pomáhá dosáhnout požadované stechiometrie VO_2 při nízkém pokrytí povrchu terče oxidovou vrstvou. To je klíčové pro snížení pravděpodobnosti již zmíněných mikrooblouků, zvýšení depoziční rychlosti a menší produkci záporných O^- iontů na terči [106].

5.3.3. Struktura

Difraktogram vrstvy VO_2 s tloušťkou 78 nm připravené na skle je prezentován na obrázku 5.17. Patrný jsou pouze píky termochromické fáze $VO_2(M1)$ s různými orientacemi, zcela dominantní je však orientace (011) na pozici $2\theta = 27,8^\circ$ (dle karty 04-003-2035 z [146]).



Obr. 5.17: Difraktogram vrstvy VO_2 připravené na skle pomocí reaktivní DOMS deposice. Označeny jsou hlavní píky $VO_2 (M1)$ s různými orientacemi.

Píky vysokoteplotní fáze VO₂ (R) se nacházejí na podobných pozicích (viz karta 01-073-2362 z [146]), a je tedy téměř nemožné odlišit je od VO₂ (M1). Vzhledem k tomu, že analýza XRD probíhala při pokojové teplotě, která byla podstatně nižší než přechodová teplota T_{tr} (o té se zmíníme později), však můžeme s jistotou říci, že se jedná opravdu o VO₂ (M1). Pomocí Scherrerovy rovnice byla ze šířky píků určena průměrná velikost zrn 31 nm, což je v porovnání s tloušťkou vrstvy poměrně hodně.

Ostatní vrstvy připravené při kritických parciálních tlacích kyslíku jiných než 0,06 Pa byly charakterizovány směsí fází V₄O₉, VO₂ (B) a VO₂ (M1), přičemž významně převládaly netermochromické fáze, nebo byly dokonce téměř amorfni. V důsledku toho vrstvy termochromické vlastnosti vůbec nevykazovaly nebo tyto vlastnosti nebyly dostatečné a v práci tudíž vůbec uvedeny nejsou.

U vrstev připravených na fóliích Kaptonu nebylo možné detekovat žádné píky VO₂ (M1), protože byly překryty vysokým signálem ze samotného polymerního substrátu. Přesto však vrstvy na Kaptonu vykazovaly termochromické vlastnosti, o čemž se přesvědčíme v následující kapitole.

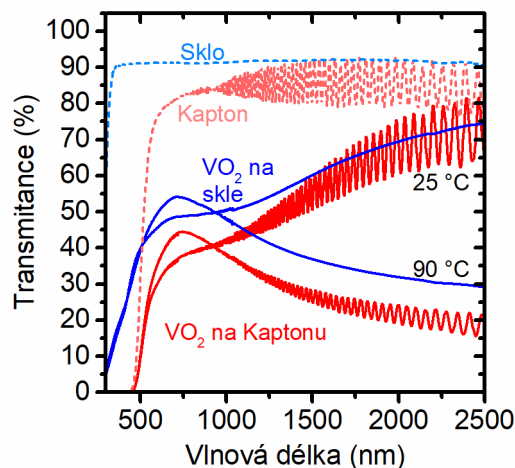
5.3.4. Optické vlastnosti

Transmitance vrstev VO₂ připravených na skle a na Kaptonu v závislosti na vlnové délce je vykreslena na obrázku 5.18. Oscilace v případě měření na Kaptonu jsou způsobené interferencí světla zapříčinené tloušťkou substrátu (25 μm). Během měření při pokojové teplotě dochází u vrstev na obou substrátech k poklesu transmitance s klesající vlnovou délkou. Transmitance vrstvy VO₂ na Kaptonu klesá z průměrné hodnoty 72 % v infračervené oblasti až téměř k 0 % při přibližně 450 nm. U vrstvy na skle je vidět podobný trend, kdy transmitance klesá ze 74 % pod 5 %, ale až při 300 nm. Tyto výrazné poklesy při vlnových délkách pod 500 nm jsou způsobeny samotnými substráty, jak je vidět z křivek měřených pro čisté sklo a žlutý Kapton. Během ohřevu na teplotu 90 °C došlo k fázové přeměně, která se projeví zcela odlišnou transmitancí. Ta v případě vrstvy na skle stoupá s poklesem vlnové délky z 29 % na maximální hodnotu 54 % při 710 nm a v případě Kaptonu dokonce z 19 % na své maximum 45 % při 736 nm.

Pro optické aplikace ve viditelné oblasti je vhodné stanovit integrální transmitanci T_{lum} , ze vzorce 4.10, která nám v podstatě říká, kolik světla prochází materiálem ve viditelné oblasti s ohledem na citlivost lidského oka⁸. Tyto hodnoty jsou shrnuty v tabulce 5.3. Vrstva

⁸ Přesná definice včetně zmíněného vzorce je uvedena v kapitole 4.10.

připravená na skle vykazuje $T_{lum} = 43 \%$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respektive $T_{lum} = 46 \%$ při $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrstva na Kaptonu dosahuje $T_{lum} = 23 \%$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a při teplotě $90 \text{ }^\circ\text{C}$ je $T_{lum} = 27 \%$. Znatelně nižší hodnoty Kaptonu lze vysvětlit rozdílnými vlastnostmi použitých substrátů. Při pohledu na tabulku 5.3 je jasně vidět rozdíl v T_{lum} měřené na čistých substrátech.



Obr. 5.18: Transmittance vrstev VO₂ na skle (modrá křivka) a Kaptonu (červená křivka) v závislosti na vlnové délce, měřena při teplotě 25 a 90 °C. Zobrazeny jsou i křivky transmittance čistých substrátů – sklo (světle modrá) a Kapton (světle červená).

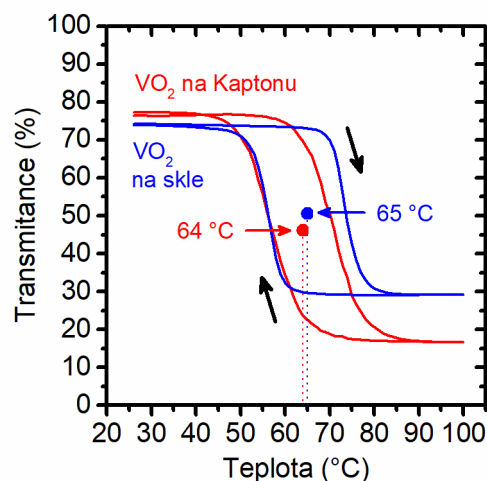
V této práci jsme se však zaměřili na maximální rozdíl transmittance v infračervené oblasti při teplotách 25 a 90 °C, a proto jsou pro nás nejdůležitější hodnoty rozdílu ΔT . Tento rozdíl byl v případě vrstvy VO₂ na Kaptonu počítán z hodnot naměřených při 2312 nm, které se při obou teplotách měření nejméně lišily od průměrné hodnoty transmittance z oblasti 2300 – 2500 nm, abychom se vyhnuli nepřesnostem způsobeným interferencí vlivem Kaptonu. Pro VO₂ na Kaptonu tedy rozdíl ΔT činil 60 %. U vrstvy na skle byl rozdíl ΔT počítán pro 2500 nm a jeho výsledek byl 45 %.

Tab. 5.3: Integrovaná transmittance T_{lum} vrstev VO₂ a samotných substrátů měřená při 25 °C a 90 °C a rozdíl ΔT měřený pro 2500 nm v případě skla, respektive pro 2312 nm v případě Kaptonu.

Vzorek	$T_{lum} [\%], 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{lum} [\%], 90 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta T [\%]$
VO ₂ na skle	43	46	45
VO ₂ na Kaptonu	23	27	60
Sklo	91	-	-
Kapton	63	-	-

Poslední obrázek této podkapitoly s číslem 5.19 zobrazuje hysterezní křivky transmitancí vrstev VO₂ měřených při rostoucí a klesající teplotě v rozsahu 25 – 100 °C při stejné vlnové délce, jako byl měřen rozdíl ΔT , tzn. 2312 nm pro Kapton a 2500 nm pro sklo. Hodnota zobrazeného rozdílu mezi maximální a minimální transmitancí tak odpovídá hodnotě ΔT . Z hysterezních křivek je možné určit teplotu přechodu z nízkoteplotní polovodivé monoklinické fáze na vysokoteplotní vodivou rutilovou fázi. V obou případech, jak na skle ($T_{tr} = 65$ °C), tak na Kaptonu ($T_{tr} = 64$ °C), je velmi blízká přechodové teplotě objemového VO₂ ($T_{tr} = 68$ °C). Drobný rozdíl může být způsoben vnitřním pnutí ve vrstvě nebo velikostí a rozložením krystalů [41,60].

Přestože mají připravené vrstvy určité limity v transmitanci ve viditelné oblasti, dosažený výsledek je poměrně cenný. Hlavním cílem totiž bylo připravit vrstvy s vysokým rozdílem ΔT nejen na obyčejném sodnovápenatém skle, ale i na tenkých polymerních fóliích Kapton při podmínkách vhodných pro průmyslovou výrobu, tzn. při poměrně nízké depoziční teplotě a bez použití předpětí nebo strukturální šablony. Mnoho aplikací nevyžaduje vysokou hodnotu T_{lum} , ale důležitější je pro ně právě vysoká hodnota rozdílu ΔT v infračervené oblasti. V této souvislosti je třeba se zmínit o mimořádném zájmu kosmického průmyslu o termochromické vrstvy VO₂ na fóliích Kaptonu, které by byly umístěny na stěnách satelitů všech velikostí a umožňovaly by výrazně snížit vysokou energetickou spotřebu při intenzivním ochlazování systémů těchto těles, když se nacházejí v pozici mezi Sluncem a Zemí.



Obr. 5.19: Transmitance vrstev VO₂ na skle (modrá křivka) a Kaptonu (červená křivka) v závislosti na teplotě, měřeny při vlnových délkách blízko 2500 nm. Označena je přechodová teplota vrstev na obou substrátech.

5.4. Multifunkční vrstvy MoO_x a MoO_xN_y , kde $2,5 < x < 3,0$ a $y < 0,2$

5.4.1. Depoziční podmínky

Molybdenový terč byl podobně jako v případě vrstev VO_2 rozprašován metodou DOMS, v tomto případě však byla celková délka makropulzu 250 μs , počet mikropulzů byl 5 a průměrná výkonová hustota počítaná podle vzorce (5.2) byla 10 Wcm^{-2} . Byly provedeny dvě rozsáhlé studie vrstev. V první byly vrstvy naprašovány ve směsi Ar a O_2 , přičemž celkový tlak Ar + O_2 osciloval kolem hodnoty 1 Pa a kritický parciální tlak kyslíku se pohyboval v rozmezí 0,05 – 0,70 Pa. Depozice druhé studie probíhaly ve směsi Ar + O_2 + N_2 , ale tentokrát byl kritický parciální tlak reaktivních plynů zafixován na hodnotě 0,70 Pa, měnil se podíl N_2 v celkovém toku reaktivních plynů (dále uváděný jako $[\text{N}_2]$) v intervalu 0 – 100 % a celkový tlak opět osciloval kolem hodnoty 1 Pa. Ostatní parametry byly shodné pro všechny depozice a jsou shrnuty v seznamu níže:

▪ Terč	Mo
▪ Průměrná výkonová hustota	10 Wcm^{-2}
▪ Délka napěťového makropulzu	250 μs
▪ Opakovací frekvence makropulzu	400 Hz
▪ Střída makropulzu	10 %
▪ Počet mikropulzů	5
▪ Základní tlak	$< 1 \times 10^{-3}$ Pa
▪ Plyná směs	Ar + O_2 (+ N_2)
▪ Celkový tlak	oscilace kolem 1 Pa
▪ Kritický parciální tlak ($p_{\text{RG}}_{\text{cr}}$)	0,05 – 0,70 Pa
▪ Podíl N_2 v toku reaktivních plynů	0 – 100 %
▪ Substráty	Si(100), sklo
▪ Teplota substrátu	< 120 °C
▪ Předpětí na substrátu	plovoucí potenciál
▪ Vzdálenost terče od substrátu	100 mm
▪ Doba depozice	12,5 – 60,0 min

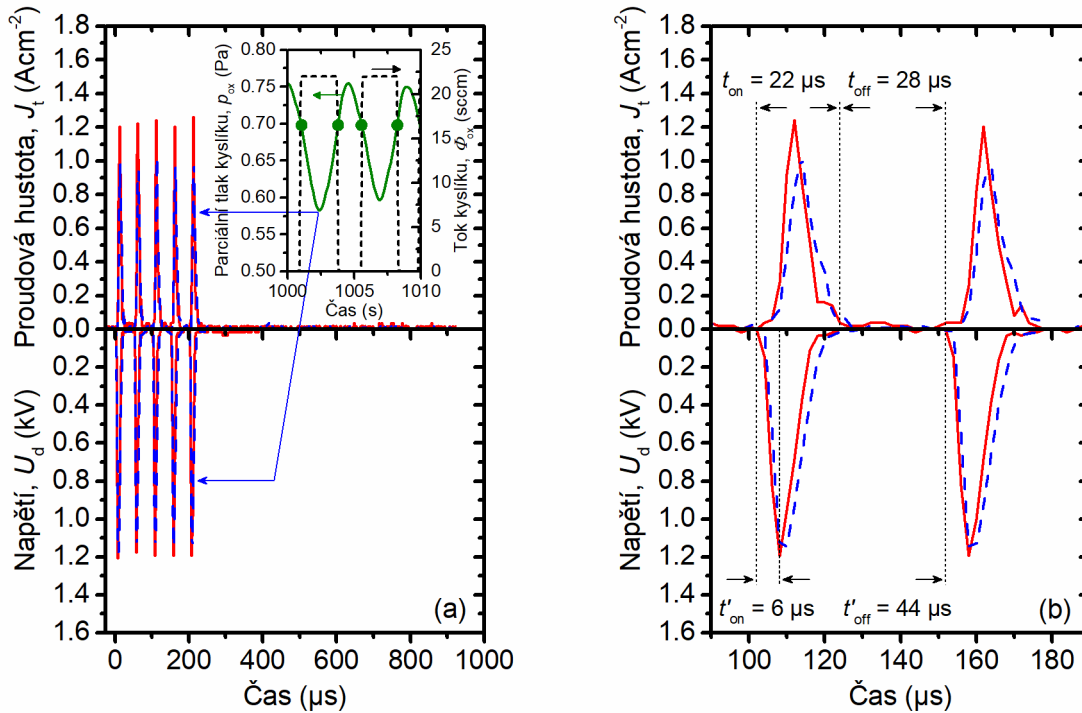
5.4.2. Výbojové charakteristiky

Základní princip zpětnovazebního systému s pulzním napouštěním reaktivních plynů můžeme vidět na obrázku 5.20. Ten nám ukazuje časový průběh napětí a proudové hustoty pro minimální a maximální parciální tlak kyslíku p_{ox} během depozice při $[\text{N}_2] = 0\%$. Napětí U_d a proudová hustota J_t oscilovaly mezi červenými a modrými křivkami naměřenými při maximální a minimální hodnotě p_{ox} (viz tabulka 5.4). Čas mezi minimální a maximální hodnotou p_{ox} je v řádech sekund a je nutné podotknout, že tyto oscilace nezpůsobovaly žádnou vertikální nehomogenitu v připravených vrstvách [143,147].

