

Ing. Patrik Novák

Autoreferát dizertačnej práce

# ANALÝZA REZIDUÁLNYCH NAPÄTÍ V TENKÝCH VRSTVÁCH POMOCOU RTG DIFRAKCIE PRI MALOM UHLE DOPADU

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: Fyzikálne inžinierstvov študijnom odbore5.2.48 Fyzikálne inžinierstvo

Miesto a dátum: Bratislava, 01.06.2017

# SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY

Ing. Patrik Novák

Autoreferát dizertačnej práce

# ANALÝZA REZIDUÁLNYCH NAPÄTÍ V TENKÝCH VRSTVÁCH POMOCOU RTG DIFRAKCIE PRI MALOM UHLE DOPADU

na získanie akademickej hodnosti doktor (philosophiae doctor, PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: Fyzikálne inžinierstvo

Miesto a dátum: Bratislava, jún 2017

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

Na	Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave Ing. Patrik Novák Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva Fakulta elektrotechniky a informatiky Slovenská technická univerzita v Bratislave Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava	
Predkladatel':		
Školiteľ:	doc. RNDr. Edmund Dobročka, CSc. Elektrotechnický ústav Slovenská akadémia vied Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava	
Oponenti:	prof. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD. Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave J. Bottu 25 817 24 Trnava doc. RNDr. Tomáš Roch, Dr. techn. Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky Mlynská dolina F1 842 48 Bratislava	
Autoreferát bol rozo	oslaný:	
Obhajoba dizertačn	ej práce sa koná:h	
Na	Ústave jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave, miestnosť	

prof. Dr. Ing. Miloš Oravec dekan FEI STU

# OBSAH

1	ÚVOD DO RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	4
	1.1 TENZOR NAPÄTIA A TEXTÚRA V TENKÝCH POLYKRYŠTALICKÝCH VRSTVÁCH	4
	1.2 SÚRADNICOVÁ SÚSTAVA A JEJ TRANSFORMÁCIE	5
	1.3 ANALÝZA NAPÄTIA POMOCOU RTG DIFRAKCIE	6
	1.3.1 Klasifikácia metód podľa geometrie experimentálneho usporiadania	8
	1.3.1.1 Metóda sin <sup>2</sup> $\psi$	8
	1.3.1.2 Difrakcia pri malom uhle dopadu	8
2	VÝSLEDKY	11
	2.1 NEKOPLANÁRNA MODIFIKÁCIA DIFRAKCIE PRI MALOM UHLE DOPADU	11
	2.1.1 Geometria usporiadania	
	2.1.2 Korekcie na lom pri nekoplanárnej geometrii	
	2.2 VÝPOČET RTG NAPÄŤOVÝCH FAKTOROV PRE VZORKU S VÝRAZNOU TEXTÚROU	15
	2.3 OPTIMALIZÁCIA MRIEŽKOVÝCH PARAMETROV	21
	2.4 MERANIE NAPÄTIA V TENKÝCH VRSTVÁCH ZNO	21
	2.5 VÝSLEDKY MERANÍ	
3.	. ZHRNUTIE	
4.	. SUMMARY	
5.	. LITERATÚRA	
6.	. PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ	

# 1 ÚVOD DO RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Zvyškové napätia v polykryštalickom materiáli vznikajú ako dôsledok nehomogénnych deformácií. Všeobecnú klasifikáciu zvyškových napätí je možné nájsť v práci Macherauch et al. [1], kde je zvyškové napätie definované ako napätie, ktoré pôsobí v uzavretom objeme bez vonkajšej záťaže. Meranie zvyškových napätí má nezastupiteľný význam pri nedeštruktívnej charakterizácii rôznych materiálov. Dôvodom tohto záujmu je, že zvyškové (vnútorné) napätia môžu zásadným spôsobom ovplyvniť mechanické správanie, životnosť materiálov a súčiastok. Veľký význam to má aj pre technológov, ktorí pripravujú tenké vrstvy rôznymi depozičnými technikami a je pre nich dôležité poznať ako súvisí prítomné zvyškové napätie v tenkej vrstve s rôznou technológiou prípravy takýchto vrstiev. Vznik zvyškových napätí je väčšinou zapríčinený nehomogénnou distribúciou elastických alebo plastických deformácií v celom objeme vzorky. Zvyškové napätia I. druhu ( $\sigma^{I}$ ), tiež nazývané makroskopické napätia, sú konštantné (homogénne) v rámci určitých makroskopických oblasti vzorky, ktoré dokážeme merať vďaka posunu difrakčných maxím pomocou rtg difrakcie. V polykryštalických tenkých vrstvách môže túto oblasť reprezentovať niekoľko stoviek až niekoľko tisíc zŕn (kryštalitov). Podrobnú klasifikáciu zvyškového napätia môže nájsť čitateľ v prácach [2] a [3]. Zámerom je vypracovanie metodiky vyšetrovania zvyškového napätia v tenkých vrstvách, ktoré sa vyznačujú silnou textúrou. K meraniu bola zvolená technika pri malom uhle dopadu rtg žiarenia. Vzhľadom na experimentálne možnosti boli stanovené tieto ciele:

- 1. Oboznámiť sa s technikou prípravy vzoriek a zvládnuť metódy rtg analýzy zvyškových napätí.
- 2. Navrhnúť modifikovaný postup na určenie reziduálnych napätí v textúrovaných tenkých vrstvách pri súčasnom zachovaní podmienok difrakcie pri malom uhle.
- 3. Preskúmať vplyv lomu rtg žiarenia na určenie reziduálnych napätí pre prípad nekoplanárnej difrakcie pri malom uhle.
- 4. Pomocou vhodného modelu pre interakciu zŕn preskúmať vplyv stupňa textúry na určenie reziduálnych napätí v tenkých vrstvách ZnO.
- 5. Vypracovať metódu na súčasné určenie mechanického napätia v tenkej vrstve a rovnovážnych mriežkových parametrov pomocou rtg difrakcie pri malom uhle dopadu pre prípad, keď materiál vrstvy má inú než kubickú symetriu.
- 6. Pomocou rtg difrakcie pri malom uhle dopadu zistiť prítomnosť gradientu zvyškového napätia v tenkej vrstve a pokúsiť sa stanoviť jeho priebeh.

Parametre vrstiev a ich následné spracovanie sme zvolili s ohľadom na ich možné využitie v moderných technologických aplikáciách.

Väčšina meraní je uskutočnená na Elektrotechnickom ústave Slovenskej akadémie vied na difraktometri Bruker D8 DISCOVER. Príprava vzoriek sa uskutočnila na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU.

### 1.1 Tenzor napätia a textúra v tenkých polykryštalických vrstvách

Mechanické napätie v materiáli je výsledkom vzájomného pôsobenia síl na určitú elementárnu plochu, ktoré vyvolávajú deformáciu. Stav napätia v danom bode vzorky je možné popísať tenzorom druhého rádu, ktorý má vo všeobecnom prípade 9 zložiek. V prípade symetrického tenzora a vhodnej voľbe súradnicovej sústavy sú nediagonálne zložky tenzora rovné nule. Prítomnosť napätí spôsobuje deformáciu materiálu, ktorá je v rámci lineárnej teórie elasticity opísaná symetrickým tenzorom malých deformácií, ktorý je taktiež možné vhodnou voľbou súradnicovej sústavy diagonalizovať. Vo všeobecnosti sú zložky tenzorov napätia aj deformácie funkciou priestorových súradníc a sú previazané sústavou parciálnych diferenciálnych rovníc, ktoré s výnimkou najjednoduchších prípadov možno riešiť len numerickými metódami [4]. Podstatné zjednodušenie nastáva v prípade tenkých vrstiev, kde možno predpokladať laterálnu homogenitu vrstiev a zložky  $\sigma$  a  $\varepsilon$  sú potom nezávislé od priestorových súradníc x a y ležiacich v rovine vzorky. Môže sa prejaviť len prípadná závislosť od hĺbky – z. Ďalej možno predpokladať, že v tenkých vrstvách deponovaných rôznymi technológiami nie je dôvod pre vznik šmykových napätí. Tiež za predpokladu ak povrch vrstvy je mechanicky nezaťažený, môžeme uvažovať so stavom rovinnej napätosti, v ktorom tenzor napätia má pri vhodnej orientácii osí x a y len dve nezávislé zložky. Posledným možným zjednodušením je predpoklad rotačnej symetrie napäťového stavu tenkej vrstvy, ktorý je vo väčšine prípadov splnený a nie je narušený ani prípadnou jednoosou textúrou s osou textúry kolmou na rovinu vzorky. Tenzor napätia má potom jedinú nenulovú komponentu  $\sigma = \sigma_{11} = \sigma_{22}$  (ktorá môže byť závislá od hĺbky z) a možno ho písať v maticovom tvare

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{\sigma} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} \end{pmatrix} \tag{1.1}$$

Vzťah medzi jednotlivými komponentami napätia  $\sigma$  a malých deformácií  $\varepsilon$  v rámci lineárnej teórie elasticity popisuje Hookov zákon [5], [6]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{1.2}$$

kde  $C_{ijkl}$  je tzv. tenzor tuhosti. Polykryštalická tenká vrstva je zložená z množstva kryštalitov, ktoré majú rôznu orientáciu. Elastická deformácia každého takéhoto kryštalitu je určená pomocou elastických konštánt. V prípade, ak je orientácia kryštalitov čisto náhodná, materiál je kvázi izotropný, to znamená, že mechanické vlastnosti materiálu na makroskopickej úrovni sú v každom smere rovnaké, avšak na mikroskopickej úrovni vo všeobecnosti platí anizotropia. V prípade ak je materiál textúrovaný, to znamená, že orientácia kryštalitov nie je náhodne rozdelená, ale prevláda v určitom smere prednostná orientácia, v tom prípade tenká vrstva aj na makroskopickej úrovni vykazuje anizotropiu. Zvyškové napätie v tenkej vrstve môže dosahovať až niekoľko GPa. Takéto napätie vznikajúce v tenkých vrstvách ovplyvňuje výrazným spôsobom ich funkčné vlastnosti.

#### 1.2 Súradnicová sústava a jej transformácie

Pri práci s vektorovými a tenzorovými veličinami častokrát vzniká potreba zmeniť súradnicovú sústavu. Typickým príkladom je problém merania a vyhodnocovania reziduálnych napätí, keď tenzor napätia je vztiahnutý na sústavu spojenú so vzorkou, elastické koeficienty sú udané v sústave spojenej s všeobecne orientovaným kryštalitom a deformácia mriežky sa meria v nejakom smere sklonenom voči normále k povrchu vzorky. Analýza napätí vyžaduje vyjadriť všetky veličiny v tej istej súradnicovej sústave. Každú transformáciu súradnicovej sústavy do inej sústavy možno vyjadriť cez transformačnú maticu, ktorú sa zvykne nazývať rotačnou maticou. V prípade transformácie ľubovoľného vektora  $\boldsymbol{v} = (v_1, v_2, v_3)$  z jednej súradnicovej sústavy do druhej sa vychádza z nasledovného vzťahu [4]:

$$v_i' = a_{ij}v_j \tag{1.5}$$

kde  $a_{ij}$  predstavuje transformačnú maticu z nečiarkovanej do čiarkovanej súradnicovej sústavy. Ak sú obidve sústavy ortonormálne a majú rovnakú točivosť (napr. sú pravotočivé), potom determinant matice je rovný 1 a jej transpozícia je rovná inverznej matici.

