

Západočeská univerzita v Plzni  
Fakulta aplikovaných věd

Magnetronová depozice oxidových a  
nitridových vrstev s vysokou teplotní  
stabilitou

Ing. Martin Šašek

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

Školitel: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.  
Katedra fyziky

Plzeň 2012

University of West Bohemia  
Faculty of Applied Sciences

Magnetron deposition of oxide and nitride  
thin films with high thermal stability

Ing. Martin Šašek

A thesis submitted  
for the degree of Doctor of Philosophy  
in the field Plasma physics and physics of thin films

supervisor: prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.  
Department of Physics

Plzeň 2012

Na tomto místě bych rád poděkoval především svému školiteli prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. za vedení během celé práce, cenné rady, předané zkušenosti a trpělivost v době, kdy jsem tuto práci dokončoval. Dále bych rád poděkoval prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za podporu a motivaci v průběhu celého studia a vstřícnost během dokončování této práce.

Tato práce by také nevznikla bez podpory, rad a diskuzí s kolegy a kamarády z katedry fyziky, kterým tímto také velmi děkuji. V neposlední řadě patří mé díky i dalším přátelům, jejichž zájem o to, kdy dokončím tuto práci, k jejímu dokončení výrazně přispěl. Na závěr děkuji své rodině, bez jejíž podpory a trpělivosti by tato práce nikdy nevznikla.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně na základě výsledků dosažených během doktorského studia s použitím literatury a pramenů uvedených v seznamu.

.....  
Ing. Martin Šašek

V Plzni dne 26. července 2012

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Přehled literatury</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Tenkové vrstvy Al-Si-N</b>	<b>10</b>
2.1.1	Nitridy přechodových kovů . . . . .	10
2.1.2	Nanokompozitní vrstvy $TMeN/Si_3N_4$ s nízkým obsahem Si . . . . .	11
2.1.3	Amorfí vrstvy $TMe-Si-N$ s vysokým obsahem Si . . . . .	15
2.1.4	Mohou amorfí vrstvy Al-Si-N dosáhnout vysoké oxidační odolnosti?	23
<b>2.2</b>	<b>Tenkové vrstvy <math>CuO_x</math></b>	<b>26</b>
2.2.1	Tenkové vrstvy Zr-Cu-O . . . . .	26
2.2.2	$CuO_x$ – vlastnosti, použití, příprava, žíhání . . . . .	27
<b>2.3</b>	<b>Tenkové vrstvy <math>Al_2O_3</math></b>	<b>33</b>
2.3.1	Vlastnosti a použití $Al_2O_3$ . . . . .	33
2.3.2	Transformace mezi fázemi v důsledku žíhání . . . . .	36
2.3.3	Depozice $\alpha-Al_2O_3$ za nízkých teplot . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Cíle práce</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Tenkové vrstvy Al-Si-N</b>	<b>47</b>
<b>3.2</b>	<b>Tenkové vrstvy <math>CuO_x</math></b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Tenkové vrstvy <math>Al_2O_3</math></b>	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>Metody zpracování</b>	<b>49</b>
<b>4.1</b>	<b>Reaktivní magnetronové naprašování</b>	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>Depoziční systémy</b>	<b>52</b>
4.2.1	Systém s duálním magnetronem pro přípravu vrstev Al-Si-N a $Al_2O_3$	52
4.2.2	Systém s jedním magnetronem pro přípravu vrstev $CuO_x$ . . . . .	55
4.2.3	Systém s jedním magnetronem pro přípravu vrstev $Al_2O_3$ . . . . .	56

---

<b>4.3</b>	<b>Elektrické zdroje</b>	<b>58</b>
4.3.1	DC zdroj 5A/1kV . . . . .	58
4.3.2	Pulzní zdroj Dora MSS-10 . . . . .	58
4.3.3	Pulzní zdroj Hüttinger RMP-10 . . . . .	59
4.3.4	Pulzní zdroj IAP-1010 . . . . .	61
<b>4.4</b>	<b>Příprava substrátů</b>	<b>61</b>
<b>4.5</b>	<b>Návrh a podmínky experimentů</b>	<b>62</b>
4.5.1	Tenké vrstvy Al-Si-N . . . . .	62
4.5.2	Tenké vrstvy CuO <sub>x</sub> . . . . .	63
4.5.3	Tenké vrstvy Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	63
4.5.4	Postup při depozici vrstev . . . . .	64
<b>4.6</b>	<b>Analytické metody</b>	<b>65</b>
4.6.1	Měření tloušťky, pnutí a drsnosti . . . . .	65
4.6.2	Měření prvkového složení . . . . .	66
4.6.3	Analýza fázového složení a mikrostruktury vrstev . . . . .	67
4.6.4	Termogravimetrická měření . . . . .	69
4.6.5	Měření mechanických vlastností . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze</b>	<b>74</b>
<b>5.1</b>	<b>Tenké vrstvy Al-Si-N</b>	<b>75</b>
5.1.1	Depoziční rychlost . . . . .	75
5.1.2	Prvkové složení . . . . .	76
5.1.3	Struktura . . . . .	78
5.1.4	Mikrostruktura . . . . .	80
5.1.5	Makropnutí . . . . .	81
5.1.6	Mechanické vlastnosti . . . . .	82
5.1.7	Teplotní stabilita . . . . .	85
5.1.8	Srovnání vrstev Al-Si-N s vrstvami <sup>T</sup> Me-Si-N . . . . .	89
<b>5.2</b>	<b>Tenké vrstvy CuO<sub>x</sub></b>	<b>95</b>
5.2.1	Struktura reaktivně naprašovaných vrstev CuO <sub>x</sub> . . . . .	95
5.2.2	TGA vrstev Cu ve vzduchu . . . . .	98

<b>5.3</b>	<b>Tenké vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>101</b>
5.3.1	Vrstvy Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> připravené pomocí jednoho magnetronu . . . . .	101
5.3.2	Vrstvy Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> připravené pomocí duálního magnetronu . . . . .	104
5.3.3	Teplotní stabilita vrstev Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> během postdepozičního žhání . . . .	115
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>126</b>
<b>6.1</b>	<b>Tenké vrstvy Al-Si-N</b>	<b>127</b>
<b>6.2</b>	<b>Tenké vrstvy CuO<sub>x</sub></b>	<b>128</b>
<b>6.3</b>	<b>Tenké vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>128</b>
	<b>Literatura</b>	<b>130</b>
	<b>Seznam prací disertanta</b>	<b>136</b>

# Kapitola 1

## Úvod

Jednou z intenzivně zkoumaných oblastí průmyslu je oblast přípravy nových materiálů, které by buď dosahovaly lepší kombinace vlastností než současná generace materiálů a bylo je tedy možné použít v extrémnějších podmínkách, případně dosáhly stejné kombinace vlastností ale ekonomicky výhodnějším způsobem. Jednou z možností, jak jednoho nebo obou cílů dosáhnout, je vývoj a použití nových tenkovrstvých materiálů vedoucích k možnosti kombinovat v různých aplikacích vzájemně odlišné charakteristiky objemového materiálu a tenké vrstvy na jeho povrchu.

V současné době se již tenkovrstvé materiály běžně využívají jako ochranné, otěruvzdorné a vysoce tvrdé povlaky v různých aplikacích případně jako difuzní bariéry resp. pasivační vrstvy. Možnosti použití těchto materiálů jsou často limitovány teplotou, do které si zachovávají svoje vlastnosti a také prostředím, ve kterém je možné je použít. V některých aplikacích se však ukazuje jako užitečné rozšířit možnosti jejich použití i do oblasti teplot dosahujících nebo přesahujících 1000 °C, a to i v prostředí oxidační atmosféry. Je tedy žádoucí vytvořit tenkovrstvé materiály s vysokou oxidační odolností, dobrými mechanickými vlastnostmi a jejich teplotní stabilitou.

Na základě těchto úvah byla zvolena i témata pro předkládanou disertační práci. Ta se zabývá přípravou a studiem vlastností třech skupin tenkovrstvých materiálů a jejich chování za vysokých teplot v oxidační atmosféře. Jedná se o tenké vrstvy Al-Si-N, CuO<sub>x</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tenké vrstvy Al-Si-N jsou rozvinutím konceptu amorfních tenkých vrstev <sup>T</sup>Me-Si-N s obsahem Si > 20 at.%. Vybrané vrstvy <sup>T</sup>Me-Si-N s vysokým obsahem Si (např. Zr-Si-N, Ta-Si-N nebo Ti-Si-N) dosahují dobrých mechanických vlastností, ale především výborné oxidační odolnosti i do teplot vyšších než 1000 °C. Podle zjištěných informací by takto dobrých vlastností mohly dosáhnout i vrstvy Al-Si-N, proto byly vybrány jako jeden z předmětů výzkumu v rámci této disertační práce.

Druhým zkoumaným materiálem je CuO<sub>x</sub>, které se ukázalo jako určující pro teplotní stabilitu materiálu Zr-Cu-O, připraveného za účelem potlačit přirozenou křehkost keramiky ZrO<sub>2</sub> přidáním mědi. Předmětem výzkumu byl v tomto případě především výskyt fází Cu<sub>2</sub>O a CuO jak v magnetronově deponovaných vrstvách tak ve vrstvách Cu podrobených žíhání v oxidační atmosféře.

Posledním zkoumaným materiálem je Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, které je již v současné době běžně



používaným tenkovrstvým materiálem především ve své vysokoteplotní fázi  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nevýhodou této fáze je nutnost její depozice za vysokých teplot a tudíž limitovaná skupina substrátů, k jejichž ochraně ji lze použít. Za nízkých teplot dochází při použití PVD a CVD metod nejčastěji ke vzniku buď amorfního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo metastabilní fáze  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Studiu přechodu mezi fázemi  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  již byl v literatuře věnován prostor, ale některé otázky, např. vliv tloušťky vrstvy a doby žíhání, zodpovězeny nebyly. Těmto otázkám se tedy bude věnovat poslední z témat této disertační práce.

V práci je nejprve uveden přehled literatury pro každý ze zkoumaných materiálů a v následující kapitole jsou pro každý z nich uvedeny cíle práce. V kap. 4 jsou uvedeny jednotlivé depoziční systémy a analytické techniky použité pro analýzu všech materiálů a v kap. 5 jsou pro každý z materiálů uvedeny výsledky experimentů provedených v rámci této disertační práce a jejich diskuse. Závěry disertační práce jsou obsahem kap. 6.

Disertační práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky jako součást výzkumného záměru č. MSM 4977751302 a projektu ME 673 a za podpory Grantové agentury České republiky jako součást projektu č. 106/06/0327.

## Kapitola 2

### Přehled literatury

## 2.1 Tenké vrstvy Al-Si-N

U tenkých vrstev Al-Si-N se předpokládá, že budou typem vrstev s vysokou tvrdostí, teplotní stabilitou tvrdosti a vysokou oxidační odolností i za teplot přesahujících 1000 °C. Jejich návrh využívá poznatků získaných během výzkumu tenkovrstvých binárních materiálů  ${}^T\text{MeN}$  ( ${}^T\text{Me}$  značí přechodový kov) přes nanokompozitní materiály  ${}^T\text{MeN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  s nízkým obsahem Si až k amorfním materiálům  ${}^T\text{Me-Si-N}$  s obsahem Si přesahujícím 20 at.‰.

V každé z těchto skupin byly získány důležité poznatky vedoucí následně k úspěšnému návrhu a přípravě tenkovrstvých materiálů s vysokou oxidační odolností. Tyto poznatky zde budou představeny. Na závěr části o vrstvách  ${}^T\text{Me-Si-N}$  budou na základě v literatuře publikovaných experimentů formulovány požadavky na vrstvy dosahující vysoké oxidační odolnosti.

V poslední části této podkapitoly budou shrnuty známé informace o vrstvách Al-Si-N a porovnány s výše uvedenými požadavky.

### 2.1.1 Nitridy přechodových kovů

Již od 60. resp. 80. let 20. století je využívána možnost modifikovat povrch materiálu tenkými vrstvami jako např. TiN, TiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  atd. připravenými pomocí CVD resp. PVD [1]. Velmi široce zkoumanými a používanými tenkovrstvými materiály byly nitridy přechodových kovů, z nichž nejčastěji používaným byl TiN [2, 3]. Dále do této skupiny patří CrN a často zkoumanými byly i kombinace nitridů přechodových kovů s Al, jako např. TiAlN a CrAlN. Výhodami uvedených materiálů byly především zvýšená tvrdost, odolnost proti otěru a chemická stabilita [3].

Jako limitující se u těchto materiálů ukázala především jejich oxidační odolnost za zvýšených teplot. Krystalický TiN oxiduje na rutil (jednu z fází  $\text{TiO}_2$ ) při teplotách přesahujících 500 °C [1, 2, 6, 7] a CrN rychle oxiduje nad teplotou 700 °C [9]. Kombinací s Al lze sice oxidační odolnost zlepšit – posunout počátek oxidace např. na 800 - 900 °C u CrAlN [1, 9, 10] nebo na 700 - 800 °C u TiAlN resp. AlTiN [6, 11, 17], ale pro některé aplikace jsou i tyto teploty nedostatečné. Jako příklad je uváděno vysokorychlostní obrábění, kdy teplota na hrotu nástroje může přesáhnout teplotu 1000 °C [4]. I přes pozitivní efekt Al na oxidační odolnost může pro vysoké koncentrace Al za určitých okolností docházet za teploty

$\approx 900$  °C k dekompozici a překrytalizaci až na hexagonální AlN, což vede ke snížení tvrdosti [11].

Bylo tedy třeba hledat materiály s vyšší oxidační odolností a zároveň s vyšší tvrdostí než měly vrstvy nitridů, dále se stabilitou tvrdosti i za zvýšených teplot, dobrou odolností proti otěru, chemickou stabilitou a dobrou kompatibilitou se substrátem [3, 5].

### 2.1.2 Nanokompozitní vrstvy $^T\text{MeN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ s nízkým obsahem Si

Příkladem materiálů umožňujících dosáhnout alespoň některých z výše uvedených podmínek byly nanokompozitní vrstvy  $^T\text{MeN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  s obsahem Si nepřesahujícím 10 at.%.  $^T\text{MeN}$  zde značí nitrid přechodových kovů - např. Ti, Zr, V, Ta [5]. Vlastnosti těchto vrstev i vliv jejich jednotlivých fází na výsledné chování vrstvy byl dobře zdokumentován. Vzhledem k tomu, že vliv jednotlivých fází na oxidační odolnost a teplotní stabilitu v inertní atmosféře vedl k přechodu od krystalických vrstev s nízkým obsahem Si k amorfním vrstvám s obsahem Si  $> 25$  at.% (viz část 2.1.3) budou zde vlastnosti jednotlivých fází diskutovány detailněji s důrazem na mechanické vlastnosti a teplotní odolnost v inertní i oxidační atmosféře.

#### 2.1.2.1 Struktura vrstev nc- $^T\text{MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ a její vliv na mechanické vlastnosti

Struktura vrstev nc- $^T\text{MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$  byla navržena tak, aby využila:

- pozitivního efektu struktury s malými zrny, ve které hranice zrn slouží jako překážky pro pohyb dislokací [4]
- zabránila vzájemnému prokluzu malých zrn zodpovědnému za tzv. negativní Hall-Petchův efekt [5]

Vrstvy nc- $^T\text{MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$  jsou nanokompozitní, skládající se z tvrdé nanokrystalické fáze obklopené amorfni matricí. Nejlépe zdokumentovaným příkladem umožňujícím vytvořit tuto strukturu je systém TiN –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dochází v něm k termodynamické segregaci obou fází [8], přičemž TiN krystalizuje již při teplotě  $\geq 100$  °C zatímco  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zůstává amorfni až do 1100 °C. Silicidy nitridů přechodových kovů jsou navíc tepelně odolné materiály s vysokou formovací Gibbsovou

energií a je tedy možné předpokládat vznik silného rozhraní mezi TiN a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Toto rozhraní je spolu s flexibilitou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, která umožňuje odolat napětí bez vzniku volných vazeb nebo prázdných míst, považováno za hlavní příčinu možnosti dosažení vysoké tvrdosti materiálu a dalších pozitivních efektů [5].

Nejvyšší tvrdosti  $H \approx 50$  GPa je dosaženo při velikosti zrn TiN 3 - 4 nm a obsahu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 17 - 23 mol.% [5]. Jinde se uvádí, že tvrdosti  $H > 40$  GPa lze dosáhnout pro obsah Si 8 at.% [15]. Vrstvy se srovnatelným obsahem Si byly tedy podrobeny důkladné analýze i z hlediska teplotní stability v inertní a oxidační atmosféře.

### 2.1.2.2 Teplotní stabilita vrstev nc-TMeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s nízkým obsahem Si v inertní atmosféře

Vzhledem k vysoké teplotní stabilitě Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je pro stabilitu vrstvy nc-TMeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v inertní atmosféře limitující rekrystalizační teplota krystalického nitridu, pohybující se pro vrstvy nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> v rozmezí 800 - 1100 °C [2, 5, 8, 12, 13]. V literatuře je uváděno, že po žíhání v inertní atmosféře na tyto teploty nedošlo ke zhoršení tvrdosti vrstvy [2, 12, 13]. U vrstev nc-(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o složení 23 - 24 at.% Ti, 29 - 30.5 at.% Al a 4 - 5 at.% Si o velikosti zrn nc-(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N 3 nm nebyla zjištěna rekrystalizace a snížení tvrdosti oproti deponovanému stavu až do teploty 1100 °C [12].

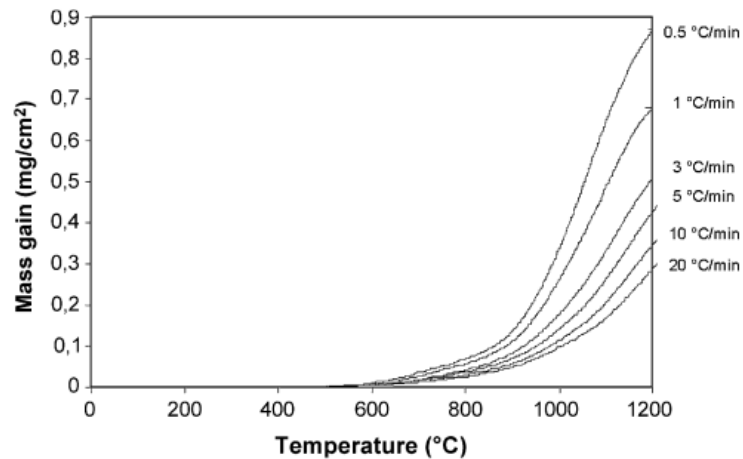
Dosažení takto vysoké teploty rekrystalizace je připisováno stabilizačnímu efektu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [11, 13].

### 2.1.2.3 Oxidační odolnost vrstev nc-TMeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s nízkým obsahem Si

Přestože vrstvy nc-TMeN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s nízkým obsahem Si dosahují dobré oxidační odolnosti spíše za teplot nižších než 1000 °C, došlo zde ke zlepšení oproti krystalickým nitridovým vrstvám představeným v části 2.1.1. Příklady těchto zlepšení budou shrnuty v této části. Předtím bude ale představen experiment provedený na objemovém materiálu obsahujícím jak krystalickou fázi TiN tak amorfni Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, který přehledně ukázal chování obou fází za různých teplot v oxidační atmosféře.

Tento experiment zahrnoval detailní rozbor oxidace komerčního sintrovaného materiálu Kersit 601 skládajícího se ze zrn TiN o velikosti v řádu  $\mu\text{m}$  tvořících

spojitou síť v matrici  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [7]. Výsledky TGA analýzy tohoto materiálu ve vzduchu v rozsahu teplot 20 - 1200 °C jsou na obr. 2.1.2.1.



**Obr. 2.1.2.1:** Výsledky dynamického TGA objemového materiálu  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN ve vzduchu v rozsahu teplot 20 - 1200 °C s různými rychlostmi ohřevu [7].

Proces oxidace bylo možné rozdělit do následujících kroků:

- $\leq 900$  °C – oxiduje pouze TiN na  $\text{TiO}_2$ , oxidace je řízena difuzí kyslíku skrz  $\text{TiO}_2$  a probíhá podle parabolického zákona
- $> 1000$  °C – oxidační kinetika není čistě parabolická, paralelně probíhá několik procesů:
  - difuze Ti k povrchu materiálu a vznik  $\text{TiO}_2$  na povrchu
  - vznik vakancí po uvolnění Ti a v důsledku toho snížení plochy, ze které může Ti difundovat
  - oxidace  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na  $\text{SiO}_2$ , která je ale mnohem pomalejší než oxidace TiN na  $\text{TiO}_2$
- 1150 - 1200 °C – rychlost oxidace se nejprve zvýší a poté sníží, což je patrně důsledkem vytvoření trhlin uvnitř vrstvy umožňujících snadnou difuzi kyslíku a jejich následného zacelení vznikajícím  $\text{SiO}_2$ .

Z těchto výsledků lze vyzdvihnout dva důležité poznatky. Prvním je, že při nižších teplotách oxidační odolnost materiálu ovlivňuje především rychlost difuze kyslíku k zrnům TiN a schopnost TiN oxidovat na  $\text{TiO}_2$ . V případě, že by bylo možné kterýkoliv z těchto faktorů ovlivnit, lze očekávat zlepšení oxidační odolnosti vrstev složených z uvedených materiálů.

Druhým poznatkem je pozdější začátek oxidace  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na  $\text{SiO}_2$  (nad teplotou  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) a také její nižší rychlost oproti oxidaci TiN na  $\text{TiO}_2$ .

Přestože výše uvedený experiment byl publikován později než experimenty na tenkých vrstvách nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s nízkým obsahem Si, jsou závěry na sintrovaném materiálu i na materiálech tenkovrstvých v dobré shodě.

Za příčiny zvýšené oxidační odolnosti vrstev nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jsou totiž považovány existence pevného rozhraní TiN a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> uvnitř materiálu a vznik SiO<sub>2</sub> na povrchu. Obě tyto části materiálu mají vysokou hustotu zabraňující šíření kyslíku podél hranic zrn [13]. Díky tomu by mělo docházet k pomalejší oxidaci TiN a zároveň je využito i skutečnosti, že Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zůstává amorfní ve velkém rozsahu teplot a může tak působit jako difuzní bariéra.

Kromě těchto faktorů vedoucích ke zlepšení oxidační odolnosti jsou v literatuře uváděny i další. Pro vrstvy obsahující místo TiN jako krystalickou fázi TiAlN byly jako příčiny zlepšení oxidační odolnosti uváděny následující faktory:

- přítomnost Al-Si oxidu na povrchu vrstev působícího jako bariéra proti oxidaci – uvedeno pro vrstvy (Al,Ti,Si)N ve srovnání s vrstvami (Al,Ti)N [16],
- vyšší aktivační energii TiAlN a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oproti TiN – uvedeno pro vrstvy TiAlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve srovnání s vrstvami TiN [3].

Poté, co byly představeny jednotlivé příčiny zlepšení oxidační odolnosti za komponováním Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> do vrstev typu MeN, budou zde jako příklady zlepšení uvedeny vrstvy označované nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ti-Si-N, (Al,Ti,Si)N a ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Oproti TiN oxidujícímu při  $T_a > 500\text{ }^\circ\text{C}$  (viz část 2.1.1) oxidují vrstvy Ti-Si-N resp. TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> až při  $T_a > 700 - 750\text{ }^\circ\text{C}$  [3, 13]. U vrstvy (Al,Ti,Si)N dochází k vytvoření tetragonální struktury TiO<sub>2</sub> až při  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , což je znatelné zlepšení oproti teplotě  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , při které dochází k témuž u vrstev (Al,Ti)N [16]. Podobné vylepšení oxidační odolnosti je publikováno i pro vrstvy ZrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, které sice již při  $700\text{ }^\circ\text{C}$  částečně oxidují, ale jsou schopny chránit ocelový substrát i po dvou

hodinách žíhání ve vzduchu na teplotě 750 °C, zatímco vrstva ZrN oxiduje již při 600 °C a po dvou hodinách žíhání ve vzduchu na teplotě 700 °C již dojde k oxidaci celé vrstvy a také částečné oxidaci pod ní ležícího substrátu [18].