Tabulka 5.4 ukazuje, že doba trvání makropulzu t_{on} , stejně tak jako výbojové parametry $\max |U_d|$, $\max J_t$ a $\max S_d$ závisí na složení plynné směsi s celkovým tlakem oscilujícím blízko 1 Pa. Dominance O_2 ve výbojové směsi za podmínek $(p_{\text{RG}})_{\text{cr}} = 0.70$ Pa a $[\text{N}_2] = 0\%$ má za následek nejkratší mikropulzy ($t_{\text{on}} = 22 \mu\text{s}$) s nejvyššími a nejužšími J_t vedoucími k nejvyšší hodnotě $\max S_d$. To může být vysvětleno především podstatně vyšší pravděpodobností ionizace O atomů (prahová energie 13,62 eV [148]) a O_2 molekul (prahová energie pro tvorbu O_2^+ je 12,06 eV [149]) ve srovnání s N atomy (prahová energie 14,53 eV [148]), N_2 molekulami (prahová energie pro tvorbu N_2^+ je 15,58 eV [150]) a Ar atomů (prahová energie 15,76 eV [148]). Z tabulky je dále vidět, že hodnotu $\max S_d$ nelze kvůli posunu píků J_t a U_d (obr. 5.20) získat pouhým vynásobením $\max J_t$ a $\max U_d$.

Tab. 5.4: Procesní parametry dvou vrstev Mo-O a jedné vrstvy Mo-O-N (viz obrázky 5.21 a 5.22) připravených při různém podílu N_2 v celkovém toku reaktivních plynů Φ_{RG} s průměrným depozičním výkonem 10 Wcm^{-2} a se stejnými dobami $t'_{\text{on}} = 6 \mu\text{s}$ a $t'_{\text{off}} = 44 \mu\text{s}$ definovanými softwarem zdroje. Zde p_{RG} je celkový parciální tlak reaktivních plynů, t_{on} je skutečná doba mikropulzu a $\max |U_d|$, $\max J_t$ a $\max S_d$ odpovídají maximálním hodnotám napětí, proudové hustoty a výkonové hustoty na terči během depozice s předvolenou hodnotou $(p_{\text{RG}})_{\text{cr}} = 0.05$ Pa a 0.70 Pa a Φ_{RG} pulzujícím mezi 0 a 22 sccm (obr. 5.20).

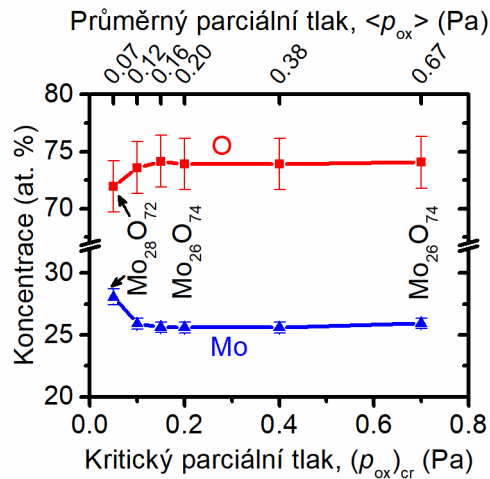
Vrstva (at. %)	Podíl N_2 (%)	$(p_{\text{RG}})_{\text{cr}}$ (Pa)	p_{RG} (Pa)	t_{on} (μs)	$\max U_d $ (V)	$\max J_t$ (Acm^{-2})	$\max S_d$ (Wcm^{-2})
$\text{Mo}_{28}\text{O}_{72}$	0	0.05	0.03-0.11	23	1255-1270	0.85-0.90	735-795
$\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$	0	0.70	0.57-0.77	22	1175-1210	1.00-1.25	980-940
$\text{Mo}_{26}\text{O}_{70}\text{N}_4$	60	0.70	0.57-0.76	24	1225-1210	0.80-0.95	730-745



Obr. 5.20: Průběh napětí na magnetronu, U_d , a proudové hustoty na terči, J_t , pro makropulz o délce $250 \mu\text{s}$, který se skládá z 5 mikropulzů (panel a), a pro mikropulz o délce $t_{\text{on}} = 22 \mu\text{s}$ (panel b) během depozice vrstvy $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ s přednastaveným průměrným výkonem na terči přibližně 10 W cm^{-2} . Ve vložené části panelu a je zobrazen průběh parciálního tlaku kyslíku v závislosti na čase. Přednastavená hodnota $p_{\text{ox}} = 0,70 \text{ Pa}$ určující vypínání a zapínání celkového toku kyslíku $\phi_{\text{ox}} = 22 \text{ sccm}$ je označena zelenými body. Čárkované (modré) a plné (červené) křivky v hlavním panelu reprezentují průběhy (U_d a J_t) měřené při minimálním (naznačeno v panelu a) a maximálním p_{ox} během depozice. Softwarem pulzního zdroje definované doby $t'_{\text{on}} = 6 \mu\text{s}$ a $t'_{\text{off}} = 44 \mu\text{s}$ pro mikropulz jsou zobrazeny v panelu b.

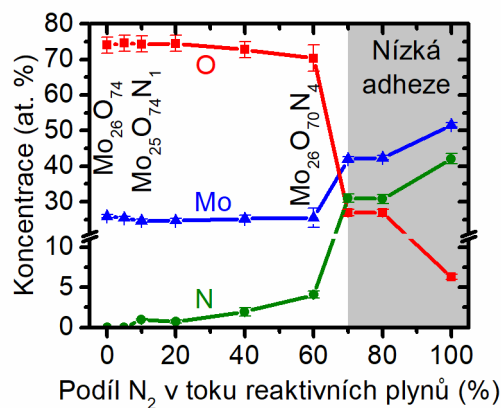
5.4.3. Struktura a prvkové složení

Prvkové složení vrstev Mo-O je ukázáno na obrázku 5.21. Pokles $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ z $0,70 \text{ Pa}$, kdy byly na Si(100) připraveny krystalické vrstvy MoO_3 (obr. 5.23), na $0,05 \text{ Pa}$ vede k velmi malému poklesu koncentrace O ze $74 \pm 2 \text{ at. } \%$ na $72 \pm 2 \text{ at. } \%$ a malému nárůstu koncentrace Mo z $26 \pm 2 \text{ at. } \%$ na $28 \pm 2 \text{ at. } \%$. Důvodem je především vysoká afinita molybdenu ke kyslíku. Standardní formovací entalpie na jeden mol atomů Mo je -745.0 kJ pro MoO_3 , -729.2 kJ pro Mo_9O_{26} , -727.1 kJ pro Mo_8O_{23} a -708.4 kJ pro Mo_4O_{11} [65]. Mimoto je také důležité již zmíněné zabudovávání atomů O do vrstvy vlivem využití HiPIMS, a to i při velmi nízkém p_{ox} .



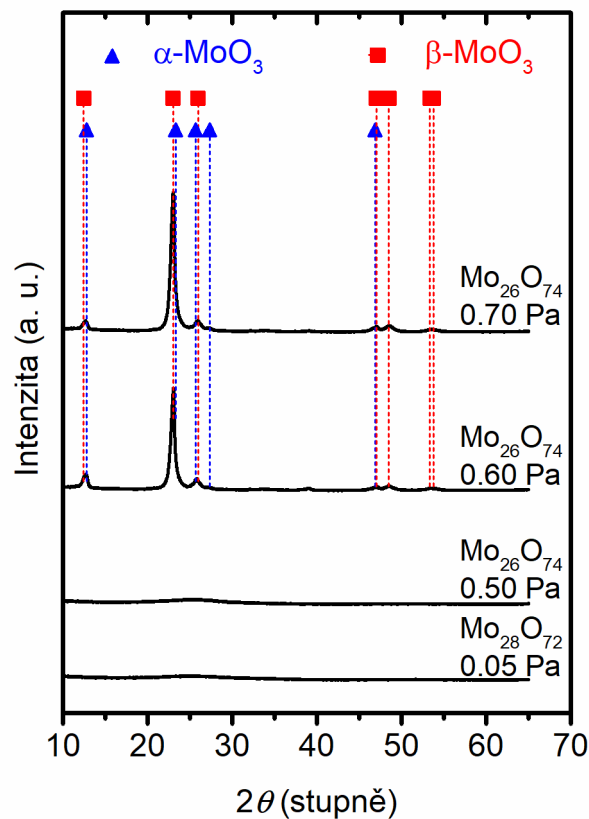
Obr. 5.21: Prvkové složení vrstev Mo-O připravených při různém kritickém parciálním tlaku $(p_{ox})_{cr}$ během depozice. Průměrný parciální tlak kyslíku $\langle p_{ox} \rangle$ během depozice je uveden na horní horizontále.

Obrázek 5.22 zobrazuje prvkové složení vrstev Mo-O-N připravených při různém $[N_2]$ a při konstantním $(p_{RG})_{cr} = 0,70$ Pa. I přes vysoký stupeň disociace O_2 a N_2 molekul a podobně vysoký koeficient ulpění atomů O a N a iontů O^+ a N^+ na povrchu vznikající vrstvy [110,151], vede nárůst $[N_2]$ až na 60 % pouze k velmi malému zabudování atomů N do vrstvy (≤ 4 at. %). Hlavní příčinou je obrovský rozdíl mezi afinitou molybdenu ke kyslíku a k dusíku. Formovací entalpie při nulové teplotě na jeden mol atomů Mo vypočítaná pro nejstabilnější δ -MoN fázi je pouhých $-41,5$ kJ [84]. Poměr koncentrace O ku N ve vrstvách je tak závislý nejen na koncentraci disociovaných atomů O a N v plazmatu (jako v případě např. Ta-O-N [152]), ale i na nahrazení dusíku kyslíkem po ulpění na povrchu vrstvy.



Obr. 5.22: Prvkové složení vrstev Mo-O-N připravených při různém podílu N_2 v celkovém toku reaktivních plynů během depozice.

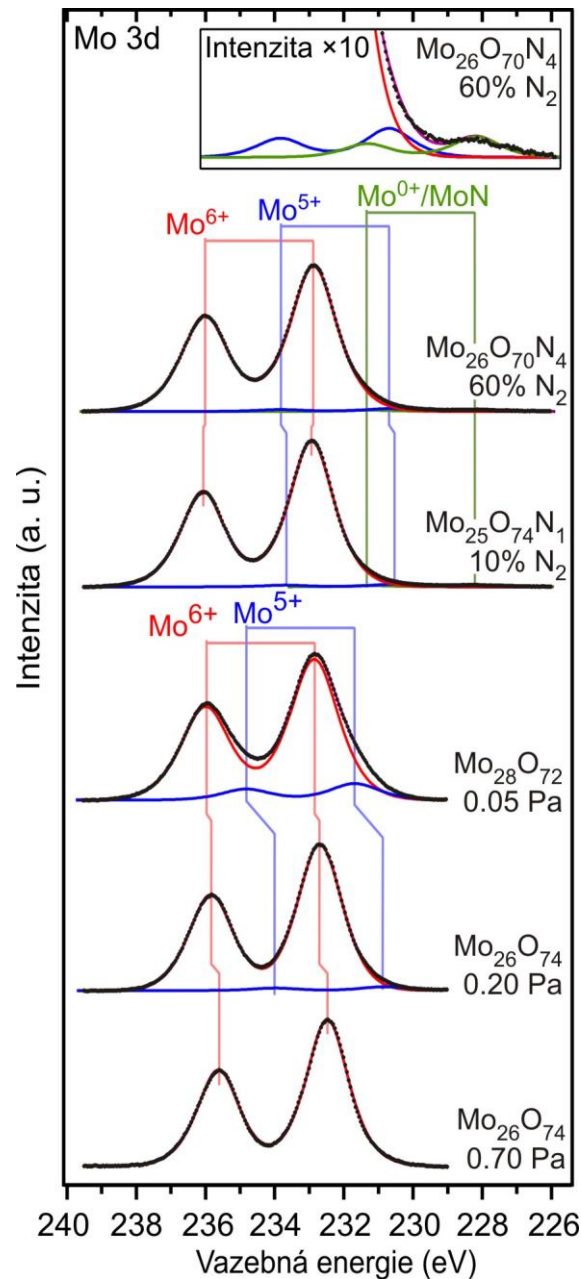
Další nárůst $[N_2]$ ze 60 % na 100 % vedl ke zvýšení N ve vrstvách (ze 4 na 42 at. %) při prudkém poklesu O (ze 70 na 6 at. %) a nárůstu Mo (z 26 na 52 at. %). Nárůst Mo s rostoucím $[N_2]$ může být vysvětlen nejen rozdílným obsahem Mo v odpovídajících stechiometrických binárních fázích (MoO_3 oproti MoN), ale také pravděpodobně mnohem menším otrávením povrchu terče při vysokém $[N_2]$. 6 at. % O nalezených ve vrstvě připravené při $[N_2] = 100 %$ je způsobeno uvolňováním kyslíku ze stěn komory a z rozprašovaného terče [110,151]. Vrstvy Mo-O-N připravené při $[N_2] > 60 %$ vykazovaly nízkou adhezi jak na křemíkovém, tak na skleněném substrátu. Vzhledem k tomu, že byla tato část disertační práce zaměřena na vrstvy se složením blízkým MoO_3 , budou dále diskutovány pouze vrstvy připravené při $[N_2] \leq 60 %$.