Častokrát sa vyskytuje situácia, keď sú známe súradnice jednotkových vektorov  $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$  v pôvodnej súradnicovej sústave  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  a treba nájsť transformačnú maticu na prevod vektorov a tenzorov z pôvodnej do čiarkovanej sústavy. Tu sa dá využiť skutočnosť, že riadky transformačnej matice sú totožné so súradnicami vektorov  $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$  v pôvodnej sústave. Ak sú vektory čiarkovanej sústavy vyjadrené ako  $\mathbf{x}' = (\mathbf{x}'_x, \mathbf{x}'_y, \mathbf{x}'_z)$ ,  $\mathbf{y}' = (y'_x, y'_y, y'_z), \mathbf{z}' = (z'_x, z'_y, z'_z)$ , transformačná matica má tvar

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x'_x & x'_y & x'_z \\ y'_x & y'_y & y'_z \\ z'_x & z'_y & z'_z \end{pmatrix}$$
(1.6)

Pre transformáciu vektora možno symbolicky písať

$$\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{A}\boldsymbol{v} \tag{1.7}$$

kde v' a v sú vyjadrené v podobe stĺpcového vektora. Pre inverznú transformáciu (z čiarkovanej do nečiarkovanej), platí:

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{A}^{-1} \boldsymbol{v}' = \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{v}' \tag{1.8}$$

alebo pomocou zložiek

$$v_j = a_{ji}^T v_i' \tag{1.9}$$

Pri transformácii tenzorov 2. rádu, ako sú mechanické napätie a deformácia, sa postupuje podľa vzťahu [4]:

$$T'_{ij} = a_{ik}a_{jl}T_{kl} = a_{ik}T_{kl}a^{T}_{lj}$$
(1.10)

a v maticovej forme [7]

$$T' = ATA^T \tag{1.11}$$

Výhodou tejto úpravy je, že transformácia tenzora 2. rádu sa dá písať vo veľmi prehľadnej forme, kde pôvodný tenzor je násobený "spredu" transformačnou maticou a "zozadu" jej transpozíciou. Pre opačnú transformáciu analogicky platí:

$$T = \mathbf{A}^T T' \mathbf{A} \tag{1.12}$$

Pre tenzory vyšších rádov sa podobné zjednodušenie aplikovať nedá. Napríklad v prípade transformácie tenzorov  $C_{ijkl}$  treba použiť všeobecné vzťahy

$$C'_{mnop} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}C_{ijkl} \tag{1.13}$$

#### 1.3 Analýza napätia pomocou rtg difrakcie

Dnes existuje množstvo metód dostupných k vyšetrovaniu zvyškového napätia. Vzhľadom na nedeštruktívny charakter rtg difrakčných techník sú práve tieto techniky vhodné pri analýze vlastností materiálov, ktoré umožňujú určiť tenzor mechanického napätia v rôznych kryštalických fázach. Z difrakčného záznamu je možné získať množstvo informácií o skúmanom materiáli, napr. k určovaniu veľkosti napätia sa sleduje zmena alebo posun difrakčných maxím, integrálna intenzita difrakčných maxím obsahuje informácie o kryštalografickej textúre [8], tvar a šírka difrakčných maxím nesie informácie o veľkosti (distribúcii) domén a o prítomnosti defektov v polykryštáli ako sú dislokácie a vrstevné chyby [9]. Pri analýze napätia sa vychádza z Braggovho zákona, potom je možné určiť deformáciu  $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$  v smere danom uhlami  $\varphi$  a  $\psi$  nasledovne

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \frac{d_{\varphi\psi}^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} \tag{1.14}$$

kde  $d_0^{hkl}$  je tabuľková hodnota medzirovinnej vzdialenosti bez prítomnosti napätia. Smer merania deformácie je totožný so smerom difrakčného vektora, ktorý sa zvyčajne označuje pomocou uhlov  $\varphi$  a  $\psi$ , kde  $\psi$  je uhol medzi povrchovou normálou vzorky a difrakčným vektorom a  $\varphi$  zodpovedá rotácii vzorky okolo povrchovej normály. Ak je vo vrstve na povrchu vzorky prítomné reziduálne napätie všeobecného charakteru, jej deformácia bude charakterizovaná tenzorom malých deformácií  $\varepsilon_{ij}^S$ , ktorého tvar vztiahnutý na súradnicovú sústavu spojenú so vzorkou (horný index *S*). Je vhodné zaviesť ďalšiu "laboratórnu" súradnicovú sústavu spojenú s difraktometrom tak, že jej tretia os bude rovnobežná s difrakčným vektorom meranej difrakcie. Ak sa meria difrakcia *hkl* v smere určenom uhlami  $\varphi$  a  $\psi$ , nameranú deformáciu  $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$  možno stotožniť so zložkou  $\varepsilon_{33}^{L}$  tenzora deformácie vyjadreného v laboratórnej súradnicovej sústave (horný index *L*). Aplikáciou transformačného vzťahu (1.11) možno získať vyjadrenie celého tenzora deformácií v sústave *L*. Ako je vidieť zo vzťahu (1.11), pre výpočet zložky  $\varepsilon_{33}^L$  sú postačujúce prvky z tretieho riadku transformačnej matice a tretieho stĺpca jej transpozície. Podľa (1.6) sú to práve zložky jednotkového vektora v smere difrakčného vektora vyjadrené v sústave *S*, ktoré možno určiť pomocou uhlov  $\varphi$  a  $\psi$ :

$$\mathbf{m}^{S} = \begin{pmatrix} \sin\psi\cos\varphi\\ \sin\psi\sin\varphi\\ \cos\psi \end{pmatrix}$$
(1.15)

Pre deformáciu  $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$  potom platí

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \varepsilon_{33}^L = m_i^S \varepsilon_{ij}^S m_j^S \tag{1.16}$$

Meraním pri rôznych kombináciách uhlov  $\varphi a \psi$  (aspoň šiestich) možno určiť všetky zložky tenzora  $\varepsilon_{ij}^{S}$  [10]. Na prechod od deformácií k napätiam je potrebné uvažovať anizotropiu kryštalických materiálov, ktorá zásadným spôsobom ovplyvňuje stanovenie reziduálnych napätí z difrakčných experimentov. Schematické rozdelenie polykryštalických látok z hľadiska ich anizotropie je na Obr. 1.1.



Obr. 1.1 Klasifikácia polykryštalických vzoriek

V prípade ak vzorka je tvorená anizotropnými kryštalitmi, ktorých orientácia nie je náhodná, ale vykazuje prednostné usporiadanie v aspoň jednom smere, hovoríme, že vzorka má textúru. V takomto prípade je potrebné poznať koeficienty, nazývané difrakčné napäťové faktory a značené obvykle ako  $F_{ij}$ . Tieto faktory závisia aj od smeru, v ktorom sa meria deformácia, t. j. od uhlov  $\varphi$  a  $\psi$ . Napäťové faktory  $F_{ij}$  počítané pre konkrétny typ materiálu závisia od zvoleného modelu interakcie zŕn, ako aj od typu a stupňa textúry vo vzorke.

#### Modely interakcie zŕn

Pre výpočet difrakčných napäťových faktorov (prípad, ak je materiál anizotropný) je potrebné zvoliť niektorý z modelov interakcie zŕn, ktorý popíše makroskopické elastické vlastnosti skúmaného polykryštalického materiálu. Medzi najjednoduchšie modely interakcie zŕn patrí Voigtov a Reussov model. Voigtov model predpokladá, že všetky kryštality vo vzorke sú deformované rovnako, čoho dôsledkom je, že rôzne orientované kryštality majú rozdielny tenzor napätia čo spôsobuje narušenie mechanickej rovnováhy v oblasti hraníc zŕn [11]. Nakoľko Voigtov model môže do značnej miery zastrieť efekty súvisiace s prítomnosťou textúry sa v rámci dizertačnej práce obmedzíme len na Reussov model. Tento model je v porovnaní s Voigtovým prístupom vhodnejší na posúdenie vplyvu textúry. Reussov model predpokladá rovnomerné rozloženie napätia vo vzorke, t.j. tenzor napätia (vo vzorkovej súradnicovej sústave) je rovnaký pre všetky kryštality vo vzorke, dôsledkom čoho je tenzor deformácie rozdielny pre každý kryštalit. V tomto prípade sú difrakčné elastické konštanty aj pre kubické materiály od *hkl* závislé a difrakčné napäťové faktory sú dané vzťahom:

$$F_{ij}(\psi,\varphi,hkl) = m_k^s \frac{\int_0^{2\pi} S_{ijkl}^s(hkl,\gamma,\varphi,\psi) f(hkl,\gamma,\varphi,\psi) d\gamma}{\int_0^{2\pi} f(hkl,\gamma,\varphi,\psi) d\gamma} m_l^s$$
(1.17)

Vo vzťahu (1.17) parameter f predstavuje vhodnú reprezentáciu orientačnej distribučnej funkcie a popisuje prítomnú textúru,  $S_{ijkl}^{s}$  je tenzor poddajnosti vo vzorkovej súradnicovej sústave.

Existuje množstvo ďalších modelov interakcie zŕn, v ktorých autori navrhli rôzne zlepšenia týchto základných modelov zavedením ďalších modelových fitovacích parametrov. [12-20]

#### Metóda súboru kryštalitov

Vyhodnotenie napätia v prípade makroskopicky anizotropného materiálu, ktorý sa vyznačuje prítomnosťou silnej textúry, bol navrhnutý autormi [21]. Princíp navrhnutej metódy spočíva v tom, že všetky kryštality s rovnakou orientáciou považujeme za jeden kryštál. To znamená, že sa predpokladá rovnaké napätie u všetkých kryštálov patriacich do jedného súboru kryštalitov, pričom u ostatných môže byť napätie odlišné. Súbor kryštalitov je charakterizovaný Millerovými indexami {*mnr*} mriežkových rovín orientovaných paralelne s povrchom vzorky a indexami (*uvw*) vyjadrujúcimi kryštalografický smer, v ktorom sa meria deformácia. Deformáciu  $\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl}$  je možné vypočítať z tenzora deformácie v smere difrakčného vektora vo vzorkovej súradnicovej sústave s použitím transformačných vzťahov z kapitoly 1.2. Určenie deformácie  $\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl}$  pre konkrétnu difrakciu hkl je možné len pre určité kombinácie  $\varphi$  a  $\psi$ , v závislosti od kryštálovej štruktúry skúmaného materiálu a orientácie súboru kryštalitov [21], [22]. Pre prípad hexagonálneho materiálu s vláknovou textúrou s osou (001) kolmou k povrchu bol odvodený vzťah v tvare [23]:

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \varepsilon_{33}^{L} = [(s_{11} + s_{12} - 2s_{13})\sin^2\psi + 2s_{13}]\sigma_{\parallel}^{S}$$
(1.18)

Metóda súboru kryštalitov je významným zjednodušením v porovnaní s prácnymi výpočtami, ktoré treba vykonať v prípade použitia iných modelov interakcie zŕn. Je preto užitočné zistiť, pre aký stupeň textúry je metóda súboru kryštalitov použiteľná, prípadne aká je systematická chyba v určení reziduálneho napätia, ak sa na vyhodnotenie použije táto metóda pre vzorky s menej výraznou textúrou.