Z uvedených výsledků je zřejmé, že obklopení zrn TiN, TiAlN nebo ZrN amorfní maticí Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vede ke zlepšení oxidační odolnosti vrstev oproti původním čistě krystalickým vrstvám TiN, TiAlN nebo ZrN. Nicméně dobré oxidační odolnosti tyto vrstvy s nízkým zastoupením Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stále dosahují spíše v teplotách pod 1000 °C, což je stále pro některé aplikace nedostačující. Limitujícím se i v uvedených případech ukazuje oxidační odolnost krystalického nitridu kovu.

### 2.1.3 Amorfní vrstvy <sup>T</sup>Me-Si-N s vysokým obsahem Si

Rozvojem konceptu vrstev <sup>T</sup>MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obsahem Si nižším než 10 at.% byly připraveny amorfní vrstvy <sup>T</sup>Me-Si-N s obsahem Si přesahujícím 20 at.% a obsahem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> přesahujícím 50 obj.%, které při správné volbě především prvku Me (např. Me = Zr, Ti, Ta) a vhodných depozičních podmínek dosahují velmi dobré oxidační odolnosti při teplotách vyšších než 1000 °C. Vzhledem k tomu, že tyto vrstvy jsou zároveň základem pro návrh vrstev Al-Si-N budou jejich vlastnosti rozebrány v této části podrobněji.

Nejprve budou uvedena fakta podporující hypotézu dosažení vysoké oxidační odolnosti těchto vrstev. Poté bude popsáno jejich prvkové a fázové složení, které se později pro dosažení vysoké oxidační odolnosti ukáže jako velmi důležité. Vzhledem k možnému použití vrstev v prostředí vyžadujících vysokou tvrdost a mechanickou odolnost vrstev budou zmíněny i jejich mechanické vlastnosti a makropnutí. Dále bude rozebrána teplotní stabilita v inertní atmosféře a ve vakuu a rozdíly mezi nimi. Nakonec budou uvedeny informace o oxidační odolnosti vrstev a z nich vyvozeny obecné podmínky nutné pro dosažení vysoké oxidační odolnosti vrstev <sup>T</sup>Me-Si-N s obsahem Si přesahujícím 20 at.% a obsahem Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> přesahujícím 50 obj.%.

#### 2.1.3.1 Fakta podporující hypotézu dosažení vysoké oxidační odolnosti těchto vrstev

V podkap. 2.1.2.3 bylo zmíněno, že limitujícím faktorem pro oxidační odolnost vrstev <sup>T</sup>MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je oxidační odolnost krystalického nitridu kovu. Analýzy u



vrstev nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> navíc ukázaly, že dalším limitem je jejich sloupcová struktura [27]. Difuzní kanály v této struktuře umožňují jednak snadnou oxidaci ve velké části objemu vrstvy jednak také přímé spojení se substrátem, a tím zne-možňují jeho ochranu před působením oxidační atmosféry.

Efektivním způsobem potlačení těchto difuzních kanálů je dosáhnout amorf- ní struktury vrstvy [23, 27]. Je uváděno, že prvky jako Si, N nebo B stabilizují amorf- ní strukturu [24]. Si navíc snadno tvoří amorf- ní Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s krystalizační tep- lotou přesahující 1000 °C a nízkou rychlostí oxidace [7, 23]. Zvýšení množství této fáze na vyšší úroveň, než je ve vrstvách <sup>T</sup>MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, by tedy mohlo vést k amorfizaci vrstev a stabilizaci amorf- ní struktury i do teplot přesahujících 1000 °C a také zvýšení stability mechanických vlastností a relaxaci vnitřního pnutí vrstev [23, 24]

Jako potvrzení uvedených úvah může sloužit i to, že podle literatury má ob- jemový kompozit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Mo-Si-N dobrou oxidační odolnost až do 1500 °C [27] a např. tenké vrstvy Ta-Si-N jsou díky jejich amorf- ní struktuře používány jako difuzní bariéra ve VLSI (Very Large Scale Integration) technologiích [22].

### 2.1.3.2 Prvkové složení a struktura

Nejvíce informací o prvkovém a fázovém složení vrstev <sup>T</sup>Me-Si-N je k dispo- zici z experimentů přípravy vrstev Mo-Si-N, Zr-Si-N, W-Si-N a Ti-Si-N pomocí reaktivního magnetronového naprašování za různých parciálních tlaků dusíku [23, 24, 27, 29, 33]. Většina uvedených experimentů byla provedena pod vede- ním prof. Musila na katedře fyziky FAV ZČU v Plzni.

Množství Si v těchto vrstvách se pohybuje nad 20 at.%, často kolem 25 at.% a množství fáze Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je uváděno mezi 50 a 66 obj.%. K amorfizaci vrstvy dochází již pro nízké parciální tlaky dusíku (0.03 - 0.1 Pa při celkovém tlaku 0.7 Pa, resp. 20 % N v atmosféře). Zastoupení jednotlivých fází je odhadováno pomocí rozdílů ve velikosti jejich formovací entalpie  $\Delta H_f$ . Pro všechny uvedené vrstvy vychází, že Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> má nižší  $\Delta H_f$  než jednotlivé nitridy a silicidy a lze tedy očekávat, že bude docházet k preferenční tvorbě vazeb Si-N. Tento předpoklad byl potvrzen při studiu vrstev W-N, W-Si a W-Si-N z výsledků analýz jejich vazeb pomocí XPS, poměru Si/W, a mřížkových parametrů [32]. Je uváděno, že až poté co je vzájemnými vazbami jeden z prvků Si nebo N vyčerpán, se zbývající začne vázat s W.

Podle analýzy  $\Delta H_f$  dochází s rostoucím parciálním tlakem dusíku obvykle k následujícímu vývoji struktury (Me = např. Zr, W, Mo, Ta, Ti...):

- $\text{MeSi}_x$  pro depozici v Ar atmosféře
- $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MeSi}_x + \text{Me}$  pro depozici za nízkých parciálních tlaků dusíku
- $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{MeN}_x$  s  $x < 1$  a později  $x > 1$  pro vyšší parciální tlaky dusíku

Podle [23, 24] je možné zastoupení jednotlivých fází do určité míry ovlivnit kromě parciálního tlaku dusíku i tokem deponovaných částic, předpětím a teplotou substrátu, proudem na substrát nebo vzdáleností substrátu od terče.

Možnosti ovlivnění fázového složení jsou velmi důležité, protože fázové složení výrazně ovlivňuje oxidační odolnost vrstev  $^T\text{Me-Si-N}$ , jak je ukázáno v části 2.1.3.5.

### 2.1.3.3 Mechanické vlastnosti a makropnutí

Tenké vrstvy  $^T\text{Me-Si-N}$  dosahují podle literatury tvrdosti v rozsahu 25 - 35 GPa. Z literatury není ovšem zřejmé, zda se jedná o indentační tvrdost nebo plastickou tvrdost (definice a rozdíly viz část 4.6.5). Na základě dotazů autorům bylo zjištěno, že lze rozdělit připravené vrstvy do dvou skupin:

- vrstvy Zr-Si-N a W-Si-N mají plastickou tvrdost kolem 30 resp. 35 GPa [23, 24]
- vrstvy Mo-Si-N a Ti-Si-N mají indentační tvrdost v rozmezí 25 - 27 GPa [22, 27, 29]

Vrstvy mají tedy vysokou tvrdost, ale jejich vzájemné rozdíly nejsou vysoké. Pro případ vrstev Mo-Si-N a Zr-Si-N je uváděno, že jejich tvrdost je vyšší než tvrdost jejich jednotlivých fází [24, 27].

Makropnutí je pro tyto vrstvy kladné pro depozice za nízkého parciálního tlaku dusíku a s rostoucím  $p_{N_2}$  a amorfizací vrstev se postupně mění na záporné. Zde se obvykle od určitého  $p_{N_2}$  saturuje a pohybuje se v rozmezí od -1 do -2 GPa [22-24, 27, 29].

Pro vrstvy Mo-Si-N a W-Si-N je uváděno, že vrstvy s vysokým obsahem Si mají vyšší hodnotu  $H^3/E^{*2}$  než vrstvy s nízkým obsahem Si, a tedy vyšší odolnost proti plastické deformaci [23, 27].

Je tedy vidět, že amorfní vrstvy typu  $T$ Me-Si-N dosahují vysokých tvrdostí při poměrně nízkém makropnutí a lepších hodnotách odolnosti proti plastické deformaci než vrstvy krystalické typu  $MeSi_x$  a  $MeN_x$ . Přestože tyto amorfní vrstvy nejsou supertvrdé, je uváděno, že pro velkou skupinu aplikací je vysoká teplotní stabilita a oxidační odolnost důležitější vlastností než supertvrdomost [26].

#### 2.1.3.4 Teplotní stabilita ve vakuu a inertní atmosféře

Jako teplotní stabilitu vrstvy lze popsat dvě rozdílné charakteristiky:

- odolnost vrstvy vůči rekrystalizaci zkoumaná žíháním ve vakuu nebo v inertní atmosféře – je posuzována schopnost vrstvy odolat změnám struktury způsobeným pouze zvýšením teploty. Ta bude popsána v této části.
- odolnost vrstvy vůči chemickým reakcím se svým okolím umožněným nebo urychleným zvýšenou teplotou – za speciální případ teplotní stability tohoto typu lze považovat oxidační odolnost, která bude detailněji rozebrána v následující části.

Z hlediska teplotní stability při žíhání ve vakuu a v inertní atmosféře jsou dobře popsány tenké vrstvy Zr-Si-N [25, 30].

Při žíhání do teploty 700 °C ve vakuu (tlak  $\leq 10^{-3}$  Pa) došlo u těchto vrstev k určité relaxaci pnutí, ale téměř nedošlo ke změně jejich tvrdosti ani struktury. Průběh relaxace pnutí při ohřevu a chlazení se měnil se změnou parciálního tlaku dusíku, při kterém byly vrstvy připravovány.

Vybrané amorfní vrstvy Zr-Si-N byly žíhány ve vakuu (tlak  $\leq 10^{-2}$  Pa) i do vyšších teplot a ukázalo se, že teplotu a průběh rekrystalizace ovlivňuje parciální tlak dusíku, při kterém byly vrstvy připraveny, dále kyslík obsažený ve zbytkovém plynu v žíhací komoře a také křemík ze substrátu.

Vrstva připravená za nízkého  $p_{N_2}$  začala krystalizovat při teplotě 850 °C na  $Zr_5Si_3N_{1-x}$ . Oproti tomu ve vrstvách připravených za vyšších  $p_{N_2}$  docházelo ke krystalizaci  $ZrO_2$  a  $ZrSi_2$  až při teplotách vyšších než 1050 °C a ke krystalizaci ZrN až při teplotách nad 1100 °C. Kyslík potřebný ke krystalizaci  $ZrO_2$  pocházel ze zbytkového plynu ve vakuu.

Vysokou teplotní stabilitu vykázaly i mechanické vlastnosti posledně zmíněných vrstev. Po žíhání do teploty 1100 °C u nich téměř nedošlo ke snížení tvrdosti

z hodnot kolem 30 GPa. Nad touto teplotou došlo k prudkému poklesu tvrdosti na  $\approx 10$  GPa.

Změna žíhací atmosféry na inertní (Ar) měla znatelný vliv na chování vrstev Zr-Si-N. Při žíhání v Ar na 1100 °C docházelo pouze k mírné krystalizaci  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $\text{ZrSi}_2$  a až při 1300 °C byly zaznamenány výrazné reflexe od ZrN a  $\text{ZrSi}_2$  spolu se slabými reflexemi od  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Pokud byla amorfní, elektricky nevodivá a transparentní vrstva Zr-Si-N před žíháním v Ar oddělena od substrátu, nedocházelo u ní k žádné změně struktury podle XRD minimálně až do 1450 °C. Také na křivce z DSC (differential scanning calorimetry) se objevily změny spojené s uvolněním tepla při vytvoření nukleárních zárodků až při 1450 °C a ke krystalizaci ZrN docházelo až při teplotách nad 1500 °C.

Uvedené experimenty ukázaly, že vrstva Zr-Si-N má velmi vysokou teplotní stabilitu v inertní atmosféře a oddělená od substrátu – tedy oddělená od možnosti reakce s dalšími prvky. V případě možnosti kontaktu s dalšími prvky – ať už kyslíkem z atmosféry nebo Si ze substrátu – docházelo ke snížení krystalizační teploty, ale i tak dosáhla vrstva vysoké teplotní stability až do teplot přesahujících 1000 °C.

Rekrystalizační teploty přesahující 1000 °C dosáhly i vrstvy Mo-Si-N s poměrem Mo/Si = 1/2 a obsahem N = 50 at.% [33].

### 2.1.3.5 Oxidační odolnost

Cílem této části je porovnat oxidační odolnost jednotlivých vrstev  $\text{TMe-Si-N}$  a shrnout faktory, které tuto odolnost ovlivňují. Ukazuje se totiž, že ač se od sebe vrstvy neliší ve struktuře a výrazně ani v mechanických vlastnostech, objevují se mezi nimi významné rozdíly pokud jsou vystaveny oxidační atmosféře za teplot dosahujících nebo přesahujících 1000 °C. Chování vrstev za uvedených podmínek bylo v literatuře hodnoceno z několika hledisek:

- změna hmotnosti vrstvy v průběhu žíhání
- struktura a morfologie oxidované vrstvy
- schopnost vrstvy ochránit pod ní ležící substrát
- změna mechanických vlastností vrstvy, především její tvrdosti

U amorfních vrstev W-Si-N byla prokázána lepší oxidační odolnost než u vrstev W a W-N. I když došlo k oxidaci již při 800 °C, oxidy vzniklé na vrstvách W-Si-N byly kompaktnější a podle autorů byl i celkový nárůst hmotnosti oxidové vrstvy nižší než pro vrstvy W a W-N [31]. Při experimentech provedených na katedře fyziky FAV ZČU v Plzni došlo k oxidaci vrstev W-Si-N při dynamickém TGA při podobné teplotě 750 °C. Oproti výše popsaným experimentům však byla tato oxidace následována uvolněním plynných oxidů  $WO_x$  z vrstvy [23]. Po žhání na 1300 °C došlo k prooxidaci celé vrstvy a ke vzniku porézní struktury [26].

Také pro vrstvy Mo-Si-N s poměrem Mo/Si = 1/2 a 50 at.% N byla prokázána nižší povrchová koncentrace kyslíku po žhání v atmosféře kyslíku (proublávaném destilovanou vodou) než pro vrstvy  $MoSi_2$  a to jak po 32 h na teplotě 500 °C tak po 2 h na teplotě 900 °C [33]. Experimenty sledující změnu hmotnosti vrstvy ukázaly, že při žhání v syntetickém vzduchu začaly amorfni vrstvy Mo-Si-N s více než 60 obj.%  $Si_3N_4$  oxidovat při 900 - 1000 °C. Při oxidaci došlo podobně jako u vrstev W-Si-N k úniku plynných oxidů  $MoO_x$ , ale oproti těmto vrstvám byla za srovnatelných podmínek žhání zoxidovaná vrstva velmi tenká a nedošlo k oxidaci celé vrstvy Mo-Si-N. Substrát tak stále mohl být chráněn před účinky oxidační atmosféry [27]. Zjištěno bylo i to, že vrstvy připravené za vyšších parciálních tlaků dusíku s odhadovaným fázovým složením  $Si_3N_4 + MoN_{x>2.5}$  dosahovaly horší oxidační odolnosti než vrstvy s fázovým složením  $Si_3N_4 + MoSi_2 + Mo$  resp.  $Si_3N_4 + Mo_2N + Mo$ .

Oproti předchozím dvěma typům vrstev tvořily již vrstvy Ta-Si-N po vystavení oxidační atmosféře pevné oxidy neunikající z vrstvy, což bylo indikováno nárůstem hmotnosti během žhání. K tomuto nárůstu začalo docházet již nad teplotou 800 °C, ale po žhání na 1080 °C došlo k saturaci nárůstu hmotnosti na hodnotě  $0,02 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ke změně této velmi nízké hodnoty nedošlo až do 1300 °C. Po dynamickém žhání na 1300 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min bylo podle SEM zoxidováno jen asi 18 % tloušťky vrstvy Ta-Si-N. Tato zoxidovaná část měla krystalickou strukturu s reflexemi od  $Ta_2O_5$  a TaN. Přítomnost oxidové vrstvy byla na SEM znatelná již po žhání na 970 °C, ovšem za těchto podmínek byla její struktura ještě amorfní. Výsledky dále ukázaly, že již s počátkem růstu oxidové vrstvy došlo k postupnému snižování tvrdosti vrstvy Ta-Si-N z 25 GPa pro teplotu 800 °C na  $\approx 15 \text{ GPa}$  pro teplotu 1080 °C. Toto snižování je důsledkem

růstu tloušťky oxidové vrstvy o nižší tvrdosti než má základní materiál [21].

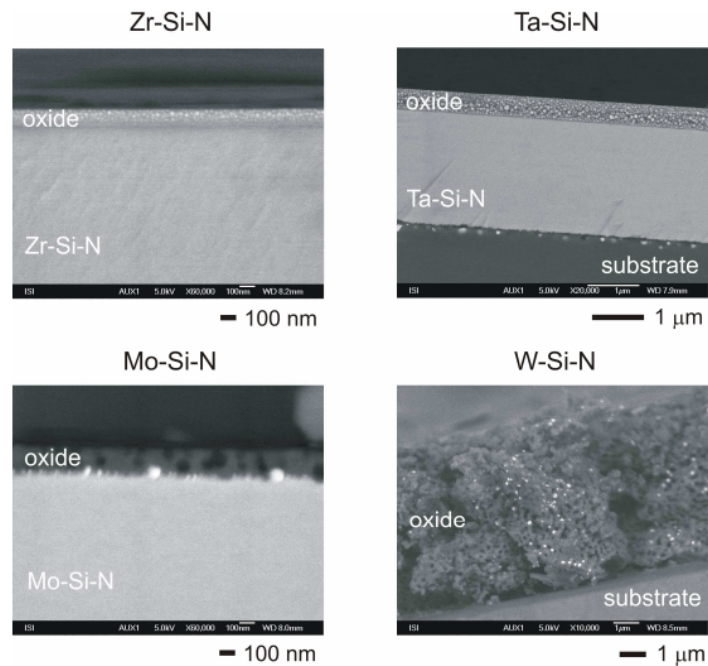
Vrstvy Zr-Si-N vytvořily podobně jako vrstvy Ta-Si-N pevné oxidy. Počátek a průběh oxidace však není z literatury u vrstev Zr-Si-N zcela zřejmý, ale z prezentovaných TGA grafů je zřejmé, že nárůst hmotnosti se i po žihání na 1300 °C pohyboval řádově v  $0,01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Podle SEM byla tloušťka oxidové vrstvy pouze asi 3 % tloušťky celé vrstvy. Srovnání vrstev připravených za různých parciálních tlaků dusíku a s různým výsledným obsahem fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ukázalo, že vrstvy připravené za vyššího parciálního tlaku dusíku a mající zároveň vyšší obsah  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (až 57 obj.%) dosahují lepší oxidační odolnosti. Na XRD byly u těchto vrstev zjištěny po žihání na 1300 °C reflexe od  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a případně od  $\text{ZrO}_2$ . Měření tvrdosti ukázalo, že i po tomto žihání došlo ke snížení původní tvrdosti vrstvy o hodnotě  $\approx 28 \text{ GPa}$  pouze o 3 GPa. Zbytek vrstvy Zr-Si-N si tedy pod tenkou vrstvou oxidu zachovává svoje původní vlastnosti [26].

Srovnání výsledků SEM (scanning electron microscopy) výše uvedených vrstev Me-Si-N s vysokým obsahem Si po žihání ve vzduchu na 1300 °C je ukázáno na obr. 2.1.3.1. Je vidět, že vrstva W-Si-N je zcela zoxidována a má porézní strukturu díky uvolnění plynných oxidů  $\text{WO}_x$ . Na vrstvě Mo-Si-N se také vytvořila porézní povrchová vrstva, ale její tloušťka je asi 300 nm a nedošlo k oxidaci celé vrstvy. Na vrstvách Zr-Si-N a Ta-Si-N se vytvořila kompaktní povrchová vrstva oxidů o tloušťce  $\approx 100$  resp. 400 nm. Zbytek vrstvy zůstává v původní amorfni struktuře a nedochází tak ke kontaktu mezi atmosférou a substrátem.

Podobně jako u vrstev W-Si-N prokázaly i experimenty provedené na vrstvách Ti-Si-N lepší oxidační odolnost vrstev s vyšším obsahem Si [28]. Nejdůležitější rozdíly lze shrnout následovně:

- U vrstvy s 27 at.% Si nedošlo ke změně struktury ani po žihání v oxidační atmosféře na 900 °C a po žihání na 800 °C byla podle XPS na povrchu pouze tenká vrstva  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , pod ní vrstva  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a níže i volný Si.
- Vrstva se 4 at.% Si byla krystalická již po depozici a po žihání na 800 °C vykazovala na rentgenogramech zřetelné reflexe od  $\text{TiO}_2$ . Po tomto žihání došlo podle AES také k oxidaci vrstvy až do více než 1200 nm,

V dalších experimentech ukázala TGA amorfni vrstev Ti-Si-N s více než 20 at.% Si, že ke zřetelné oxidaci vrstvy došlo až při teplotách přesahujících 1000 °C a k výraznému nárůstu hmotnosti až při teplotě přesahující 1400 °C.



**Obr. 2.1.3.1:** SEM tenkých vrstev Zr-Si-N, Ta-Si-N, Mo-Si-N a W-Si-N deponovaných na substrát Si(100) po žíhání ve vzduchu na 1300 °C [30].

Po žíhání na 1700 °C byl v rentgenogramech zjištěn mulit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) vzniklý reakcí  $\text{SiO}_2$  pocházejícího z oxidované vrstvy se substrátem tvořeným  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dále byla zjištěna velmi nehomogenní morfologie povrchu vrstvy [29].

Uvedené experimenty ukazují, že vrstvy  $^T\text{Me-Si-N}$  se pro různé volby kovů Me a při různém fázovém složení mohou za vysokých teplot v oxidační atmosféře chovat velmi odlišně. Z těchto odlišností a s pomocí [30] lze definovat následující faktory, které jsou důležité pro přípravu vrstvy s vysokou oxidační odolností na bázi  $^T\text{Me-Si-N}$ :

- Je třeba vhodně zvolit kov Me tak, aby  $\text{MeN}_x$  měl co nejvyšší teplotu dekompozice při žíhání.
- Me musí při oxidaci tvořit pevný a nikoliv plynný či těkavý oxid.
- Volba depozičních podmínek by měla být taková, aby  $\text{MeN}_x$  byl dostatečně saturovaný dusíkem.
- Je vhodné snížit možnost difuze prvků ze substrátu do vrstvy, případně této difuzi zcela zabránit.

### 2.1.4 Mohou amorfní vrstvy Al-Si-N dosáhnout vysoké oxidační odolnosti?

Z výše uvedeného shrnutí vrstev  $^T\text{Me-Si-N}$  je vidět, že i přes velké množství shodných znaků se mezi vrstvami objevují výrazné rozdíly v oxidačních mechanismech. Vzhledem k těmto rozdílům se jeví jako užitečné prozkoumat další možnosti amorfních vrstev s vysokou teplotní odolností na bázi vrstev  $^T\text{Me-Si-N}$  s vysokým obsahem Si. Bylo navrženo nahradit přechodové kovy ve vrstvách  $^T\text{Me-Si-N}$  hliníkem a tak vytvořit amorfní vrstvy Al-Si-N s vysokým obsahem Si.

V této části bude na základě údajů z literatury diskutována možnost, že vrstvy Al-Si-N budou dosahovat vysoké oxidační odolnosti. Nejprve bude diskutováno splnění dvou podmínek z části 2.1.3.5, a to:

- Me musí při oxidaci tvořit pevný a nikoliv plynný či těkavý oxid.
- Je třeba vhodně zvolit kov Me tak, aby  $\text{MeN}_x$  měl co nejvyšší teplotu dekompozice při žíhání.

Dále bude detailněji popsáno chování AlN v nitridových vrstvách TiAlN a CrAlN a závěrem této části budou uvedeny dosud známé vlastnosti amorfních vrstev Al-Si-N s vysokým obsahem Si a srovnány s vlastnostmi vrstev  $^T\text{Me-Si-N}$ .