Obr. 5.23: Difraktogramy vrstev Mo-O připravených při různém kritickém parciálním tlaku kyslíku $(p_{ox})_{cr}$. Označeny jsou hlavní piky α - a β - MoO_3 .

Obrázek 5.23 ukazuje, že pouze vrstvy $Mo_{26}O_{74}$ připravené na Si(100) při $(p_{ox})_{cr} = 0,60$ a 0,70 Pa vykazují krystalickou strukturu tvořenou směsí ortorombického α - MoO_3 (karta 00-005-0508 v databázi [153]) a monoklinického β - MoO_3 (karta 00-047-1081 v [153]). Všechny

ostatní vrstvy Mo-O, v obrázku reprezentovány dvěma vrstvami připravenými při $(p_{ox})_{cr} = 0,05$ a 0,50 Pa, byly amorfní. Stejně tak byly amorfní všechny vrstvy Mo-O připravené na skle a vrstvy Mo-O-N připravené při $[N_2] \leq 60\%$ na Si(100) i na skle.

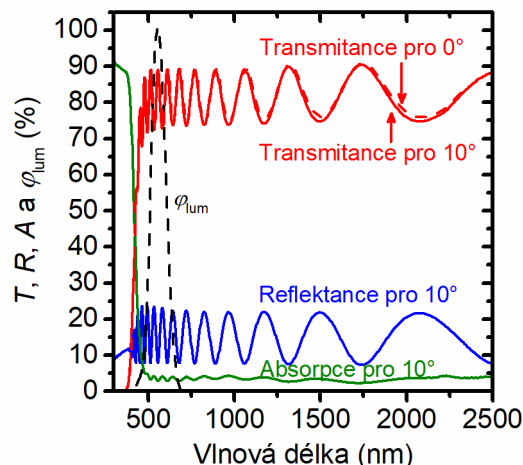


Obr. 5.24: XPS spektrum vrstev Mo-O připravených při různém kritickém parciálním tlaku kyslíku $(p_{ox})_{cr}$ a vrstev Mo-O-N připravených při různém podílu N₂ v celkovém toku reaktivních plynů. Barevně jsou označeny dublety reprezentující stavy Mo⁶⁺ (červeně), Mo⁵⁺ (modře) a Mo⁰⁺ nebo MoN (zeleně). Ve vložené části je detail spektra vrstvy Mo₂₆O₇₀N₄ připravené při podílu 60 % N₂ v celkovém toku reaktivních plynů.

Z fitování píků na obrázku 5.24 je vidět, že všechny vrstvy Mo-O a Mo-O-N obsahují silně dominantní oxidový stav Mo^{6+} , který odpovídá fázi MoO_3 . Složka Mo $3d_{5/2}$ převládající v dubletu Mo $3d$ oxidového stavu Mo^{6+} se nachází na pozicích 232,2 – 232,7 eV [154]. Všechny zkoumané vrstvy, s výjimkou vrstvy $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ připravené při $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}} = 0,70$ Pa, vykazovaly také přítomnost oxidového stavu Mo^{5+} odpovídajícího podstechiometrické fázi MoO_x , kde $x < 3$. Složka Mo $3d_{5/2}$ tohoto stavu se nachází na vazebných energiích v rozmezí 230,6 – 231,5 eV [154,155]. Pokles hodnot $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ se projevuje posunem píků Mo^{6+} a Mo^{5+} na vyšší energie a mírným nárůstem oxidového Mo^{5+} na povrchu vrstev. Na obrázku nejsou pozorovány žádné stavy Mo^{4+} , což je v souladu s výsledky v publikaci [71] a s poměrem koncentrací O ku Mo ve vrstvách, tedy $72/28 = 2.57$ nebo vyšší. V případě vrstev Mo-O-N můžeme nalézt stav na pozici 227,9 – 228,0 s velmi nízkou intenzitou, který pravděpodobně odpovídá stavu MoN [156]. Odlišit od sebe kovový stav Mo^{0+} a stav MoN je prakticky nemožné, ale vzhledem k tomu, že dublety na této pozici jsou přítomny pouze ve spektrech vrstev obsahujících N, můžeme tento stav bezpečně prohlásit za MoN. Poměr intenzit MoN stavů v zobrazených XPS spektrech vrstev $\text{Mo}_{26}\text{O}_{70}\text{N}_4$ a $\text{Mo}_{25}\text{O}_{74}\text{N}_1$ je 1,4 %, respektive 1,3 %.

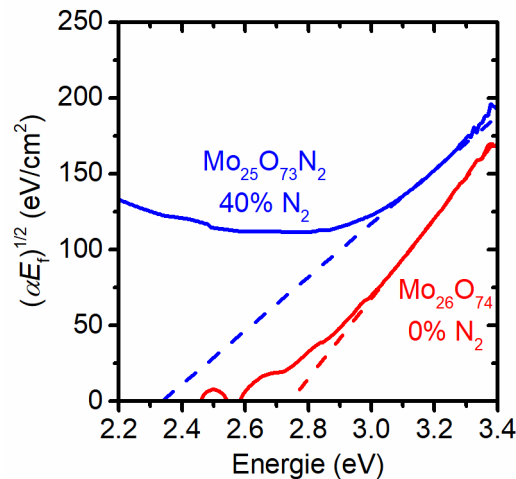
5.4.4. Optické a elektrické vlastnosti

Výsledky optických měření jsou prezentovány z hlediska funkčních vlastností popsaných v kapitole 4.10 a graficky zobrazeny na obrázcích 5.25 a 5.26. První z nich předsta-



Obr. 5.25: Transmittance vrstvy $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ pro úhel dopadu světla 0° (červená čárkovaná křivka) a 10° (červená plná křivka) spolu s její reflektancí (modrá plná křivka) a absorpcí (zelená plná křivka) pro 10° v závislosti na vlnové délce. Černá přerušovaná křivka označuje spektrální citlivost lidského oka φ_{lum} .

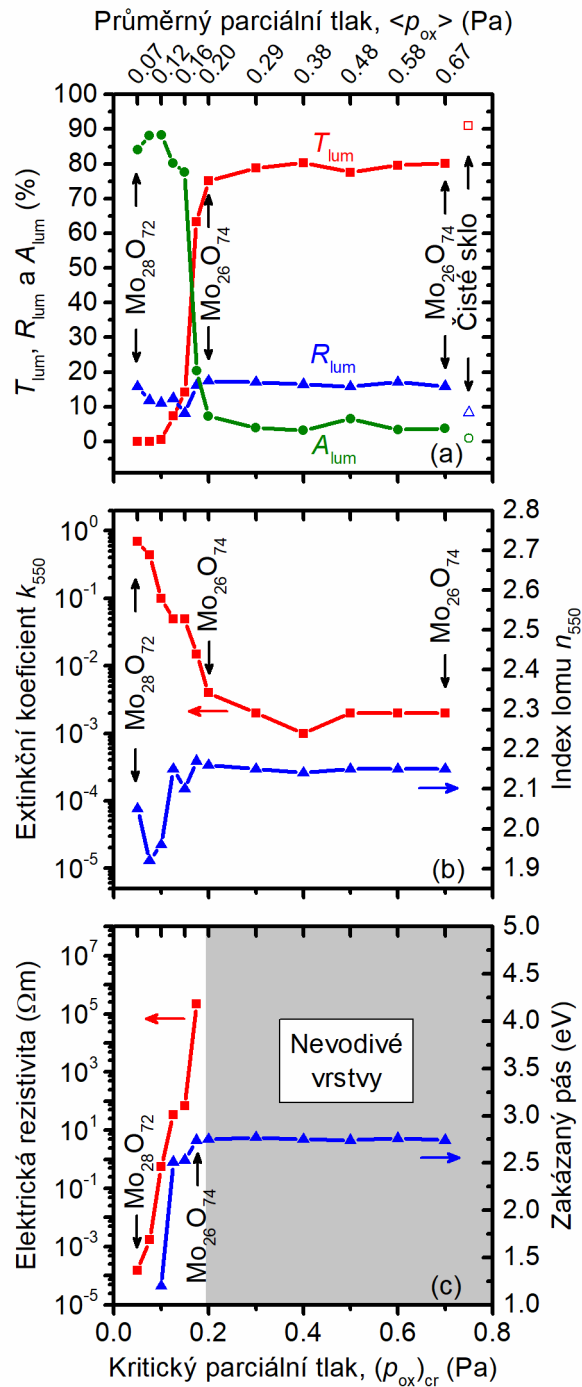
vuje příklad spektrální T , R a A jedné z vrstev $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$, které byly užitím vzorce (4.10) převedeny na integrální hodnoty $T_{\text{lum}} = 80\%$, $R_{\text{lum}} = 16\%$ a $A_{\text{lum}} = 4\%$. Z obrázku je patrné, že rozdíl mezi transmitancí⁹ měřenou při 0° a 10° je velmi malý (připomeňme, že $\cos 10^\circ = 0,985$). Přestože se na první pohled může zdát, že tyto integrální hodnoty jsou značně závislé na rozložení interferenčních minim a maxim ve viditelné oblasti, obrázky uvedené dále ukazují, že tento efekt je mnohem slabší než změna v prvkovém složení. Na obrázku 5.26 je příklad získání hodnoty zakázaného pásu pomocí Taucovy metody s využitím rovnice (4.11) pro jednu z vrstev $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ ($E_g = 2,74$ eV, tato hodnota je téměř dokonale potvrzena elipsometrickým měřením s následným fitováním Cody-Lorentzovým oscilátorem) a pro vrstvu $\text{Mo}_{25}\text{O}_{73}\text{N}_2$ ($E_g = 2,34$ eV). Patrná je lineární část závislosti $(\alpha E_f)^{1/2}$ na $E_f = h\nu$, kde E_f je energie fotonu, přičemž případné odchylky jsou opět podstatně menší než vliv prvkového složení.



Obr. 5.26: Stanovení šířky zakázaného pásu z Taucovy křivky pro vrstvu $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ připravené při podílu 0 % N_2 v celkovém toku reaktivních plynů (červená křivka) a vrstvu $\text{Mo}_{25}\text{O}_{73}\text{N}_2$ připravenou při podílu 40 % N_2 v celkovém toku reaktivních plynů (modrá křivka).

Všechny veličiny související s měnící se elektronovou strukturou vrstev jsou na obrázcích 5.27 (Mo-O) a 5.28 (Mo-O-N). Pravá část obrázku 5.27 ukazuje nevodivé vrstvy s téměř fixním složením $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ připravené při $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}} > 0,20$ Pa a prakticky neměnnými optickými vlastnostmi s hodnotami $E_g = 2,75 \pm 0,02$ eV, $n_{550} = 2,15 \pm 0,01$, $k_{550} \leq 0,002$, $T_{\text{lum}} = 79 \pm 1\%$, $R_{\text{lum}} = 16 \pm 1\%$ a $A_{\text{lum}} = 5 \pm 2\%$. Díky těmto vlastnostem jsou vrstvy zajímavé pro mnohé aplikace. Pro příklad můžeme uvést spodní kontakty propustných a víceúrovňových

⁹ Reflektance mohla být měřena pouze při 10° .

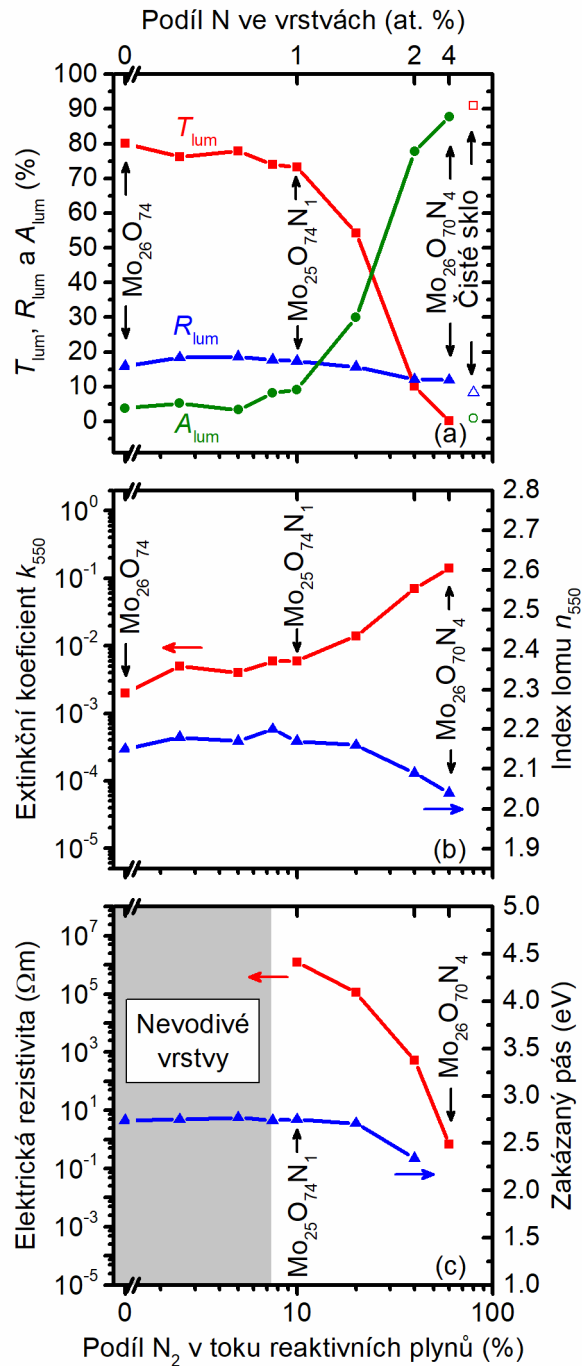


Obr. 5.27: Integrální transmitance T_{lum} , reflektance R_{lum} a absorpce A_{lum} ve viditelné oblasti (panel a), extinkční koeficient k_{550} a index lomu n_{550} (panel b), elektrická rezistivita a zakázaný pás (panel c) vrstev Mo-O připravených při různém kritickém parciálním tlaku kyslíku $(p_{ox})_{cr}$. Průměrný parciální tlak kyslíku $\langle p_{ox} \rangle$ během depozice je uveden na horní horizontále panelu a. V panelu a jsou také uvedeny hodnoty T_{lum} , R_{lum} a A_{lum} pro čisté sklo (prázdné symboly).

solárních článků [71], konkrétně solární články Cu(InGa)Se_2 , u kterých byly amorfni MoO_3 dokonce efektivnější než vlivem žhání zkrystalizované MoO_3 [157]. Uváděné vlastnosti jsou také důležitým potvrzením stechiometrie (spolu s prvkovým složením na obr. 5.21 a krystalickou strukturou MoO_3 na křemíkovém substrátu na obr. 5.23) a denzifikace vrstev umožněné díky zvolené technologii. Stechiometrie blízko MoO_3 je potvrzena zakázaným pásem přibližně 2,75 eV (což je v souladu s hodnotami 2,6 – 2,9 eV [71], 2,64 – 2,69 eV [158], 2,67 – 2,76 eV [159], 2,77 – 2,87 eV [160] uváděnými v literatuře) a také nízkým extinkčním koeficientem (zatímco například MoO_2 je kovovým vodičem). Poznamenejme ještě, že hodnota $k_{550} \leq 0,002$ našich izotropních amorfních vrstev je dokonce ještě nižší než hodnota vypočítaná z permitivity v práci [161] pro anizotropní krystalické vrstvy $\alpha\text{-MoO}_3$ (kde k_{550} ve směru os x, y, z odpovídá 0,016, 0,008 a 0,032). Denzifikace těchto transparentních vrstev je indikována jejich vysokým indexem lomu ve viditelné oblasti $n_{550} = 2,15 \pm 0,01$. Tato hodnota je porovnatelná s publikovanými hodnotami $n_{550} = 2,07 - 2,25$ [158] (odečítáno z obrázku, 2,15 – 2,19 pro nejvíce transparentní vrstvy) nebo $n_{633} = 2,11 - 2,20$ [160] (2,13 pro nejvíce stechiometrickou vrstvu). Zdůrazněme nutnost porovnávat pouze amorfni vrstvy mezi sebou, nikoliv s anizotropními krystalickými $\alpha\text{-MoO}_3$ (kde n_{550} ve směru os x, y, z je 2,55, 2,16 a 2,85 [161]).