### 1.3.1 Klasifikácia metód podľa geometrie experimentálneho usporiadania

Aj keď všetky metódy určené na meranie reziduálnych napätí pomocou rtg difrakcie sú založené na tom istom fyzikálnom princípe spočívajúcom v zmene nameranej deformácie v závislosti od uhla  $\psi$ , ktorý zviera smer merania s normálou k povrchu vzorky, jednotlivé experimentálne usporiadania sa dajú rozdeliť podľa spôsobu, ktorým sa výsledky experimentu získavajú.

# **1.3.1.1** Metóda sin<sup>2</sup> $\psi$

Metóda  $\sin^2 \psi$  je základná metóda analýzy zvyškových napätí v polykryštalických materiáloch, pri ktorej sa premeriava profil difrakčnného maxima jednej vhodne zvolenej difrakcie *hkl* pri rôznych uhloch  $\psi$  náklonu povrchu vzorky vzhľadom na difrakčnú rovinu. Pri výbere difrakcie treba mať na pamäti, že presnosť merania polohy difrakčného maxima vzrastá s Braggovým uhlom, na druhej strane však dochádza k poklesu intenzity. Voľba vhodnej difrakcie je preto otázkou kompromisu. Nevýhodou tejto metódy je premenlivá hĺbka prieniku, ktorá závisí od uhla  $\psi$  a môže skomplikovať vyhodnotenie merania, ak je vo vzorke hĺbkovo závislé napätie. Meranie prebieha pri konštantnom uhle  $\varphi$  pri minimálne dvoch uhloch  $\psi$ . Na základe posunu difrakčných maxím je možné zostrojiť závislosť  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  od sin<sup>2</sup>  $\psi$ , uvedená závislosť by mala byť lineárna. Hodnota napätia sa určí zo smernice tejto závislosti. V praxi sa však často pozorujú odchýlky od linearity.

# 1.3.1.2 Difrakcia pri malom uhle dopadu

Metóda bola pôvodne navrhnutá pre analýzu tenkých a veľmi tenkých polykryštalických vrstiev, ale vzhľadom na geometriu usporiadania je vhodná aj na meranie reziduálnych napätí. Kým pri Braggovej-Brentanovej metóde, ako aj pri štandardnej metóde sin<sup>2</sup>  $\psi$ , sa pri meraní otáča aj vzorka, a teda uhol dopadu rtg žiarenia sa v priebehu merania mení, pri tejto metóde sa vzorka nepohybuje, uhol dopadu žiarenia je konštantný a pohybuje sa len detektor. Dôležité je, že všetky zaregistrované difrakčné maximá pochádzajú od mriežkových rovín, ktoré sú naklonené voči normále k povrchu vzorky. V priaznivom prípade stačí uskutočniť jedno meranie a z presného vyhodnotenia polohy maxím je možné zostrojiť závislosť sin<sup>2</sup>  $\psi$  a určiť hodnotu reziduálneho napätia. V prípade difrakcie pri malom uhle (z angličtiny GIXRD – Grazing Incidence X-ray Diffraction) nie je potrebné uskutočniť náklony okolo uhla  $\psi$ , pre ktorý platí  $\psi = \theta - \alpha$ , kde  $\alpha$  je uhol dopadu rtg žiarenia. Podobne ako pri metóde sin<sup>2</sup>  $\psi$  je možné zostrojiť závislosť  $\varepsilon_{\phi\psi} - \sin^2 \psi$  a určiť zvyškové napätie zo smernice grafu. Je však užitočné mať na pamäti, že jednotlivé body v grafe pochádzajú od rôznych rovín {*hk*], a teda závislosť je viac náchylná na nelinearitu, tiež prítomnosť silnej textúry môže dramaticky znížiť

počet zaregistrovaných difrakčných maxím. Výhodou tohto usporiadania je, že uhol dopadu, ktorý sa obyčajne volí v rozmedzí od 0,2° do 3°, sa v priebehu merania nemení, a teda všetky informácie obsiahnuté v difrakčnom zázname pochádzajú z tenkej vrstvy blízko povrchu vzorky a približne z rovnakej hĺbky. Meraním pri rôznych uhloch dopadu možno meniť hĺbku prieniku rtg žiarenia do vzorky a študovať prípadnú hĺbkovú zmenu rôznych štruktúrnych parametrov (nielen napätia) vo vzorke.



Obr. 1.2 Najpoužívanejšia konfigurácia GIXRD s Göbelovým parabolickým zrkadlom.

Tenké vrstvy, ktoré sa väčšinou analyzujú metódou GIXRD (typická konfigurácia GIXRD je znázornená na Obr. 1.2.), majú častokrát veľmi dokonalý, hladký povrch, na ktorom sú obyčajne splnené podmienky pre úplný odraz rtg žiarenia. S týmto efektom sú spojené dva javy, ktoré treba zohľadniť, keď sa uhol dopadu blíži ku kritickému uhlu pre daný materiál. Prvým je lom rtg žiarenia pri vstupe do vzorky, t. j. zmena smeru vlnového vektora. Dôsledkom tohto efektu je, že skutočná hodnota Braggovho uhla, resp. jeho dvojnásobku, sa mierne líši od hodnoty, ktorá zodpovedá nameranej polohe difrakčného maxima. Túto skutočnosť je nutné zohľadniť v prípadoch, keď je znalosť presnej hodnoty Braggovho uhla dôležitá, napr. pri určovaní reziduálneho napätia. Treba podotknúť, že k lomu žiarenia dochádza aj v prípade difraktovaného lúča, zmena jeho smeru je však malá, keďže uhol, pod ktorým žiarenie vystupuje zo vzorky, je zvyčajne oveľa väčší než kritický uhol. Druhý efekt sa týka zmeny hĺbky prieniku rtg žiarenia. V blízkosti kritického uhla dochádza k prudkému poklesu intenzity žiarenia vo vzorke v porovnaní s hodnotou, ktorá zodpovedá štandardnému koeficientu zoslabovania. Tento jav treba zohľadniť pri všetkých difrakčných experimentoch, ktoré prebiehajú pri uhloch dopadu v blízkosti kritického uhla. Na druhej strane efekt možno využiť pri štúdiu hĺbkovej zmeny štruktúrnych parametrov v pripovrchových vrstvách vzorky v škále jednotiek, prípadne desiatok nanometrov.

#### Kritický uhol

Pri prechode svetelného lúča z opticky hustejšieho do opticky redšieho prostredia, charakterizovaných indexami lomu, dochádza k úplnému odrazu svetelného lúča. Uhol, pri ktorom totálny odraz nastane, je špecifický pre každú látku. Nazýva sa Brewsterov alebo kritický uhol. Lom svetelného lúča na rozhraní dvoch prostredí je možné opísať pomocou Snellovho zákona. Index lomu pre prípad rtg žiarenia sa zvykne uvádzať v tvare  $n = 1 - \delta - i\beta$  a je nepatrne menší než jedna pre všetky materiály. Po zohľadnení skutočnosti, že index lomu vzduchu je pre rtg žiarenie rovný jednej a s použitím priblíženia cos  $x \approx 1 - x^2/2$  a s uvážením len reálnej časti indexu lomu je možné nájsť vyjadrenie pre kritický uhol v tvare [5]

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \tag{1.19}$$

Kritický uhol pre rtg žiarenie Cu K<sub>a</sub> je pre všetky materiály menší než 1°, väčšinou leží v intervale  $0,1^{\circ} - 0,4^{\circ}$ . Pre ZnO je jeho hodnota  $0,334^{\circ}$ .

#### Lom rtg žiarenia na rozhraní

Pri rozbore šírenia rtg žiarenia vo vzorke treba vziať do úvahy otázku spojitosti zložiek vlnového vektora na rozhraní. Ak je veľkosť vlnového vektora mimo vzorky  $K = |\mathbf{K}| = 2\pi/\lambda$ , vo vzorke sa jeho veľkosť zmení na  $k = |\mathbf{k}| = nK$ . Okrajové podmienky na rozhraní vyžadujú, že sa musia rovnať dotyčnicové súradnice vlnových vektorov mimo a vo vzorke, teda  $k_x = K_x = K \cos \alpha$  (Obr. 1.3). Zo súradníc vlnového vektora vo vzorke možno vyjadriť uhol  $\alpha_t$  z výrazu

$$\alpha_t = \arctan\frac{k_z}{k_x} = \arctan\frac{B_+(\alpha)}{\cos\alpha}.$$
(1.20)

Pre difraktovaný lúč vystupujúci zo vzorky pod uhlom  $2\theta - \alpha$  (Obr. 1.4) je uhol  $\alpha_i$  daný výrazom

$$\alpha_i = \arctan \frac{B_+(2\theta - \alpha)}{\cos(2\theta - \alpha)}.$$
(1.21)



Obr. 1.3 Lom rtg lúča vo vzorke

Význam uhlov  $\alpha_t$ ,  $\alpha_i$ ,  $2\theta_r$  je vysvetlený na Obr. 1.4.



**Obr. 1.4** Schematický nákres dráhy rtg lúča a jeho lom pre prípad koplanárnej geometrie. Primárny lúč je označený červenou farbou a difraktovaný modrou.

Skutočná hodnota dvojnásobku Braggovho uhla je potom daná pomocou uhlov  $\alpha_t$  a  $\alpha_i$  ako

$$2\theta_r = \alpha_t + \alpha_i \tag{1.22}$$

Vzhľadom na to, že vo väčšine prípadov je  $2\theta - \alpha \gg \alpha_c$ , lom difraktovaného lúča možno zanedbať, teda  $\alpha_i \approx 2\theta - \alpha$ , a pre korekciu  $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_r$  možno písať

$$\Delta 2\theta = 2\theta - (\alpha_t + \alpha_i) \approx 2\theta - \alpha_t - (2\theta - \alpha) =$$

$$= \alpha - \alpha_t$$
(1.23)

#### Zmena hĺbky prieniku rtg žiarenia

Hĺbka prieniku rtg žiarenia závisí od uhla dopadu žiarenia, pričom výrazné zmeny nastávajú v blízkosti kritického uhla  $\alpha_c$ . Štandardne hĺbka prieniku závisí od  $sin\alpha/\mu$ , kde  $\mu$  predstavuje lineárny absorpčný koeficient. V prípade uhlov blízko uhla  $\alpha_c$  platí [5]:

$$\tau_{1/e} = \frac{\lambda}{4\pi B_-} \tag{1.24}$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka použitého žiarenia. Vzťah korektne popisuje zmeny hĺbky prieniku žiarenia, vďaka čomu je možné sledovať štruktúrne vlastnosti presným nastavením uhla dopadu  $\alpha$ .