První uvedená podmínka – Al musí tvořit pevný oxid – je splněna. Je známo, že  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je velmi stabilní materiál s vysokou zápornou hodnotou formovací entalpie [62]. Vytvoření vrstvy stabilního oxidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je považováno za příčinu vyšší oxidační odolnosti vrstev TiAlN oproti vrstvám TiN [10].

Na základě zpracované literatury se nepodařilo zjistit, zda má AlN vyšší teplotu dekompozice než TiN nebo ZrN. Publikované experimenty na vrstvách TiAlN však poskytují užitečné a relevantní informace pro srovnání chování materiálů TiN a AlN při žíhání v oxidační atmosféře.

Podle experimentů hloubkového měření prvkového složení žíhaných vrstev TiAlN s různým poměrem Ti/Al pomocí RBS popsaných v [34] dochází k mírné oxidaci  $\text{Ti}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{N}$  ve vzduchu již při 500 °C, ale i po relativně dlouhé době žíhání (168 h) jsou zoxidovány pouze asi 3 % tloušťky vrstvy. Při tom nedochází ke změně poměru koncentrace Ti/Al. Při teplotě 800 °C však již dochází k difuzi Al k povrchu, k jeho oxidaci a k vytvoření  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a pod ním ležící mezivrstvy se zvýšeným obsahem Ti oproti Al. Uvedená vrstva  $\text{Ti}_{0.35}\text{Al}_{0.65}\text{N}$  dosahuje nejmenší tloušťky zoxidované vrstvy ze všech zkoumaných poměrů Ti/Al.



Vrstvy  $\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.38}\text{N}$  oxidují oproti výše uvedeným vrstvám do přibližně dvojnásobné až trojnásobné hloubky, přičemž dochází ke zvětšení tloušťky mezi vrstvy bohaté na Ti se složením blízkým  $\text{TiO}_2$ . Vyšší molární objem  $\text{TiO}_2$  oproti TiN vede k tvorbě trhlin usnadňujících oxidaci, a tím i k horší oxidační odolnosti vrstvy. Podobně má negativní důsledky i vysoký obsah Al ve vrstvách  $\text{Ti}_{0.19}\text{Al}_{0.81}\text{N}$ . Zde je zoxidovaná vrstva ještě silnější a na rozdíl od výše uvedených vrstev homogenní.

AlN má tedy pozitivní efekt na oxidační odolnost vrstvy TiAlN (jak již bylo zmíněno v části 2.1.1), ale pouze do limitu rozpustnosti Al v TiN [34]. Zajímavé je, že tento pozitivní efekt je spíše než povrchové vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  připisován mezivrstvě bohaté na Ti. Pozitivní efekt Al je popisován i jinde v literatuře [6, 11, 17], stejně jako jeho omezení určitou maximální koncentrací Al v TiAlN. Jako omezující koncentrace je uváděna také ta, nad kterou dochází k transformaci z kubické na hexagonální strukturu AlN [10]. Tamtéž je uváděno jako příčina zlepšení oxidační odolnosti vrstev TiAlSiN/CrAlN vytvoření stabilní oxidové vrstvy bohaté na Al a Si.

Ze získaných údajů tedy nelze říci, že by samotné AlN mělo vyšší oxidační odolnost než TiN. Jeho vliv na oxidační odolnost vrstev na bázi TiAlN je však pozitivní pro koncentrace nižší, než je limit rozpustnosti Al v TiN. Oxidové vrstvy vzniklé z AlN a ostatních materiálů přítomných ve vrstvě také tvoří vhodné difuzní bariéry jak před dalším pronikáním kyslíku směrem do vrstvy tak před pronikáním prvků vrstvy směrem k povrchu.

Výše uvedená pozitivní zjištění o AlN lze dále podpořit výsledky z dříve publikovaných experimentů na vrstvách Al-Si-N s obsahem Si 23 at.%. Ty sice nezahrnovaly studium chování vrstev za vysokých teplot, ale ukázaly, že vrstvy Al-Si-N mají některé vlastnosti shodné s vrstvami  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  [35]. Vrstvy Al-Si-N jsou při uvedeném obsahu Si amorfní stejně jako vrstvy  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$ . Tvrdost vrstev Al-Si-N je  $\approx 25$  GPa, tedy shodná jako např. tvrdost vrstev Mo-Si-N nebo Ti-Si-N [21, 27, 29]. Jejich Youngův modul dosahuje hodnoty 270 GPa, což odpovídá hodnotám získaným pro vrstvy Zr-Si-N [24] a jejich makroprnutí se pohybuje v rozmezí -1 - -1,2 GPa což odpovídá hodnotám publikovaným pro vrstvy Ta-Si-N a Zr-Si-N [22, 24].

Vzhledem k tomu, že vlastnosti AlN splňují dvě základní podmínky důležité pro to, aby Al-Si-N dosáhlo vysoké oxidační odolnosti a dříve publikované vlast-

nosti vrstev Al-Si-N odpovídají vlastnostem vrstev  $^T\text{Me-Si-N}$ , lze očekávat, že amorfni vrstvy Al-Si-N s obsahem Si přesahujícím 25 at.% mohou vykazovat výbornou oxidační odolnost i za teplot přesahujících 1000 °C stejně jako některé vrstvy  $^T\text{Me-Si-N}$ .

## 2.2 Tenké vrstvy $\text{CuO}_x$

Potřeba analyzovat detailněji vrstvy  $\text{CuO}_x$  a především jejich stabilitu v oxidační atmosféře za teplot přesahujících  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se objevila v souvislosti s dříve probíhajícím výzkumem reaktivně naprašovaných vrstev Zr-Cu-O. Kromě jiných vlastností bylo předpokládáno, že by amorfni vrstvy Zr-Cu-O mohly dosahovat vysoké tepelné stability v oxidační atmosféře a zároveň vysoké houževnatosti, což by z nich činilo vhodné ochranné materiály. Bylo zjištěno, že jedním z klíčových faktorů pro vysokou tepelnou stabilitu v oxidační atmosféře byla stabilita oxidů mědi za teplot dosahujících nebo přesahujících  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . V literatuře však nebyl nalezen dostatek informací o chování tenkých vrstev různých oxidů mědi za takto vysokých teplot, proto byl přípravě těchto vrstev a studiu jejich oxidační odolnosti věnován i jeden z projektů této disertační práce.

Úvodem této podkapitoly jsou nejprve stručně shrnuty výsledky experimentů na vrstvách Zr-Cu-O vedoucí ke zjištění, že je nutné chování oxidů mědi prostudovat důkladněji. V další části jsou shrnuty v literatuře zjištěné informace o vlastnostech, použití a přípravě oxidů mědi a jejich žíhání v oxidační atmosféře.

### 2.2.1 Tenké vrstvy Zr-Cu-O

Tenké vrstvy Zr-Cu-O byly připraveny především za účelem potlačit přirozenou křehkost keramiky  $\text{ZrO}_2$  přidáním Cu [36, 37]. Vrstvy byly připraveny reaktivním magnetronovým naprašováním a byl zkoumán vliv parciálního tlaku kyslíku, teploty substrátu při depozici a především obsahu mědi na strukturu a mechanické vlastnosti vrstev. Byly hledány vztahy mezi vlastnostmi substrátu, strukturou vrstev, jejich makropnutím, základními mechanickými vlastnostmi a houževnatostí. Základními mechanickými vlastnostmi zde byla myšlena tvrdost, efektivní Youngův modul a poměr  $H^3/E^{*2}$  považovaný za míru odolnosti vrstvy proti plastické deformaci [56]. Houževnatost vrstvy byla posuzována na základě charakteru šíření trhlin materiálem vrstvy po vtisku indentoru.

Bylo zjištěno, že závislosti houževnatosti jsou velmi komplexní a je obtížné od sebe oddělit vliv jednotlivých parametrů. Přesto bylo zjištěno, že jedním z nejvýznamnějších faktorů podporujících vysokou houževnatost vrstev je přítomnost tlakového makropnutí ve vrstvách. Autoři také uvádějí, že vyšší houževnatosti bylo dosaženo pro amorfni vrstvy.

Z pohledu použití Zr-Cu-O jako ochranných vrstev s potenciální vysokou teplotní stabilitou a dobrou schopností chránit pod nimi ležící substrát je důležité, že bylo možné připravit amorfni vrstvu Zr-Cu-O s obsahem Cu 38 at.% a vysokou houževnatostí. Vybrané vlastnosti této vrstvy jsou uvedeny v tab. 2.2.1.1. Pro ochrannou funkci vrstvy je výhodná jak amorfni struktura neobsahující přirozené difuzní kanály v podobě hranic zrn [23, 27] tak vysoká houževnatost, která zabraňuje šíření trhlin materiálem vrstvy při kontaktu s cizím předmětem.

Na základě údajů uvedených v ref. [36, 37] lze očekávat, že na oxidační odolnost vrstev Zr-Cu-O bude mít vliv odolnost různých fází ZrO<sub>2</sub> a odolnost různých modifikací oxidů mědi. Chování ZrO<sub>2</sub> za vysokých teplot je v literatuře dobře zdokumentováno včetně problematiky stabilizace vysokoteplotní fáze tohoto materiálu, viz např. [37–40]. Oproti tomu, jak již bylo řečeno výše, chování oxidů mědi ve formě tenkých vrstev bylo popsáno z hlediska jejich vlivu na tepelnou stabilitu vrstev Zr-Cu-O nedostatečně. Relevantní údaje publikované na téma oxidů mědi jsou však přesto shrnuty v následující části.

**Tab. 2.2.1.1:** Vybrané vlastnosti amorfni vrstvy Zr-Cu-O s vysokou houževnatostí připravené reaktivním magnetronovým naprašováním [36].

obsah Cu	38 at.%
struktura	amorfni
tvrdost	10 GPa
makropnutí	-0,1 GPa
$H^3/E^{*2}$ <sup>1)</sup>	0,1 GPa
<sup>1)</sup> $H$ - tvrdost, $E^*$ - efektivní Youngův modul	

## 2.2.2 CuO<sub>x</sub> – vlastnosti, použití, příprava, žíhání

### 2.2.2.1 Vlastnosti a použití CuO<sub>x</sub>

Měď tvoří s kyslíkem několik různých oxidů. Dva nejčastěji studované oxidy jsou Cu<sub>2</sub>O a CuO [41–46]. Jako přechodová fáze mezi těmito dvěma oxidy je zmiňován i Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> [43–45]. Struktury, ve kterých tyto fáze krystalizují spolu s parametry

jejich mřížek, jsou uvedeny v tab. 2.2.2.1. V ref. [47] byla zmiňována i možnost vzniku Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Cu<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, ale těmto modifikacím není jinde v literatuře věnována pozornost.

**Tab. 2.2.2.1:** Struktura a parametry krystalové mříže pro Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> a CuO [45].

oxid	struktura	parametry kryst. mříže
Cu <sub>2</sub> O	kubická	$a = 4,27 \text{ \AA}$
Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	tetragonální	$a = 5,873 \text{ \AA}, c = 0,9932 \text{ \AA}$
CuO	monoklinická	$a = 4,684 \text{ \AA}, b = 3,425 \text{ \AA}, c = 5,129 \text{ \AA}, \beta = 99,28^\circ$

Cu<sub>2</sub>O i CuO byly zkoumány především z hlediska použití pro solární články, selektivní solární absorbátory, plynové senzory, transparentní vodivé oxidy, katalytické aplikace a vysokoteplotní supravodiče [41–43, 45, 46, 48]. Byla zkoumána jejich rezistivita, šířka zakázaného pásu (optical band gap) a propustnost a spolu s těmito vlastnostmi i přechody mezi jednotlivými fázemi především za nižších teplot – obvykle do 350 nebo 550 °C.

Znamé informace o chování vrstev za těchto teplot budou zmíněny v části 2.2.2.3. V následující části budou shrnuty poznatky z přípravy těchto materiálů.

### 2.2.2.2 Příprava CuO<sub>x</sub>

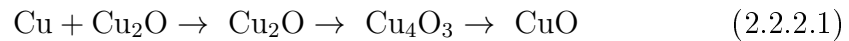
Bylo studováno více způsobů jak připravit materiály Cu<sub>2</sub>O nebo CuO např. pomocí metod „sol-gel“ [45] nebo „pulsed laser deposition“ [49]. Dále v této části však budou shrnuty pouze poznatky získané z přípravy vrstev magnetronovým naprašováním, protože i vrstvy Zr-Cu-O byly připravovány touto technikou.

Pozornost v literatuře byla věnována hlavně vlivu kyslíku [43, 44, 46, 50] a teploty [42, 48] na strukturu připravované vrstvy. V jednom případě byl studován i vliv RF předpětí [43].

Vliv kyslíku popisují různí autoři poměrně shodně, přestože se jimi použité depoziční podmínky lišily typem magnetronového výboje (RF nebo DC), terčem (Cu nebo Cu<sub>2</sub>O) a případně tím, jestli se snažili připravit pouze Cu<sub>2</sub>O nebo i ostatní oxidy mědi. Různí autoři také používají jako míru kyslíku v depoziční

atmosféře buď jeho parciální tlak nebo pouze průtok. Protože trend je v obou případech shodný, bude v této části používán pojem „množství kyslíku v atmosféře“.

Změny stechiometrie oxidů mědi s rostoucím množstvím kyslíku při depozici z terče Cu lze vyjádřit následovně:



Fáze Cu<sub>2</sub>O a Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> existují v čisté podobě pouze v úzkém rozmezí množství kyslíku v atmosféře [43, 44]. Při zvýšení množství kyslíku v atmosféře nad hodnotu, při které vzniká CuO, již nedochází k dalším změnám struktury. Při depozici z terče o stechiometrii Cu<sub>2</sub>O dochází i při relativně malém množství kyslíku v atmosféře ke vzniku CuO [46].

O vlivu teploty substrátu na strukturu dponovaných vrstev je k dispozici méně informací. Ghosh a spol. udávají, že při RF depozici v čistém kyslíku z terče Cu je možné pouze změnou teploty substrátu připravit fáze Cu<sub>2</sub>O (30 °C, resp. žádný ohřev substrátu a 150 °C) i CuO (300 °C) [42]. Ve srovnání s údaji uvedenými v předchozím odstavci je překvapivá možnost připravit Cu<sub>2</sub>O v čisté kyslíkové atmosféře pouze tím, že nedojde k ohřevu substrátu. Bohužel např. autoři publikací [43, 44] se nezmiňují o teplotě, při které připravili své vrstvy a nelze tak vyjasnit vliv jednotlivých parametrů.

Itoh a spol. zkoumali přípravu vrstev na substrát MgO za teploty substrátu 400 °C a 600 °C. Při nižší z obou teplot vzniká CuO, při vyšší vzniká postupně Cu a s rostoucí tloušťkou vrstvy postupně Cu<sub>2</sub>O [48]. Tento výsledek autoři vysvětlují především tím, že za teploty 600 °C je schopnost adsorpce kyslíku na MgO substrátu velmi nízká a až poté, co dojde k depozici určitého množství Cu, dochází také k zabudování kyslíku do vrstvy. Při tomto experimentu však také spolu s teplotou substrátu došlo ke změně napětí na terči a mírné změně depozičního proudu, takže je možné, že změna struktury je důsledkem kombinovaného vlivu uvedených parametrů.

V ref. [43] byl zkoumán i vliv RF předpětí na strukturu vrstev oxidů mědi. U vrstev majících bez použití předpětí strukturu polykrystalického Cu<sub>2</sub>O došlo při použití RF předpětí -50 V k tvorbě struktury Cu<sub>2</sub>O s dobrou krystalinitou a výraznou preferenční orientací a při předpětí -90 V k tvorbě struktury Cu<sub>2</sub>O s nízkou krystalinitou. U vrstvy se strukturou Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> bez použití předpětí došlo

při předpětí -50 V k tvorbě dvojfázové struktury  $\text{Cu}_4\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$  a při zvýšení předpětí na -90 V k tvorbě amorfni struktury.

Z uvedeného přehledu je vidět, že magnetronové naprašování poskytuje několik způsobů, jak ovlivnit strukturu připravovaných vrstev oxidů mědi. Bohužel z literatury nebyl zcela jasný vliv některých parametrů na strukturu vrstvy především teploty substrátu a v kombinaci s ní i množství kyslíku v atmosféře.

### 2.2.2.3 Chování $\text{CuO}_x$ v průběhu žíhání

Chování různých oxidů mědi v průběhu žíhání v oxidační atmosféře bylo zkoumáno jednak pro tenké vrstvy do teplot 350 °C resp. 550 °C [43, 46], jednak pro objemový materiál až do teploty 1050 °C [51] resp. 1200 °C [52]

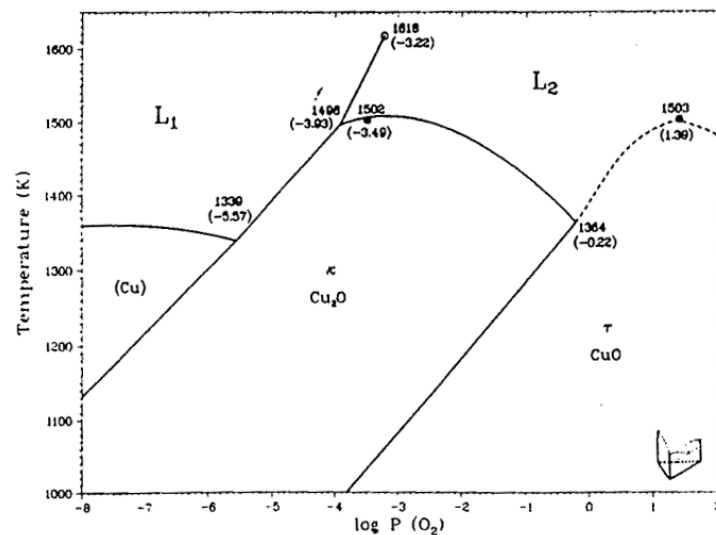
Tenké vrstvy  $\text{Cu}_2\text{O}$  začínají oxidovat ve vzduchu na  $\text{CuO}$  při 250 °C resp. 300 °C v závislosti na tom, zda se jedná o vrstvy bez resp. s výraznou preferenční orientací. I při 350 °C jsou však ještě v obou případech na rentgenových difraktogramech vrstev patrné reflexe od  $\text{Cu}_2\text{O}$  [43]. Alkoy a spol. ukazují, že k počátku oxidace vrstev  $\text{Cu}_2\text{O}$  s výraznou preferenční orientací dochází nejpozději při 350 °C a k úplné transformaci na  $\text{CuO}$  dochází po žíhání na 550 °C trvajícím 1 h [46]. Prodloužení doby žíhání z 1 h na 4 h nevede k další změně struktury. V případě žíhání vrstev  $\text{CuO}$  autoři uvádějí, že buď nedošlo k žádné změně struktury [43] nebo došlo po žíhání na 450 °C pouze ke zlepšení krystalinity vrstvy [46].

Informace o žíhání oxidů mědi za teplot blízcích se nebo přesahujících 1000 °C byly nalezeny pouze pro experimenty na objemovém materiálu  $\text{Cu}_2\text{O}$  vzniklém pomalou oxidací mědi v inertní atmosféře Ar s 1 %  $\text{O}_2$  [51] nebo objemovém materiálu Cu a oxidů  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  vzniklých oxidací Cu [52].

V ref. [51] byly uvedeny výsledky termogravimetrické analýzy vzorků  $\text{Cu}_2\text{O}$  v čistě kyslíkové atmosféře. Bylo zjištěno, že v rozmezí 600 - 1050 °C probíhá oxidace  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$  podle logaritmického zákona. Jako dominantní mechanismus oxidace byla určena oxidace difuzními kanály podél hranic zrn. Bylo také zjištěno výrazné snížení rychlosti oxidace nad teplotami 900 °C resp. 1000 °C pro vzorky s různým obsahem nečistot. Autoři uvádějí, že toto snížení rychlosti oxidace je důsledkem uzavírání difuzních kanálů a také přiblížením rovnovážného tlaku mezi  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$  žíhacímu tlaku 1 atm pro teploty blízcí se 1000 °C. K uzavírání kanálů dochází v důsledku oxidace  $\text{Cu}_2\text{O}$  na  $\text{CuO}$ , protože zrna  $\text{CuO}$  mají větší

objem než zrna Cu<sub>2</sub>O.

V ref. [52] jsou uvedeny výsledky termogravimetrické analýzy objemového materiálu Cu a oxidů Cu<sub>2</sub>O a CuO vzniklých oxidací Cu. Analýza probíhala do  $\approx 700 - 800$  °C ve vzduchu a dále do 1200 °C v dusíku. Cu začala oxidovat při teplotě mezi 100 - 150 °C a materiál byl zcela zoxidován při  $\approx 700$  °C. Při vyšší teplotě následovala pomalá dekompozice CuO  $\rightarrow$  Cu<sub>2</sub>O následovaná při teplotě  $\approx 1000$  °C rychlou dekompozicí  $2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{O}_2$ . Možnost uvedených reakcí v atmosféře s nízkým parciálním tlakem kyslíku potvrzuje i diagram stability systému Cu-O v závislosti na teplotě a parciálním tlaku kyslíku v okolní atmosféře ukázaný na obr. 2.2.2.1. Např. při parciálním tlaku kyslíku 10 Pa (tedy  $\log(10/10^5) = -4$ ) lze podle diagramu očekávat, že k dekompozici CuO  $\rightarrow$  Cu<sub>2</sub>O dochází při o něco nižší teplotě než 1000 K  $\approx 727$  °C. Přítomnost kyslíku v žíhací atmosféře odpovídající  $p_{\text{O}_2} = 10$  Pa nebo menšímu je po postupné výměně dusíku za kyslík možná, přestože se o tomto faktu autoři studie explicitně nezmiňují. Ve vzduchu (tedy při  $p_{\text{O}_2} \approx 0,21$  bar a  $\log(0,21) \approx -0,67$ ) dochází k dekompozici CuO  $\rightarrow$  Cu<sub>2</sub>O při teplotě  $\approx 1030$  °C [53, 54].



**Obr. 2.2.2.1:** Stabilita systému Cu-O v závislosti na teplotě a parciálním tlaku kyslíku v okolní atmosféře v jednotkách  $\log(p_{\text{O}_2}/\text{bar})$  [53].

Přestože údaje uvedené v předchozím odstavci poskytují informace o chování Cu a jejích oxidů v objemové formě i za teplot přesahujících 1000 °C, pro Cu a



její oxidy ve formě tenkých vrstev nejsou k dispozici dostatečné údaje umožňující pochopení role oxidů mědi ve vrstvách Zr-Cu-O v podmínkách vyžadujících vysokou oxidační odolnost.

## 2.3 Tenké vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$

Díky svým unikátním vlastnostem je oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) používán v mnoha průmyslových aplikacích. Je používán jak ve formě objemového materiálu tak ve formě tenkých vrstev. Stále však zůstává také intenzivně zkoumaným materiálem z hlediska možnosti rozšíření oblastí jeho průmyslového použití. Jednou z těchto oblastí je příprava tenkých vrstev fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  za teplot umožňujících depozici na rychlořezné oceli.

Při těchto teplotách však obvykle vznikají spíše metastabilní fáze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , proto budou v této podkapitole v části 2.3.1 představeny jak vlastnosti termodynamicky stabilní fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tak fází metastabilních. Užitečné informace o chování fází  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a přechodech mezi nimi je možné získat z žíhání hydroxidů hliníku a oxidu hlinitého nebo z žíhání tenkých vrstev metastabilních fází. Proto budou tyto experimenty shrnuty v části 2.3.2. Konečně část 2.3.3 tohoto přehledu bude věnována možnostem snížit depozici teplotu pro přípravu fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a identifikovat nezodpovězené otázky vyplývající z diskutovaných experimentů.

### 2.3.1 Vlastnosti a použití $\text{Al}_2\text{O}_3$

Hliník se ve vazbě s kyslíkem objevuje v zemské kůře v mnoha formách, mezi než patří především:

- korund – buď čistý krystalický  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo krystalický  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s určitým množstvím nečistot [62],
- hydroxidy hliníku nebo oxidu hlinitého objevující se v různých krystalových strukturách a používaných pro průmyslovou výrobu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a Al [63, 64].