Důsledek snížení $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ je znázorněn v levé části obrázku 5.27. Vrstvu připravenou při $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}} = 0,20$ Pa můžeme brát jako zlomový bod. Prvkové složení $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ a zakázaný pás $E_g = 2,75$ eV jsou stále přibližně stejné jako pro vyšší $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$, ale O vakance vedoucí k poruchám n-typu stavů lokalizovaných v orbitalech Mo 4d uvnitř zakázaného pásu [66,162] již vedou k vyššímu extinkčnímu koeficientu $k_{550} = 0,004$ a nižší transmitanci $T_{\text{lum}} = 75$ %. Příprava vrstev při ještě nižších hodnotách $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ až 0,05 Pa způsobila snížení koncentrace O ve vrstvách o 2 at. % a změnu poměru O ku Mo ze $74/26 = 2,85$ na $72/28 = 2,57$ (připomeňme si postupné nahrazování stavu Mo^{6+} stavem Mo^{5+} v obr. 5.24). Přestože se tato změna jeví jako velmi malá, stačí na to, aby došlo k silné, plynulé a opakovatelné změně vlastností materiálu. Zakázaný pás se uzavírá, elektrická rezistivita klesá minimálně o deset řádů z více než $10^6 \Omega\text{m}$ (nevodivé vrstvy) na $1,6 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ a k_{550} stoupá o dva řády až na 0,69. T_{lum} proto klesá až k 0 % a A_{lum} roste na 88 %. R_{lum} a n_{550} v tomto rozsahu nevykazují žádnou monotónní závislost na prvkovém složení, což je častý jev pro netransparentní vrstvy charakterizované složitou disperzí optických konstant. Vysoká výstupní práce vrstev MoO_x , kde x je blízké hodnotě 3, znamená, že v elektronických zařízeních se tyto vrstvy chovají jako donory kladných děr, ačkoliv se jedná o polovodiče n-typu [66]. Již zmíněné stavy uvnitř jejich zakázaného pásu jsou důležité zejména z toho důvodu, že se mohou „zarovnat“ s valenčním pásem sousedního polovodiče, a vytvoří tak průchod pro kladné díry [72]. V tomto kontextu naznačují prezentované výsledky možnost

využití naší depoziční techniky k řízení koncentrace O vakancí zodpovědných za množství stavů uvnitř zakázaného pásu. Tak by bylo možno optimalizovat účinnost vrstev MoO_x v dodávání děr například v případě OLED elektroniky.



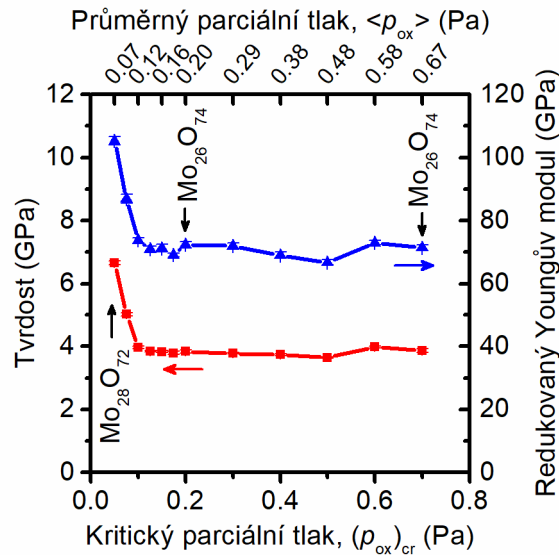
Obr. 5.28: Integrovaná transmittance T_{lum} , reflektance R_{lum} a absorpce A_{lum} ve viditelné oblasti (panel a), extinkční koeficient k_{550} a index lomu n_{550} (panel b), elektrická rezistivita a zakázaný pás (panel c) vrstev Mo-O-N připravených při různém podílu N_2 v celkovém toku reaktivních plynů. Podíl N ve vrstvách je uveden na horní horizontále panelu a. V panelu a jsou také uvedeny hodnoty T_{lum} , R_{lum} a A_{lum} pro čisté sklo (prázdné symboly).

Obrázek 5.28 ukazuje, že nahrazování kyslíku dusíkem až do výše 4 at. % má kvalitativně podobný (kvantitativně trochu menší) efekt na prezentované vlastnosti jako v předchozích odstavcích zmíněné snížení obsahu O o 2 at. %. Při zvýšení koncentrace N z 0 at. % ($\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$) na 1 at. % ($\text{Mo}_{25}\text{O}_{74}\text{N}_1$) zůstává téměř konstantní zakázaný pás $E_g = 2,75 \pm 0,02$ eV, ale postupně roste koncentrace stavů uvnitř něj, což vede k nárůstu k_{550} z 0,002 na 0,006, poklesu T_{lum} z 80 % na 73 % a nárůstu A_{lum} ze 4 ± 1 % na 9 %. Další zvýšení koncentrace N na 4 at. % ($\text{Mo}_{26}\text{O}_{70}\text{N}_4$) vede k uzavírání zakázaného pásu, jež je doprovázeno hladkým reprodukovatelným nárůstem k_{550} až na hodnotu 0,14, poklesem T_{lum} až k 0 % a nárůstem A_{lum} na 88 %. Zároveň s tím klesá rezistivita o více než šest řádů z hodnoty více než $10^6 \Omega\text{m}$ (nevodivé vrstvy s žádnou nebo nízkou koncentrací N) a $1,2 \times 10^6 \Omega\text{m}$ (vrstvy s 1 at. % N) až na $6,8 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$ (vrstvy se 4 at. % N). Stejný trend je zaznamenán v publikaci [88], ve které má elektrická rezistivita vrstev se 7 at. % N hodnotu $2 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$.

Důležité je zmínit, že MoO_3 má třikrát vyšší kapacitu akumulace Li než grafit (nemluvě o bezpečnostních rizicích spojených s růstem Li dendritů na grafitu) a že nižší elektrická rezistivita vrstev Mo-O-N (dosažená bez využití C) zvyšuje elektrochemický výkon, pokud je anoda lithium-iontových baterií tvořena těmito vrstvami [88]. Předností námi použité depoziční techniky je její jednoduchost (nízká depoziční teplota a žádné předpětí na substrátu) a homogenní, reprodukovatelné zabudování atomů N do materiálu. R_{lum} a n_{550} spolu na obrázku 5.28 vzájemně korelují o poznání více než na obrázku 5.27 (v souladu s nižším nárůstem hodnoty k_{550} na 0,14 oproti 0,69) a vykazují konkávní závislost na prvkovém složení. R_{lum} se mění ze 16 % při koncentraci 0 at. % N přes 19 % až na 12 % při 4 at. % N, zatímco n_{550} se mění z 2,15 bez N ve vrstvě přes 2,20 až na 2,04 při 4 at. % N.

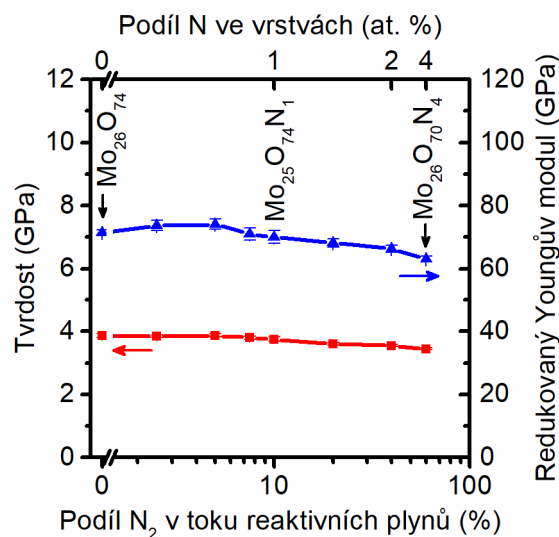
5.4.5. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti vrstev jsou prezentovány na obrázcích 5.29 (Mo-O) a 5.30 (Mo-O-N). Zatímco u optických a elektrických vlastností má odebrání O z vrstev nebo jeho nahrazování N podobný efekt, v případě vlastností mechanických je to přesně naopak. Na jedné straně má přechod z $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ na $\text{Mo}_{28}\text{O}_{72}$ za následek strmý nárůst tvrdosti z $3,8 \pm 0,2$ na 6,7 GPa a redukovaného Youngova modulu ze 70 ± 3 na 105 GPa. To může být spojeno s relativně silnými vazbami mezi atomy Mo (po W se jedná o kov s druhou nejvyšší teplotou tání). Na stranu druhou změna složení z $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ na $\text{Mo}_{26}\text{O}_{72}\text{N}_4$ nezesiluje roli Mo-Mo vazeb a vede dokonce k mírnému poklesu tvrdosti z $3,8 \pm 0,2$ na 3,4 GPa a redukovaného Youngova modulu ze 70 ± 3 na 63 GPa.



Obr. 5.29: Tvrdost a redukovaný Youngův modul vrstev Mo-O připravených při různém kritickém parciálním tlaku kyslíku $(p_{ox})_{cr}$. Průměrný parciální tlak kyslíku $\langle p_{ox} \rangle$ během depozice je uveden na horní horizontále.

Zlepšení mechanických vlastností zmiňované v kapitole 2.4.2 nebylo v našem případě dosaženo především kvůli nízkému podílu (pouze 4 at. %) N ve vrstvách. Hodnoty tvrdosti jsou nicméně porovnatelné s hodnotami v práci [85]. Důležité je také zmínit, že vnitřní pnutí ve všech vrstvách Mo-O a Mo-O-N bylo velmi malé ($|\sigma| < 150$ MPa).



Obr. 5.30: Tvrdost a redukovaný Youngův modul vrstev Mo-O-N připravených při různém podílu N_2 v celkovém toku reaktivních plynů. Podíl N ve vrstvách je uveden na horní horizontále.

6. Závěr

V rámci disertační práce byly zkoumány čtyři multikomponentní nanostrukturní materiály připravené pomocí pulzní magnetronové depozice. Byly připraveny povlaky Zr(Hf)-B-(Si-)C s vysokou erozní odolností proti vodním kapkám s vysokými rychlostmi. Dále byly nadeponovány vrstvy In-Ga-Zn-O s laditelnými elektrickými a optickými vlastnostmi, termochromické vrstvy VO₂ s vysokým rozdílem transmitance v infračervené oblasti a v neposlední řadě multifunkční vrstvy MoO_x a MoO_xN_y se stechiometrickým koeficientem x blízkým hodnotě 3.