#### 2 VÝSLEDKY

#### 2.1 Nekoplanárna modifikácia difrakcie pri malom uhle dopadu

Meranie napätí pomocou rtg difrakcie je založené na meraní deformácie v určitom smere pri rôznych uhloch  $\psi$ od normály k povrchu. V prípade, že merané vzorky sa nevyznačujú textúrou, je pomocou štandardnej koplanárnej geometrie šikmého dopadu možné získať dostatočný počet difrakcií, ktoré sa dajú využiť na určenie napätia prítomného vo vzorke. Avšak v prípade prítomnosti silnej textúry je táto metóda nedostačujúca pretože orientácia prístupných difrakcií je ostro lokalizovaná okolo diskrétnych hodnôt  $\psi$  a počet difrakcií, ktoré je možné odmerať pri konštantnom uhle dopadu  $\alpha$  a  $\chi = 0^{\circ}$ , je nedostačujúci pre určenie napäťového stavu meranej vzorky. Tento nedostatok je možné odstrániť použitím metódy, ktorá je založená na kombinácii techniky šikmého dopadu (GIXRD) s natáčaním vzorky okolo osi y. Táto umožňuje zachovať konštantnú hĺbku prieniku a zároveň zmerať intenzitu takých difrakcií, ktoré v prípade koplanárnej geometrie ( $\chi = 0^{\circ}$ ) sú neprístupné. Princíp metódy je zobrazený na Obr. 2.1. Majme vzorku, ktorá sa vyznačuje textúrou s prednostnou orientáciou smeru [001] rovnobežne s normálou n povrchu vzorky. Normálové vektory  $n_{hkl}$ rovín {*hkl*} jednotlivých kryštalitov zvierajú pri tomto type textúry s povrchovou normálou n uhol  $\psi$  z istého intervalu okolo optimálnej hodnoty  $\eta$ , ktorá zodpovedá uhlu medzi rovinami {*hkl*} a (001) a dá sa vypočítať z mriežkových parametrov daného materiálu. Čím je textúra výraznejšia, tým je spomenutý uhlový interval užší. Pre presný uhol  $\psi = \eta$  ležia vektory  $n_{hkl}$  na kužeľovej ploche s rozponom  $\eta$  naznačenej sivým prstencom (Obr. 2.1.) okolo normály  $\boldsymbol{n}$ . Ak na vzorku dopadá rtg žiarenie pod uhlom  $\alpha$ , pre difrakciu hkl zvierajú difrakčné vektory  $g_{hkl}$  pre rôzne kryštality so smerom dopadajúceho žiarenia uhol  $\pi/2 - \theta$ . V prípade netextúrovanej vzorky nastáva difrakcia pre všetky možné orientácie vektorov  $g_{hkl}$ , ktoré ležia na kužeľovej ploche s rozponom  $\pi/2 - \theta$  okolo smeru dopadajúceho žiarenia naznačenej oranžovým oblúkom na obr. 5.1. – vzdialenosť oblúku od vrcholu kužeľa zodpovedá jednotkovému vektoru v smere  $g_{hkl}$ . Pre textúrovanú vzorku sa však realizujú difrakcie len pre tie vektory  $\boldsymbol{g}_{hkl}$ , ktoré súčasne ležia aj na kužeľovej ploche tvorenej vektormi  $\boldsymbol{n}_{hkl}$ , teda predstavujú priesečníky obidvoch kužeľových plôch – schematicky označené zelenými segmentami na Obr. 2.1. Dĺžka segmentov sa zmenšuje s rastúcim stupňom textúry. Z obrázku je tiež vidieť, že nie všetky kombinácie uhlov  $\eta$ ,  $\theta$  a  $\alpha$  vedú k pretínaniu kužeľových plôch, a teda v textúrovanej vzorke vo všeobecnosti nie všetky difrakcie sú dosiahnuteľné vhodnou orientáciou vzorky. Difraktované lúče, ktorých difrakčné vektory ležia v priesečníkoch kužeľových plôch, však nesmerujú do detektora. Aby ich bolo možné registrovať, je nevyhnutné natočiť vzorku tak, aby sa priesečníky (zelené segmenty na Obr. 2.1.) dostali do difrakčnej roviny určenej smerom primárneho lúča a stredom aktívnej plošky detektora, avšak pri súčasnom zachovaní uhlu dopadu  $\alpha$ . Geometricky to znamená pootočiť vzorku okolo smeru primárneho lúča. Požadované pootočenie možno dosiahnuť vhodnou voľbou uhlov  $\omega$  a  $\chi$  goniometra.



Obr. 2.1 Princíp nekoplanárnej difrakcie pri malom uhle dopadu.

#### 2.1.1 Geometria usporiadania

Pri štandardnom – koplanárnom ( $\chi = 0^{\circ}$ ) GIXRD usporiadaní je uhol  $\omega$  goniometra priamo rovný požadovanému uhlu dopadu  $\omega = \alpha$  a difrakčný vektor zviera s normálou povrchu vzorky uhol  $\psi = \theta - \alpha$ . Pri natočení vzorky o uhol  $\chi \neq 0^{\circ}$  tieto jednoduché vzťahy prestávajú platiť a treba ich nahradiť novými, ktoré možno odvodiť pomocou obrázku 2.2.



Obr. 2.2 Súradná sústava a orientácia normálového vektora

Z Obr. 2.2 dostávame vyjadrenie pre  $\chi$  a  $\omega$  v tvare

$$\chi = \arccos \sqrt{\frac{\cos^2 \psi - 2\cos \psi \sin \theta \sin \alpha + \sin^2 \alpha}{\cos^2 \theta}}$$
(2.1.1)

$$\omega = \arcsin\frac{\sin\alpha}{\cos\chi} \tag{2.1.2}$$

Pri takto nastavených uhloch  $\chi$  a  $\omega$  dopadá primárny lúč na povrch vzorky pod uhlom  $\alpha$  a difraktované žiarenie pre zvolenú difrakciu leží v difrakčnej rovine a mieri do detektora.

#### 2.1.2 Korekcie na lom pri nekoplanárnej geometrii

V prípade merania pri malom uhle dopadu blížiacom sa ku kritickému uhlu  $\alpha_c$ , ak sú splnené podmienky pre úplný odraz, dochádza k zmene smeru dopadajúceho a vystupujúceho žiarenia do a zo vzorky. V prípade nekoplanárneho usporiadania ( $\chi \neq 0^\circ$ ) sa primárny aj difraktovaný lúč lámu v dvoch rozdielnych rovinách, ktoré nie sú totožné s difrakčnou rovinou, ako je to schematicky znázornené na Obr. 2.3. Z náčrtu je vidieť, že korekcie na lom pre obidva lúče sa uplatnia len čiastočne, pretože s rastúcim uhlom  $\chi$  sa zmenšuje priemet korekcie do difrakčnej roviny. Taktiež je evidentné, že zmenu korekcie treba zohľadniť aj v prípade, keď sa ku kritickému uhlu  $\alpha_c$  blíži len vstupný uhol  $\alpha$ .



**Obr. 2.3** Schematický nákres dráhy rtg lúča a jeho lom pre prípad nekoplanárnej geometrie. Primárny lúč je označený červenou farbou a difraktovaný modrou.

Veľkosť korekcie k Braggovmu uhlu je daná ako

$$\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_r \tag{2.1.4}$$

Odvodené vzťahy umožňujú stanoviť korekcie aj v extrémnom a zriedkavom prípade, keď nielen primárny, ale aj difraktovaný lúč zvierajú s povrchom vzorky uhol blízky kritickému uhlu, t. j.  $\alpha \approx \alpha_c$ ,  $\alpha'' \approx \alpha_c$ . Hodnoty uhlov  $\alpha_t$  a  $\alpha_i$  "lomených" lúčov sa počítajú podľa štandardného postupu odvodeného pre koplanárny prípad (vzťahy (1.24) a (1.25)). Na Obr. 2.6 sú znázornené korekcie k Braggovmu uhlu  $\Delta 2\theta$  pre ZnO pre rôzne hodnoty uhla náklonu  $\chi$ . Krivky boli získané pomocou (2.1.4). Z výsledkov je vidieť, že pre všetky hodnoty  $\chi$  dosahuje korekcia maximálnu hodnotu pri kritickom uhle a s narastajúcim vyklopením vzorky okolo osi  $\chi$  korekcia klesá. Tento trend správne vystihuje aj približný výraz (2.1.5).



**Obr. 2.6** Korekcie  $\Delta 2\theta$  vykreslené ako závislosť od uhlu dopadu rtg žiarenia  $\alpha$  pre rôzne uhly  $\chi$ .

Z výsledkov je vidieť, že pre všetky hodnoty  $\chi$  dosahuje korekcia maximálnu hodnotu pri kritickom uhle a s narastajúcim vyklopením vzorky okolo osi  $\chi$  korekcia klesá.



**Obr. 2.7** Vykreslenie korekcií  $\Delta 2\theta$  ako funkciu uhla  $\chi$  pre sedem difrakcií vzorky ZnO. Korekcie sú počítané pre uhly dopadu  $\alpha = 0,3^{\circ}$  a  $\alpha = 1,5^{\circ}$ .

Názornejšiu predstavu o vplyve lomu rtg žiarenia na posun polohy difrakčných maxím možno získať, ak sa korekcie vypočítajú pre konkrétne difrakcie analyzovanej vzorky. Na Obr. 2.7 je znázornená korekcia  $\Delta 2\theta$  ako funkcia  $\chi$  (náklonu vzorky) pre rôzne hodnoty  $\psi$  blízko optimálnych uhlov  $\eta$  pre sedem najsilnejších difrakcií vzorky ZnO. Je vidieť, že korekcia v prípade uhlu dopadu  $\alpha = 0,3^{\circ}$  je omnoho väčšia ako pre  $\alpha = 1,5^{\circ}$ . Z Obr. 2.7 je tiež zrejmé, že veľkosť korekcie klesá s rastúcim uhlom náklonu  $\chi$ . Z hodnôt korekcie  $\Delta 2\theta$  možno vypočítať "chybu" v určení medzirovinných vzdialeností jednotlivých mriežkových rovín polykryštalickej vrstvy ZnO, a teda aj chybu vypočítaného reziduálneho napätia. Možno ju definovať ako napätie  $\sigma_{ref}$  potrebné na vykompenzovanie posunu  $\Delta 2\theta$ , ktorý je spôsobený lomom žiarenia. Pre konkrétne difrakcie možno zostrojiť aj príslušnú závislosť  $\varepsilon_{\psi} = f(\sin^2 \psi)$  formálne pripomínajúcu základný graf metódy sin<sup>2</sup>  $\psi$ . Na Obr. 2.8 a 2.9 sú znázornené závislosti  $\varepsilon_{\psi}$  pre uhly dopadu  $\alpha = 0,3^{\circ}$  a  $\alpha = 1,5^{\circ}$ .



**Obr. 2.8** Simulovaná sin<sup>2</sup>  $\psi$  závislosť vychádzajúca z vypočítaných hodnôt korekcie  $\Delta 2\theta$  pre uhol dopadu  $\alpha = 0,3^{\circ}$ .



**Obr. 2.9** Simulovaná  $\sin^2 \psi$  závislosť vychádzajúca z vypočítaných hodnôt korekcie  $\Delta 2\theta$  pre uhol dopadu  $\alpha = 1,5^{\circ}$ .