Průmyslové připravený  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se může vyskytovat v různých modifikacích. Z hlediska použití je nejvýznamnější termodynamicky stabilní fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , jejíž vlastnosti a použití budou popsány v následující části. Při přípravě tenkých vrstev a žíhání hydroxidů hliníku a hydroxidů oxidu hlinitého se dále objevují přechodové fáze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jejichž vlastnosti a použití budou uvedeny v části 2.3.1.2

#### 2.3.1.1 Vlastnosti a použití $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (korund) je jedinou termodynamicky stabilní fází  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Krystalová mříž této fáze bývá označována jako romboedrická v případě, že se uvažuje pouze jedna

primitivní buňka mříže [62], nebo hexagonální, pokud se uvažuje kombinace tří primitivních buněk [63, 65]. Detailní parametry krystalové mříže jsou spolu s dalšími charakteristikami uvedeny v tab. 2.3.1.1.

**Tab. 2.3.1.1:** Shrnutí vlastností  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

charakteristika	hodnota	reference
krystalová mříž	romboedrická, $a = 4,758 \text{ \AA}$ , $b = 12,991 \text{ \AA}$	[62]
hustota	$3,96 - 3,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	[62]
tvrdost	21,1 GPa	[62]
modul pružnosti	409 GPa <sup>1)</sup>	[62]
bod tání	$2324 \pm 9,7 \text{ K}$	[62]
formovací entalpie	$-1675,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>2)</sup>	[63]
tepelná kapacita	$0,753 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>2)</sup>	[63]
tepelná vodivost	$0,46 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>2)</sup>	[63]
koef. tep. roztažnosti $\alpha$	$5,5 \text{ K}^{-1} \cdot 10^{-6}$ <sup>2)</sup>	[63]
rezistivita	$10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>3)</sup>	[62]
index lomu	1,768 <sup>4)</sup>	[62]

<sup>1)</sup> polykrystalický  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

<sup>2)</sup>  $T = 298,15 \text{ K}$  (25 °C), tlak 1 bar

<sup>3)</sup> 99,7 % polykrystalické  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T = 673,15 \text{ K}$

<sup>4)</sup> safír,  $T = 297,15 \text{ K}$ , vlnová délka  $\lambda = 590 \text{ nm}$

Jako další vlastnosti tohoto materiálu jsou udávány chemická stabilita, výborná oxidační odolnost, dobré mechanické vlastnosti i za vysokých teplot, dobré optické vlastnosti a schopnost bránit pronikání vodíku skrz vrstvu [67, 70, 72, 76, 77, 90]. Oproti údajům uvedeným v tab. 2.3.1.1 uvádějí některé zdroje pro safír, tedy jednu z modifikací  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tvrdost až 30 GPa a Youngův modul až 441 GPa [92].

Vlastnosti  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vedly k jeho použití především v otěruvzdorných povlácích např. na řezných nástrojích a v difuzních bariérách např. na lopatkách turbín [66, 67, 70–72, 75–77, 84]. Kromě toho se vrstvy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  používají i v mikroelektronice nebo optice [76, 77, 84].

### 2.3.1.2 Přejchodové fáze $\text{Al}_2\text{O}_3$

Přestože je  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jedinou termodynamicky stabilní fází  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , může tento materiál tvořit také množství metastabilních, jinak také přechodových, fází. Tyto fáze vznikají při teplotách nižších než je teplota krystalizace  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a při žhání tvoří poměrně dobře reprodukovatelné řady, v nichž sekvence a teploty přechodu mezi jednotlivými fázemi závisí na tom, jaký je původní materiál podrobený žhání. Tyto řady končí krystalizací na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , která poté zůstává stabilní i při opětovném ochlazení. Příklady sekvencí budou představeny v části 2.3.2. V této části budou představeny jednotlivé přechodové fáze, jejich významné vlastnosti a použití.

Struktura, parametry krystalové mřížky a hustota nejvýznamnějších metastabilních fází  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je uvedena v tab. 2.3.1.2. Autoři studie [64], ze které jsou informace čerpány, sami připouštějí, že např. v otázce struktury fáze  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nepanuje shoda a problematika metastabilních fází  $\text{Al}_2\text{O}_3$  není uzavřená. Během přípravy této disertační práce se nepodařilo nalézt novější studii, která by neshody vyjasňovala.

Na základě uvedené studie lze však fáze  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozdělit do dvou skupin na základě toho, jakou mřížku zaujímají atomy kyslíku dané fáze:

- **kubická mřížka prostorově centrovaná (fcc)**, fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  – k přechodům mezi těmito fázemi dochází pouze změnou uspořádání kationtů v intersticiálních polohách kyslíkové submřížky [64].
- **hexagonální těsně uspořádaná (hcp)**, fáze  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Oproti přechodům uvedeným pro fáze s kubickou prostorově centrovanou kyslíkovou submřížkou (fcc) dochází např. při přechodu mezi fázemi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ke změně kyslíkové submřížky z kubické prostorově centrované na hexagonální těsně uspořádanou, s čímž je také spojena vyšší aktivační energie této transformace [64].

Přestože průmyslově nejzajímavější fází  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , z hlediska průmyslového použití byly posuzovány i fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  je zajímavá díky velkému specifickému povrchu pro katalytické aplikace [72] a ukázalo se, že její použití na povrchu vrstev TiN a TiAlN může prodloužit životnost rezných nástrojů [69]. Fáze  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  má vysokou hustotu a tvrdost [84] a v některých případech je možné ji použít na otěruvzdorné povrchy nebo jako difuzní

**Tab. 2.3.1.2:** Struktura, parametry krystalové mříže a hustota přechodových fází Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64].

fáze	struktura	typ mřížky	parametry mřížky	hustota [g · cm <sup>-3</sup> ]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kubická	$Fd\bar{3}m$	$a_\gamma = 7,9 \text{ \AA}$	3,65 - 3,67
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	monoklinická	$C2/m$	$a = 1,5 a_\gamma$ $b = a_\gamma\sqrt{2}/4$ $c = a_\gamma\sqrt{2}/2$ $\beta = 104^\circ$	3,6 - 3,65
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tetrag.-ortorom.	$P2_12_12_1$	$a = a_\gamma$ $b = 2 a_\gamma$ $c = 1,5 a_\gamma$	3,6 - 3,65
$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ortorombická	$Pna2_1$	$a = 4,96 \text{ \AA}$ $b = 8,18 \text{ \AA}$ $c = 8,87 \text{ \AA}$	3,98

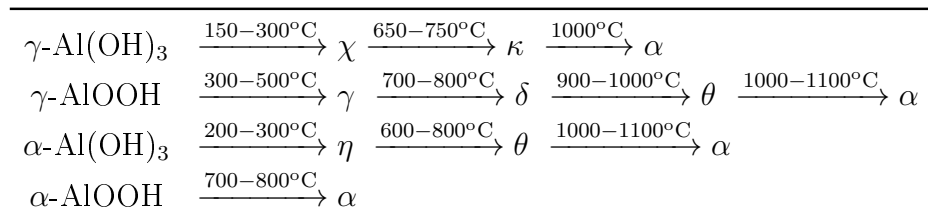
bariéru [70]. V těchto aplikacích je výhodou i její vysoká transformační teplota na fázi  $\alpha$ .

### 2.3.2 Transformace mezi fázemi v důsledku žíhání

V literatuře jsou k dispozici jednak informace o žíhání hydroxidů oxidu hlinitého, které se nacházejí v bauxitech a které byly studovány mj. v souvislosti s průmyslovou výrobou hliníku a oxidu hlinitého a dále také informace o žíhání tenkých vrstev některé z metastabilních fází Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravených pomocí PVD nebo CVD metod. Obě tyto oblasti zde budou shrnuty.

Vybrané krystalizační sekvence zjištěné žíháním hydroxidů jsou uvedeny v tab. 2.3.2.1. Z tabulky je vidět, že jak posloupnost fází tak rozsah teplot, za kterých daná fáze vzniká, se v závislosti na původní struktuře hydroxidu výrazně mění. Nejvýznamnějším příkladem je rozdíl v krystalizační teplotě stabilní fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mezi žíháním  $\gamma$ -AlOOH a  $\alpha$ -AlOOH. První z hydroxidů má kubickou strukturu a fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zde vzniká až při teplotách přesahujících 1000 °C. Oproti tomu

**Tab. 2.3.2.1:** Krystalizační sekvence vedoucí k vytvoření  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí žhání začínajícího na pokojové teplotě. Samostatná řecká písmena značí fáze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jako prekurzory pro žhání byly použity gibbsit ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), boehmit ( $\gamma$ -AlOOH s kubickou strukturou), bayerit ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) a diaspor ( $\alpha$ -AlOOH s hexagonální strukturou) [64].



druhý z hydroxidů má strukturu hexagonální a ke vzniku fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dochází již při teplotě 700 - 800 °C. Toto chování je přisouzeno podobnosti struktur  $\alpha$ -AlOOH a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a díky tomu menším nutným přesunům kyslíkových a hliníkových atomů při transformaci [63].

Podobně jako při žhání hydroxidů byly nalezeny rozdíly v krystalizačních sekvencích i při žhání tenkých vrstev amorfni nebo metastabilních fází Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak je ukázáno v tab. 2.3.2.2. Rozmezí, ve kterém je uváděn výskyt fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buď samostatně nebo ve směsi s jinou metastabilní fází, se pohybuje od 800 °C do 1200 °C. Výrazný vliv metody přípravy metastabilní fáze je vidět při srovnání vrstev připravených pomocí PECVD za 550 °C [77] a odpařováním elektronovým paprskem za 500 °C [78]. V prvním případě se již po žhání na 800 °C objevily stopy fáze  $\alpha$ , zatímco v druhém se při stejné teplotě objevila fáze  $\gamma$  ve směsi s fází amorfni a fáze  $\alpha$  vznikla až po žhání na 1200 °C.

Snížení žhacích teplot, při kterých se po depozici pomocí odpařování objevila fáze  $\alpha$ , bylo umožněno zvýšením depoziční teploty z 500 °C na 700 °C [78]. Kombinace zvýšené teploty a dodatečné aktivace plazmatem vedla dále až k přímé depozici směsi fáze  $\alpha$  a amorfni fáze.

Při rychlém žhání amorfni vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o tloušťce 47 nm byla zjištěna i možnost opětovného přechodu z krystalické fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na fází amorfni nad teplotou 1150 °C [80]. Autoři ve studii nijak dále neupřeshňují, jakým mechanismem k rozpadu krystalické fáze došlo.

Studie [81–83] zabývající se žháním tenkých vrstev připravených pomocí reaktivního magnetronového naprašování ukazují, že krystalizační sekvence a teploty

přechodů mezi jednotlivými fázemi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  závisí na struktuře vrstvy před žiháním, žihací atmosféře a době setrvání na teplotě žihání. Vybrané sekvence jsou shrnuty ve spodní části tab. 2.3.2.2.

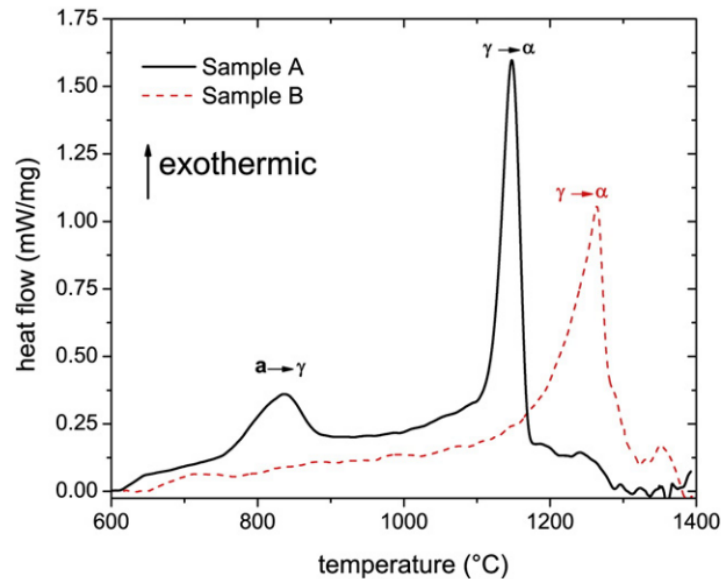
Srovnání vrstvy mající po depozici amorfni strukturu a vrstvy mající po depozici strukturu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  žihaných ve vzduchu ukazuje na vyšší stabilitu vrstvy mající po depozici strukturu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [81]. K přímé transformaci této vrstvy na fázi  $\alpha$  dochází až při teplotě 1080 °C. Vrstva s amorfni strukturu se transformuje na fázi  $\gamma$  již při 600 °C a první stopy fáze  $\alpha$  spolu s přechodovou fází  $\theta$  se objevují již při teplotě 1025 °C.

Podobné srovnání vrstvy mající po depozici strukturu s dominantní amorfni fází a vrstvy mající po depozici strukturu s dominantní fází  $\gamma$  žihaných ve vakuu ukazuje spíše opačný trend [82]. Ve vrstvě s dominantní amorfni fází se tato fáze během žihání při 800 °C transformuje na fázi  $\gamma$ , ale ta je stabilní i po žihání na 1000 °C po dobu 12 h. Oproti tomu vrstva s dominantní fází  $\gamma$  po depozici již po stejném žihání obsahuje dominantní podíl fáze  $\alpha$ . Stopy fáze  $\alpha$  se však u této vrstvy objevují i po žihání na 1000 °C trvajícím 3 h. V tomto případě se tedy fáze  $\gamma$  ukazuje jako stabilnější u vrstvy mající po depozici strukturu s dominantní amorfni fází než u vrstvy se strukturou s dominantní fází  $\gamma$  již po depozici.

V ref. [82] byly také prezentovány výsledky DSC v atmosféře Ar práškových vzorků se strukturou dominantní amorfni fáze nebo dominantní fáze  $\gamma$  po depozici. Výsledky této analýzy jsou na obr. 2.3.2.1. Je vidět, že vzorek s dominantní amorfni fází (Sample A) v rozmezí 800 - 900 °C krystalizuje na fázi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a poté se v rozmezí 1100 - 1150 °C transformuje na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Vzorek s dominantní fází  $\gamma$  po depozici (Sample B) se transformuje přímo na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ale v rozmezí teplot 1200 - 1300 °C – tedy při vyšších teplotách než vzorek s dominantní amorfni fází po depozici.

Vliv atmosféry na průběh žihání vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deponovaných na substráty WC-Co s využitím mezivrstvy TiAlN je popsán v ref. [83]. Vrstva se strukturou  $\gamma$  po depozici má tuto strukturu i po žihání ve vakuu na 1200 °C, zatímco při žihání ve vzduchu se již při 1000 °C transformuje na fázi  $\alpha$ .

Z uvedeného přehledu je vidět, že čistá fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  při žihání metastabilních fází vzniká nejčastěji za teplot vyšších než 1000 °C. Ve směsi s některou metastabilní nebo amorfni fází může vzniknout i při teplotách nižších a v případě dodatečné aktivace plazmatem v procesu odpařování elektronovým paprskem vzniká



**Obr. 2.3.2.1:** Výsledky dynamického DSC (differential scanning calorimetry) práškových vzorků  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s dominantní strukturou amorfní fáze (Sample A) a s dominantní strukturou fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sample B). DSC probíhalo v atmosféře Ar s rychlostí ohřevu 20 K/min [82].

tato fáze i za teploty 700 °C během depozice. Jednotlivé studie používají různé žíhací procesy lišící se jak složením atmosféry tak délkou žíhání. V případě tenkých vrstev deponovaných pomocí reaktivního magnetronového naprašování bylo zjištěno, že teplota transformace  $\gamma \rightarrow \alpha$  se může lišit v závislosti na struktuře deponovaných vrstev i složení žíhací atmosféry. Z výše citované literatury však nelze odvodit jednoznačnou závislost mezi strukturou vrstev po depozici a teplotou transformace  $\gamma \rightarrow \alpha$ .



**Tab. 2.3.2.2.2:** Krystalizační sekvence vedoucí k vytvoření  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomocí žhání přechodových fází Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve formě tenkých vrstev vzniklých depozicí různými PVD a CVD metodami.  $T_S$  – teplota depozice původní metastabilní nebo amorfni fáze, řecká písmena značí jednotlivé fáze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, am. značí amorfni. odp. el. papr. - odpařování elektronovým paprskem (electron beam evaporation), ...s akt. - s aktivací plazmatem, dep. at. vrstev - depozice atomových vrstev (atomic layer deposition).

$T_S$ [°C]	sekvence	dep. metoda	žhání	ref.
550	$\gamma \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \gamma + \alpha \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha$	pulzní PECVD	Ar, 30 min	[77]
500	$\text{am.} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \gamma + \text{am.} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \theta + \text{am.} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \alpha$	odp. el. papr.	vak. ( $p < 10^{-3}$ Pa), 2 h	[78]
500	$\text{am.} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \gamma + \text{am.} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \theta \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \alpha$	odp. el. papr. s akt.	vak. ( $p < 10^{-3}$ Pa), 2 h	[78]
700	$\gamma + \text{am.} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \gamma + \alpha \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \alpha$	odp. el. papr.	vak. ( $p < 10^{-3}$ Pa), 2 h	[78]
700	$\alpha + \text{am.} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha + \theta \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \alpha$	odp. el. papr. s akt.	vak. ( $p < 10^{-3}$ Pa), 2 h	[78]
150	$\text{am.} \xrightarrow{1000-1050^\circ\text{C}} \alpha \xrightarrow{1150-1200^\circ\text{C}} \text{am.}$	dep. at. vrstev	N <sub>2</sub> , 90 s	[80]
500	$\text{am.} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow{1150^\circ\text{C}} \alpha$	MOCVD	vak. (1 mbar), 2 h	[59]
	$\text{am.} \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow{1025^\circ\text{C}} \gamma + \theta + \alpha \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} \alpha$	reakt. mag. napr.	vzduch 1 h	[81]
	$\gamma \xrightarrow{1080^\circ\text{C}} \alpha$	reakt. mag. napr.	vzduch 1 h	[81]
640	$\text{am.} + \gamma \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow{1000^\circ\text{C}, 12 \text{ h}} \gamma$	reakt. mag. napr.	vakuum	[82]
640	$\gamma + \text{am.} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}, 12 \text{ h}} \alpha + \gamma$	reakt. mag. napr.	vakuum	[82]
	$\gamma \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \gamma$	reakt. mag. napr.	vakuum, 1 h	[83]
	$\gamma \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha$	reakt. mag. napr.	vzduch, 1 h	[83]

### 2.3.3 Depozice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ za nízkých teplot

Tenké vrstvy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jsou běžně deponovány s použitím CVD metod. Teploty se při těchto depozicích pohybují kolem  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [86], což znemožňuje použití  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vrstev např. pro depozice na rychlořezné oceli [85]. Za hranici pro bezpečnou depozici  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na rychlořezné oceli je považována teplota  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [87–89]. Nad touto teplotou dojde ke změně vlastností oceli v důsledku růstu karbidů a martenzitické transformace [87]. Existuje tedy snaha fázi  $\alpha$  připravit za teplot, při kterých k uvedeným transformacím nedojde.

Proto jsou v této části v tab. 2.3.3.1 shrnuty úspěšné depozice fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  za teploty  $500\text{ }^\circ\text{C}$  nebo nižší. Dále jsou v tab. 2.3.3.2 uvedeny některé experimenty vedoucí ke vzniku vrstvy složené z fází  $\gamma$  a  $\alpha$  i za teplot sice vyšších než  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ale i tak výrazně nižších, než je běžná teplota depozice fáze  $\alpha$ . V těchto experimentech byly demonstrovány některé principy umožňující snížení depoziční teploty fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Klíčovými faktory pro úspěch depozic shrnutých v tab. 2.3.3.1 byly podle autorů především využití epitaxního růstu fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na krystalickém  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  pro snížení energetické bariéry potřebné pro tvorbu fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [68] a také dodání dostatečného množství energie do vznikající vrstvy dopadajícími částicemi.

Epitaxní růst  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na vrstvách krystalického  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  za teplot nižších nebo mírně přesahujících  $500\text{ }^\circ\text{C}$  byl potvrzen v několika pracích pomocí HRTEM případně dark-field TEM [68, 70, 72]. Pozitivní efekt substrátu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  u vrstev deponovaných za  $450\text{ }^\circ\text{C}$  byl dále ukázán pomocí srovnání vrstev deponovaných na Si a Si/ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  substrát [68]. Důležitou vlastností podkladových vrstev  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  se ukázala být jejich krystalografická orientace. Pro epitaxii se jako nevhodná ukázala rovina [0001] a naopak jako výhodná rovina [10 $\bar{1}$ 4] [72]. Význam epitaxie zdůraznili autoři práce [70] i tvrzením, že vysoké teploty běžně používané pro růst  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bez využití epitaxie slouží především k podpoře počáteční nukleace zrn a nikoliv ke zvýšení povrchové mobility částic.

Druhým výrazným faktorem byla energie dodaná částicemi dopadajícími na substrát. Podle studie [70] došlo ke krystalizaci fáze  $\alpha$  pouze pro nižší z obou celkových tlaků ( $0.33\text{ Pa}$  oproti  $0.67\text{ Pa}$ ) použitých pro depozici a v práci [68] byl nízký celkový tlak při depozici ( $0.1\text{ Pa}$ ) také zmíněn jako pravděpodobně důležitý pro možnost nízkoteplotní depozice fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . V obou případech autoři uvádějí, že nízký depoziční tlak vede ke zvýšení energie částic dopadajících na substrát.

V části experimentů shrnutých v tab. 2.3.3.1 bylo také využito RF magnetronové naprašování. Tato depoziční metoda umožňuje dodat do vrstvy více energie a také dosáhnout vyšší hustotu iontů ve srovnání s DC magnetronovým naprašováním [73, 74].

Všechny uvedené experimenty vedoucí k nízkoteplotní depozici  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mají společnou nízkou depoziční rychlost obvykle pouze dosahující nebo mírně přesahující  $1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  [68, 72, 91] a pouze v jednom případě dosahující  $5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  [85]. Tato depoziční rychlost je příliš nízká pro komerční použití k depozici mechanicky namáhaných vrstev. V práci [68] se však objevila úvaha, že právě nízká depoziční rychlost je jednou z důležitých podmínek pro depozici fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  za nízkých teplot a vede k tomu, že difuzní vzdálenosti atomů na povrchu vrstvy jsou dostatečné pro vytvoření fáze  $\alpha$ .

Efekty obou klíčových faktorů – tedy epitaxie a dodání dodatečné energie dopadajícími částicemi – byly demonstrovány i při experimentech s teplotou depozice v rozmezí 480 - 650 °C vedoucích k depozici vrstev obsahujících kombinaci fází  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tyto experimenty jsou shrnuty v tab. 2.3.3.2.

Epitaxie vedla k počátku růstu fáze  $\alpha$  za teploty 650 °C během reaktivního magnetronového naprašování vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [66]. K růstu této fáze došlo pouze, pokud byla vrstva naprašována na  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  vzniklé oxidací vrstvy CrN. Oproti tomu při depozici za teploty 750 °C na Si substrát vznikla pouze fáze  $\gamma$ .

Dodání energie do vrstvy pomocí vysokoenergetických částic bylo použito v PECVD resp. PACVD experimentech vedoucích k depozici kombinace fází  $\gamma$  a  $\alpha$  při 580 resp. 600 °C [76, 77]. V první z obou prací je vidět, že zvýšení teploty a zvýšení výkonové hustoty plazmatu má srovnatelný efekt na strukturu vrstev – vede ke zvýšení podílu fáze  $\alpha$ .

Přestože částice s vysokou energií hrají výraznou roli v nízkoteplotní depozici fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , publikovaná literatura není jednotná v otázce použití předpětí. Zatímco u depozic odpařováním vakuovým obloukem došlo při použití předpětí ke snížení depoziční teploty vedoucí k depozici vrstev obsahujících fázi  $\alpha$  [84, 90], při depozici reaktivním magnetronovým naprašováním došlo při použití předpětí k nárůstu obsahu fáze  $\gamma$  ve vrstvách [66, 79]. Není tedy zřejmé, jestli je možné dosáhnout pozitivního efektu předpětí při depozici pomocí magnetronového naprašování. Podle [66] spíše intenzivní bombardování narušuje růst krystalů fáze  $\alpha$ , přestože zároveň vede k vyšší tvrdosti a hladšímu povrchu vrstev.