Všechny cíle disertační práce stanovené v kapitole 3 byly splněny a její výsledky lze stručně shrnout v následujících bodech:

- I. Na základě předchozích studií zabývajících se systémy Zr-B-(Si-)C a Hf-B-(Si-)C byla navržena vícevrstvá struktura povlaků pro ochranu proti erozi vodními kapkami. Ke zvýšení adheze byly do procesu přípravy přidány čištění substrátů Ar ionty a implantace terčového materiálu. Tlusté vrstvy Zr(Hf)-B-(Si-)C byly poté připraveny na speciálních ocelových substrátech. U vrstev Zr-B-C byl zkoumán vliv tloušťky na mechanické vlastnosti. K analýze eroze vodními kapkami o vysokých rychlostech byly vybrány tři vrstvy. Vrstva Zr-B-C s tloušťkou 27,2 μm , tvrdostí 31 GPa, poměrem H/E^* téměř 0,1, elastickým zotavením 77 % a kompresním pnutím 0,8 GPa, dále vrstva Zr-B-Si-C připravená se 7,5 % Si v erozní zóně terče, která měla tloušťku 16,5 μm , tvrdost 29 GPa, poměr H/E^* byl 0,11, elastické zotavení 72 % a kompresní pnutí 0,2 GPa. Poslední vrstva Hf-B-Si-C připravená se 2,5 % Si v erozní zóně terče měla tloušťku také 16,5 μm , tvrdost 25 GPa, poměr H/E^* 0,08, elastické zotavení 75 % a kompresní pnutí přibližně 1 GPa. Všechny testované vzorky dosáhly vyšší erozní odolnosti než samotná ocel T671 a komerční povlak WC-CO₁₀Cr₄, a to při využití techniky, která nenarušuje strukturu oceli a nedegraduje tak její vlastnosti.
- II. Reaktivní HiPIMS depozice při nízké teplotě ($T_d < 70$ °C) byla úspěšně použita k přípravě vrstev In-Ga-Zn-O s laditelnými optickými a elektrickými vlastnostmi. Bylo dokázáno, že při naprašování v čistém Ar je hodnota průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu vhodným parametrem pro změnu koncentrace kyslíku ve vrstvách a tím pádem ke změně optických a elektrických vlastností. Vrstvy připravené při nejnižší výkonové hustotě $S_{da} = 100 \text{ Wcm}^{-2}$ byly netransparentní s rezistivitou v řádu $10^{-2} \Omega\text{m}$ a

koncentrací O ve vrstvě přibližně 51 at. %. Zvyšování výkonové hustoty až na 1020 Wcm^{-2} vedlo v porovnání s kyslíkovými částicemi k vyšším ztrátám rozprašovaných (a snadněji ionizovaných) kovových částic z terče směrem ke stěnám komory. To mělo za následek vyšší koncentraci O (až 58 at. %) ve vrstvě spojenou s vyšší optickou transparentností ($k_{550} \leq 4 \times 10^{-3}$) a vyšší mobilitou nosičů náboje. Malá příměs O_2 v plazmatu ($\Phi_{\text{ox}} = 0,5 \text{ Sccm}$) silně ovlivnila prvkové složení vrstev. Všechny vrstvy (nezávisle na hodnotě S_{da}) dosahovaly s ohledem na stechiometrii terče ($7/12 = 58,3 \text{ at. \%}$) téměř maximální koncentrace O ve vrstvách a vysoké optické transparentnosti ($k_{550} \leq 9 \times 10^{-3}$). Nicméně elektrická rezistivita byla silně ovlivněná rostoucí výkonovou hustotou a rostla z přibližně $10^{-1} \Omega\text{m}$ při $S_{\text{da}} = 100 \text{ Wcm}^{-2}$ až na $10^4 \Omega\text{m}$ při $S_{\text{da}} = 1020 \text{ Wcm}^{-2}$. Hlavní roli pravděpodobně hrála rostoucí energie vysokoenergetických záporných iontů kyslíku (s rostoucí S_{da}) bombardujících rostoucí vrstvy a vedoucí k vysokému počtu defektů, které představují centra rozptylu a značně redukuje mobilitu nosičů náboje. Řízení pomocí průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu při konstantní délce pulzu a při konstantním (nebo nulovém) toku reaktivního plynu se ukázalo být efektivní metodou pro ladění optických a elektrických vlastností bez nutnosti použití více magnetronů nebo příměsi kyslíku ve výbojové směsi.

- III. Pomocí reaktivního naprašování metodou DOMS a zpětnovazebného systému napouštění reaktivních plynů do hustého plazmatu před terčem s orientací směrem k substrátům byly připraveny termochromické vrstvy VO_2 . Díky užití pulzní vysokovýkonové techniky s patentovaným řídicím systémem napouštění reaktivních plynů probíhal proces přípravy při nízké teplotě ($T_{\text{d}} \leq 330 \text{ }^\circ\text{C}$) bez použití strukturní šablony nejen na skle, ale také na tenké polymerní fólii Kapton. Byly nalezeny ideální depoziční podmínky (parciální tlak kyslíku oscilující kolem přednastavené kritické hodnoty $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}} = 0,06 \text{ Pa}$ s tokem mezi 0 a 12 sccm). Vrstvy vykazovaly krystalickou strukturu pouze s píky termochromické fáze VO_2 (M1) a velikostí zrn 31 nm. Rozdíl transmittance v infračervené oblasti ΔT byl u vrstev VO_2 na skle 45 % při přechodové teplotě $T_{\text{tr}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ a u vrstev VO_2 na Kaptonu byl rozdíl ΔT dokonce 60 % při přechodové teplotě $T_{\text{tr}} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$. Bylo tedy dokázáno, že reaktivní vysokovýkonová depozice má velký potenciál pro přípravu termochromických vrstev VO_2 při průmyslově přijatelných podmínkách.

IV. Reaktivní naprašování pomocí metody DOMS ve spojení se zpětnovazebným řídicím systémem pro napouštění reaktivních plynů do hustého plazmatu před terčem směrem k substrátům bylo použito k přípravě vrstev MoO_x a MoO_xN_y , kde $2,5 < x < 3,0$ a $y < 0,2$. Vrstvy byly připravovány při nízké teplotě ($< 120^\circ\text{C}$) a byl zkoumán vliv parciálního tlaku kyslíku p_{ox} , respektive podíl N_2 ve směsi reaktivních plynů na složení, strukturu a optické, elektrické a mechanické vlastnosti. Denzifikované vrstvy $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ deponované při $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}} > 0,20$ Pa vykazovaly $T_{\text{lum}} = 79\%$, $E_g = 2,75$ eV, $\rho > 10^6 \Omega\text{m}$ a $n_{550} = 2,15$. Při snížení $(p_{\text{ox}})_{\text{cr}}$ z 0,20 Pa na 0,05 Pa došlo k velmi malé laditelné změně prvkového složení z $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ na $\text{Mo}_{28}\text{O}_{72}$, která vedla ke značné, postupné a reprodukovatelné změně vlastností vrstev. Došlo k uzavírání zakázaného pásu, poklesu ρ o více než 10 řádů, poklesu T_{lum} k 0 % a prudkému nárůstu tvrdosti. Při zvýšení podílu N_2 v toku reaktivních plynů z 0 na 60 % při $(p_{\text{RG}})_{\text{cr}} = 0,70$ Pa proběhla pouze malá laditelná změna prvkového složení z $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ na $\text{Mo}_{26}\text{O}_{70}\text{N}_4$. Ta měla za následek výraznou, postupnou a reprodukovatelnou změnu vlastností, kdy se opět uzavíral zakázaný pás, ρ klesala o více než 6 řádů, T_{lum} klesala až k 0 a mírně poklesla i tvrdost.

7. Použitá literatura

- [1] J. E. Greene, Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 35 (2017). <https://doi.org/10.1116/1.4998940>.
- [2] J. S. Chapin, US Patent Application, 438 482, 1974.
- [3] C. B. Burson-Thomas, R. Wellman, T. J. Harvey, R. J. K. Wood, Water droplet erosion of aeroengine fan blades: The importance of form, *Wear.* 426–427 (2019) 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.030>.
- [4] M. Ahmad, M. Casey, N. Sürken, Experimental assessment of droplet impact erosion resistance of steam turbine blade materials, *Wear.* 267 (2009) 1605–1618. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.06.012>.
- [5] H. S. Kirols, D. Kevorkov, A. Uihlein, M. Medraj, The effect of initial surface roughness on water droplet erosion behaviour, *Wear.* 342–343 (2015) 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.08.019>.
- [6] J. E. Field, J. P. Dear, J. E. Ogren, The effects of target compliance on liquid drop impact, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 533–540. <https://doi.org/10.1063/1.343136>.
- [7] M. S. Mahdipoor, F. Tarasi, C. Moreau, A. Dolatabadi, M. Medraj, HVOF sprayed coatings of nano-agglomerated tungsten-carbide/cobalt powders for water droplet erosion application, *Wear.* 330–331 (2015) 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.02.034>.
- [8] E. A. Valaker, S. Armada, S. Wilson, Droplet Erosion Protection Coatings for Offshore Wind Turbine, Elsevier B.V., 2015. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.430>.
- [9] L. Huang, J. Folkes, P. Kinnell, P. H. Shipway, Mechanisms of damage initiation in a titanium alloy subjected to water droplet impact during ultra-high pressure plain waterjet erosion, *J. Mater. Process. Technol.* 212 (2012) 1906–1915. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.04.013>.
- [10] F. J. Heymann, Erosion by liquids, *Mach. Des.* (1970) 118–124.
- [11] R. Gonzalez, H. Ashrafizadeh, A. Lopera, P. Mertiny, A. McDonald, A Review of Thermal Spray Metallization of Polymer-Based Structures, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 897–919. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0415-7>.
- [12] Z. Zhang, D. Zhang, Y. Xie, Experimental study on water droplet erosion resistance of coatings (Ni60 and WC-17Co) sprayed by APS and HVOF, *Wear.* 432–433 (2019) 202950. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.202950>.
- [13] J. Vlček, Š. Potocký, J. Čížek, J. Houška, M. Kormunda, P. Zeman, V. Peřina, J. Zemek, Y. Setsuhara, S. Konuma, Reactive magnetron sputtering of hard Si–B–C–N films with a high-temperature oxidation resistance, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 23 (2005) 1513–1522. <https://doi.org/10.1116/1.2049298>.
- [14] J. Čížek, J. Vlček, Š. Potocký, J. Houška, Z. Soukup, J. Kalaš, P. Jedrzejowski, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinů, Mechanical and optical properties of quaternary Si-B-C-N films prepared by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 7286–7293. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.156>.
- [15] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films with high electrical conductivity prepared by pulsed

- magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 215 (2013) 186–191.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.084>.
- [16] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, Š. Zuzjaková, Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 301–307.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.007>.
- [17] J. Houska, J. Kohout, P. Mares, R. Cerstvy, J. Vlcek, Dependence of structure and properties of hard nanocrystalline conductive films MBCN (M = Ti, Zr, Hf) on the choice of metal element, *Thin Solid Films.* 586 (2015) 22–27.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.023>.
- [18] J. Houska, P. Mares, V. Simova, S. Zuzjakova, R. Cerstvy, J. Vlcek, Dependence of characteristics of MSiBCN (M = Ti, Zr, Hf) on the choice of metal element: Experimental and ab-initio study, *Thin Solid Films.* 616 (2016) 359–365.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.066>.
- [19] H. Hosono, K. Ueda, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Handb. Electron. Photonic Mater. (2017) 1391–1404.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9>.
- [20] A. Stadler, *Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview*, Materials (Basel). 5 (2012) 661–683. <https://doi.org/10.3390/ma5040661>.
- [21] K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, Transparent conductors-A status review, *Thin Solid Films.* 102 (1983) 1–46. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0).
- [22] H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, K. Ueda, M. Hirano, Frontier of transparent conductive oxide thin films, *Vacuum.* 66 (2002) 419–425. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00165-3).
- [23] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, R. M. Perks, Basic materials physics of transparent conducting oxides, *Dalt. Trans.* (2004) 2995–3002.
<https://doi.org/10.1039/b408864f>.
- [24] I. Kim, J. S. Yu, G. H. Jung, J. Jo, J. S. Kim, J. W. Kim, S. W. Kwak, J. L. Lee, D. Kim, Transparent conductive film with printable embedded patterns for organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 109 (2013) 142–147.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.10.013>.
- [25] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2007.
- [26] I. Hamberg, C.G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.* 60 (1986).
<https://doi.org/10.1063/1.337534>.
- [27] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 5822–5828.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.063>.
- [28] A. Facchetti, T. J. Marks, *Transparent Electronics from Synthesis to Applications*, in: *Transparent Electron. from Synth. to Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd, Publication, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470710609.ch5>.
- [29] M. Aleksandrova, N. Kurtev, V. Videkov, S. Tzanova, S. Schintke, Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices, *Microelectron. Eng.* 145 (2015) 112–116.

- <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.03.053>.
- [30] H. Hosono, How we made the IGZO transistor, *Nat. Electron.* 1 (2018) 428. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0106-0>.
- [31] C.-S. Chuang, T.-C. Fung, B. G. Mullins, K. Nomura, T. Kamiya, H.-P. D. Shieh, H. Hosono, J. Kanicki, Photosensitivity of Amorphous IGZO TFTs for Active-Matrix Flat-Panel Displays, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 39 (2008) 1215. <https://doi.org/10.1889/1.3069354>.
- [32] J. F. Shi, L. L. Chen, Q. Li, X. F. Li, J. H. Zhang, Dependence of electrical and optical properties of IGZO films on oxygen flow, *J. Shanghai Univ.* 15 (2011) 242–244. <https://doi.org/10.1007/s11741-011-0729-1>.
- [33] T. Matsuo, S. Mori, A. Ban, A. Imaaya, Advantages of IGZO oxide semiconductor, *Dig. Tech. Pap. - SID Int. Symp.* 45 (2014) 83–86. <https://doi.org/10.1002/j.2168-0159.2014.tb00023.x>.
- [34] V. O. Gupta, A Survey on Stunning IGZO Technology, *Int. J. Appl. Inf. Syst.* (2012) 2–4.
- [35] J. Sheng, T. H. Hong, H. M. Lee, K. R. Kim, M. Sasase, J. Kim, H. Hosono, J. S. Park, Amorphous IGZO TFT with High Mobility of 70 cm²/(Vs) via Vertical Dimension Control Using PEALD, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 40300–40309. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14310>.
- [36] C. E. Wu, K. Ide, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, C. L. Lin, T. Kamiya, New Amorphous In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistor-Based Optical Pixel Sensor for Optical Input Signal with Short Wavelength, *IEEE Trans. Electron Devices.* 66 (2019) 3841–3846. <https://doi.org/10.1109/TED.2019.2925091>.
- [37] J. Yoon, Y. Jeong, H. Kim, S. Yoo, H. Sun Jung, Y. Kim, Y. Hwang, Y. Hyun, W. K. Hong, B. H. Lee, S. H. Choa, H. C. Ko, Robust and stretchable indium gallium zinc oxide-based electronic textiles formed by cilia-assisted transfer printing, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms11477>.
- [38] C. H. Wu, F. C. Yang, W. C. Chen, C. L. Chang, Influence of oxygen/argon reaction gas ratio on optical and electrical characteristics of amorphous IGZO thin films coated by HiPIMS process, *Surf. Coatings Technol.* 303 (2016) 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.089>.
- [39] J. Zheng, S. Bao, P. Jin, TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) multilayer film as smart window: Combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions, *Nano Energy.* 11 (2015) 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.023>.
- [40] M. J. Powell, R. Quesada-Cabrera, A. Taylor, D. Teixeira, I. Papakonstantinou, R. G. Palgrave, G. Sankar, I. P. Parkin, Intelligent Multifunctional VO₂/SiO₂/TiO₂ Coatings for Self-Cleaning, Energy-Saving Window Panels, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1369–1376. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04419>.
- [41] S. Loquai, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, HiPIMS-deposited thermochromic VO₂films on polymeric substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 155 (2016) 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.048>.
- [42] P. Kiria, G. Hyett, R. Binionsa, Solid state thermochromic materials, *Adv. Mater. Lett.* 1 (2010) 86–105. <https://doi.org/10.5185/amlett.2010.8147>.
- [43] M. Sharma, M. Whaley, J. Chamberlain, T. Oswald, R. Schroden, A. Graham, M.