Aj keď tieto závislosti nie sú monotónne a body v grafoch vykazujú značný rozptyl, možno z nich získať odhad chyby, ktorou je zaťažené vyhodnotenie zvyškového napätia, ak sa zanedbá vplyv lomu rtg žiarenia. Pre textúrovanú vzorku možno použiť metódu súboru kryštalitov a zo smernice priamky preloženej bodmi v grafoch na Obr. 2.8 a 2.9 možno získať hodnotu "kompenzačného" napätia  $\sigma_{ref}$ . Pre elastické koeficienty ZnO je hodnota takto určeného napätia  $\sigma_{ref} \approx -100$  MPa pre  $\alpha = 1,5^{\circ}$  a  $\sigma_{ref} \approx -800$  MPa pre  $\alpha = 0,3^{\circ}$ . Tieto hodnoty treba pripočítať k výsledným hodnotám napätia, ak sa vo vzorkách uplatní lom rtg žiarenia. Vzhľadom na veľký rozptyl hodnôt v grafoch na Obr. 2.8 a 2.9 treba uvedené napätia pokladať za približný odhad korekcie. Z hľadiska presnosti merania je oveľa korektnejšie namerané hodnoty polôh difračných maxím skorigovať na začiatku vyhodnocovacieho procesu. Avšak bez ohľadu na približnosť uvedených korekcií je evidentné, že efekt lomu žiarenia nie je možné zanedbať, ak sa meranie realizuje pri uhloch dopadu blízko kritickému uhlu  $\alpha_c$ .

## 2.2 Výpočet rtg napäťových faktorov pre vzorku s výraznou textúrou

V prípade makroskopickej elastickej anizotropie (prípad textúrovaných vzoriek) je pre určenie reziduálneho napätia potrebné použiť rtg (difrakčné) napäťové faktory (XSF)  $F_{ij}$ . Sú to koeficienty, ktoré spájajú jednotlivé komponenty tenzora napätia s priemernou deformáciou { $\epsilon_{33}^{hkl}$ } v smere difrakčného vektora. Ich vyjadrenie pomocou elastických konštánt závisí od zvoleného modelu interakcie zŕn. Pre posúdenie vplyvu textúry na vyhodnotenie napätia v textúrovaných ZnO vrstvách bol vybraný Reussov model, ktorý predpokladá rovnaký napäťový stav vo všetkých kryštalitoch vo vzorke.



**Obr. 2.10** Príklad polykryštalickej vzorky s vyobrazením vzťažnej sústavy vzorky  $\{S\}$  a kryštálu  $\{C\}$  [5]

Pre výpočet deformácií  $\varepsilon_{ij}^{S}$  teda treba vyjadriť tenzor  $S_{ijkl}^{S}$  pomocou jeho zložiek  $S^{C}$  v súradnicovej sústave spojenej s kryštalografickými osami (Obr. 2.10) všeobecne orientovaného kryštalitu (horný index C), v ktorej sú štandardne uvedené koeficienty  $S_{ij}^{c}$  v dvojindexovom tvare. Jednotlivé koeficienty súvisia so zložkami tenzora tuhosti C<sub>ii</sub> podľa vzťahov z [24]. V súlade so značením zavedeným v časti 1.2 považujme súradnicovú sústavu spojenú s kryštalografickými osami za čiarkovanú. Je výhodnejšie transformovať tenzor napätia do sústavy spojenej s kryštalografickými osami, vykonať výpočet deformácie a následne transformovať tenzor deformácie späť do "vzorkovej" súradnicovej sústavy. Všetky spomenuté výpočty možno prezentovať v maticovom tvare. Orientačný vzťah medzi dvoma súradnicovými sústavami je vo všeobecnosti udávaný pomocou Eulerových uhlov [25]. Toto vyjadrenie je však pre naše účely nepoužiteľné, pri výpočte XSF treba použiť uhlové premenné, ktoré sa nezhodujú ani s jednou variantou definíce Eulerových uhlov. Na obrázku 2.11a je znázornená súradnicová sústava spojená so vzorkou, pričom os z je kolmá na povrch vzorky. Pre kryštalit s osou [001] orientovanou kolmo na rovinu vzorky možno sústavu spojenú s kryštalografickými osami stotožniť so sústavou vzorky. Jednotkový vektor v smere difrakčného vektora  $n_{hkl}$  nech zviera s osou z uhol  $\eta$ . Tento uhol je totožný s uhlom medzi rovinami (*hkl*) a (001) a dá sa vypočítať z mriežkových parametrov daného kryštálu. Vzhľadom na transverzálnu izotropiu hexagonálnych kryštálov možno bez ujmy na všeobecnosti predpokladať, že vektor  $n_{hkl}$  leží v rovine xz. Pri výpočte XSF treba uvažovať príspevky len tých kryštalitov, ktorých vektory  $n_{hkl}$  sú navzájom rovnobežné a ich orientácia sa líši len rôznym otočením okolo vektora  $n_{hkl}$ . Teda do difrakcie hkl meranej pri uhle  $\psi$  od normály k povrchu budú prispievať len kryštality, ktorých orientácia je charakterizovaná uhlami podľa Obr. 2.11b. Ich vektor  $n_{hkl}$  zviera s osou z uhol  $\psi$ , kryštalografická os [001] leží na kuželovej ploche s rozponom  $\eta$  (Obr 2.11a) a jej pootočenie okolo smeru  $n_{hkl}$  je dané uhlom  $\gamma$ . Vzhľadom na predpokladanú rotačnú symetriu textúry možno opäť bez ujmy na všeobecnosti predpokladať, že vektor  $n_{hkl}$  je vyklonený o uhol  $\psi$  v rovine xz.



Obr. 2.11 Orientácia kryštalitu v súradnej sústave xyz.

Pri tejto orientácii kryštalitu budú osi x'y'z' spojené s kryštalitom (pôvodne totožné s osami xyz na Obr. 2.11a) smerovať ako je to naznačené na Obr. 2.12. Ich súradnice voči sústave xyz treba vyjadriť pomocou uhlových parametrov  $\eta$ ,  $\psi$  a  $\gamma$ .



Obr. 2.12 Čiarkovaná a nečiarkovaná súradnicová sústava.

Pre priemerná deformáciu v prípade rovinnej napätosti platí

$$\left\{\varepsilon_{33}^{hkl}(\psi,\eta)\right\} = F_{11}(\psi,\eta)\sigma_{11} + F_{22}(\psi,\eta)\sigma_{22}$$
(2.2.5)

Pričom rtg napäťové faktory sú dané integrálmi [26]

$$F_{11}(\psi,\eta) = \frac{\int_0^{2\pi} A(\psi,\eta,\gamma) f(\psi,\eta,\gamma) d\gamma}{\int_0^{2\pi} f(\psi,\eta,\gamma) d\gamma}$$
(2.2.6)

$$F_{22}(\psi,\eta) = \frac{\int_{0}^{2\pi} B(\psi,\eta,\gamma) f(\psi,\eta,\gamma) d\gamma}{\int_{0}^{2\pi} f(\psi,\eta,\gamma) d\gamma}$$
(2.2.7)

Parameter  $f(\psi, \eta, \gamma)$  charakterizuje textúru v tenkej vrstve. V prípade jednoosovej textúry s prednostnou orientáciou smeru [001] rovnobežne s normálou **n** povrchu vzorky možno pre parameter f použiť Gaussovu distribučnú funkciu v tvare

$$f = \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\rho^2}\right) \tag{2.2.8}$$

kde smerodajná odchýlka  $\rho$  charakterizuje stupeň textúry,  $\phi$  reprezentuje uhol medzi osou [001] rôzne natočených kryštalitov a normálou  $\mathbf{n}$  k povrchu vzorky. Pri integrácii si treba uvedomiť symetriu funkcie fvoči zrkadleniu podľa roviny  $\mathbf{xy}$ . Inými slovami, f je klesajúcou funkciou  $\phi$  len v intervale  $\langle 0, \pi/2 \rangle$  a musí byť rastúcou v intervale  $\langle \pi/2, \pi \rangle$ , pretože rovnakú distribúciu musia vykazovať aj osi [001] voči normále k povrchu vzorky. Tento fakt je ilustrovaný na Obr. 2.16, kde sú kružnicami znázornené koncové body vektorov [001] a [001] pri otáčaní kryštalitu okolo smeru  $\mathbf{n}_{hkl}$ . Pre uhly  $\gamma \approx \pi$ , je uhol medzi osou [001] a normálou k povrchu menší než uhol medzi [001] a normálou vzorky. Na Obr. 2.17 je znázornená závislosť parametrov f,  $A(\psi, \eta, \gamma)$  a  $B(\psi, \eta, \gamma)$  od uhla natočenia  $\gamma$  pre vybrané hodnoty uhlov  $\eta$  a  $\psi$ . Na Obr. 2.18 je vidieť priebeh deformácie  $\varepsilon_{33}^{hkl}(\psi, \eta, \gamma)$  v závislosti od uhla  $\gamma$ . Deformácie sú počítané pre hodnotu napätia  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = -1$ GPa.



**Obr. 2.16** Princíp natáčania kryštalitu okolo  $\gamma$  (reprezentuje kružnica).

Obr. 2.17 ilustruje, akým spôsobom ovplyvňuje textúra priemernú deformáciu  $\{\varepsilon_{33}^{hkl}(\psi,\eta)\}$  prostredníctvom parametrov *A* a *B*. Funkcia *f* nadobúda najväčšie hodnoty pre uhly  $\gamma \approx 0$ , prípadne  $\gamma \approx \pi$  (Obr. 2.17 a)), pričom je evidentná asymetria obidvoch príspevkov (modré oblúčiky na Obr. 2.16). Meniaci sa priebeh funkcie *f* pre rôzne hodnoty uhlov  $\eta$  a  $\psi$  spôsobuje, že do veličiny  $\{\varepsilon_{33}^{hkl}(\psi,\eta)\}$  prispievajú rôzne veľké časti kriviek znázorňujúcich priebeh parametrov *A* a *B* (obr. 2.17 b) – e)),



**Obr. 2.17** a) Závislosť parametra f od uhla natočenia  $\gamma$  pre vybrané hodnoty uhlov  $\eta$  a  $\psi$  pre stupeň textúry  $\rho = 20^{\circ}$ . Závislosť napäťových faktorov A a parametra f od uhla natočenia  $\gamma$ : b) pre  $\eta = 55^{\circ}$  a  $\psi = 60^{\circ}$ , d) pre  $\eta = 75^{\circ}$  a  $\psi = 80^{\circ}$  pre rôzne stupne textúry  $\rho$ . Závislosť napäťových faktorov B a parametra f od uhla natočenia  $\gamma$ : c) pre  $\eta = 55^{\circ}$  a  $\psi = 60^{\circ}$ , e) pre  $\eta = 75^{\circ}$  a  $\psi = 80^{\circ}$  pre rôzne stupne textúry  $\rho$ .



**Obr. 2.18** Vypočítané hodnoty deformácie v závislosti od uhla  $\gamma$  pre tenkú vrstvu ZnO pri tlakovom napätí  $\sigma_{\parallel} = -1$ GPa. a) Uhol  $\psi = \eta = 10^{\circ}$ , b) Uhol  $\psi = \eta = 40^{\circ}$ , c) Uhol  $\psi = \eta = 60^{\circ}$ , d) Uhol  $\psi = \eta = 65^{\circ}$ , e) Uhol  $\psi = \eta = 70^{\circ}$ , f) Uhol  $\psi = \eta = 85^{\circ}$ .