Pro analýzu struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je také významné zjištění, že při nízkoteplotní depozici se fáze  $\alpha$  může objevit ve formě klínovitých krystalů, jejichž růst začíná až v určité vzdálenosti od rozhraní vrstva-substrát a jejichž velikost se směrem k povrchu zvětšuje [59, 84, 90]. Vrstvy tak mohou mít v oblasti rozhraní vrstva-substrát strukturu fáze  $\gamma$  [59] nebo fáze  $\gamma$  v kombinaci s amorfni fází [84, 90]. Vrstvy s různou tloušťkou tak mohou mít různou strukturu a vlastnosti.

Nízkoteplotní depozice vrstev  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  je tedy možná s využitím snížení energetické bariéry pro tvorbu fáze  $\alpha$  pomocí epitaxie případně dodáním potřebné energie pro růst vrstvy jiným způsobem než ohřevem substrátu – např. zvýšením kinetické energie dopadajících částic. Otevřenými otázkami jsou možnost depozice za nízkých teplot, ale vyššími depozičními rychlostmi než jsou jednotky nm a také jaké jsou efektivní způsoby, jak dodat do vrstvy potřebnou energii, protože např. použití předpětí při magnetronovém naprašování má spíše negativní vliv.

**Tab. 2.3.3.1:** Přehled úspěšných nízkoteplotních depozic fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

$T_s$ [°C]	struktura dep. vrstvy	metoda přípravy	substrát	$h$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	předp. [V]	ref.
280	$\alpha$	RF mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$	200	0,7	$U_{fl}$	[70]
290	$\alpha$	molecular beam epitaxy	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		0,17 - 1,26	$U_{fl}$	[91]
350	$\alpha$	AC invert. mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{ocel}$	600	5	-35	[85]
400	$\alpha$	RF mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$	200	1,0	$U_{fl}$	[67, 68]
450	$\alpha$ domin.	indukt. vázané mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$	350		-50 RF	[72]
500	$\alpha$	reakt. RF mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$	340	0,95	$U_{fl}$	[71]
500	$\alpha$ domin.	RF mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$	100 - 700	0,21 - 1,46	$U_{fl}$	[72]

**Tab. 2.3.3.2:** Přehled nízkoteplotních depozic fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  v kombinaci s jinou fází.

$T_s$ [°C]	struktura dep. vrstvy	metoda přípravy	substrát	$h$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	předp. [V]	ref.
460	$\gamma + \alpha$	filtr. vak. oblouk	vanad, Si, grafit	900	120	-300 RF	[84]
580	$\gamma + \alpha$	PECVD	TZM, ocel, Si, cem. karb.	3000 - 9000			[77]
600	$\gamma + \alpha$	bipol. pulz. dc PACVD	cem. karb., cermety, Si, ocel		10 - 16,7		[76]
650	$\gamma + \alpha$	pulz. DC reakt. mag. napr.	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{CrN}/\text{cem. karb.}$	1300 - 2100	8,8 - 11,7	$U_{fl}$	[66]
650	$\gamma + \alpha$	filtr. vak. oblouk	inconel	100 - 1000	30 - 120	-300 RF	[90]

## Kapitola 3

### Cíle práce

Úkolem doktorské disertační práce je připravit metodou reaktivního magnetronového naprašování vybrané nanokompozitní vrstvy a prozkoumat jejich vlastnosti s cílem prohloubit poznání v oblasti tvrdých nanokompozitních vrstev, jejich mechanických vlastností, teplotní stability a oxidační odolnosti. Podrobně budou prozkoumány tři systémy tenkých vrstev: (1) Al-Si-N vrstvy, (2)  $\text{CuO}_x$  vrstvy a (3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy.

### 3.1 Tenké vrstvy Al-Si-N

Až doposud se výzkum tvrdých nanokompozitních vrstev soustředil převážně na dvoufázové nc- $^{\text{T}}\text{MeN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$  kompozity s malým ( $< 10$  at.%) obsahem Si s cílem dosáhnout co nejvyšší tvrdost  $H$  ( $> 40$  GPa) bez ohledu na další mechanické vlastnosti, především na velikost Youngova modulu pružnosti  $E$ ; nc- a a- označuje nanokrystalickou a amorfni fázi a  $^{\text{T}}\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ , atd. označuje prvky přechodových kovů. V řadě aplikací je však postačující nižší tvrdost a vyšší odolnost proti oxidaci při teplotách nad  $1000$  °C. Proto prvním úkolem disertační práce je podrobně prozkoumat systém Al-Si-N s vysokým ( $> 20$  at.%) obsahem Si s cílem připravit tvrdou vrstvu s oxidační odolností nad  $1000$  °C. Dílčí úkoly v tomto projektu jsou následující:

- a) Připravit tenké vrstvy Al-Si-N s obsahem Si v širokém intervalu od 0 do vysokých hodnot přesahujících 20 at.% reaktivním magnetronovým naprašováním.
- b) Proměřit fyzikální a mechanické vlastnosti a oxidační odolnost vrstev Al-Si-N a zjistit vliv obsahu Si na tyto vlastnosti.
- c) Porovnat vlastnosti vrstev Al-Si-N a vrstev  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$ .

### 3.2 Tenké vrstvy $\text{CuO}_x$

Je známo, že tvrdé dvoufázové nanokompozitní vrstvy mohou být vytvářeny buď ze dvou tvrdých složek (fází) nebo z jedné tvrdé a druhé měkké fáze, např. Cu. Druhá skupina může být využita v řadě praktických aplikací, protože tyto vrstvy mohou být současně nejen tvrdé, ale i houževnaté. Dosud však neexistují informace o konverzi Cu ve formě tenké vrstvy na  $\text{CuO}_x$  oxid, když je vrstva vystavena působení oxidační atmosféry. Proto druhým projektem této disertační práce



je prozkoumání konverze Cu na  $\text{CuO}_x$  v přítomnosti kyslíku a teplotní stability oxidových fází. Dílčí úkoly v tomto projektu jsou následující:

- a) Připravit tenké vrstvy  $\text{CuO}_x$  reaktivním magnetronovým naprašováním Cu ve směsi Ar +  $\text{O}_2$ .
- b) Určit podmínky vzniku  $\text{Cu}_2\text{O}$  a CuO fází.
- c) Určit teplotní stabilitu CuO fáze post-depozičním žíháním.

### 3.3 Tenké vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$

Třetím projektem této disertační práce je reaktivní magnetronová depozice tenkých vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cílem tohoto projektu je prozkoumat strukturu tenkých vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a najít podmínky, při kterých naprašované vrstvy krystalizují. Tento úkol je velmi aktuální, protože krystalické vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by měly být využity jako ochranné povlaky nástrojů z rychlořezné oceli (RO) pro vysokorychlostní obrábění, kdy teplota na povrchu nástroje přesahuje  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , ale vrstvy mohou být deponovány pouze při teplotách pod  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , aby se zabránilo degradaci vlastností nástroje tepelně zpracovaného při teplotě cca  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

## Kapitola 4

### Metody zpracování

V této kapitole jsou nejprve stručně popsány důvody, proč bylo reaktivní magnetronové naprašování zvoleno jako metoda použitá pro přípravu vrstev v rámci této práce a také uvedeny důvody, proč byly pro různé materiály zvoleny různé varianty této metody. Dále jsou zvlášť popsány použité depoziční systémy a elektrické zdroje, protože pro přípravu různých materiálů byly použity jejich různé kombinace. Na závěr této kapitoly jsou uvedeny analytické metody použité pro charakterizaci vrstev.

## 4.1 Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní magnetronové naprašování bylo považováno za vhodnou metodu pro přípravu vrstev v rámci této práce především díky svým následujícím vlastnostem:

- možnost depozice neporézních vrstev s vysokou hustotou [93]
- možnost řízení stechiometrie vznikajících vrstev [93, 94]
- možnost snížení teploty krystalizace deponovaného materiálu využitím energie deponovaných částic [68, 70, 72]

Pro depozice byly použity nevyvážené magnetrony s vyšší intenzitou magnetického pole vnějšího magnetu a tedy se siločarami zasahujícími do větší vzdálenosti od terče. Použití těchto magnetronů umožňuje dosáhnout ionizace ve větší vzdálenosti od terče a tak dosáhnout jednak vyšších iontových toků na substrát, jednak bombardovat substrát ionty s nižší energií, než by při srovnatelných tocích bylo možné za použití záporného předpětí na substrát.

Využití reaktivních plynů při magnetronovém naprašování je výhodné mj. díky možnosti využít snadněji opracovatelné kovové terče a dosáhnout jejich lepšího chlazení, nebo možnosti řídit stechiometrii vrstvy pouze změnou parciálního tlaku reaktivního plynu. Na druhé straně přináší problémy díky efektu známému jako „otravování terče“. Na terči při něm vzniká díky reakci reaktivního plynu s materiálem terče dielektrická vrstva, na které se hromadí elektrický náboj. Při použití stejnosměrného napětí na terči dochází k jeho vybití ve formě oblouku, který způsobuje jednak nestabilitu výboje a jednak vede k uvolnění materiálu ve formě makročástic, což negativně ovlivňuje vlastnosti vrstvy.

Negativní efekty otravování terče lze potlačit použitím pulzního napětí o frekvenci 10 - 200 kHz [93]. V časovém úseku pulzu s nulovým nebo kladným napětím na terči dochází k vybíjení náboje na dielektrické vrstvě a k výraznému potlačení vzniku oblouků. I přes toto výrazné vylepšení oproti stejnosměrnému naprašování má pulzní reaktivní magnetronové naprašování tyto významné nevýhody [94]:

- hysteretní efekt způsobující skokové změny ve vlastnostech výboje i vrstev a znemožňující depozici v určitém rozsahu parciálního tlaku reaktivního plynu
- výrazné snížení depoziční rychlosti jednak v důsledku nižšího rozprašovacího výtěžku sloučenin oproti čistým kovům, jednak v důsledku toho, že významnou část depozice je na terči jiné než záporné napětí a nedochází k rozprašování.
- mizení anody v důsledku pokrytí stěny komory nevodivou vrstvou.

K potlačení efektu snížení depoziční rychlosti a efektu mizení anody lze využít duálního magnetronu. V tomto uspořádání jsou v komoře přítomny dva magnetrony, které vzájemně střídavě působí jako anoda a katoda. V každém okamžiku tak jednak dochází k rozprašování a zároveň je v plazmatu vždy přítomna anoda.

To, jak výrazné jsou negativní efekty otravování terče, závisí především na vodivosti vrstvy vzniklé na terči. Vzhledem k různým vlastnostem materiálů a možnostem jednotlivých systémů, na kterých byly vrstvy připravovány byly pro jednotlivé materiály použity následující metody reaktivního magnetronového naprašování:

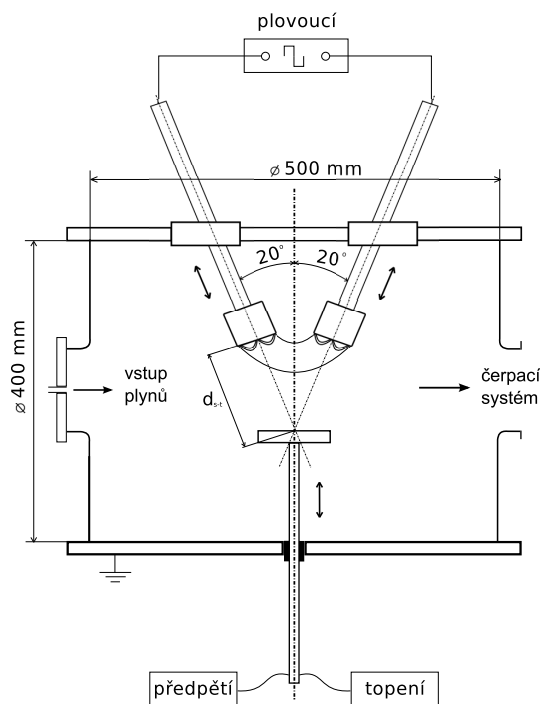
- **tenké vrstvy Al-Si-N** – reaktivní duální magnetronové naprašování
- **tenké vrstvy CuO<sub>x</sub>** – reaktivní DC magnetronové naprašování
- **tenké vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – reaktivní pulzní magnetronové naprašování, reaktivní duální magnetronové naprašování.

## 4.2 Depoziční systémy

### 4.2.1 Systém s duálním magnetronem pro přípravu vrstev Al-Si-N a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

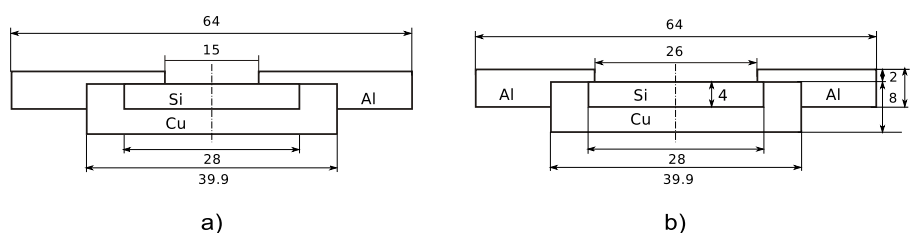
Depoziční zařízení s duálním magnetronem použité pro přípravu vrstev Al-Si-N a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je schématicky znázorněno na obr. 4.2.1.1.

Zařízení se skládá z nerezové ocelové komory ve tvaru válce s průměrem 500 mm a výškou 400 mm. V horní přírubě jsou proti sobě umístěny dva nevyvážené magnetrony odkloněné od svislé osy o 20°. Jejich magnety jsou uspořádány do konfigurace s uzavřeným magnetickým polem. Magnetrony je možné v ose posouvat tak, aby se jejich osy vždy protínaly na držáku substrátu. Průměr vnějších magnetů na magnetronech je 50 mm.



**Obr. 4.2.1.1:** Schéma depozičního systému s duálním magnetronem pro přípravu vrstev Al-Si-N a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

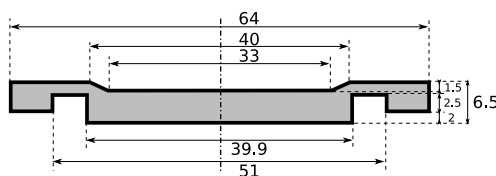
Pro depozici vrstev Al-Si-N o dvou koncentracích Si byly použity terče v řezu zobrazené na obr. 4.2.1.2. Materiálem byl hliník o čistotě 99,5 % a monokrystalické



**Obr. 4.2.1.2:** Schéma skládaných terčů Al-Si použitých na systému s duálním magnetronem pro depozici vrstev Al-Si-N s a) nízkým obsahem Si – vnitřní průměr Al kroužku  $\varnothing_{iAl} = 15$  mm a b) s vysokým obsahem Si – vnitřní průměr Al kroužku  $\varnothing_{iAl} = 26$  mm.

křemíkové tablety s orientací Si(111) dopované fosforem. K magnetronům byl připojen zdroj DORA MSS-10 v zapojení pro duální magnetron. Viz část 4.3.2.

Pro depozici vrstev  $Al_2O_3$  byly použity terče v řezu zobrazené na obr. 4.2.1.3. Materiálem byl hliník o čistotě 99,5 %. K magnetronům byl připojen zdroj Hüttinger RMP-10 popsáný v části 4.3.3.



**Obr. 4.2.1.3:** Schéma terče Al pro přípravu vrstev  $Al_2O_3$  na systému s duálním magnetronem.

Ve vzdálenosti 100 mm od magnetronů byl umístěn držák substrátů. Ten byl elektricky izolován od depoziční komory, bylo možné jej odporově vyhřívat a přivést na něj elektrické předpětí. Uvnitř držáku substrátu byl pro sledování teploty umístěn termočlánek typu K (chromel-alumel) s měřicím rozsahem  $-200 - 1250$  °C a chybou měření 2,2 °C nebo 0,75 % naměřené hodnoty podle toho, která z hodnot je vyšší. Mezi držákem substrátu a magnetrony je umístěna clona umožňující zakrýt substráty během čištění magnetronů na začátku depozice.

V některých případech byl při depozici vrstev  $Al_2O_3$  k držáku substrátu připojen jako zdroj předpětí pulzní zdroj IAP-1010 popsáný v části 4.3.4.

Do systému byly přes průtokoměry MKS Mass-Flo Controller přiváděny plyny Ar,  $N_2$  (při depozicích vrstev Al-Si-N) a Ar,  $O_2$  (při depozicích vrstev  $Al_2O_3$ ).

Všechny plyny byly v čistotě 99,999 %. Průtokoměry pracovaly v režimu konstantního průtoku Ar a regulace průtoku reaktivního plynu na zadaný celkový tlak.

Tlak plynu byl měřen kombinací měrek od firem Pfeiffer a MKS. Pro kontrolu tlaku v průběhu čerpání systému byla použita Piraniho měrka a Penningova měrka od firmy Pfeiffer. Pro kontrolu tlaku v průběhu depozice byla použita kapacitní membránová měrka Baratron od firmy MKS. Měřicí rozsahy a označení měrek jsou v tab. 4.2.1.1.

**Tab. 4.2.1.1:** Měřicí rozsahy měrek použitých při depozicích vrstev Al-Si-N a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v systému s duálním magnetronem.

typ	výrobce, označení	metoda měření	měřicí rozsah
Piraniho měrka	Pfeiffer TPR 280	nepřímá	$5 \cdot 10^{-2} - 10^5$ Pa
Penningova měrka	Pfeiffer IKR 251	nepřímá	$2 \cdot 10^{-7} - 1$ Pa
kapacitní měrka	MKS Baratron	přímá	$10^{-4} - 5$ Pa

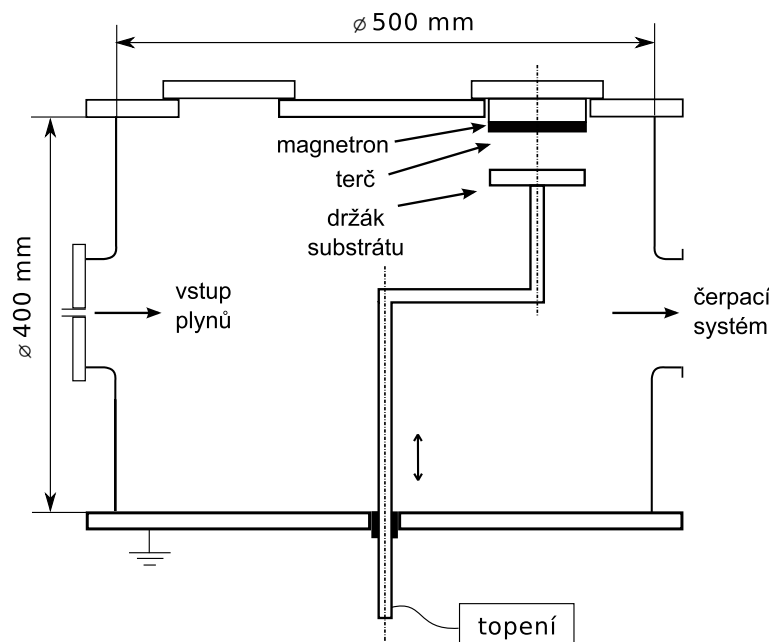
Od čerpacího systému byla komora oddělena deskovým ventilem. Tento ventil umožňoval rovněž plynulé nastavení polohy v 1000 krocích a regulaci čerpací rychlosti systému.

Komora byla čerpána dvoustupňovým čerpacím systémem skládajícím se z turbomolekulární vývěvy Pfeiffer TMH 521 P a membránové vývěvy Pfeiffer MVP 055-3. Membránová vývěva měla čerpací rychlost  $3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , mezní tlak 200 Pa a pracovní rychlost  $1500 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ . Čerpací rychlost turbomolekulární vývěvy byla  $510 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$  (N<sub>2</sub>), nominální rychlost  $50\,000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$  a maximální přípustný tlak na výstupu 1300 Pa. Její mezní tlak v kombinaci s membránovou vývěvou byl v řádu  $10^{-6}$  Pa. Na vstupu a výstupu turbomolekulární vývěvy byla umístěna Piraniho měrka Pfeiffer TPR 280 pro kontrolu tlaku v čerpacím systému.

### 4.2.2 Systém s jedním magnetronem pro přípravu vrstev $\text{CuO}_x$

Pro depozici vrstev  $\text{CuO}_x$  bylo použito systému s jedním magnetronem, jehož schéma je na obr. 4.2.2.1.

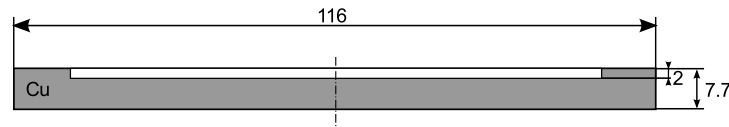
Základ systému tvoří válcová komora z nerezové oceli o vnitřním průměru 500 mm a výšce 400 mm. V horní přírubě byl excentricky umístěn jeden nevyvážený magnetron o průměru 100 mm osazený terčem z Cu. Schéma terče je na obr. 4.2.2.2. K magnetronu byl připojen stejnosměrný elektrický zdroj 1kV/5A popsáný v části 4.3.1.



**Obr. 4.2.2.1:** Schéma depozičního systému s jedním magnetronem pro přípravu vrstev  $\text{CuO}_x$ .

V komoře byl ve vzdálenosti 100 mm od magnetronu umístěn excentrický, otočný a ve svislé ose posuvný držák substrátu, který bylo možné během depozice fixovat v poloze pod magnetronem. Držák byl elektricky izolován od komory a bylo možné jej odporově vyhřívat. K měření teploty během depozice sloužil termočlánek typu K umístěný uvnitř držáku substrátu. Mezi držákem substrátu a magnetronem byla umístěna clona, kterou bylo možné zakrýt vzorky během čištění magnetronu.





**Obr. 4.2.2.2:** Schéma terče Cu použitého pro depozici vrstev  $\text{CuO}_x$ .

Pro napouštění plynů Ar a  $\text{O}_2$  do komory sloužily jehlové ventily. Oba plyny byly v čistotě 99,999 % a u obou plynů byl v průběhu depozice nastaven konstantní průtok. Tlak během čerpání systému z atmosférického tlaku byl měřen Piraniho a Penningovou měrkou, tlak v průběhu depozice kapacitní membránovou měrkou typu Baratron od firmy MKS. Měřicí rozsahy měrek jsou uvedeny v tab. 4.2.2.1.

**Tab. 4.2.2.1:** Měřicí rozsahy měrek použitých při depozicích vrstev  $\text{CuO}_x$ .

typ	výrobce, označení	metoda měření	měřicí rozsah
Piraniho měrka	Lab. přístroje Praha	nepřímá	$10^{-1}$ - $10^5$ Pa
Penningova měrka	Lab. přístroje Praha	nepřímá	$10^{-4}$ - 1 Pa
kapacitní měrka	MKS Baratron	přímá	$10^{-4}$ - 5 Pa

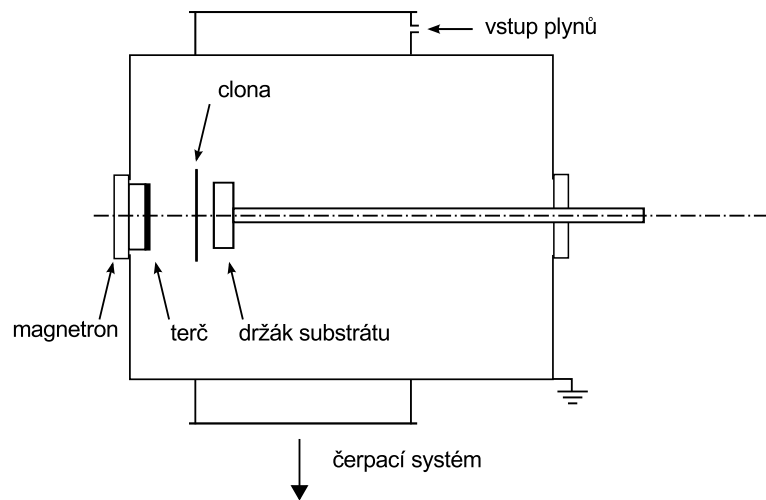
Mezi depoziční komorou a čerpacím systémem byla umístěna manuální clona umožňující nastavit čerpací rychlost a regulovat tak celkový tlak v systému.