- Barger, B. Richey, Evaluation of thermochromic elastomeric roof coatings for low-slope roofs, *Energy Build.* 155 (2017) 459–466. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.09.030>.
- [44] M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, P. Poinas, Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 3504–3508. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.014>.
- [45] F. J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Neel temperature, *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959) 34–36. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>.
- [46] J. C. Slater, Magnetic effects and the Hartree-Fock equation, *Phys. Rev.* 82 (1951) 538–541. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.538>.
- [47] D. Adler, H. Brooks, Theory of Semiconductor-To-Metal Transitions, *Phys. Rev.* 155 (1967) 826–840. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.826>.
- [48] C.G. Granqvist, Fenestration for reducing building cooling needs: An introduction to spectral selectivity, thermochromics, and electrochromics, Elsevier Ltd., 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-380-5.00016-9>.
- [49] Y. Ningyi, L. Jinhua, L. Chenglu, Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.* 191 (2002) 176–180. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00180-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00180-0).
- [50] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. Kruzelecky, Thermochromic vanadium dioxide (VO₂) smart coatings for switching applications, *Transw. Res. Netw.* 37661 (2008) 978–81.
- [51] C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, Thermochromic oxide-based thin films and nanoparticle composites for energy-efficient glazings, *Buildings.* 7 (2017) 1–20. <https://doi.org/10.3390/buildings7010003>.
- [52] H. A. Wriedt, The O-V (Oxygen-Vanadium) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 10 (1989) 271–277. <https://doi.org/10.1007/BF02877512>.
- [53] S. Wang, M. Liu, L. Kong, Y. Long, X. Jiang, A. Yu, Recent progress in VO₂ smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties, *Prog. Mater. Sci.* 81 (2016) 1–54. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.03.001>.
- [54] Z. Cao, S. Li, W. Xie, G. Du, Z. Qiao, Critical evaluation and thermodynamic optimization of the V-O system, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 51 (2015) 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.10.003>.
- [55] W. K. Hong, S. Cha, J. I. Sohn, J. M. Kim, Metal-Insulator Phase Transition in Quasi-One-Dimensional VO₂ Structures, *J. Nanomater.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/538954>.
- [56] V. Eyert, The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach, *Ann. Der Phys.* 11 (2002) 650–704. [https://doi.org/10.1002/1521-3889\(200210\)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3889(200210)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K).
- [57] J.B. Goodenough, The two components of the crystallographic transition in VO₂, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 490–500. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0).
- [58] C. Wang, L. Zhao, Z. Liang, B. Dong, L. Wan, S. Wang, New intelligent multifunctional SiO₂/VO₂ composite films with enhanced infrared light regulation performance, solar modulation capability, and superhydrophobicity, *Sci. Technol. Adv.*

- Mater. 18 (2017) 563–573. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1360752>.
- [59] D. Kolenaty, J. Houska, J. Vlcek, Improved performance of thermochromic VO₂/SiO₂ coatings prepared by low-temperature pulsed reactive magnetron sputtering: Prediction and experimental verification, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.093>.
- [60] J. P. Fortier, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Thermochromic VO₂ thin films deposited by HiPIMS, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 125 (2014) 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.03.007>.
- [61] J. Houska, D. Kolenaty, J. Vlcek, T. Barta, J. Rezek, R. Cerstvy, Significant improvement of the performance of ZrO₂/V_{1-x}W_xO₂/ZrO₂ thermochromic coatings by utilizing a second-order interference, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 191 (2019) 365–371. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.004>.
- [62] J. M. Pachlhofer, C. Jachs, R. Franz, E. Franzke, H. Köstenbauer, J. Winkler, C. Mitterer, Structure evolution in reactively sputtered molybdenum oxide thin films, *Vacuum.* 131 (2016) 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.07.002>.
- [63] R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2008.
- [64] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, 1995. <http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>.
- [65] L. Brewer, R. H. Lamoreaux, The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen), *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1 (1980) 85–89. <https://doi.org/10.1007/BF02881199>.
- [66] K. Inzani, M. Nematollahi, F. Vullum-Bruer, T. Grande, T. W. Reenaas, S. M. Selbach, Electronic properties of reduced molybdenum oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 9232–9245. <https://doi.org/10.1039/c7cp00644f>.
- [67] J. M. Pachlhofer, A. Tarazaga Martín-Luengo, R. Franz, E. Franzke, H. Köstenbauer, J. Winkler, A. Bonanni, C. Mitterer, Non-reactive dc magnetron sputter deposition of Mo-O thin films from ceramic MoO_x targets, *Surf. Coatings Technol.* 332 (2017) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.083>.
- [68] J. M. Pachlhofer, A. T. Martín-Luengo, R. Franz, E. Franzke, H. Köstenbauer, J. Winkler, A. Bonanni, C. Mitterer, Industrial-scale sputter deposition of molybdenum oxide thin films: Microstructure evolution and properties, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 35 (2017). <https://doi.org/10.1116/1.4973214>.
- [69] T. Hori, T. Shibata, V. Kittichungchit, H. Moritou, J. Sakai, H. Kubo, A. Fujii, M. Ozaki, MoO₃ buffer layer effect on photovoltaic properties of interpenetrating heterojunction type organic solar cells, *Thin Solid Films.* 518 (2009) 522–525. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.044>.
- [70] X. Fan, G. Fang, P. Qin, N. Sun, N. Liu, Q. Zheng, F. Cheng, L. Yuan, X. Zhao, Deposition temperature effect of RF magnetron sputtered molybdenum oxide films on the power conversion efficiency of bulk-heterojunction solar cells, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/4/045101>.
- [71] H. Simchi, B. E. McCandless, T. Meng, J. H. Boyle, W. N. Shafarman, Characterization of reactively sputtered molybdenum oxide films for solar cell application, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4812587>.
- [72] C. Gretener, J. Perrenoud, L. Kranz, C. Baechler, S. Yoon, Y.E. Romanyuk, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Development of MoO_x thin films as back contact buffer for

- CdTe solar cells in substrate configuration, *Thin Solid Films*. 535 (2013) 193–197.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.110>.
- [73] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace, A. Javey, Hole Selective MoO_x Contact for Silicon Solar Cells, *Nano Lett.* 14 (2014) 967–971.
<https://doi.org/10.1021/nl404389u>.
- [74] M. Yoosuf Ameen, S. Pradhan, M. Remyth Suresh, V. S. Reddy, MoO₃ anode buffer layer for efficient and stable small molecular organic solar cells, *Opt. Mater. (Amst)*. 39 (2015) 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.012>.
- [75] N. Oka, H. Watanabe, Y. Sato, H. Yamaguchi, N. Ito, H. Tsuji, Y. Shigesato, Study on MoO_{3-x} films deposited by reactive sputtering for organic light-emitting diodes, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 28 (2010) 886–889.
<https://doi.org/10.1116/1.3328822>.
- [76] P.-S. Wang, Y.-Y. Lo, W.-H. Tseng, M.-H. Chen, C.-I. Wu, Enhancing the incorporation compatibility of molybdenum oxides in organic light emitting diodes with gap state formations, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 063710-1–5.
<https://doi.org/10.1063/1.4817423>.
- [77] X. Haitao, Z. Xiang, Investigation of hole injection enhancement by MoO₃ buffer layer in organic light emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 244505-1–5.
<https://doi.org/10.1063/1.4852835>.
- [78] X. B. Shi, M. F. Xu, D. Y. Zhou, Z. K. Wang, L. S. Liao, Improved cation valence state in molybdenum oxides by ultraviolet-ozone treatments and its applications in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 233304-1–4.
<https://doi.org/10.1063/1.4811267>.
- [79] D. Xiang, C. Han, J. Zhang, W. Chen, Gap States Assisted MoO₃ Nanobelt Photodetector with Wide Spectrum Response, *Sci. Rep.* 4 (2015) 1–6.
<https://doi.org/10.1038/srep04891>.
- [80] J. Okumu, F. Koerfer, C. Salinga, T. P. Pedersen, M. Wuttig, Gasochromic switching of reactively sputtered molybdenumoxide films: A correlation between film properties and deposition pressure, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1327–1333.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.045>.
- [81] S. Bai, S. Chen, L. Chen, K. Zhang, R. Luo, D. Li, C. C. Liu, Ultrasonic synthesis of MoO₃ nanorods and their gas sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.* 174 (2012) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.015>.
- [82] V. P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, M. Bhatnagar, Deposition of molybdenum nitride thin films by r.f. reactive magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 79 (1996) 50–54. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02425-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02425-5).
- [83] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. Jauberteau, P. Carles, T. Merle-Méjean, Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties, *Coatings*. 5 (2015) 656–687.
<https://doi.org/10.3390/coatings5040656>.
- [84] K. Balasubramanian, L. Huang, D. Gall, Phase stability and mechanical properties of Mo_{1-x}N_x with 0 ≤ x ≤ 1, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 195101.
<https://doi.org/10.1063/1.4998686>.
- [85] J. Barbosa, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, F. Vaz, S. Carvalho, E. Alves,

- E. Le Bourhis, P. Goudeau, J.P. Rivière, Properties of MoN_xO_y thin films as a function of the N/O ratio, *Thin Solid Films*. 494 (2006) 201–206.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.192>.
- [86] J. Musil, P. Novák, M. Hromádka, R. Čerstvý, Z. Soukup, J. Savková, Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 215 (2013) 386–392. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.090>.
- [87] Y. Li, Y. Fan, Y. Chen, The preparation of molybdenum oxynitride by hydrazine reduction of MoO₃ at moderate temperature and its application in the selective hydrogenation of long-chain linear alkadienes, *Catal. Letters*. 82 (2002) 111–116.
<https://doi.org/10.1023/A:1020508612112>.
- [88] W. Ji, R. Shen, R. Yang, G. Yu, X. Guo, L. Peng, W. Ding, Partially nitrated molybdenum trioxide with promoted performance as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 699–704. <https://doi.org/10.1039/c3ta13708b>.
- [89] J. A. Drayton, D. D. Williams, R. M. Geisthardt, C. L. Cramer, J. D. Williams, J. R. Sites, Molybdenum oxide and molybdenum oxide-nitride back contacts for CdTe solar cells, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 33 (2015) 041201.
<https://doi.org/10.1116/1.4922576>.
- [90] P. M. Martin, *Deposition technologies for films and coatings*, 2005..
- [91] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, in: Elsevier, 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00025-3>.
- [92] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Alami, J. Bohlmark, A. P. Ehasarian, J. T. Gudmundsson, High power impulse magnetron sputtering discharges and thin film growth: A brief review, *Proceedings, Annu. Tech. Conf. - Soc. Vac. Coaters*. (2005) 458–464.
- [93] J. W. Bradley, H. Bäcker, Y. Aranda-Gonzalvo, P. J. Kelly, R. D. Arnell, The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed DC magnetron discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 165–174.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/11/2/307>.
- [94] J. Vlček, A. D. Pajdarová, J. Musil, Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering, *Contrib. to Plasma Phys.* 44 (2004) 426–436. <https://doi.org/10.1002/ctpp.200410061>.
- [95] V. Šimová, J. Vlček, Š. Zuzjaková, J. Houška, Y. Shen, J. Jiang, E. I. Meletis, V. Peřina, Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with controlled electrical conductivity and optical transparency, and with ultrahigh oxidation resistance, *Thin Solid Films*. 653 (2018) 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.064>.
- [96] M. M. M. Bilek, D. R. McKenzie, A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4345–4354. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.161>.
- [97] P. J. Kelly, C. F. Beevers, P. S. Henderson, R. D. Arnell, J. W. Bradley, H. Bäcker, A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 795–800. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00356-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00356-6).
- [98] P. S. Henderson, P. J. Kelly, R. D. Arnell, H. Backer, J. W. Bradley, Investigation into the properties of titanium based films deposited using pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 779–783. <https://doi.org/10.1016/S0257-8972>.

- [99] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films, *Mater. Surf. Process. by Dir. Energy Tech.* (2006) 67–110.
- [100] A. Anders, Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) S1–S9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.081>.
- [101] J. Čapek, M. Hála, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Deposition rate enhancement in HiPIMS without compromising the ionized fraction of the deposition flux, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/20/205205>.
- [102] D. Lundin, K. Sarakinos, An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 780–792. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.8>.
- [103] J. Čapek, S. Kadlec, Return of target material ions leads to a reduced hysteresis in reactive high power impulse magnetron sputtering: Experiment, *J. Appl. Phys.* 121 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4977816>.
- [104] S. Kadlec, J. Čapek, Return of target material ions leads to a reduced hysteresis in reactive high power impulse magnetron sputtering: Model, *J. Appl. Phys.* 121 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4977815>.
- [105] E. Wallin, U. Helmersson, Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 6398–6401. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.123>.
- [106] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, J. Kohout, Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films, *Vacuum.* 114 (2015) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.12.004>.
- [107] T. Kozák, J. Vlček, A parametric model for reactive high-power impulse magnetron sputtering of films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/5/055202>.
- [108] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 1661–1684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>.
- [109] A. Anders, Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS), *J. Appl. Phys.* 121 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4978350>.
- [110] A. Belosludtsev, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, Tunable composition and properties of Al-O-N films prepared by reactive deep oscillation magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 392 (2020) 125716. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125716>.
- [111] F. Ferreira, C. Sousa, A. Cavaleiro, A. Anders, J. Oliveira, Phase tailoring of tantalum thin films deposited in deep oscillation magnetron sputtering mode, *Surf. Coatings Technol.* 314 (2017) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.017>.
- [112] J. Lin, R. Chistyakov, C-axis orientated AlN films deposited using deep oscillation magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.025>.
- [113] J. Lin, B. Wang, W. D. Sproul, Y. Ou, I. Dahan, Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/8/084008>.