Na základe vzťahov (2.2.5 – 2.2.8) boli vypočítané hodnoty deformácie  $\{\varepsilon_{33}^{hkl}(\psi,\eta)\}$  pre prípad tlakového napätia  $\sigma_{\parallel} = -1$ GPa ako funkcia parametra textúry  $\rho$  pre rôzne uhly  $\psi = \eta$  (pozri Obr. 2.19). Zvolené uhly zodpovedajú difrakciám 002, 102, 101, 110. Z grafov je možné vidieť, že stupeň textúry výrazným spôsobom ovplyvňuje meranú deformáciu, resp. zvyškové napätie. Smer kriviek pre rôzne uhly  $\psi = \eta$  naznačuje, že výsledná sin<sup>2</sup> $\psi$  závislosť bude ovplyvnená zmenou textúrneho parametra, čo bude mať za následok zmenu v smernici tejto závislosti, čo v konečnom dôsledku bude vplývať na výslednú hodnotu zvyškového napätia. K výraznej zmene meranej deformácie dochádza ak stupeň textúry je vyšší ako 10°. Z toho dôvodu boli vynesené simulované sin<sup>2</sup> $\psi$  závislosti pre 5 vybraných difrakcií: 106, 103, 102, 101, 201 ako funkcia textúry. Na Obr. 2.20 sú zobrazené sin<sup>2</sup> $\psi$  závislosti, pričom je možné sledovať vplyv textúrneho parametra. Je vidieť, že vplyv textúry ovplyvňuje rozloženie bodov. V zásade sledujeme dva hraničné prípady: a to keď stupeň textúry je malý, vtedy hovoríme, o ideálnej vzorke s jednoosou textúrou (Obr. 2.20). V druhom prípade, keď stupeň textúry je vysoký, hovoríme o vzorke, ktorá má náhodne orientované zrná, teda nevykazuje textúru (Obr. 2.20).



**Obr. 2.19** Vypočítaná deformácia  $\varepsilon_{\psi}$  ako funkcia parametra textúry  $\rho$  pre tenkú vrstvu ZnO pri tlakovom napätí  $\sigma_{\parallel} = -1$ GPa. Uhol  $\psi = \eta = 10^{\circ}$  (vľavo). Uhol  $\psi = \eta = 85^{\circ}$  (vpravo).



**Obr. 2.20** Simulovaná  $\sin^2 \psi$  závislosť tenkej vrstvy ZnO s použitím Reussoveho priblíženia pre 5 vybraných difrakcií, pri napätí  $\sigma_{\parallel} = -1$ GPa a pre parameter textúry  $\rho = 10^{\circ}$  (vľavo) a pre parameter textúry  $\rho = 90^{\circ}$  (vpravo).



Obr. 2.21 Odhad chyby metódy súboru kryštalitov.

Dôsledné uplatnenie modelov interakcie zŕn vedie k dosť náročnému vyhodnocovaciemu procesu, a to nielen pre prípad pomerne jednoduchého Reussovho modelu. V porovnaní s nimi je použitie metódy súboru kryštalitov triviálne. Vzniká preto otázka, do akej miery je tento jednoduchý model použiteľný v prípade vzoriek s menej výraznou textúrou. Na zodpovedanie tejto otázky bol zvolený nasledovný postup. Pre hodnotu kompresného napätia  $\sigma_{\parallel} = -1$ GPa boli zostrojené simulované závislosti priemernej deformácie { $\varepsilon(\psi, \eta)$ } = f(sin<sup>2</sup>  $\psi$ ) pre rôzne hodnoty textúrneho parametra  $\rho$ . Následne boli takto získané závislosti vyhodnotené metódou súboru kryštalitov. Pre elastické koeficienty ZnO s použitím prevodových vzťahov bola pre parameter  $S_{11} + S_{12} - 2S_{13}$  získaná hodnota 8,833 × 10<sup>-12</sup>Pa<sup>-1</sup>. Zistilo sa, že takto vyhodnotená hodnota kompresného napätia je systematicky vyššia, než pôvodná hodnota -1GPa, pre ktorú boli závislosti zostrojené. Odchýlka v percentách je vynesená pre niekoľko hodnôt  $\rho$  na Obr. 2.21. Ako je vidieť z uvedeného grafu, metóda súboru kryštalitov dáva uspokojivé výsledky s chybou do 5%, ak textúrny parameter neprekročí hodnotu  $\approx 10^{\circ}$ . Ak sa metóda použije pre netextúrovanú vzorku, chyba sa blíži k 20%. Treba však mať na pamäti, že simulované závislosti boli zostrojené pomocou Reussovho modelu interakcie zŕn. Pre viac realistickejšie – "jemnejšie" modely môže byť chyba menšia.

### 2.3 Optimalizácia mriežkových parametrov pre tetragonálne a hexagonálne kryštály

V tejto práci bol na optimalizáciu mriežkových parametrov použitý genetický algoritmus, ktorý v poslednej dobe nachádza široké uplatnenie pri riešení rôznych fyzikálnych problémov. Výhodou genetického algoritmu je rýchlosť, jednoduchosť a jeho schopnosť vyviaznuť z lokálneho extrému a približovať sa ku globálnemu extrému. Celý princíp genetického algoritmu je popísaný v [27]. Namiesto mriežkových parametrov  $a_0$  a  $c_0$  boli ako vstupné jednotky algoritmu použité parametre  $\epsilon$  a  $\Delta z$ . Pomocou nich bola vytvorená populácia (matica čísel), ktorá na začiatku programu predstavuje 1. generáciu. V dôsledku typických genetických operácií, ako je výber najsilnejšieho jedinca, mutácia a kríženie, sa získava n-tá generácia. Podmienka pre ukončenie algoritmu bola splnená ak sa n-tá generácia nelíšila od n-1. Pri výpočte ako kritérium kvality bol použitý reziduálny súčet štvorcov.

Optimalizačný algoritmus bol napísaný v prostredí Matlab. Na výpočet bola použitá populácia s 30 jedincami. K výpočtu boli použité tabuľkové mriežkové parametre pre ZnO,  $a_{in} = 0,324982$  nm a  $c_{in} = 0,520661$  nm [28]. Výsledné hodnoty mriežkových parametrov sa len nepatrne líšia od "štartovacích" hodnôt  $a_{in}$  a  $c_{in}$ . Aplikácia opísaného optimalizačného postupu však ukázala, že v princípe je možné simultánne určovať hodnotu reziduálneho napätia a mriežkové parametre analyzovaných materiálov, ktorých symetria je nižšia než kubická. Na analýzu však treba použiť metódu, ktorá kombinuje viacero difrakcií pre konštrukciu závislosti  $\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = f(\sin^2\psi)$ . Zároveň si treba uvedomiť, že postup bol postavený na pomerne jednoduchom Reussovom modeli interakcie zŕn. Iné prístupy budú vyžadovať modifikáciu základných vzťahov a implementácia uvedeného postupu pravdepodobne nebude taká triviálna, ako v prezentovanom prípade. Ďalším, nemenej dôležitým poznatkom je, bez ohľadu na použitý model, že pri metódach kombinujúcich viacero difrakcií pri určovaní reziduálnych napätí v materiáloch, ktorých symetria je nižšia než kubická, môžu byť výsledky analýzy ovplyvnené voľbou rovnovážnych mriežkových parametrov.

#### 2.4 Meranie napätia v tenkých vrstvách ZnO

Všetky vzorky, ktoré boli pripravené na overenie navrhovanej metodiky sa vyznačovali silnou textúrou. Ak vzorky vykazujú prítomnosť silnej textúry nie je možné získať dostatočný počet difraktujúcich rovín, ktoré by bolo možné využiť k analýze prítomného napätia pomocou štandardnej koplanárnej geometrie usporiadania. To potvrdzuje aj difrakčný záznam, ktorý je zobrazený na Obr. 2.27. Ako je vidieť, pri uhle dopadu  $\alpha = 1,5^{\circ}$  a  $\chi = 0^{\circ}$  je možné zmerať len dve difrakcie 002 a 103, ktoré majú dostatočnú intenzitu.



**Obr. 2.27** Difrakčný záznam tenkej vrstvy ZnO meraný pri uhle dopadu  $\alpha = 1,5^{\circ}$  a  $\chi = 0^{\circ}$ .

V prípade využitia navrhovanej metodiky nekoplanárnej geometrie usporiadania je situácia iná. Celkovo polykryštalický hexagonálny ZnO poskytuje až 20 difrakcii s relatívnou intenzitou nad 1% v uhlovom rozmedzí 2 $\theta$  do 122° (v prípade žiarenia Cu *Ka*). Vhodnou voľbou uhlov  $\chi$  a  $\omega$  pri konštantnom uhle  $\alpha = 1,5^{\circ}$  (nekoplanárna geometria) je možné získať až 17 z nich. Dostatočnú intenzitu potrebnú k vyhodnoteniu napätia bolo možné získať u 7 najsilnejších difrakcií (Obr. 2.28): 002, 103, 102, 112, 101, 201 a 110, ktoré boli merané pri naklonenej geometrii pre vhodne zvolené hodnoty  $\psi$  blízko optimálnych uhlov  $\eta = 0^{\circ}$ ; 31,66°; 42,77°; 58,03°; 61,61°; 74,88°; a 90°. Hodnoty reprezentujú uhol medzi normálou k rovine {*hkl*} a osou textúry [001] a boli vypočítané pre mriežkové parametre ZnO podľa PDF 00-036-1451. Tieto hodnoty sú blízko priemerných hodnôt uvedených v [29].



Obr. 2.28 7 najsilnejších difrakcií tenkej vrstvy ZnO získaných pri nekoplanárnej geometrii

V princípe, pre účely vyhodnotenia napätia, je postačujúce vykonať jedno meranie pre každú difrakciu. Avšak, kvôli presnosti bolo uskutočnených viac meraní, pričom hodnoty  $\eta$  záviseli aj od difrakcie. V prípade difrakcie od roviny 002 sme získali dostatočnú intenzity pre 3 hodnoty  $\eta$  a 11 v prípade difrakcie od roviny 103. To je vidieť aj na Obr. 2.29. V určitých prípadoch (napríklad difrakcie 101, 103) je možné namerať dostatočnú intenzitu aj 15° od optimálnej hodnoty  $\eta$ , zatiaľ čo v niektorých prípadoch (napríklad difrakcia 201) intenzita klesá veľmi prudko so vzdialenosťou od optimálnej hodnoty  $\eta$ .



**Obr. 2.29** Difrakcia od roviny 002 pre rôzne  $\chi = 0^{\circ} - 15^{\circ}$  (vľavo). Difrakcia od roviny 103 pre rôzne  $\chi = 0^{\circ} - 21^{\circ}$  (vpravo).

K overeniu metodiky merania napätí pri nekoplanárnej geometrii boli pripravené dve série vzoriek ZnO [30-31]. Merania boli uskutočnené pri dvoch uhloch dopadu rtg žiarenia:  $\alpha = 1,5^{\circ}$  a  $\alpha = 0,3^{\circ}$ , čo predstavuje hĺbku prieniku rtg žiarenia 950 nm a 4,7 nm. To znamená, že v prvom prípade rtg žiarenie prechádza celou vzorkou a v druhom prípade získavame informácie len z vrchnej vrstvy ZnO. Druhý uhol je veľmi blízko kritickému uhlu  $\alpha_c = 0,334^{\circ}$  a bol zvolený k maximalizovaniu efektu lomu. K výpočtu napätia boli použité nasledovné elastické konštanty  $c_{11} = 209,7$  GPa,  $c_{12} = 121,1$  GPa,  $c_{13} = 105,1$  GPa,  $c_{33} = 210,9$  GPa a  $c_{44} = 44,29$  GPa [32].