K čerpání depoziční komory sloužil dvoustupňový čerpací systém skládající se z rotační a difuzní vývěvy s čerpacími rychlostmi  $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  resp.  $2000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 4.2.3 Systém s jedním magnetronem pro přípravu vrstev $\text{Al}_2\text{O}_3$

Schéma depozičního systému s jedním magnetronem použitého pro přípravu vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je na obr. 4.2.3.1.

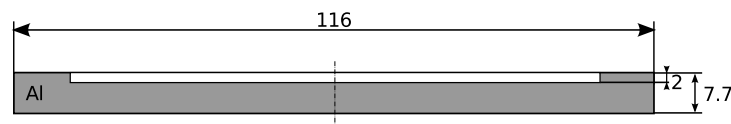
Základ systému tvořila válcová komora o průměru 508 mm a délce 520 mm z nerezové oceli. V boční přírubě byl umístěn nevyvážený magnetron o průměru 100 mm osazený terčem z Al o čistotě 99,5 %. Schéma terče je na obrázku 4.2.3.2.



**Obr. 4.2.3.1:** Schéma depozičního systému s jedním magnetronem pro přípravu vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

K magnetronu byl připojen pulzní zdroj DORA MSS-10 v zapojení pro jednoduchý magnetron. Popis tohoto zdroje je uveden v části 4.3.2.

Ve vzdálenosti 100 mm od terče byl umístěn držák substrátů elektricky izolovaný od depoziční komory. Držák bylo možné odporově vyhřívat. K měření teploty sloužil termočlánek Fe/Konstantan. Mezi terčem a držákem substrátů byla umístěna clona umožňující zakrytí substrátů během čištění magnetronů.



**Obr. 4.2.3.2:** Schéma terče Al použitého pro deposici vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Plyny Ar a  $\text{O}_2$  o čistotě 99,999 % byly do komory napouštěny pomocí průtokoměrů MKS Mass-Flo Controller od firmy MKS. Průtokoměry pracovaly v režimu konstantního průtoku Ar a regulace průtoku  $\text{O}_2$  na zadaný tlak v depoziční komoře. Tlak v komoře byl v průběhu čerpání z atmosférického tlaku měřen Piraniovou a Penningovou měrkou, v průběhu deposice kapacitní měrkou Baratron od firmy MKS. Rozsahy měrek jsou v tab. 4.2.3.1.

Depoziční komora byla od čerpacího systému oddělena manuální clonou umožňující ovlivnit čerpací rychlost a regulovat tak celkový tlak v depoziční komoře.

**Tab. 4.2.3.1:** Měřicí rozsahy měrek použitých při depozicích vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v systému s jedním magnetronem.

typ	výrobce, označení	metoda měření	měřicí rozsah
Piraniho měrka	Lab. přístroje Praha	nepřímá	$10^{-1}$ - $10^5$ Pa
Penningova měrka	Lab. přístroje Praha	nepřímá	$10^{-4}$ - 1 Pa
kapacitní měrka	MKS Baratron	přímá	$10^{-3}$ - 10 Pa

Čerpací systém byl tvořen rotační a difuzní vývěvou s čerpacími rychlostmi  $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  resp.  $2000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ . Mezní tlak dosažený tímto systémem je  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa.

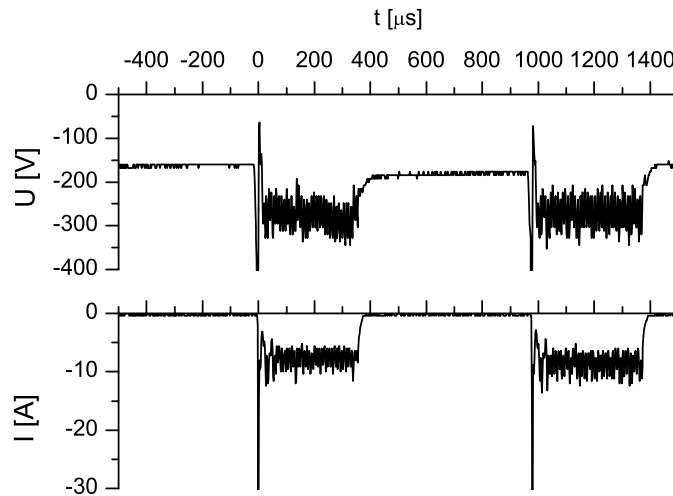
## 4.3 Elektrické zdroje

### 4.3.1 DC zdroj 5A/1kV

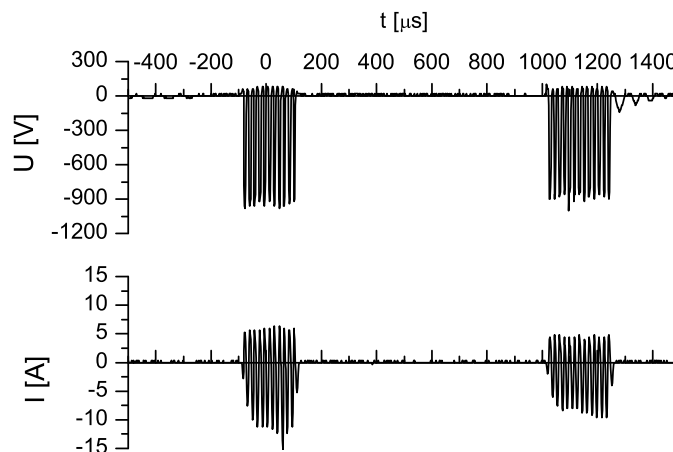
Pro depozice vrstev  $\text{CuO}_x$  byl použit proudově regulovaný DC zdroj s rozsahem proudů 0,5 - 5 A a maximálním výstupním napětím 1 kV. Na ochranu zdroje před zkratem byly do série k magnetronu zapojeny zářivky.

### 4.3.2 Pulzní zdroj Dora MSS-10

Pro depozice vrstev Al-Si-N na systému s duální magnetronem a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na systému s jedním magnetronem byl použit zdroj MSS-10 firmy DORA. Jedná se o pulzní zdroj regulovaný pomocí pulzně šířkové modulace. Pro dostatečně nízké výkony je změna výkonu prováděna změnou střídy pulzů o  $f = 1$  kHz. Pokud již tyto pulzy dosáhly střídy 100%, je zvyšováno napětí v pulzu. Na pulzy o  $f = 1$  kHz jsou namodulovány AC pulzy o  $f = 56$  kHz. Tyto frekvence není možné regulovat. Díky dvojcestnému usměrnění se frekvence AC pulzů v DC režimu změní na dvojnásobek tedy na  $f = 112$  kHz. Porovnat průběhy proudu a napětí v DC režimu na jednom magnetronu a v duálním režimu je možné na obr. 4.3.2.1 a 4.3.2.2. Na prvním obrázku jsou průběhy získané v podmínkách použitých pro depozice vrstev  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , na druhém v podmínkách použitých pro depozici vrstev Al-Si-N.



**Obr. 4.3.2.1:** Časové průběhy napětí a proudu na magnetronu o šířce vnějších magnetů 100 mm s terčem Al. Magnetron připojen ke zdroji DORA MSS-10 pracujícím v DC režimu a zapojení pro jeden magnetron.  $p_T = 0,5$  Pa,  $p_{O_2} = 0,4$  Pa.



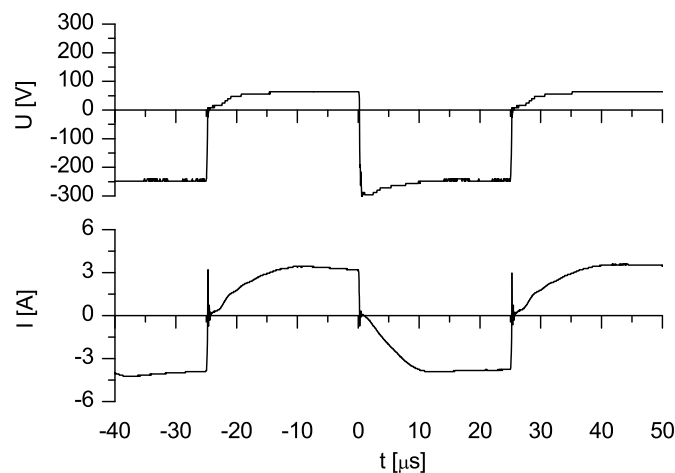
**Obr. 4.3.2.2:** Časové průběhy napětí a proudu na jednom z magnetronů o šířce vnějších magnetů 50 mm se skládaným terčem Al-Si o vnitřním průměru Al kroužku 26 mm. Magnetron připojen ke zdroji DORA MSS-10 v zapojení pro duální magnetron.  $p_T = 0,7$  Pa,  $p_{N_2} = 0,4$  Pa.

### 4.3.3 Pulzní zdroj Hüttinger RMP-10

Pulzní zdroj Hüttinger RMP-10 byl použit jako magnetronový zdroj při depozici vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na systému s duálním magnetronem. Jeho základní parametry jsou k dispozici v tab. 4.3.3.1.

**Tab. 4.3.3.1:** Základní parametry pulzního zdroje Hüttinger RMP-10 [95].

max. výkon	10 kW
výstupní napětí a proud	pro 0 - 800 V proud 0 - 12,5 A pro 0 - 400 V proud 0 - 25 A od 800 V k 400 V postupné snižování max. proudu
regulace výstupu na frekvence	výkon, napětí, proud 4 - 100 kHz
operační režimy	DC na každé z katod s a bez kontroly oblouků DC na obou katodách zároveň trapézový průběh na každé z katod trapézový duální na obou katodách obdélníkový průběh na každé z katod obdélníkový duální na obou katodách
napětí pro zapálení	1600 V

**Obr. 4.3.3.1:** Časové průběhy napětí a proudu na jednom z dvojice duálních magnetronů připojených ke zdroji Hüttinger RMP-10.  $p_T = 1,5$  Pa,  $p_{O_2} = 0,2$  Pa

V experimentech v rámci této práce zdroj pracoval s frekvencí  $f = 20$  kHz v duálním režimu s obdélníkovým průběhem a regulací na výstupní proud. Pro střídy na jednotlivých magnetronech platilo, že  $t_a/T = t_b/T = 0,5$ . Příklad časového průběhu proudu a napětí na jednom z magnetronů je na obr. 4.3.3.1.

### 4.3.4 Pulzní zdroj IAP-1010

Asymetrický bipolární zdroj IAP-1010 byl použit jako zdroj pulzního předpětí při depozici tenkých vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na systému s duálním magnetronem. Pracovní režimy tohoto zdroje spolu s jeho výstupními parametry jsou uvedeny v tab. 4.3.4.1.

Při depozicích prezentovaných v rámci této práce pracoval zdroj v unipolárním režimu v regulaci na výstupní napětí, s frekvencí 50 kHz a střídou 0,5.

**Tab. 4.3.4.1:** Rozsahy výstupních parametrů a možné režimy práce zdroje IAP-1010 od firmy EN technologies Inc. [96].

napětí	100 - 1000 V
proud DC	0 - 10 A
pulzní	0 - 20 A (pro střídu 0,5)
výkon	10 kW
regulace na	napětí, proud, výkon
režimy	asym. bipolární, unipolární, DC
frekvence	5 - 50 kHz (> 20 kHz snížení výkonu)
střída	0,02 - 0,9

## 4.4 Příprava substrátů

Substráty použité pro experimenty v této práci s uvedením jejich materiálu a rozměrů jsou shrnuty v tab. 4.4.1. Křemíkové substráty o rozměru  $30 \times 5 \times 0,4$  mm<sup>3</sup> byly použity především pro analýzu pnutí. Ostatní křemíkové substráty byly použity buď v celku pro XRD (X-Ray diffraction), GIXRD (glancing incidence XRD) nebo XRF (X-Ray fluorescence), případně po depozici rozděleny na čtyři resp. šest substrátů o rozměru  $10 \times 10 \times 0,4$  mm<sup>3</sup> použitých následně pro žihání nebo termogravimetrickou analýzu.

Ocelové disky byly po jedné straně broušeny a leštěny až do zrcadlového lesku s použitím brusného papíru a diamantové suspenze s velikostí částic 3 μm. Chemické složení oceli ČSN 15330 je v tab. 4.4.2.

**Tab. 4.4.1:** Materiály a rozměry substrátů použitých v rámci předkládané práce.

materiál	rozměry
polykryst. ocel 15330	∅ 25 mm, tloušťka 5 mm
monokryst. Si(111), Si(100)	30 × 5 × 0,4 mm <sup>3</sup>
monokryst. Si(111), Si(100)	20 × 20 × 0,4 mm <sup>3</sup>
monokryst. Si(111), Si(100)	30 × 20 × 0,4 mm <sup>3</sup>
polykryst. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 × 10 × 0,5 mm <sup>3</sup>
amorfní sodnovápenaté sklo	10 × 10 × 1 mm <sup>3</sup>

**Tab. 4.4.2:** Chemické složení použité oceli ČSN 15330 [37].

prvek	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	V	Mo
obsah [hm.%]	95,89	0,29	0,60	0,28	0,014	0,011	2,49	0,19	0,24

Všechny substráty byly před vložením do depoziční komory čištěny v ultrazvukové acetonové lázni po dobu 10 minut a následně očištěny isopropylalkoholem.

## 4.5 Návrh a podmínky experimentů

Přestože se všechny části této disertační práce zabývaly tenkovrstvými vysokoteplotními materiály, motivace a cíle experimentů se pro jednotlivé materiály lišily a tomu byly přizpůsobeny i podmínky depozic.

### 4.5.1 Tenké vrstvy Al-Si-N

Cílem experimentů s materiálem Al-Si-N s vysokým obsahem Si bylo prokázat možnost jeho přípravy a následně analyzovat jeho vlastnosti a srovnat je s vlastnostmi materiálů <sup>T</sup>Me-Si-N. Při návrhu experimentu se vycházelo z podobné konfigurace zařízení i terčů, jaké byly použity dříve např. pro přípravu vrstev Ti-Si-N. Pro srovnání byly po depozicích vrstev Al-Si-N s vysokým obsahem Si za stejných podmínek, ale s jinými terči, připraveny vrstvy Al-Si-N s nízkým obsahem Si.

**Podmínky experimentů:** Skládané terče Al-Si na magnetronech s průměrem vnějších magnetů 50 mm, vnitřním průměr kroužku Al 15 resp. 26 mm pro depozici vrstev s nízkým resp. vysokým obsahem Si, zdroj DORA MSS-10 v zapojení pro duální magnetron s frekvencí 1 kHz modulovanou AC frekvencí 56 kHz, průměrný proud přes periodu  $I_D = 1$  A, vzdálenost substrátu od terče  $d_{S-T} = 100$  mm, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , teplota substrátu  $T_S = 500$  °C, celkový tlak  $p_T = 0,7$  Pa, parciální tlak dusíku  $p_{N_2} = 0 - 0,4$  Pa.

### 4.5.2 Tenké vrstvy $CuO_x$

V experimentech věnovaných vrstvám  $CuO_x$  bylo jednak cílem studovat vznik těchto oxidů během magnetronové depozice jednak studovat jejich vznik v průběhu žíhání vrstvy Cu v oxidační atmosféře. Experimentální podmínky byly pro přípravu vrstev zvoleny tak, aby se blížily podmínkám depozic vrstev Zr-Cu-O, přestože depozice probíhaly na jiném systému. Vrstvy Cu určené pro žíhání byly připraveny na totožném systému jako vrstvy  $CuO_x$  depozicí z terčů Cu v atmosféře Ar.

**Podmínky experimentů:** Terče Cu na magnetronu s průměrem vnějších magnetů 100 mm, DC zdroj 5A/1kV,  $I_D = 1$  A, vzdálenost substrátu od terče  $d_{S-T} = 100$  mm, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , teplota substrátu  $T_S =$  pokojová (RT) a 500 °C, celkový tlak  $p_T = 1$  Pa, parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0 - 0,5$  Pa.

### 4.5.3 Tenké vrstvy $Al_2O_3$

Vrstvy  $Al_2O_3$  byly nejprve připravovány na systému s jedním magnetronem, ale poté co se dosažené depoziční rychlosti ukázaly jako příliš nízké, byly depozice přesunuty na systém s duálním magnetronem a jiným zdrojem. Na tomto systému bylo studováno několik kombinací depozičních podmínek mj. za účelem dosažení stabilních depozičních podmínek nanokrystalických vrstev s tloušťkami vhodnými jednak pro studium tloušťkové závislosti struktury před a po žíhání a také vedoucími k relevantnějším údajům při měření mechanických vlastností.

**Podmínky experimentů na syst. s jedním magnetronem:** Terč Al na magnetronu s průměrem vnějších magnetů 100 mm, zdroj DORA MSS-10 v zapojení pro jeden magnetron s frekvencí 1 kHz modulovanou AC frekvencí 112 kHz, průměrný proud přes periodu  $I_D = 1,5, 3$  a 4,5 A, vzdálenost substrátu od terče



$d_{S-T} = 100$  mm, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , teplota substrátu  $T_S = 500$  °C, celkový tlak  $p_T = 0,5$  Pa, parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0,3$  a  $0,4$  Pa.

**Podmínky experimentů na syst. s duálním magnetronem:** Terče Al na magnetronech s průměrem vnějších magnetů 50 mm, zdroj Hüttinger RMP-10, frekvence  $f = 20$  kHz, teplota substrátu  $T_S = 500$  °C, vzdálenost substrátu od terče  $d_{S-T} = 100$  mm, dále lze experimenty rozdělit takto:

- průměrný proud v pulzu  $I_P = 3$  A, celkový tlak  $p_T = 0,5$  Pa, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0 - 0,3$  Pa
- průměrný proud v pulzu  $I_P = 5$  A, celkový tlak  $p_T = 1$  Pa, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0,2 - 1$  Pa
- průměrný proud v pulzu  $I_P = 3$  A, celkový tlak  $p_T = 1,5$  Pa, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0,2$  Pa, depoziční čas upravován tak, aby bylo dosaženo požadované tloušťky vrstvy
- průměrný proud v pulzu  $I_P = 3$  A, celkový tlak  $p_T = 0,5$  a  $1,5$  Pa, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$  nebo pulzní předpětí s  $f = 50$  kHz, střídou  $0,5$  a napětím na substrátu  $U_S = -100$  a  $-200$  V využívající zdroje IAP-1010, parciální tlak kyslíku  $p_{O_2} = 0,2$  Pa

#### 4.5.4 Postup při depozici vrstev

- vložení očištěných substrátů do depoziční komory
- čerpání komory na základní tlak minimálně  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa
- současně s čerpáním případný ohřev substrátů na teplotu  $T_S$
- čištění povrchu terče magnetronovým výbojem v atmosféře Ar při zacloněném substrátu za následujících podmínek pro jednotlivé experimenty:
  - vrstvy Al-Si-N:  $p_{Ar} = 0,7$  Pa,  $I_D = 1$  A,  $t = 3$  min
  - vrstvy CuO<sub>x</sub>:  $p_{Ar} = 1$  Pa,  $I_D = 1$  A,  $t = 10$  min
  - vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:
    - zdroj DORA MSS-10:  $p_{Ar} = 0,5$  Pa,  $I_D = 1,5$  A,  $t = 4$  min

– zdroj Hüttinger RMP-10:  $p_{Ar} = 0,5 \text{ Pa}$ ,  $I_P = 3 \text{ A}$  resp.  $p_{Ar} = 1 \text{ Pa}$ ,  
 $I_P = 5 \text{ A}$  resp.  $p_{Ar} = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $I_P = 3 \text{ A}$ ,  $t = 4 \text{ min}$

- úprava parciálních tlaků plynů na depoziční hodnoty a stabilizace výbojových parametrů
- odclonění substrátů a zahájení depozice
- Po ukončení depozice byl v případě použití ohřevu substrátů vzorek vyjmut z komory až po poklesu teploty pod přibližně  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.6 Analytické metody

### 4.6.1 Měření tloušťky, pnutí a drsnosti

K měření tloušťky vrstev byl použit dotykový profilometr Dektak 8 od firmy Veeco. Základní parametry tohoto přístroje jsou shrnuty v tab. 4.6.1.1.

**Tab. 4.6.1.1:** Základní parametry dotykového profilometr Dektak 8 [97].

poloměr hrotu	12,5 $\mu\text{m}$
vertikální rozlišení/měřicí rozsah	1 $\text{\AA}$ /65 k $\text{\AA}$ , 10 $\text{\AA}$ /650 k $\text{\AA}$ , 40 $\text{\AA}$ /2620 k $\text{\AA}$
délka skenu	50 $\mu\text{m}$ - 50 mm
doba skenu	3 - 200 s
zatížení hrotu	1 - 15 mg

Pro účely měření tloušťky byly substráty během depozice zakryty maskou tak, aby po odkrytí byl na profilometru patrný ostrý přechod mezi vrstvou a substrátem. Výška tohoto přechodu udávala tloušťku vrstvy. Měřený profil bylo možné pomocí softwaru upravit tak, aby byla odstraněna chyba způsobená sklonem vrstvy. Pro zvýšení přesnosti měření a eliminaci náhodných chyb bylo vždy provedeno 3 - 5 měření a jako výsledná tloušťka byl uváděn jejich aritmetický průměr.

Pnutí ve vrstvě bylo měřeno na základě změny poloměru křivosti substrátu před a po depozici. Poloměry křivosti vrstvy před a po depozici byly dosazeny

do Stoneyho rovnice (4.6.1.1) jejímž výsledkem bylo pnutí ve vrstvě. Výhodou metody je, že pnutí je možné určit, aniž by bylo nutné znát elastické parametry vrstvy.

$$\sigma = \frac{1}{6} \left( \frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}} \right) \frac{E}{1 - \nu} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (4.6.1.1)$$

kde  $\sigma$  – pnutí ve vrstvě po depozici,  $R_{pre}$  – poloměr křivosti substrátu před depozicí,  $R_{post}$  – poloměr křivosti substrátu a vrstvy po depozici,  $E$  – Youngův modul substrátu,  $\nu$  – Poissonovo číslo substrátu,  $t_s$  – tloušťka substrátu,  $t_f$  – tloušťka vrstvy.

Protože předpokladem měření je, že úloha může být považována za jedno-rozměrnou, byly pro účely měření pnutí vrstvy deponovány na substráty Si o rozměrech  $30 \times 5 \times 0,4 \text{ mm}^3$ .

Drsnost byla určena pomocí aritmetické průměrné odchylky od střední hodnoty označované jako  $R_a$  [99].

#### 4.6.2 Měření prvkového složení

K měření prvkového složení vrstev v rámci této práce byly využity metody RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) a XRF (X-ray fluorescence).

RBS je metoda využívající ozařování zkoumaného materiálu vysokoenergetickými ionty (s energií v řádu MeV) nebo protony. Zastoupení prvků v materiálu a jejich kvantitativní poměry jsou zjišťovány analýzou úhlu a energie odražených iontů nebo protonů. Výhodou této metody je možnost kvantitativní analýzy bez předchozí kalibrace systému. RBS byla použita pro analýzu části vrstev Al-Si-N, kdy poměr N byl měřen pomocí protonů a poměr Al/Si pomocí čtyřikrát nabitých iontů C s energií 10 MeV.

Pro měření ostatních vrstev bylo využito metody XRF. Tato metoda využívá k určení prvkového složení zkoumaného materiálu jeho charakteristické RTG záření. Toto charakteristické záření vzniká při přechodu excitovaných elektronů zpět do nižších energetických hladin po jejich předchozím vybuzení RTG zářením se spojitým spektrem.

Pro analýzu XRF byl použit spektrometr PANalytical MagiX Pro s Rh rentgenkou o výkonu 4 kW, vybavený programem SuperQ v4.0 použitým pro sběr dat a programem FP-MULTI použitým pro kalibraci a sběr dat. Vzorky Al-Si-N

byly kalibrovány podle předchozích analýz RBS, vzorky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byly kalibrovány podle čistého substrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 4.6.3 Analýza fázového složení a mikrostruktury vrstev

K analýze struktury vrstev byly použity metody rentgenové difrakce v geometrii Bragg-Brentano s defokusem rentgenovým svazkem (dále označované jako XRD) a v geometrii s rentgenovým svazkem dopadajícím pod malým úhlem (GIXRD), dále metody transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a elektronové difrakce vybrané oblasti (selected area electron diffraction – SAED).