- [114] R. Bugyi, J. Vlček, J. Rezek, J. Lazar, High-rate reactive sputtering of dielectric stoichiometric films, Patent Nos. EP 2770083B1 (2015), US 9637814B2 (2017), CN 105264107B (2018), JP 6328150B2 (2018).
- [115] J. Bechhoefer, Feedback for physicists: A tutorial essay on control, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 783–836. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.783>.
- [116] P. Y. Chen, W. C. Wang, Y. T. Wu, Experimental investigation of thin film stress by Stoney's formula, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 143 (2019) 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.04.080>.
- [117] K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssiere, Hardness testing, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, 2001: pp. 3728–3736.
- [118] R. E. Smallman, A. H. W. Ngan, *Modern Physical Metallurgy: Eighth Edition*, 2013. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-05565-5>.
- [119] S. Vepřek, The search for novel, superhard materials, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 17 (1999) 2401–2420. <https://doi.org/10.1116/1.581977>.
- [120] ISO 14577-1, *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters*, n.d.
- [121] P. Calta, *Reaktivní depozice vrstev Si-B-C-N pomocí kontinuálních a pulzních magnetronových výbojů*, Disertační Práce ZČU. (2011).
- [122] J. Musil, *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, Nanostructured Coatings.* (2007) 407–463. https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5_10.
- [123] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [124] J. Blažek, J. Musil, P. Stupka, R. Čerstvý, J. Houška, Properties of nanocrystalline Al-Cu-O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1762–1767. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.039>.
- [125] J. Musil, S. Zenkin, R. Čerstvý, S. Haviar, Z. Číperová, (Zr,Ti,O) alloy films with enhanced hardness and resistance to cracking prepared by magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 322 (2017) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.006>.
- [126] T. Tölg, *Fyzikální praktikum*, ZČU, 2002.
- [127] L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Reports.* 13 (1958) 1–9.
- [128] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2005. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/8/9/012>.
- [129] M. Lattemann, A. P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. Å. O. Persson, U. Helmersson, Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 6495–6499. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.082>.
- [130] A. P. Ehiasarian, J. G. Wen, I. Petrov, Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 054301. <https://doi.org/10.1063/1.2697052>.
- [131] International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Database Sets 1-47, Pennsylvania,

- USA, (1997).
- [132] M. Federici, C. Menapace, A. Moscatelli, S. Gialanella, G. Straffelini, Effect of roughness on the wear behavior of HVOF coatings dry sliding against a friction material, *Wear*. 368–369 (2016) 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.10.013>.
- [133] M. Zhang, J. Jiang, P. Mareš, J. Houška, J. Vlček, E. I. Meletis, Effect of the Si content on the microstructure of hard, multifunctional Hf–B–Si–C films prepared by pulsed magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1343–1354. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.249>.
- [134] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, R. De Gryse, Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 013301-1–9. <https://doi.org/10.1063/1.2404583>.
- [135] J. Lazar, J. Vlček, J. Rezek, Ion flux characteristics and efficiency of the deposition processes in high power impulse magnetron sputtering of zirconium, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 1–9. <https://doi.org/10.1063/1.3481428>.
- [136] J. Vlček, K. Burcalová, A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010) 065010. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/6/065010>.
- [137] T. C. Lin, W. C. Huang, W. C. Lan, A study on the electrical and optical characteristics of IGZO films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 3077–3084. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1986-z>.
- [138] C. M. Hsu, W. C. Tzou, C. F. Yang, Y. J. Liou, Investigation of the high mobility IGZO thin films by using co-sputtering method, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 2769–2781. <https://doi.org/10.3390/ma8052769>.
- [139] J. Vlček, P. Kudláček, K. Burcalová, J. Musil, High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 25 (2007) 42. <https://doi.org/10.1116/1.2388954>.
- [140] D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, U. Helmersson, Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering, *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 (2008) 035021-1–6. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/3/035021>.
- [141] D. Y. Cho, J. Song, C. S. Hwang, W. S. Choi, T. W. Noh, J. Y. Kim, H. G. Lee, B. G. Park, S. Y. Cho, S. J. Oh, J. H. Jeong, J. K. Jeong, Y. G. Mo, Electronic structure of amorphous InGaO₃(ZnO)_{0.5} thin films, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1079–1081. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.156>.
- [142] C. H. Jung, H. I. Kang, D. H. Yoon, The electrical, optical, and structural properties of amorphous indium gallium zinc oxide films and channel thin-film transistors, *Solid. State. Electron.* 79 (2013) 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.10.002>.
- [143] A. D. Pajdarová, J. Vlček, J. Rezek, Optical emission spectroscopy during the deposition of zirconium dioxide films by controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 171908-1–11. <https://doi.org/10.1063/1.4977822>.
- [144] J. Vlček, D. Kolenatý, J. Houška, T. Kozák, R. Čerstvý, Controlled reactive HiPIMS—effective technique for low-temperature (300 °C) synthesis of VO₂ films with semiconductor-to-metal transition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 50 (2017) 38LT01-1–6. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8356>.

- [145] J. Vlček, D. Kolenatý, T. Kozák, J. Houška, J. Čapek, Š. Kos, Ion-flux characteristics during low-temperature (300 °C) deposition of thermochromic VO₂ films using controlled reactive HiPIMS, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 52 (2018) 025205-1–9. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae9c6>.
- [146] JCPDS-ICDD 2015 PDF-4 + Database (Newton Square, PA: International Centre for Diffraction Data), (n.d.).
- [147] N. W. Pi, M. Zhang, J. Jiang, A. Belosludtsev, J. Vlček, J. Houška, E. I. Meletis, Microstructure of hard and optically transparent HfO₂ films prepared by high-power impulse magnetron sputtering with a pulsed oxygen flow control, *Thin Solid Films*. 619 (2016) 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.059>.
- [148] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2019). NIST Atomic Spectra Database (version 5.7.1), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [Tue Jun 30 2020]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., (n.d.). <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
- [149] Y. Itikawa, Cross sections for electron collisions with oxygen molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 38 (2009) 1–20. <https://doi.org/10.1063/1.3025886>.
- [150] Y. Itikawa, Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 35 (2006) 31–53. <https://doi.org/10.1063/1.1937426>.
- [151] A. Belosludtsev, J. Houška, J. Vlček, S. Haviar, R. Čerstvý, J. Rezek, M. Kettner, Structure and properties of Hf-O-N films prepared by high-rate reactive HiPIMS with smoothly controlled composition, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5661–5667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.102>.
- [152] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of Ta-O-N films with tunable composition and properties, *Thin Solid Films*. 566 (2014) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.033>.
- [153] JCPDS-ICDD, PDF-4+ Database, International centre for diffraction data, Newton Square, PA, USA, 2020, (n.d.).
- [154] N. Li, Y. Li, G. Sun, Y. Ma, T. Chang, S. Ji, H. Yao, X. Cao, S. Bao, P. Jin, Selective and Tunable Near-Infrared and Visible Light Transmittance of MoO_{3-x} Nanocomposites with Different Crystallinity, *Chem. - An Asian J.* 12 (2017) 1709–1714. <https://doi.org/10.1002/asia.201700437>.
- [155] T. S. Sian, G. B. Reddy, Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 82 (2004) 375-386 of. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2003.12.007>.
- [156] A. Roy, A. Serov, K. Artyushkova, E. L. Brosha, P. Atanassov, T.L. Ward, Facile synthesis of high surface area molybdenum nitride and carbide, *J. Solid State Chem.* 228 (2015) 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.007>.
- [157] H. Simchi, B. E. McCandless, T. Meng, J. H. Boyle, W. N. Shafarman, MoO₃ back contact for CuInSe₂-based thin film solar cells, *MRS Proc.* 1538 (2013) 173–178. <https://doi.org/10.1557/opl.2013.1018>.
- [158] S. H. Mohamed, O. Kappertz, J. M. Ngaruiya, T. P. Leervad Pedersen, R. Drese, M. Wuttig, Correlation between structure, stress and optical properties in direct current sputtered molybdenum oxide films, *Thin Solid Films*. 429 (2003) 135–143. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00068-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00068-3).

- [159] N. Miyata, S. Akiyoshi, Preparation and electrochromic properties of rf-sputtered molybdenum oxide films, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1651–1655. <https://doi.org/10.1063/1.336307>.
- [160] M. F. J. Vos, B. Macco, N. F. W. Thissen, A. A. Bol, W. M. M. (Erwin) Kessels, Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2\text{Mo}$ and O_2 plasma, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 34 (2016) 01A103. <https://doi.org/10.1116/1.4930161>.
- [161] L. Lajaunie, F. Boucher, R. Dessapt, P. Moreau, Strong anisotropic influence of local-field effects on the dielectric response of $\alpha\text{-MoO}_3$, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 88 (2013) 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.115141>.
- [162] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W. M. Tang, Z. H. Lu, Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of MoO_3 , *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 215–226. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200993>.

Seznam prací disertanta

Články v impaktovaných časopisech

- [I] J. Rezek, J. Houška, **M. Procházka**, S. Haviar, T. Kozák, P. Baroch *In–Ga–Zn–O thin films with tunable optical and electrical properties prepared by high-power impulse magnetron sputtering*, Thin Solid Films 658 (2018) 27–32.
- [II] M. Kotrlová, P. Zeman, J. Houška, **M. Procházka**, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Vlček *High-temperature oxidation resistance and thermal stability of hard and optically transparent Hf–B–Si(–Y/Ho)–C–N films at temperatures up to 1600°C*, předloženo k publikaci v Journal of Non-Crystalline Solids
- [III] **M. Procházka**, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, K. Veltruská *Multifunctional MoO_x and MoO_xN_y films with 2.5 < x < 3.0 and y < 0.2 prepared using controlled reactive deep oscillation magnetron sputtering*, předloženo k publikaci v Thin Solid Films

Příspěvky na konferencích

- [IV] Šímová, J. Vlček, Š. Zuzjaková, R. Čerstvý, J. Houška, Z. Soukup, **M. Procházka**, *Magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N films with high oxidation resistance in air above 1500 °C*, 4th International Workshop and the 3rd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-4 and Mini SPM-3), 7.–11. 6. 2016, Plzeň, Czech Republic (spoluautor prezentace)
- [V] **M. Procházka**, V. Šímová, J. Vlček, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Rezek, K. Rusňák, *Magnetron-sputtered thick multilayer Zr(Hf)–B–(Si–)C coatings for erosion protection of steam-turbine blades*, 15th International Conference on Reactive Sputter Deposition 2016 (RSD 2016), 1.–2. 12. 2016 Ghent, Belgium (poster)
- [VI] **M. Procházka**, V. Šímová, J. Vlček, R. Čerstvý, S. Haviar, J. Rezek, K. Rusňák, *Magnetron-sputtered thick multilayer Zr(Hf)–B–(Si–)C coatings for erosion protection of steam-turbine blades*, E-MRS 2017 Spring Meeting, 22.–26. 5. 2017, Strasbourg, France (poster)
- [VII] **M. Procházka**, S. Babae Tooski, J. Vlček and R. Čerstvý, *Low-temperature Deposition of Thermochromic VO₂ Films on Glass and Kapton Using Reactive Deep Oscillation Magnetron Sputtering*, 16th International Conference on Reactive Sputter Deposition (RSD 2017), 4.–6. 12. 2017, Plzeň, Czech Republic (poster)
- [VIII] **M. Procházka**, V. Šímová, J. Vlček, M. Kotrlová, R. Čerstvý, J. Houška, *Magnetron Sputtered High-temperature Hf–B–Si–X–C–N (X = Y, Ho, Mo) Films with Controlled Optical Transparency and Electrical Conductivity*, 45th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2018), 23.–27. 4. 2018, San Diego, USA (ústní prezentace)
- [IX] J. Rezek, J. Houška, **M. Procházka**, S. Haviar, *In–Ga–Zn–O Thin Films with Tunable Optical and Electrical Properties Prepared by Reactive High-power Impulse Magnetron Sputtering*, 8th Forum on New Materials (CIMTEC 2018), 10.–14. 6. 2018, Perugia, Italy (spoluautor ústní prezentace)
- [X] **M. Procházka**, S. Babae Tooski, J. Vlček, R. Čerstvý, *Low-temperature deposition of thermochromic VO₂ films on glass and kapton using reactive deep oscillation*

- magnetron sputtering*, 9th International Conference on Fundamentals and Industrial Applications of HIPIMS (HIPIMS 2018), 27.–28. 6. 2018, Sheffield, UK (poster)
- [XI] **M. Procházka**, S. Babae Tooski, J. Vlček, R. Čerstvý, *Low-temperature deposition of thermochromic VO₂ films on glass and kapton using reactive deep oscillation magnetron sputtering*, 16th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2018), 17.–21. 9. 2018, Garmisch-Partenkirchen, Germany (poster)
- [XII] J. Rezek, **M. Procházka**, J. Houška, P. Novák, T. Kozák, *Reactive high-power impulse magnetron sputtering of IGZO and AZO thin films*, 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials and 4th E-MRS & MRS-J Bilateral Symposium, 14.–19. 10. 2018, Chania, Greece (spoluautor ústní prezentace)
- [XIII] J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, **M. Procházka**, P. Novák, A.D. Pajdarová, *High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of In–Ga–Zn–O and ZnO:Al thin films at low substrate temperature*, 17th International Conference on Reactive Sputter Deposition (RSD 2018), 6.–7. 12. 2018, Ghent, Belgium (spoluautor ústní prezentace)
- [XIV] P. Baroch, J. Rezek, **M. Procházka**, J. Houška, *Advantages of reactive HiPIMS for preparation of tunable properties of IGZO thin films*, 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2019), 17.–21. 3. 2019, Nagoya, Japan (spoluautor ústní prezentace)
- [XV] **M. Procházka**, F. A. F. Lahiji, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, *Reactive deep oscillation magnetron sputtering of Mo–O(–N) films with tunable composition and properties*, 37th Spring Meeting of the European Materials Research Society 2019 (E-MRS 2019), 27.–31. 5. 2019, Nice, France (ústní prezentace)
- [XVI] J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, **M. Procházka**, P. Novák, A.D. Pajdarová, *High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of In–Ga–Zn–O and ZnO:Al thin films: process and materiál*, 37th Spring Meeting of the European Materials Research Society 2019 (E-MRS 2019), 27.–31. 5. 2019, Nice, France (spoluautor ústní prezentace)
- [XVII] **M. Procházka**, F. A. F. Lahiji, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, *Tunable Mo–O(–N) films prepared using reactive deep oscillation magnetron sputtering*, 21st International Vacuum Congress 2019 (IVC 2019), 1.–5. 7. 2019, Malmö, Sweden (ústní prezentace)
- [XVIII] **M. Procházka**, F. A. F. Lahiji, J. Vlček, J. Houška, S. Haviar, R. Čerstvý, *Tunable Mo–O(–N) films prepared using reactive deep oscillation magnetron sputtering*, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2019 (EUROMAT 2019), 1.–5. 9. 2019, Stockholm, Sweden (ústní prezentace)
- [XIX] M. Kotrlová, P. Zeman, J. Houška, R. Čerstvý, **M. Procházka**, J. Vlček, *High-temperature oxidation resistance and thermal stability of hard and optically transparent Hf–B–Si–(Y/Ho–)C–N coatings*, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2019 (EUROMAT 2019), 1.–5. 9. 2019, Stockholm, Sweden (spoluautor posteru)