#### 2.5 Výsledky meraní

Skúmané vzorky sa vyznačovali silnou textúrou, a v takomto prípade je možné na vyhodnotenie reziduálnych napätí použiť metódu súboru kryštalitov. Na Obr. 2.30 je zobrazená typická sin<sup>2</sup>  $\psi$  závislosť pre vrstvu ZnO, ktorej hrúbka je 280 nm, pri uhle dopadu  $\alpha = 1,5^{\circ}$ . V rámci vyhodnotenia boli použité aj korekcie zohľadňujúce lom rtg žiarenia, aj keď pre tento uhol dopadu je vplyv lomu vzhľadom na celkovú presnosť merania zanedbateľný. Jednotlivé difrakcie sú odlíšené farebne. Z obrázku je zrejmé, že nekoplanárna geometria umožňuje zmerať viacero vybraných difrakcií pri niekoľkých uhloch  $\chi$ , a teda umožňuje získať dostatok údajov k analýze napätia prítomného vo vzorke. Všetky merania sa pritom dajú realizovať s vopred zvoleným a konštantným uhlom dopadu. Vplyv, resp. dôsledok zanedbania lomu rtg žiarenia bol overený na vrstve ZnO hrubej 150 nm. Na Obr. 2.31 je zobrazená  $\sin^2 \psi$  závislosť pre dva uhly dopadu  $\alpha = 0.3^\circ$  a  $\alpha =$ 1,5°. V prípade zanedbania efektu lomu boli výsledné hodnoty napätí pre uhly dopadu  $\alpha = 0,3^{\circ}$  a  $\alpha = 1,5^{\circ}$ -0,87 GPa a -1,4 GPa. Keď sa na vyhodnotenie napätia použili korigované hodnoty uhlov 2 $\theta$  podľa korekčných vzťahov, získané výsledné napätie bolo pre obidva uhly dopadu -1,5 GPa. Keďže v tak tenkej vrstve je možné očakávať, že hĺbková zmena napätia je minimálna, uvedené výsledky možno pokladať za dostatočný dôkaz, že odvodené korekcie správne opisujú efekt lomu rtg žiarenia. Taktiež je zrejmé, že pri meraniach s uhlom dopadu v blízkosti kritického uhla môže "zdanlivé" napätie  $\sigma_{ref}$  dosahovať až 50% skutočného napätia vo vrstve. Zistený rozdiel medzi hodnotami napätia bez korekcie a s korekciou dobre korešponduje s odhadnutými hodnotami napätia  $\sigma_{ref} \approx -100$  MPa pre  $\alpha = 1,5^{\circ}$  a  $\sigma_{ref} \approx -800$  MPa pre  $\alpha =$ 0,3°.



**Obr. 2.30** Štandardná  $\sin^2 \psi$  závislosť tenkej vrstvy ZnO. Hrúbka tenkej vrstvy ZnO bola 280 nm, uhol dopadu rtg žiarenia  $\alpha = 1,5^{\circ}$ . Označenie vzorky ZnO\_B.



**Obr. 2.31** Štandardná  $\sin^2 \psi$  závislosť tenkej vrstvy ZnO. Hrúbka tenkej vrstvy ZnO bola 150 nm, uhol dopadu rtg žiarenia  $\alpha = 0,3^{\circ}$  (vľavo) a  $\alpha = 1,5^{\circ}$  (vpravo). Označenie vzorky ZnO\_NZ6.

S použitím metódy súboru kryštalitov sme vypočítali napätie pre všetky pripravené vzorky. K dispozícii bolo viacero vzoriek ZnO, ktoré boli pripravené rovnakou metódou, ale odlišovali sa hrúbkou vrstvy a použitým substrátom. Na Obr. 2.32 sú závislosti deformácie  $\varepsilon_{\psi}$  od sin<sup>2</sup>  $\psi$  pre ostatné vzorky. Výsledné napätie pre jednotlivé vzorky je popísané v Tab. 2.1.

Označenie vzorky	$\sigma_{\parallel}$ [GPa]	$s_{\sigma_{\parallel}}$ [GPa]
ZnO_A	-0,45	0,03
ZnO_B	-1,5	0,04
ZnO_C	-0,43	0,04
ZnO_D	-0,28	0,04
ZnO-N47	-3	0,10
ZnO-NZ6	-1,5	0,09
ZnO-NZ9	-1,7	0,49

Tab. 2.1 Vypočítané napätie s príslušnou smerodajnou odchýlkou z grafických závislostí Obr. 2.30 a Obr. 2.32vypočítané pomocou metódy súboru kryštalitov.



**Obr. 2.32** Štandardné  $\sin^2 \psi$  závislosti tenkých vrstiev ZnO pre prípad  $\alpha = 1,5^\circ$ . a) ZnO\_A: 320 nm vrstva, b) ZnO\_C: 140 nm vrstva, c) ZnO\_D: 123 nm vrstva, d) ZnO-N47: 150 nm vrstva, e) ZnO-NZ6: 150 nm vrstva, f) ZnO-NZ9: 123 nm vrstva.

Aj keď namerané hodnoty reziduálneho napätia v Tab. 2.1 vykazujú pomerne veľký rozptyl, vo všetkých prípadoch majú kompresný charakter ( $\sigma < 0$ ), čo je v súlade s údajmi uvedenými v literatúre [33]. Keďže primárnym cieľom týchto meraní bolo overiť možnosť použitia nekoplanárneho usporiadania pre meranie napätí v silne textúrovaných vzorkách, v ktorých sa vzhľadom na veľmi malú drsnosť povrchu uplatňuje lom rtg žiarenia, možným príčinám zisteného rozptylu hodnôt napätia sme sa podrobnejšie nevenovali. Táto problematika môže byť predmetom ďalších analýz pomocou metódy rozpracovanej a overenej v rámci predloženej dizertačnej práce.

# 3. ZHRNUTIE

Dizertačná práca je zameraná na vyšetrovanie zvyškového napätia v hexagonálnych polykryštalických materiáloch, pričom sa zameriava na metódu pod malým uhlom dopadu a podrobne rozoberá návrh metódy vyšetrovania zvyškového napätia pre silno textúrované tenké vrstvy ZnO, ktoré boli pripravené magnetrónovým naprašovaním. Kombináciou, pri ktorej meriame viacero difrakcii od rôznych rovín {*hkl*} a pri rôznych náklonoch  $\chi$  vieme zvýšiť počet prístupných difrakcii, čo v prípade textúrovanej vzorky je veľmi potrebné. V práci sme sa dôkladne venovali analýze lomu rtg žiarenia pre prípad nekoplanárnej geometrie. Bolo potvrdené, že v prípade uhlu dopadu rtg žiarenia, ktorý je blízko kritického uhla, je potrebné brať do úvahy zmenu smeru rtg žiarenia, nakoľko v prípade zanedbania tohto efektu by mohlo dôjsť k nárastu chyby a ovplyvnilo by to výslednú hodnotu určeného zvyškového napätia. V našom prípade, keď sme korekcie na lom nepoužili, chyba dosiahla až 50% oproti prípadu keď sme korekciu aplikovali. V prípade použitia korekcie dokážeme uskutočniť merania pri veľmi malých uhloch dopadu čo nám umožňuje štúdium hĺbkovej závislosti napätia tesne pod povrchom v oblasti niekoľko nanometrov. K vyšetrovaniu napätia sme použili dva modely: metódu súboru kryštalitov a metódu založenú na výpočtu rtg napäťových faktorov v Reussovom priblížení. Orientáciu *c* osi kryštalitov sme modelovali pomocou Gaussovej distribučnej funkcie.

# 4. SUMMARY

A method combining multiple {hkl} and multiple modes of X-ray diffraction stress analysis was used for determination of residual stresses in strongly textured ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. The method can considerably improve the precision of the measurement by increasing the number of accessible diffractions. The effect of refraction of X-rays on the stress evaluation was thoroughly analyzed for the general case of non-coplanar geometry. It was shown that for measurement at angles of incidence very close to critical angle for total external reflection the effect of refraction cannot be neglected. The error of the evaluated stress due to refraction can be as large as 800 MPa and may account for even 50% of the actual value. The use of precise corrections of measured data enables one to extend the measurements to very low incidence angles and to study the depth variation of the stress in the topmost slabs of the sample on nanometer scale. Two models of grain-interaction commonly used for stress evaluation in textured thin films were compared: the crystallite group method and the method based on the calculation of X-ray stress factors in the Reuss limit. The orientation of the c axes of the crystallites was modelled by Gaussian distribution function. Detailed calculations of the stress factors as a function of texture parameter were performed for a set of selected diffractions. It was found that the calculated strains do not change considerably with texture parameter up to the value of and in this region the crystallite group method can be used for stress evaluation. It was also found that the crystallite group method overestimates the stress in the layer in comparison with the more precise description based on the Reuss model. For the values of texture parameter less than the error of stress evaluation by means of the crystallite group method is bellow 5%. It is a matter of decision whether to undertake the tedious calculation of the stress factors or to settle for utilisation of the crystallite group method that is less precise but very simple. The results can be adapted and used for any kind of thin fiber-textured layer of hexagonal materials.

# 5. LITERATÚRA

[1] Macherauch E., Wohlfahrt H., Wolfstieg U., Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen, Härterei Techn. Mitt. 28 (1973), 203, ISSN 0017-6583.

[2] Noyan I. C., Huang T. C., York B. R., Residual Stress/Strain Analysis in Thin Films by

X-ray Diffraction, Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sc. 20 (1995), 125, ISSN 1040-8436.

[3] Genzel C., Problems Related to X-Ray Stress Analysis in Thin Films in the Presence of

Gradients and Texture: Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004), 473, ISBN 978-3-642-07352-6.

[4] Brdička M., Samek L., Sopko B., Mechanika kontinua, Academia, Praha (2011), 23-160, ISBN 978-80-200-2039-0.

[5] Birkholz M., Thin Film Analysis By X-Ray Scattering, Wiley-VCH Verlag (2006), 143-291, ISBN 978-3-527-31052-4.

[6] Meyers M. A., Chawla K. K., Mechanical Metallurgy: Principles and Applications. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall (1984), ISBN 978-0135698631.

[7] Angot, A., Užitá matematika pro elektrotechnické inženýry. 2., nezměn. vyd. Praha: SNTL (1971), ISBN 0400971.

[8] Bunge H.J., Texture Analysis in Materials Science. London: Butterworths (1982), ISBN 3-928815-81-4.
[9] Delhez R., Keijser Th. H., Mittemeijer E. J., Determination of Crystallatie Size and Lattice Distortions through X-ray Diffraction Line Profile Analysis, Fresen. Z. Anal. Chem. 312, (1982), ISSN 1618-2642.
[10] Kraus I., Trofimov V.V., Rentgenová tenzometrie, Academia, Praha (1988).

[11] Voigt W., Lehrbuch der kristallphysik, Leipzig, Berlin, B.G. Teubner (1910), ISBN 978-3-663-15884-4.
[12] Serruys W., Van Houtte P., Aernoudt E., Residual Stresses in Science and Technology, Oberursel: Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde (1987), 417–424.