XRD využívá k analýze struktury zkoumaného materiálu difrakce paprsků RTG záření na atomech materiálu. Pokud je pro daný systém krystalických rovin a úhel dopadajícího a odraženého záření splněna Braggova rovnice [106]

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad (4.6.3.1)$$

dochází ke konstruktivní interferenci zdrojového a difraktovaného paprsku a k nárůstu intenzity difraktovaného záření.

Pokud je tedy detektorem systematicky zkoumána závislost intenzity difraktovaného paprsku na úhlu mezi difraktovaným a zdrojovým paprskem, udávají jednotlivá maxima intenzity úhly, pod kterými dochází ke konstruktivní interferenci. Systém rovin odpovídající těmto úhlům je pro každý materiál charakteristický. Přestože tedy u některých jednotlivých maxim může pro různé materiály dojít k překrytí, v případě většího množství maxim je obvykle možné daný materiál jednoznačně identifikovat.

I přes společný princip se geometrie Bragg-Brentano a GIXRD mohou lišit ve výsledcích a liší se ve svých výhodách a nevýhodách.

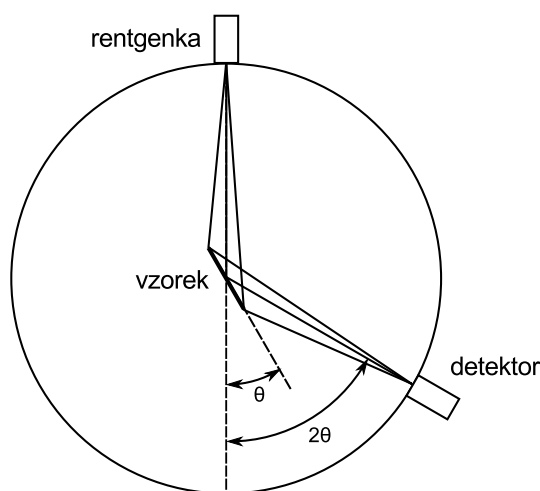
Geometrie Bragg-Brentano je schématicky znázorněna na obr. 4.6.3.1. V této konfiguraci se vzorek a detektor pohybují takovým způsobem, aby dopadající i difraktovaný paprsek svíral s povrchem vzorku úhel  $\theta$ . Difraktovat tak mohou pouze roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Výhodou tohoto uspořádání je systematická analýza takto uložených rovin, ze které lze mimo jiné určit např. to, zda je vrstva preferenčně orientovaná.

Tato konfigurace má při analýze tenkých vrstev dvě nevýhody:

- malá ozářená plocha vzorku,

- vzhledem k tloušťce vrstvy velká hloubka průniku RTG záření.

Společně vedou tyto dvě charakteristiky k nízkému poměru signálu od vrstvy k signálu od substrátu. Pro krystalické substráty a tenké vrstvy tak může být výrazně ztížena identifikace struktury vrstev. V určitých situacích může hrát roli i to, že jak plocha vzorku tak především hloubka průniku záření jsou závislé na úhlu dopadajícího záření.



**Obr. 4.6.3.1:** Schéma zařízení pro XRD v konfiguraci Bragg-Brentano.

Nízký poměr signálu od vrstvy vzhledem k signálu od substrátu a šumu odstraňuje metoda GIXRD. V této konfiguraci dopadá RTG záření po celou dobu měření na vzorek pod malým úhlem a pohyblivý zůstává pouze detektor. Dopadající paprsek byl v našem případě paralelizován použitím soustavy štěrbin. Difraktovaný paprsek prochází přes další soustavu štěrbin, takže na detektor dopadají pouze difraktované paprsky, které jsou téměř paralelní. Díky nízkému úhlu dopadu paprsku je ozářena velká část objemu vrstvy a hloubka průniku záření je relativně malá. Díky tomu dochází ke zlepšení poměru signálu od vrstvy k signálu od substrátu.

Vzhledem k tomu, že úhel dopadajícího paprsku vzhledem k vzorku se nemění, je pro každou polohu detektoru analyzováno splnění difrakční podmínky pro jinak orientovaný systém vrstev vzhledem k povrchu vzorku. Díky tomu se GIXRD nehodí pro analýzu vrstev s vysokou preferenční orientací.

Pro analýzu struktury tenkých vrstev  $\text{CuO}_x$  byl použit rentgenový spektrometr Dron 4.07 v uspořádání Bragg-Brentano. Zdrojem záření byla kobaltová výbojka generující záření  $\text{Co-K}_\alpha$  o vlnové délce  $\lambda = 0,179921$  nm (záření  $\text{Co-K}_\beta$  bylo odfiltrováno).

Pro analýzu struktury tenkých vrstev Al-Si-N a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byl použit rentgenový spektrometr PANalytical X'Pert PRO umožňující pracovat jak v geometrii Bragg-Brentano tak v geometrii GIXRD. Zdrojem záření byla měděná výbojka generující záření  $\text{Cu-K}_\alpha$  o vlnové délce  $\lambda = 0,154187$  nm (záření  $\text{Cu-K}_\beta$  bylo odfiltrováno).

Rozlišení všech experimentů bylo  $0,05^\circ$ . Při analýze GIXRD byly použity úhly dopadu RTG paprsku  $0,5^\circ$  a  $1^\circ$  a integrační časy 3 s a 16 s na jeden krok.

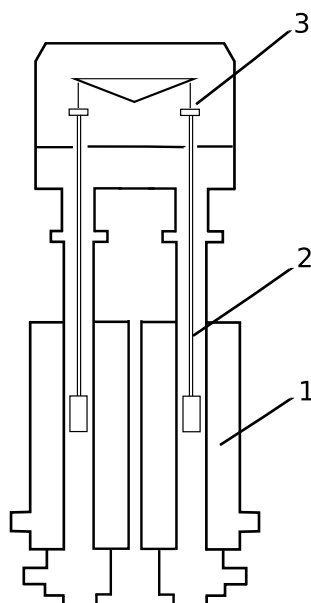
Pro analýzu mikrostruktury některých vzorků Al-Si-N byla použita transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Z výstupů TEM byl použit tzv. obraz světlého pole (bright-field TEM) a elektronový difrakční záznam (SAED). Obraz světlého pole je záznam využívající pouze primárního svazku elektronů procházejícího zkoumaným vzorkem. Kontrast je v případě této metody tvořen buď tloušťkou vzorku nebo rozdílným atomovým číslem prvků v jeho jednotlivých částech.

Analýzy TEM a SAED byly provedeny pomocí transmisního elektronového mikroskopu JEOL-3010 za použití urychlovacího napětí 300 kV.

#### 4.6.4 Termogravimetrická měření

Pro termogravimetrická měření byl použit termogravimetr Setaram TAG2400, jehož schéma je na obr. 4.6.4.1. Zařízení pracuje na principu měření malých změn hmotnosti sledovaného vzorku, ke kterým dochází buď při změně teploty (dynamická TGA) nebo v závislosti na čase při výdrži na konstantní teplotě (izotermická TGA). Sledování změn hmotnosti pak umožňuje určit, za jakých podmínek (především teploty a složení atmosféry) dochází buď k reakcím vrstvy s okolní atmosférou (adsorpci, absorpci, desorpci) nebo k sublimaci materiálu vrstvy [100]. Izotermická TGA umožňuje určit i rychlost reakcí a jejich aktivační energii.

Jak je vidět na obr. 4.6.4.1, termogravimetr TAG2400 má symetrickou konstrukci umožňující současný ohřev referenčního a měřeného vzorku na závěsech (2) ve dvou identických pecích (1). Toto uspořádání umožňuje eliminovat efekt vztlaku od proudícího plynu na měřený vzorek při zvyšování teploty. Změny hmotnosti jsou měřeny pomocí přesných elektronických mikrovah (3). Technické parametry přístroje jsou shrnuty v tab. 4.6.4.1.



**Obr. 4.6.4.1:** Schematické znázornění termogravimetru Setaram TAG2400.

**Tab. 4.6.4.1:** Technické parametry termogravimetru Setaram TAG2400 [101].

Teplotní rozsah	20 - 2400 °C v inertní atmosféře
	20 - 1750 °C v oxidační atmosféře
	20 - 1500 °C v izotermickém režimu v oxidační atmosféře
Max. rozlišení	0,3 $\mu\text{g}$
Meřicí rozsah	$\pm 200 \text{ mg}$

V rámci této disertační práce byl termogravimetr TAG2400 použit jednak pro účely termogravimetrické analýzy, jednak pro účely žíhání s přesně definovanými parametry, přičemž žíhané vzorky byly následně podrobeny dalším analýzám. Parametry TGA a žíhání byly následující:

- **dynamická TGA:** rychlost ohřevu 10 K/min, žádná výdrž na maximální teplotě  $T_a$ , rychlost chlazení 30 K/min, atmosféra syntetického vzduchu (80%  $\text{N}_2$ , 20%  $\text{O}_2$ ), průtok vzduchu 1 l/h
- **dynamické žíhání:** stejné parametry jako u dynamické TGA
- **izotermické žíhání:** rychlost ohřevu 10 K/min, výdrž na maximální tep-

lotě  $T_a$  1 - 5 h, rychlost chlazení 30 K/min, atmosféra syntetického vzduchu (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>), průtok vzduchu 1 l/h

#### 4.6.5 Měření mechanických vlastností

Při analýzách provedených v rámci této práce byly zkoumány následující mechanické vlastnosti: indentační tvrdost  $H_{IT}$ , efektivní Youngův modul  $E^*$ , elastická vratnost  $W_e^*$  a poměr  $H^3/E^{*2}$ .

Tvrdost nepatří mezi fyzikální veličiny a bývá definována jako odpor, který klade zkoušený materiál cizímu vnikajícímu tělesu přesných geometrických tvarů – tzv. indentoru. V praxi je používáno několik tvarů indentorů (např. Vickers, Knopp, Berkovich). Měření v této práci byla provedena s využitím diamantového indentoru Vickers, který má tvar čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° [103]. Podle normy ISO 14577-1:2002(E) [104] je možné vypočítat indentační tvrdost  $H_{IT}$  podle následujícího vztahu:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{24,50 \cdot h_c^2} [GPa] \quad (4.6.5.1)$$

V tomto vztahu  $F_{max}$  odpovídá maximálnímu zatížení dosaženému při indentaci a  $h_c$  je definováno jako:

$$h_c = h_{max} - \epsilon(h_{max} - h'_r), \quad (4.6.5.2)$$

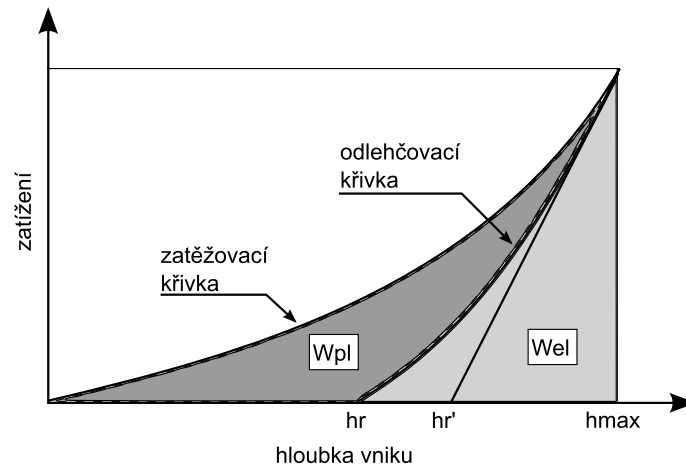
kde  $h_{max}$  je maximální dosažená hloubka v průběhu indentace, a  $h'_r$  je průsečík tečny k odlehčovací křivce v místě maximální zátěže s vodorovnou osou. Schematicky jsou uvedené veličiny znázorněny na obr. 4.6.5.1. Korekční faktor  $\epsilon$  má pro indentor Vickers hodnotu 3/4. Nebude-li řečeno jinak, jsou všechny hodnoty tvrdosti v práci hodnotami indentační tvrdosti a platí tedy, že  $H \equiv H_{IT}$ .

Ve srovnání mechanických vlastností vrstev Al-Si-N s vrstvami <sup>T</sup>Me-Si-N je kromě indentační tvrdosti  $H_{IT}$  použita také plastická tvrdost  $H_{PL}$ . Tato veličina je z průběhu indentace získávána stejným způsobem jako  $H_{IT}$ . Jediným rozdílem je, že hodnota faktoru  $\epsilon$  z rovnice 4.6.5.2 je rovna 1.

Další sledovanou veličinou je tzv. modifikovaný Youngův modul pružnosti  $E^*$  [104]:

$$E^* = \frac{E_{IT}}{1 - \nu_f^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (4.6.5.3)$$





**Obr. 4.6.5.1:** Schematické znázornění indentační křivky spolu s popisem jejich charakteristik [102].

příčemž platí

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}}, \quad (4.6.5.4)$$

kde

- $\nu_f$  – Poissonova konstanta vrstvy
- $\nu_i$  – Poissonova konstanta indentoru (pro diamant  $\nu_i = 0,07$ )
- $E_r$  – redukovaný modul indentačního kontaktu
- $E_i$  – modul indentoru (pro diamant  $E_i = 1,14 \cdot 10^6$  N/mm<sup>2</sup>)
- $C$  – odpovídá derivaci  $dh/dF$  na odlehčovací křivce v bodě maximálního zatížení
- $A_p$  – plocha vytvořená vtiskem indentoru do materiálu

Z grafu na obr. 4.6.5.1 jsou dále určovány hodnoty energie potřebné na přetvoření materiálu v průběhu kontaktu indentoru s vrstvou. Celková hodnota energie je značena jako  $W_t$  a je dána plochou pod zatěžovací křivkou. Tato energie má dvě složky. První složkou je práce potřebná na elastickou část deformace  $W_{el}$ , jež je udávána plochou pod odlehčovací křivkou. Druhou složkou je práce potřebná na plastickou část deformace  $W_{pl}$  určená jako rozdíl  $W_{pl} = W_t - W_{el}$ . Z uvedených veličin je při zkoumání mechanických vlastností tenkých vrstev počítána tzv. elastická vratnost  $W_e^*$  jako:

$$W_e^* = \frac{W_{el}}{W_{el} + W_{pl}} = \frac{W_{el}}{W_t} \quad (4.6.5.5)$$

Zatímco  $W_e^*$  udává část energie, kterou vrstva při indentaci pohltí s využitím elastické deformace, poměr  $H^3/E^{*2}$  [GPa] se používá pro určení míry odolnosti vrstvy proti plastické deformaci [56]. Praktický význam tohoto poměru je vidět z práce [105], kde bylo uvedeno, že odolnost vrstev proti šíření trhlin roste s hodnotou poměru  $H^3/E^{*2}$ .

Mechanické vlastnosti byly v rámci této práce měřeny pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100. Toto zařízení umožňuje předem definovat matice měřících bodů, nastavení průběhu zvyšování a snižování zatížení, velikost konečného zatížení, počet kroků a případně i prodlevy na jednotlivých zatíženích. Pomocí dodaného softwaru jsou z naměřených indentačních křivek automaticky vyhodnoceny žádané mechanické vlastnosti. Zařízení je také vybaveno optickým mikroskopem a CCD kamerou.

Při měřeních byla použita zatížení  $L = 10 - 50$  mN v závislosti na tloušťce a materiálu vrstvy tak, aby v rámci možností nebyla porušena podmínka, že poměr hloubky vtisku k tloušťce vrstvy má být menší než 0,1. Vzhledem k nízké tloušťce vrstev toto však nebylo možné zajistit ve všech případech. Vzdálenosti vpichů byly výrazně vyšší než trojnásobek uhlopříčky vtisků, což vylučuje jejich vzájemné ovlivnění.

## Kapitola 5

### Výsledky a diskuze

## 5.1 Tenké vrstvy Al-Si-N

V této podkapitole budou podrobně popsány a diskutovány výsledky získané při přípravě a analýzách vrstev Al-Si-N s nízkým ( $< 5$  at.%) a vysokým ( $\approx 40$  at.%) obsahem Si. Obě skupiny vrstev budou postupně srovnány z hlediska depoziční rychlosti, prvkového složení, struktury a mechanických vlastností. Dále budou popsány výsledky TGA a měření tvrdosti a struktury vybraných vrstev získané po žihání ve vzduchu až do teploty  $1300$  °C. Nakonec budou vrstvy Al-Si-N srovnány s publikovanými výsledky žihání vrstev  $^T\text{Me-Si-N}$ .

Pokud nebude dále v textu uvedeno jinak, platí pro všechny popisované depozice Al-Si-N konstantní parametry tak, jak jsou popsány v tab. 5.1.1. Pro depozice byl použit systém popsáný v části 4.2.1 se zdrojem DORA MSS-10 popsaném v části 4.3.2. Jako proměnný parametr byl pro tyto depozice zvolen parciální tlak dusíku  $p_{N_2}$ , který byl měněn v rozsahu  $0 - 0,5$  Pa.

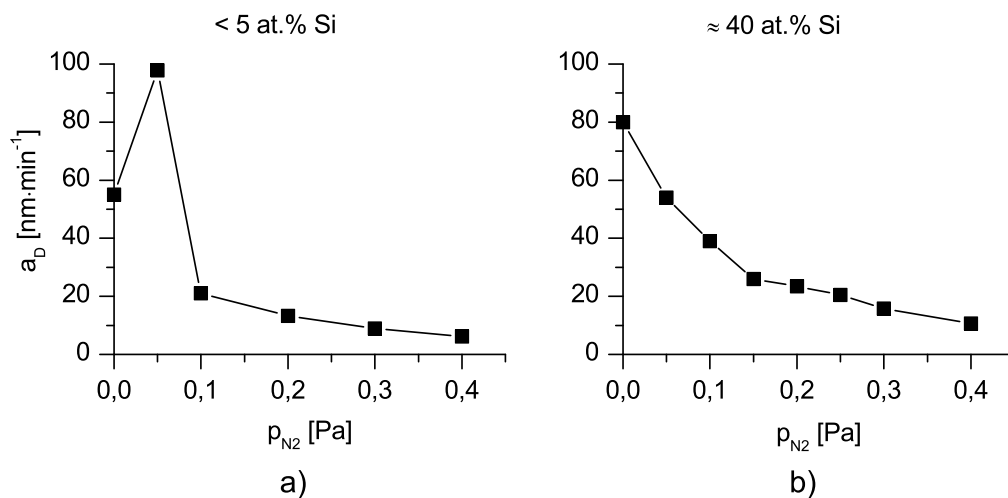
**Tab. 5.1.1:** Konstantní parametry depozic vrstev Al-Si-N.  $I_D$  – průměrný proud přes periodu,  $U_S$  – napětí na substrátu,  $T_S$  – teplota substrátu během depozice,  $d_{S-T}$  – vzdálenost terč–substrát,  $p_T$  – celkový tlak

$I_D$	$U_S$	$T_S$	$d_{S-T}$	$p_T$
[A]	[V]	[°C]	[mm]	[Pa]
1	$U_{fl}$	500	100	0,7

### 5.1.1 Depoziční rychlost

Depoziční rychlost vrstev Al-Si-N s nízkým a vysokým obsahem Si je zobrazena v grafu na obrázku 5.1.1.1. V obou případech depozice vykazuje z literatury dobře známý pokles depoziční rychlosti s rostoucím parciálním tlakem reaktivního plynu [22, 24, 29]. U vrstev s  $< 5$  at.% Si dojde k poklesu  $a_D$  z  $55 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  pro  $p_{N_2} = 0$  Pa na  $6,2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  pro  $p_{N_2} = 0,4$  Pa. U vrstev s  $\approx 40$  at.% Si dojde ve stejném rozmezí  $p_{N_2}$  k poklesu  $a_D$  z  $80$  na  $11 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nárůst depoziční rychlosti po zvýšení  $p_{N_2}$  z  $0$  Pa na  $0,05$  Pa při depozici vrstev s nízkým obsahem Si je možné vysvětlit jako současnou depozici ze stále ještě neotráveného terče a

zároveň zabudovávání  $N_2$  přítomného v atmosféře do vrstvy. Podle obr. 5.1.2.1 a) je vidět, že množství N ve vrstvě připravené za  $p_{N_2} = 0,05$  Pa již dosahuje 25 at.%. Podobné zvýšení  $a_D$  při depozici s nízkým obsahem reaktivního plynu ve směsi bylo pozorováno např. i při reaktivní magnetronové depozici vrstev  $TiO_2$  [57]. V grafu  $a_D$  vrstev s vysokým obsahem Si toto zvýšení není zaznamenáno, protože terč je již při  $p_{N_2} = 0,05$  Pa otráven. Pro pozorování tohoto jevu by bylo pravděpodobně třeba připravit vrstvy při  $p_{N_2}$  v rozmezí 0 - 0,05 Pa.

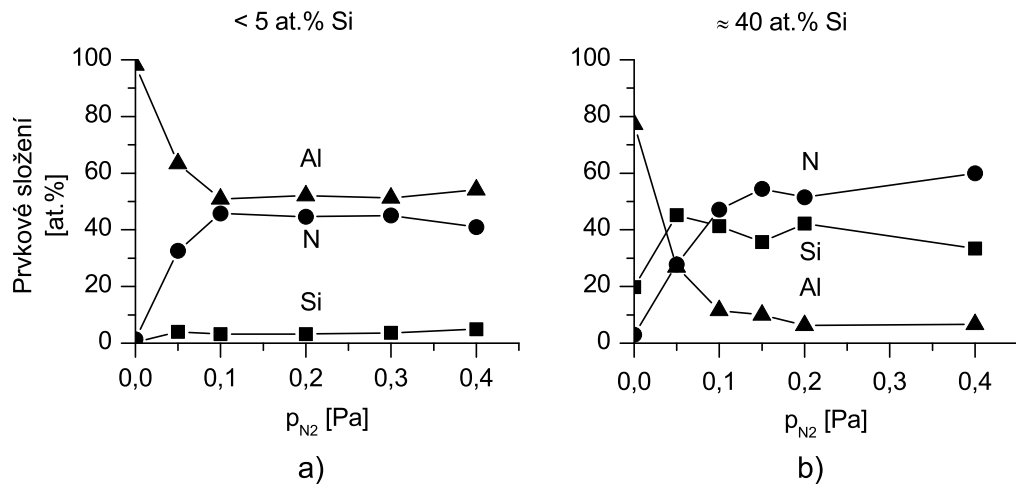


**Obr. 5.1.1.1:** Závislost depoziční rychlosti  $a_D$  vrstev Al-Si-N připravených z terče Al/Si s vnitřním průměrem Al kroužku a)  $\varnothing_{iAl} = 15$  mm a b)  $\varnothing_{iAl} = 26$  mm na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}$ . Uvedený obsah Si je orientační, blíže viz část 5.1.2.

## 5.1.2 Prvkové složení

Prvkové složení vrstev Al-Si-N je silně závislé na následujících veličinách:

- vnitřní průměr Al kroužku  $\varnothing_{iAl}$  kryjícího tabletu Si u skládaných terčů Al/Si,
- parciální tlak dusíku během depozice  $p_{N_2}$ .



**Obr. 5.1.2.1:** Prvkové složení vrstev Al-Si-N a) s nízkým (< 5 at.%, pro  $\varnothing_{iAl} = 15$  mm) a b) s vysokým ( $\approx 40$  at.%, pro  $\varnothing_{iAl} = 26$  mm) obsahem Si jako funkce  $p_{N_2}$ .

Závislost prvkového složení na  $p_{N_2}$  pro terče s  $\varnothing_{iAl} = 15$  a 26 mm je ukázána na obr. 5.1.2.1.

Z obrázku je vidět, že při použití Al kroužku s  $\varnothing_{iAl} = 15$  mm je ve vrstvě deponované v atmosféře Ar téměř 100 at.% Al. S rostoucím  $p_{N_2}$  množství Al klesá k přibližně 50 at.% pro  $p_{N_2} = 0,1$  Pa. Současně s tím dochází k nárůstu množství N na přibližně 45 at.% a Si na 5 at.%. Pro  $p_{N_2} \geq 0,1$  Pa již nedochází k výrazným změnám v prvkovém složení. V dalším textu budou tyto vrstvy označovány jako vrstvy s obsahem Si < 5 at.%.