Seznam použitých symbolů a zkratek

Seznam použitých symbolů

A	absorpce
A_{lum}	integrální absorpce ve viditelné oblasti
A_p	průmět vtisku do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku
A_t	plocha terče
α	absorpční koeficient
B	magnetická indukce
C	korekce na plošný rozměr vzorku
c_l	rychlost zvuku v kapalině
c_s	rychlost zvuku v pevné látce
d	mezirovinná vzdálenost
$d\parallel, d\parallel^*$	označení orbitalů
E	Youngův modul
E_f	energie fotonu
E_g	zakázaný pás
E_i	Youngův modul indentoru
E_r	redukovaný Youngův modul
E_s	Youngův modul substrátu
E^*	efektivní Youngův modul
e	elementární náboj
ε	poměrné prodloužení
ε_c	korekční faktor závislý na tvaru hrotu
F	korekce na tloušťku vrstvy
F_{max}	maximální zatěžovací síla
f	opakovací frekvence pulzů
f_{micro}	opakovací frekvence mikropulzů
Φ_{ox}	tok kyslíku
Φ_{RG}	tok reaktivních plynů
φ_{lum}	spektrální citlivost lidského oka
φ_{sol}	spektrum slunečního záření v nulové nadmořské výšce
H	tvrdost
h	Planckova konstanta

h_c	korigovaná hloubka vtisku
h_{max}	maximální hloubka vtisku
h_r	plastická hloubka vtisku
I	proud
I_d	výbojový proud
J_t	proudová hustota
K_s	korekce geometrických tvarů hlavice
K_T	korekce teploty
k	extinkční koeficient
k_{550}	extinkční koeficient pro vlnovou délku 550 nm
λ	vlnová délka
μ	mobilita nosičů náboje
[N ₂]	podíl N ₂ v celkovém toku reaktivních plynů
n	index lomu
n_{550}	index lomu pro vlnovou délku 550 nm
n_c	koncentrace nosičů náboje
n_r	řád reflexe v Braggově rovnici
ν	frekvence světla
ν_p	Poissonova konstanta
ν_{pi}	Poissonova konstanta indentoru
ν_{ps}	Poissonova konstanta substrátu
P	průměrný výkon na terči
p	tlak
p_{ox}	parciální tlak kyslíku
$(p_{ox})_{cr}$	kritický parciální tlak kyslíku
p_{RG}	parciální tlak reaktivních plynů
$(p_{RG})_{cr}$	kritický parciální tlak reaktivních plynů
π, π^*	označení orbitalů
R	reflektance
R_0	zakřivení substrátu před depozicí
R_1	zakřivení substrátu po depozici
R_{lum}	integrální reflektance ve viditelné oblasti
ρ	elektrická rezistivita
ρ_l	hustota kapaliny

ρ_s	hustota povrchu
$\langle S_d \rangle$	průměrná výkonová hustota
$\max S_d$	maximální výkonová hustota na terči v píku
S_{da}	průměrná výkonová hustota na terči v pulzu
σ	pnutí ve vrstvě
σ_{el}	elektrická vodivost
σ_m	napětí působící na materiál
ΔT	rozdíl v transmitanci
ΔT_{2500}	rozdíl v transmitanci pro vlnovou délku 2500 nm
T	transmitance
T_d	depoziční teplota
T_{lum}	integrální transmitance ve viditelné oblasti
T_r	teplota v místnosti
T_{tr}	teplota přechodu
t_b	čas začátku
t_e	čas konce
t_f	tloušťka vrstvy
t_{on}	délka napěťového pulzu
t'_{on}	délka napěťového pulzu definovaná softwarem
t_{off}	délka pauzy mezi napěťovými pulzy
t'_{off}	délka pauzy mezi napěťovými pulzy definovaná softwarem
t_s	tloušťka substrátu
θ	úhel, který svírá rovina odrazu s odraženým paprskem
ΔU	rozdíl napětí mezi hroty
U_d	napětí na magnetronu
U_{da}	průměrné napětí v pulzu
U_f	plovoucí potenciál
U_H	Hallovo napětí
v	dopadová rychlost kapek
W_e	elastické zotavení
W_{el}	elastická práce
W_{pl}	plastická práce

Seznam použitých zkratk

AC	střídavý proud	„Alternating Current“
APS	atmosferický plazmový nástřik	„Atmospheric Plasma Spraying“
at. %	atomová procenta	
a. u.	libovolné jednotky	„Arbitrary Units“
CVD	chemická depozice z plynné fáze	„Chemical Vapor Deposition“
DC	stejnsměrný proud	„Direct Current“
DOMS	magnetronové naprašování s makropulzy tvořenými velmi krátkými mikropulzy	„Deep Oscillation Magnetron Sputtering“
EDS	energieově disperzní spektrometr	„Energy Dispersive Spectrometer“
HiPIMS	vysokovýkonové naprašování	„High Power Impulse Magnetron Sputtering“
HVOF	vysokorychlostní nástřik	„High Velocity Oxygen Fuel“
IGZO	vrstvy z india, galia, zinku a kyslíku	„Indium Gallium Zinc Oxide“
ITO	cínem dopovaný In_2O_3	„Indium Tin Oxide“
LCD	displej z tekutých krystalů	„Liquid Crystal Display“
OLED	organická elektroluminiscenční dioda	„Organic Light-Emitting Diode“
PVD	fyzikální depozice z plynné fáze	„Physical Vapor Deposition“
RF	vysokofrekvenční (radiofrekvenční)	„Radio Frequency“
SEM	skenovací elektronový mikroskop	„Scanning electron microscopy“
TCO	transparentní vodivé oxidy	„Transparent Conductive Oxides“
UMA	měřicí modul ke spektrofotometru	„Universal Measurement Accessory“
WDS	vlnově disperzní spektrometr	„Wavelength Dispersive Spectrometer“
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie	„X-ray Photoelectron Spectroscopy“
XRD	rentgenová difrakce	„X-Ray Diffraction“
XRF	rentgenová fluorescence	„X-Ray Fluorescence“

Anotace

Předmětem předkládané disertační práce je studium čtyř multikomponentních nanostrukturních materiálů připravených pomocí pulzní magnetronové depozice. Ve všech čtyřech případech bylo hlavním cílem připravit a následně charakterizovat materiály, které slibují vysoký potenciál využití v různých aplikacích. Celá práce je rozdělena do sedmi kapitol.

V první kapitole je v krátkosti popsán úvod do světa tenkovrstvých materiálů a povlaků. Navazuje kapitola druhá, která uvádí čtenáře do současného stavu problematiky studovaných materiálů. Třetí kapitola stanovuje cíle disertační práce. Ve čtvrté jsou uvedeny použité metody přípravy a charakterizace povlaků a vrstev. Hlavní pátá kapitola uvádí veškeré získané výsledky přehledně rozdělené do čtyř částí podle zkoumaných materiálů.

První studie se zabývá erozní odolností proti vodním kapkám s vysokými rychlostmi. Byly připraveny povlaky Zr-B-C, u kterých byl zkoumán vliv tloušťky na mechanické vlastnosti. Následně byla zkoumána záměna Hf za Zr a přidání Si. Všechny připravené povlaky vykazují vysokou tvrdost (až 31 GPa), nízké kompresní pnutí (≤ 1 GPa) a vyšší erozní odolnost než samotná ocel T671 a povlak WC-Co₁₀Cr₄.

Ve druhé studii bylo dokázáno, že reaktivní vysokovýkonové naprašování HiPIMS je efektivní metodou k přípravě vrstev In-Ga-Zn-O. Při naprašování v čistém Ar je hodnota průměrné výkonové hustoty S_{da} vhodným parametrem pro řízení změny koncentrace kyslíku ve vrstvách vedoucí ke změně optických a elektrických vlastností. Při $S_{da} = 1020 \text{ Wcm}^{-2}$ byly připraveny vrstvy s vysokou transparentností ($k_{550} \leq 4 \times 10^{-3}$), nízkou rezistivitou ($5 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{m}$) a vyšší mobilitou nosičů náboje. Přidání malého množství O₂ do plazmatu ovlivňuje prvkové složení vrstev. Transparence zůstává vysoká ($k_{550} \leq 9 \times 10^{-3}$) bez ohledu na S_{da} , ovšem s rostoucí S_{da} roste rezistivita až na $8 \times 10^3 \text{ } \Omega\text{m}$ a klesá mobilita nosičů náboje.

Třetí část je věnována studiu termochromických vrstev VO₂. Bylo prokázáno, že při využití vysokovýkonového naprašování metodou DOMS je možné připravit termochromické vrstvy VO₂ při nízké teplotě ($T_d \leq 330 \text{ } ^\circ\text{C}$) na sodnovápenatém skle a na polymerních fóliích Kapton bez použití předpětí a bez strukturní šablony. Vrstvy připravené na skle vykazovaly rozdíl transmitance v infračervené oblasti $\Delta T = 45 \%$ při přechodové teplotě $T_{tr} = 65 \text{ } ^\circ\text{C}$, u vrstev na Kaptonu byl rozdíl ΔT dokonce 60% při přechodové teplotě $T_{tr} = 64 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Poslední studie se zabývá vrstvami MoO_x a MoO_xN_y, kde $2,5 < x < 3,0$ a $y < 0,2$, připravenými pomocí metody DOMS při nízké teplotě ($< 120 \text{ } ^\circ\text{C}$). Zkoumán byl vliv parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a podíl N₂ ve směsi reaktivních plynů na složení, strukturu a optické, elektrické a mechanické vlastnosti. Ačkoliv je změna parciálního tlaku kyslíku

čtrnáctinásobná, výsledkem je pouze malá změna v prvkovém složení (z $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ na $\text{Mo}_{28}\text{O}_{72}$), která ovšem vede k velké změně optických (změna T_{lum} ze 79 % na 0 %) a elektrických (ρ se mění o více než 10 řádů) vlastností. Při přidání pouhých 4 at. % N do vrstev (z $\text{Mo}_{26}\text{O}_{74}$ na $\text{Mo}_{26}\text{O}_{70}\text{N}_4$) dojde k poklesu T_{lum} k 0 % a změně ρ o více než 6 řádů.

V šesté kapitole jsou shrnuty dosažené výsledky. Kapitola sedm pak uvádí seznam citované literatury a přehled prací disertanta.

Annotation

This thesis reports on study of four multicomponent nanostructure materials prepared by pulsed magnetron deposition. In all four cases, the main aim was to prepare and characterize promising materials with high potential in various applications. The thesis is divided into seven chapters.

The first and second chapters are devoted to introduction and literature overview of studied materials and their applications. The third chapter defines the aims of this thesis. In the fourth chapter methodology of preparation and characterization is described. The main fifth chapter is divided into four parts, which describes the achieved results.

The first study deals with water droplets erosion resistance. The effect of the coating thickness on the mechanical properties was analyzed for Zr-B-C coatings. Then we analyzed the effect of using Hf instead of Zr and addition of Si. All films exhibit high hardness (up to 31 GPa), low compressive stress (≤ 1 GPa) and erosion resistance higher than T671 steel and WC-Co₁₀Cr₄ coating.

In the second part it was shown, that the HiPIMS is effective technique for preparation of In-Ga-Zn-O thin films. The value of the pulse-averaged target power density S_{da} is a suitable parameter for changing of the film oxygen concentration and thus changing optical and electrical properties of the films even without any O₂ admixture into the discharge. Films prepared with $S_{da} = 1020 \text{ Wcm}^{-2}$ exhibit high transparency ($k_{550} \leq 4 \times 10^{-3}$), low resistivity ($5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$), and higher mobility of the charge carriers. A small admixture of O₂ into the discharge plasma strongly influences the elemental composition of the formed films. The optical transparency remains high ($k_{550} \leq 9 \times 10^{-3}$) independent of the S_{da} . However, with increasing S_{da} the resistivity increases up to $8 \times 10^3 \Omega\text{m}$ and the mobility decreases.

The third part focuses on thermochromic VO₂ films. We proved that it is possible to use DOMS technique for preparation of thermochromic VO₂ films at low temperature ($T_d \leq 330 \text{ }^\circ\text{C}$) on soda-lime glass and Kapton without substrate bias and without structural template. VO₂ films on glass exhibit $\Delta T = 45 \%$ with transition temperature $T_{tr} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ and films on Kapton exhibit even higher $\Delta T = 60 \%$ with transition temperature $T_{tr} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$.

The last part describes MoO_x and MoO_xN_y films with $2.5 < x < 3.0$ and $y < 0.2$ prepared using DOMS at low temperature ($< 120 \text{ }^\circ\text{C}$). We investigated the effect of oxygen partial pressure p_{ox} and N₂ fraction in the total reactive gases flow, respectively, on elemental composition, structure, and optical, electrical and mechanical properties. Although we changed the p_{ox} fourteen times, the compositional change is very small (from Mo₂₆O₇₄ to Mo₂₈O₇₂).

Nevertheless, it leads to enormous change in optical (T_{lum} changes from 79 % to 0 %) and electrical (ρ changes over 10 orders of magnitude) properties. Adding of only 4 at. % of N into the films (from $Mo_{26}O_{74}$ to $Mo_{26}O_{70}N_4$) results in decrease of T_{lum} to 0% and change of ρ over 6 orders of magnitude.

The sixth chapter summarizes the achieved results and in the last chapter, there is a list of used literature.