[13] Serruys W., Langouche F., van Houtte P., Aernoudt E., Residual Stresses Science and Technology, London: Elsevier Applied Science (1989), 166–171.

[14] Hauk V., Nikolin H. J., Röntgenographische Elastizitätskonstanten von einem niedrig legierten Stahl in zwei Zuständen, Z. Metallkd. 80 (1989), 862–872, ISSN 1862-5282.

[15] Behnken H., Hauk V., Berechnung der rontgenographischen Spannungsfaktoren texturierter Werkstoffe - Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, Z. Metallkd. 82 (1991), 151–158, ISSN 1862-5282.

[16] Welzel U., Mittemeijer E. J., Diffraction stress analysis of macroscopically elastically anisotropic specimens: On the concepts of diffraction elastic constants and stress factors, J. Appl. Phys. 93 (2003), 9001–9011, ISSN 0021-8979.

[17] Bunge H.J., Influence of Texture on Mechanical Properties: Microstructure and Mechanical Properties of Materials, DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel (1990), 51-62.

[18] Leeuwen M., Kamminga, J.D., Mittemeijer E. J., Diffraction stress analysis of thin films: modeling and experimental evaluation of elastic constants and grain interaction, J. Appl. Phys. 86 (1999), 1904–1914, ISSN 0021-8979.

[19] Leoni M., Welzel U., Lamparter P., Mittemeijer E. J., Kamminga, J. D., Diffraction Analysis of Internal Strain-stress Fields in Textured, Transversaly Isotropic Thin Films: Theoretical Basis and Simultaion, Philosophical Magazine A 81 (2001), 597–623.

[20] Welzel U., Leoni M., Mittemeijer E. J., The determination of stresses in thin films; modelling elastic grain interaction, Philosophical Magazine 83 (2003), 603–630.

[21] Baron H.U., Hauk V., Rontgenografische Ermittlung der Eigenspannungen in Kristallitgruppen von fasertexturierten Werkstoffen. Z. Metallkde. 79 (1988), 127-131, ISSN 1862-5282.

[22] Hauk V., Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods. Amsterdam: Elsevier (1997), ISBN 0-444-82476-6.

[23] Hanabusa T., et.al., Residual stresses in Al and AlN thin films deposited by sputtering. Residual stresses III, London: Elsevier Applied Science (1992), 728-734.

[24] Nye J.F., Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press (1957), ISBN 978-01-985-1165-6.

[25] Hirth J. P., Lothe J., Theory of Dislocations, Krieger Pub Co (1992), 872, ISBN 978-0894646171.

[26] Reuss A., Angew Z., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, Math. Mech. 9 (1929), 49, ISSN 1521-4001.

[27] Sekaj I., Evolučné výpočty a ich využitie v praxi, Bratislava: IRIS (2014), ISBN 80-89018-87-4.

[28] Morkoc H., Zinc Oxide – Fundamentals, Materials, and Device Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009), ISBN 978-3-527-40813-9

[29] Kužel R., Čížek J., Novotný M., On X-Ray Diffraction Study of Microstructure of ZnO Thin Nanocrystalline Films with Strong Preferred Grain Orientation, Metallurgical and Materials Transactions A 44 (2013), 45, ISSN 1073-5623.

[30] Búc D., Kováč J., et al., Deposition and properties of ZnO thin films on GaP nanowires, ASDAM, Smolenice, Slovak Republic (2012), ISBN 978-1-4673-1195-3.

[31] Skriniarova J., Buc D., et al., Structural properties of reactive RF magnetron sputtered ZnO films prepared on tilted GaP - NW and GaP substrates, ADEPT, Nový Smokovec, Slovak Republic (2013), ISBN 978-80-554-0689-3.

[32] Rao T.P., Kumar M.C., et.al., Effect of stress on optical band gap of ZnO thin films with substrate temperature by spray pyrolosis, Journal of Alloys and Compounds 485 (2009), 413-417, ISSN 0925-8388.

[33] Kusaka K., Maruoka Y., Matsue T., Residual stress and bending strength of ZnO films deposited on polyimide sheet by RF sputtering system, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surface, and Films 34 (2016),031507, ISSN 0022-5355

# 6. PUBLIKAČNÁ ČINNOSŤ

DOBROČKA, Edmund - NOVÁK, Patrik (30%) - BÚC, Dalibor - HARMATHA, Ladislav - MURÍN, Justín. X-ray diffraction analysis of residual stresses in textured ZnO thin films. In Applied Surface Science. Vol. 395, (2017), s. 16-23. ISSN 0169-4332. V databáze: CC.

NOVÁK, Patrik (30%) - GOKHMAN, Aleksandr - DOBROČKA, Edmund - BOKOR, Jozef - PECKO, Stanislav. Investigation of helium implanted Fe-Cr alloys by means of x-ray diffraction and positron annihilation spectroscopy. In Journal of Electrical Engineering. Vol. 66, No. 6 (2015), s. 334–338. ISSN 1335-3632.

BÚC, Dalibor - KOVÁČ, Jaroslav - KUTIŠ, Vladimír - MURÍN, Justín - ČAPLOVIČOVÁ, Mária - ŠKRINIAROVÁ, Jaroslava - NOVÁK, Patrik (15%) - NOVÁK, Jozef - HASENÖHRL, Stanislav - DOBROČKA, Edmund. Residual stress in RF magnetron sputtered ZnO thin films on GaP substrates and nanowires. In 11th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XI); 5th European Congress on Computational Mechanics (ECCM V); 6th European Congress on Computational Fluid Dynamics (ECFD VI). Barcelona : CIMNE, 2014, s. 2846-2856. ISBN 978-84-942844-7-2.

DOBROČKA, Edmund - NOVÁK, Patrik (30%) - VALLO, Martin - LALINSKÝ, Tibor. Grazing Incidence X-Ray Diffraction: Study of Depth Distribution of Chemical Phase Concentration. In Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology : Struktura 2013. Češkovice 9.-12.9.2013. Vol. 20, No. 2 (2013), s.61-62. ISSN 1211-5894.

DOBROČKA, Edmund - NOVÁK, Patrik (40%) - BÚC, Dalibor. Measuring of residual stresses in strongly textured thin films. In Materials Structure : Struktura 2015, Kolokvium Krystalografické společnosti, Luhačovice, 22.-25.6.2015. Vol. 22, No. 3 (2015), s. 171-172. ISSN 1211-5894.

NOVÁK, Patrik (34%) - DOBROČKA, Edmund - BÚC, Dalibor. GIXRD technique: Determination stress in thin films. In MMK 2014. 5. Mezinárodní Masarykova konference pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky [elektronický zdroj] : sborník příspěvků z mezinárodní vědecké konference, 15. - 19. 12. 2014, Hradec Králové, Česká republika. 1. vyd. Hradec Králové : Magnanimitas, 2014, online, s. 3560-3563. ISBN 978-80-87952-07-8.

AMINI, Narges - DEKAN, Július - NOVÁK, Patrik (10%) - HABIBI, Safdar - MIGLIERINI, Marcel. Structural properties of amorphous ribbons prepared with different velocities of the quenching wheel. In APCOM 2016 : Proceedings of 22nd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 22-24, 2016. 1. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2016, S. 336-341. ISBN 978-80-227-4572-7.

DOBROČKA, Edmund - NOVÁK, Patrik (50%). Grazing incidence X-ray diffraction technique for investigation strong textures thin films. In ISET 2015 [elektronický zdroj] : proceedings of the international virtual conference Innovative science, engineering and technology. 9.-13.11. 2015. 1. vyd. Bratislava : NEXSYS, 2015, online, [5] s. ISBN 978-80-972051-2-6.

HOLKOVÁ, Dominika - SITEK, Jozef - NOVÁK, Patrik (25%) - DEKAN, Július. Radiation influence on properties of nanocrystalline alloys. In APCOM 2016 : Proceedings of 22nd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 22-24, 2016. 1. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2016, S. 105-108. ISBN 978-80-227-4572-7.

NOVÁK, Patrik (30%) - DOBROČKA, Edmund - VALLO, Martin - LALINSKÝ, Tibor - BALLO, Peter. Depth Distribution of Chemical Phase Concentration Determined by Grazing Incidence X-Ray Diffraction. In APCOM 2013. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 19th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 19-21, 2013. 1. vyd. Bratislava : STU v Bratislave, 2013, s.96-99. ISBN 978-80-227-3956-6.

NOVÁK, Patrik (90%) - DOBROČKA, Edmund - BALLO, Peter. Introduction to Grazing Incidence X-ray Diffraction. In ELITECH'13 [elektronický zdroj] : 15th Conference of Doctoral Students; Bratislava, Slovakia, 5 June 2013. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2013, s.CD-ROM, [4] s. ISBN 978-80-227-3947-4.

NOVÁK, Patrik (30%) - DOBROČKA, Edmund - BÚC, Dalibor - KOVÁČ, Jaroslav. Determination of residual stress in thin film by GIXRD. In APCOM 2014. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 20th International Conference; Štrbské Pleso, Slovakia; 25-27 June 2014. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2014, s. 300-303. ISBN 978-80-227-4179-8.

NOVÁK, Patrik (70%) - DOBROČKA, Edmund - SLUGEŇ, Vladimír - GOKHMAN, Aleksandr. X-ray diffraction analysis of fe-cr alloys due to the effect of helium implantation. In ELITECH'15 [elektronický zdroj] : 17th Conference of doctoral students. Bratislava, Slovak Republic, May 25, 2015. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2015, CD-ROM, [4] s. ISBN 978-80-227-4358-7.

NOVÁK, Patrik (70%) - DOBROČKA, Edmund - SLUGEŇ, Vladimír - GOKHMAN, Aleksandr. Effect of irradiation on the structural propeties of iron-chromium alloys investigated by GIXRD. In APCOM 2015 : Proceedings of 21st international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 24-26, 2015. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2015, S. 277-281. ISBN 978-80-227-4373-0.

SITEK, Jozef - DEKAN, Július - SEDLAČKOVÁ, Katarína - NOVÁK, Patrik (20%) - GOKHMAN, Aleksandr. Analysis of minerals from Antartica. In APCOM 2016 : Proceedings of 22nd international conference on applied physics of condensed matter. Štrbské Pleso, Slovak Republic. June 22-24, 2016. 1. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2016, S. 49-52. ISBN 978-80-227-4572-7.

DOBROČKA, Edmund - NOVÁK, Patrik (15%) - BÚC, Dalibor - HARMATHA, Ladislav - MURÍN, Justín. X-ray diffraction analysis of residual stresses in textured ZnO thin films. In SURFINT - SREN IV : Progress in applied surface, interface and thin film science. Florence, Italy. 23-26. November 2015. Bratislava : Comenius University, 2015, S. 38-41. ISBN 978-80-223-3975-9.

SITEK, Jozef - HOLKOVÁ, Dominika - DEKAN, Július - NOVÁK, Patrik (20%). Magnetic properties of nanocrystalline alloys after electrons irradiation. In CSMAG'16 : Book of abstracts : 16th Czech and Slovak conference on magnetism. Košice, Slovakia. June 13-17, 2016. Bratislava : Slovak Physical Society, 2016, S. 107. ISBN 978-80-971450-9-5.