Množství Al v těchto vrstvách tedy významně převyšuje množství Si. V kombinaci s úvahou založenou na srovnání standardních molárních entalpií lze z prvkového složení získat i představu o fázovém složení vrstev. Standardní molární entalpie  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\Delta_f H_{\text{Si}_3\text{N}_4}^0 = -745,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  je nižší než entalpie AlN  $\Delta_f H_{\text{AlN}}^0 = -318,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [55]. Z toho lze usuzovat, že N se bude preferenčně vázat na Si a vznik fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bude preferován před vznikem fáze AlN. Odečtením množství N potřebného pro vytvoření fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z celkového množství N lze zjistit, že zbylé množství N není dostačující na vytvoření stechiometrického AlN ze všech zbylých Al atomů. Výsledné fázové složení lze tedy vyjádřit jako  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN} + \text{Al}$ . Ve vrstvách Al-Si-N s obsahem Si < 5 at.% jsou tedy přítomné volné atomy hličníku, které mohou snadno reagovat se vzdušným kyslíkem během vysokoteplotní oxidace.

Při použití terče s  $\varnothing_{\text{Al}} = 26$  mm se množství Al ve vrstvě deponované v atmosféře Ar blíží 80 at.% a množství Si 20 at.%. S rostoucím  $p_{N_2}$  se obsah Si zvyšuje a pro  $p_{N_2} \geq 0,05$  Pa je již vyšší ( $> 45$  at.%) než obsah Al ( $< 30$  at.%). Zvýšení obsahu Si nad úroveň obsahu Al by bylo možné vysvětlit tím, že zatímco rozprašovací výtěžek Al je vyšší než rozprašovací výtěžek Si, v případě AlN a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je tomu naopak. Hodnoty rozprašovacích výtěžků pro AlN a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se bohužel nepodařilo získat, ale v ref. [107] bylo ukázáno, že zatímco depoziční rychlost přepočtená na kW výkonu při depozici Al je vyšší než depoziční rychlost Si,  $\text{SiO}_2$  má oproti tomu vyšší depoziční rychlost než  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

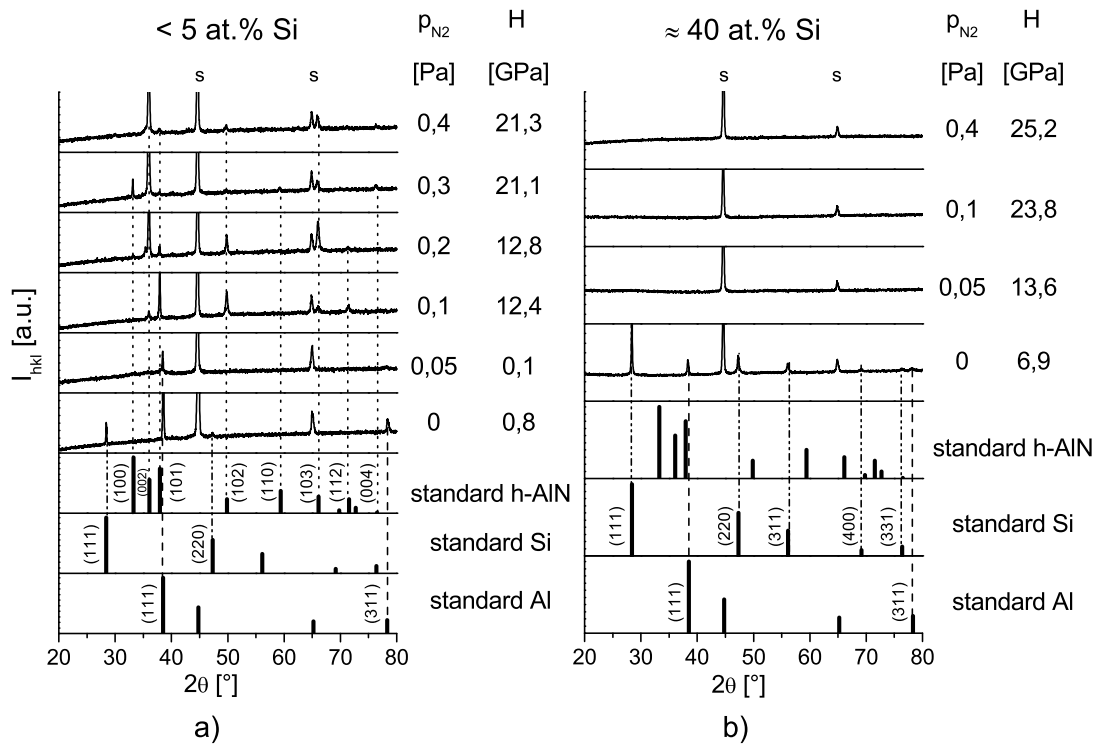
Pro  $p_{N_2} \geq 0,1$  Pa se již pořadí prvků stabilizuje tak, že nejvíce zastoupeným prvkem ve vrstvě je dusík ( $\approx 50$  at.%) následovaný křemíkem ( $\approx 40$  at.%) a hliníkem (obvykle méně než 10 at.%). Tyto vrstvy budou tedy v dalším textu označovány jako vrstvy s  $\approx 40$  at.% Si.

Množství dusíku u vrstev připravených za  $p_{N_2} = 0,05 - 0,2$  Pa je nedostatečné na současné vytvoření stechiometrického  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a AlN. Dostačující množství N ( $\approx 60$  at.% N,  $\approx 33$  at.% Si a  $\approx 7$  at.% Al) obsahuje až vrstva připravená za  $p_{N_2} = 0,4$  Pa. Ovšem vzhledem k tomu, že struktura všech vrstev s obsahem Si  $\approx 40$  at.% připravených za  $p_{N_2} \geq 0,05$  Pa je amorfní (viz obr. 5.1.3.1), je pravděpodobné, že atomy Al všech uvedených vrstev jsou určitým způsobem vázány v této amorfní struktuře. Tyto vrstvy Al-Si-N tedy neobsahují významné množství volných atomů Al, které by mohly reagovat s okolní atmosférou během vysokoteplotního žhánání.

### 5.1.3 Struktura

Rozdílné prvkové složení techných vrstev Al-Si-N s nízkým ( $< 5$  at.%) a s vysokým ( $\approx 40$  at.%) obsahem Si vede k výrazným rozdílům v jejich struktuře. Tyto rozdíly jsou jasně patrné na difraktogramech obou sérií v závislosti na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}$  ukázaných na obr. 5.1.3.1. Difraktogramy byly získány pomocí XRD v konfiguraci Bragg-Brentano.

**Vrstvy s nízkým ( $< 5$  at.%) obsahem Si:** Všechny vrstvy této série jsou polykrystalické. Ve vrstvě připravené v atmosféře Ar jsou patrné reflexe od Al i od Si, a to i přes méně než 1 at.% Si ve vrstvě (viz část 5.1.2). Přidání malého množství dusíku ( $p_{N_2} = 0,05$  Pa při  $p_T = 0,7$  Pa) vede k potlačení reflexí od Si a ke



**Obr. 5.1.3.1:** Vývoj struktury a tvrdosti vrstev Al-Si-N s a) s nízkým (< 5 at.%) a b) vysokým (≈ 40 at.%) obsahem Si připravených na ocel CSN 15330 s rostoucím  $p_{N_2}$ . Měřeno pomocí XRD v konfiguraci Bragg-Brentano. Zátěž při měření tvrdosti 50 mN.

snížení intenzity reflexí od Al tak, že je patrná pouze reflexe Al (111). Další mírné zvýšení obsahu dusíku ( $p_{N_2} = 0,1$  Pa) již vede ke krystalizaci AlN s dominantními reflexemi AlN (101) a AlN (102). Pro  $p_{N_2} \geq 0,2$  Pa dojde ke změně preferenční orientace tak, že nejvyšší intenzitu mají reflexe od roviny AlN (002). Tato reflexe zůstává dominantní až do  $p_{N_2} = 0,4$  Pa. Postupné snižování počtu a intenzity ostatních reflexí v rozmezí  $p_{N_2} = 0,2$  Pa - 0,4 Pa ukazuje na postupný posun od polykrystalické struktury ke struktuře více preferenčně orientované.

**Vrstvy s vysokým (≈ 40 at.%) obsahem Si:** Na rozdíl od série s nízkým obsahem Si jsou všechny vrstvy této série amorfni s výjimkou vrstvy připravené v atmosféře Ar. Tato vrstva je polykrystalická s reflexemi od Al a Si. Při srovnání této vrstvy s vrstvou připravenou za  $p_{N_2} = 0$  Pa v sérii s obsahem Si < 5 at.%, je nárůst obsahu Si z méně než 1 at.% na 20 at.% znatelný i ve zvýšení počtu a intenzity reflexí od Si (viz obr. 5.1.3.1 b)). Již při malém množství N v at-

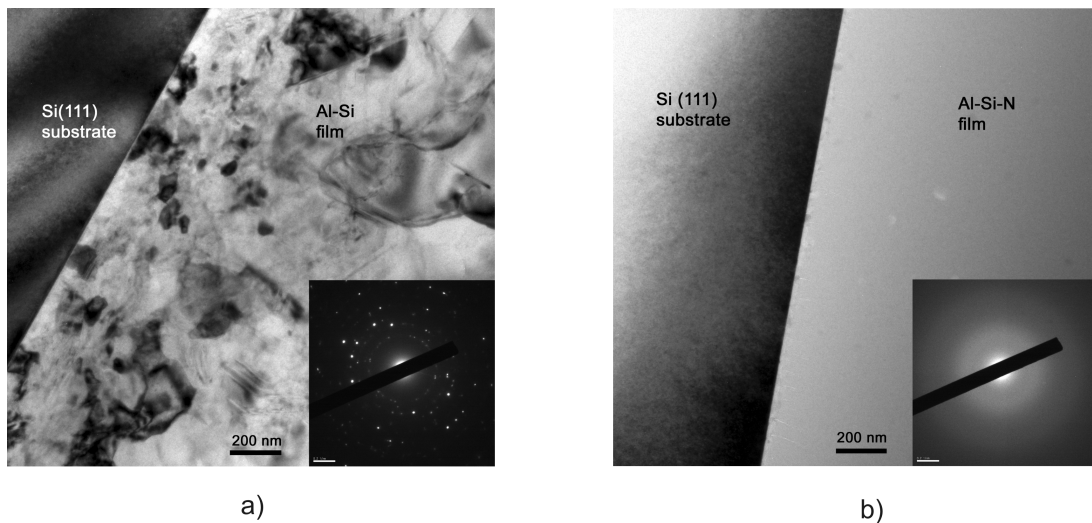


mosféře ( $p_{N_2} = 0,05$  Pa) dojde k významnému nárůstu jeho množství ve vrstvě (na  $\approx 25$  at.%, viz obr. 5.1.2.1 b)) a k vytvoření amorfní struktury. Tato struktura se již z pohledu XRD s rostoucím  $p_{N_2}$  nemění.

Zvýšení obsahu Si z  $< 5$  at.% na  $\approx 40$  at.% vede tedy ke změně struktury z polykrystalické na amorfní. Toto zjištění je v souladu s literaturou, kde je pro přechod mezi krystalickou a amorfní strukturou udávána hranice 12 at.% Si [35].

### 5.1.4 Mikrostruktura

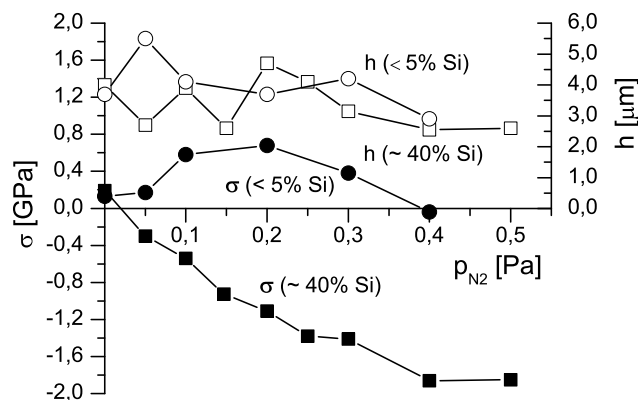
Mikrostruktura vrstev s vysokým obsahem Si ( $\approx 40$  at.%) byla charakterizována pomocí TEM světlého pole (bright-field TEM). Řezy vrstvami Al-Si a Al-Si-N jsou ukázány na obr. 5.1.4.1. Je vidět, že vrstva připravená bez přítomnosti N v atmosféře má polykrystalickou strukturu, zatímco vrstva připravená za  $p_{N_2} = 0,1$  Pa je amorfní. To potvrzují i difraktogramy SAED vložené do obr. 5.1.4.1 a XRD na obr. 5.1.3.1.



**Obr. 5.1.4.1:** TEM světlého pole vrstev a) Al-Si a b) Al-Si-N připravených za  $I_D = 1$  A,  $T_S = 500$  °C,  $U_S = U_{fl}$  a  $p_{N_2} = 0$  a 0,1 Pa. Ve výřezech jsou vloženy difraktogramy získané pomocí SAED.

### 5.1.5 Makropnutí

Makropnutí ve vrstvách Al-Si-N závisí výrazně jak na výsledném obsahu Si ve vrstvách tak na  $p_{N_2}$  v průběhu depozice, jak je ukázáno na obr. 5.1.5.1. Vrstvy s nízkým obsahem Si vykazují tahové pnutí, zatímco vrstvy s vysokým obsahem Si vykazují tlakové pnutí. S rostoucím  $p_{N_2}$  dochází u vrstev s nízkým obsahem Si nejprve k nárůstu hodnoty tahového pnutí na  $\sigma = 0,7$  GPa pro  $p_{N_2} = 0,2$  Pa a následně k jeho poklesu až na hodnotu  $\sigma = 0$  GPa pro  $p_{N_2} = 0,4$  Pa. Lze odhadovat, že další zvýšení  $p_{N_2}$  by u těchto vrstev vedlo k rozvoji tlakového pnutí. U vrstev s vysokým obsahem Si dochází k rozvoji tlakového pnutí již při  $p_{N_2} = 0,05$  Pa a s rostoucím  $p_{N_2}$  roste i hodnota  $\sigma$ . Z grafu je vidět, že pnutí se saturuje při relativně nízké hodnotě  $\sigma \approx -1,8$  GPa u vrstev o  $h = 2,6$   $\mu\text{m}$  připravených za  $p_{N_2} = 0,4$  a  $0,5$  Pa. Uvedená závislost pnutí na obsahu křemíku je v korelaci s výsledky popsány v ref. [35].



**Obr. 5.1.5.1:** Makropnutí  $\sigma$  a tloušťka  $h$  vrstev Al-Si-N s nízkým a vysokým obsahem Si jako funkce  $p_{N_2}$ .

Ze srovnání obr. 5.1.3.1 a 5.1.5.1 je vidět výrazná korelace mezi strukturou vrstev a jejich pnutím. Vrstvy vykazující tahové případně nulové pnutí jsou polykrystalické, zatímco vrstvy vykazující tlakové pnutí jsou amorfni.

Hodnota tahového pnutí u polykrystalických vrstev s nízkým obsahem Si (< 5 at.%) je dále závislá na jejich fázovém složení. Nárůst pnutí mezi vzorky připravenými za  $p_{N_2} = 0,05$  a  $0,1$  Pa je spojen se změnou struktury z krystalického Al na krystalický AlN. Nejvyšších hodnot tahového pnutí ( $\sigma \approx 0,7$  GPa)

dosahují vrstvy připravené za  $p_{N_2} = 0,1$  a  $0,2$  Pa, které na XRD vykazují více reflexí od různých krystalických rovin AlN.

Nárůst tlakového pnutí u amorfních vrstev na bázi MeN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je v literatuře spojován s nárůstem množství N ve vrstvě a s rostoucím podílem fáze Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [23].

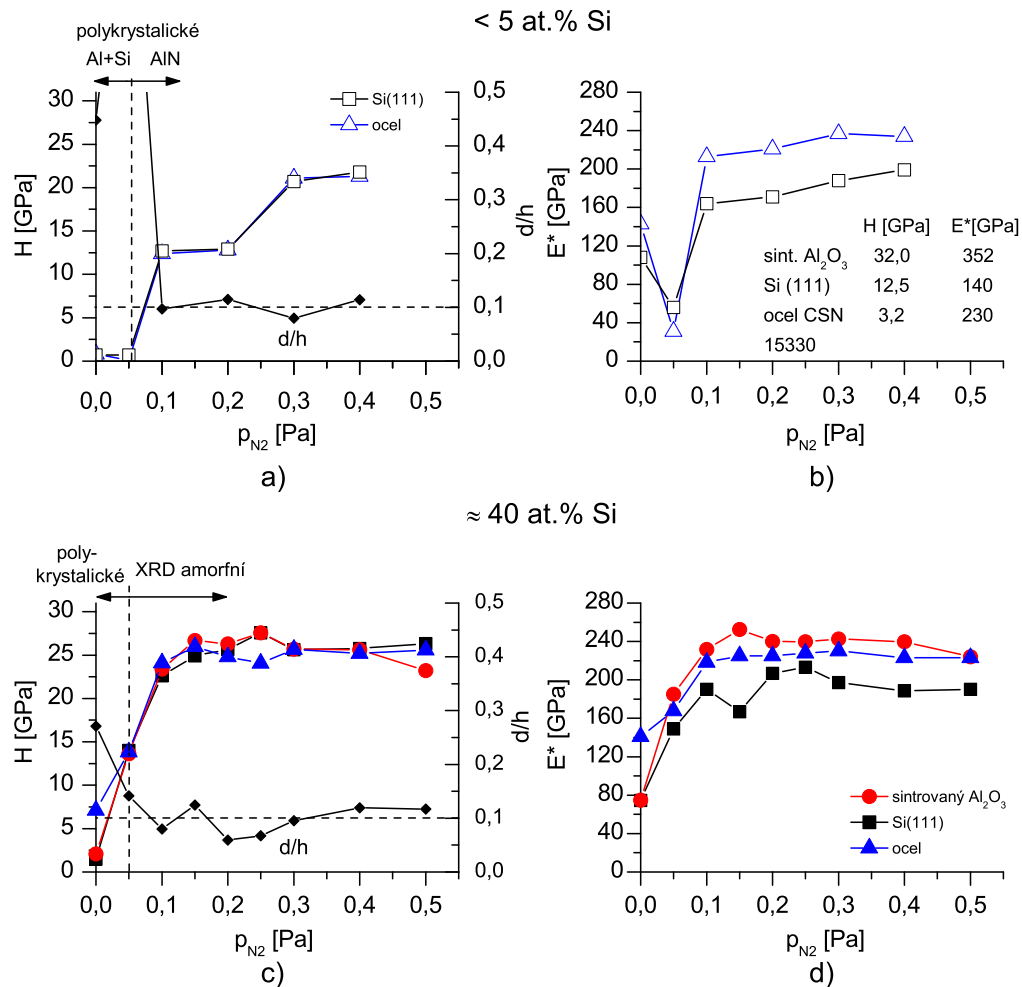
### 5.1.6 Mechanické vlastnosti

Vzhledem k výrazným rozdílům ve struktuře a naměřeném makropnutí lze očekávat i rozdílné výsledky měření mechanických vlastností vrstev s nízkým a vysokým obsahem Si. Základní mechanické vlastnosti těchto vrstev, tedy tvrdost  $H$ , efektivní Youngův modul  $E^* = E/(1-\nu)$  a odolnost proti plastické deformaci úměrná hodnotě  $H^3/E^{*2}$  [56] budou srovnány v této části.

Na obr. 5.1.6.1 jsou ukázány závislosti tvrdosti  $H$  a efektivního Youngova modulu  $E^*$  na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}$  vrstev s nízkým (části a) a b)) a vysokým (části c) a d)) obsahem Si připravených na substráty Si(111), sintrované Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ocel CSN 15330.

Tvrdost vrstev s nízkým obsahem Si ( $< 5$  at.%) roste s rostoucím  $p_{N_2}$  a v grafu lze rozlišit tři různé oblasti, které jsou v dobré korelaci s výsledky analýzy struktury i makropnutí. Vrstvy připravené za  $p_{N_2} \leq 0,05$  Pa mají nízké tahové pnutí, polykrystalickou strukturu Al+Si nebo Al, a díky tomu i nízkou tvrdost. Vrstvy připravené za  $p_{N_2} = 0,1$  a  $0,2$  Pa mají polykrystalickou strukturu AlN a nejvyšší hodnoty tahového pnutí. Pravděpodobně díky polykrystalické struktuře, která je v tahovém pnutí, dosahují tyto vrstvy pouze tvrdosti  $H \approx 13$  GPa. Nejvyšší tvrdosti  $H \approx 21$  GPa dosahují vrstvy připravené za  $p_{N_2} = 0,3$  a  $0,4$  Pa, u kterých dochází k rozvoji preferenční orientace a snižování tahového pnutí. Oproti tvrdosti nevykazuje efektivní Youngův modul těchto vrstev pro  $p_{N_2} \geq 0,1$  Pa tak výrazné změny. S výjimkou vrstvy připravené za  $p_{N_2} = 0,05$  Pa je patrný postupný nárůst této hodnoty a hlavně její výrazná závislost na použitém substrátu. Vrstvy připravené na Si(111) dosahují nižších hodnot  $E^*$  než vrstvy připravené na ocel. Tento rozdíl je způsobený rozdílným  $E^*$  použitých substrátů, který ovlivňuje výsledky indentace i při hodnotách poměru hloubky vniku k tloušťce vrstvy  $d_{ind}/h < 0,1$  [58]. Hodnoty  $E^*$  substrátů jsou vloženy do obr. 5.1.6.1 b).

Tvrdost  $H$  a efektivní Youngův modul  $E^*$  vrstev s vysokým obsahem Si ( $\approx 40$  at.%) s rostoucím parciálním tlakem dusíku narůstají až do hodnoty  $p_{N_2} = 0,1$  Pa. Pro  $p_{N_2} > 0,1$  Pa zůstávají obě hodnoty bez výrazných změn.

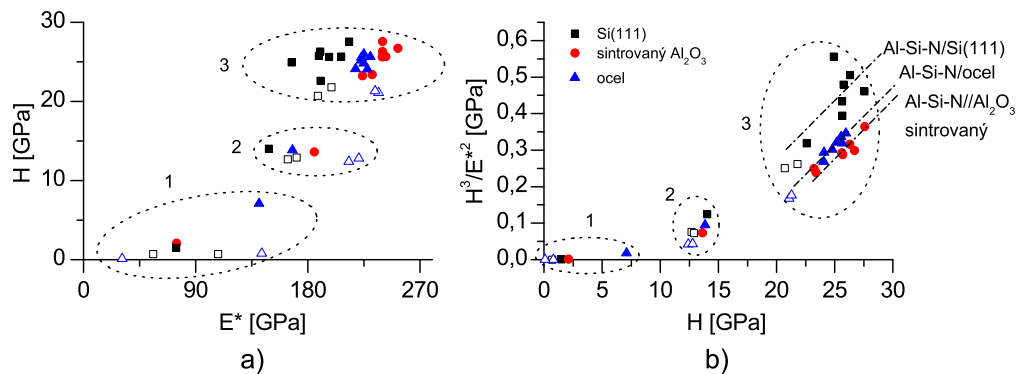


**Obr. 5.1.6.1:** Závislost a), c) tvrdosti  $H$  a b), d) efektivního Youngova modulu  $E^*$  na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}$  u vrstev Al-Si-N s nízkým (< 5 at.%, prázdné symboly) a vysokým obsahem Si ( $\approx 40$  at.%, plné symboly) připravených na substráty Si(111), sintrované Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ocel CSN 15330. Zatížení indentoru 50 mN. Poměr  $d_{ind}/h$  označuje poměr hloubky vtisku indentoru vzhledem k tloušťce vrstvy. Do obr. b) jsou vloženy hodnoty tvrdosti a efektivního Youngova modulu použitých substrátů.

V této oblasti je  $H \approx 25$  GPa a téměř nezávisí na použitém substrátu. Oproti tomu závislost  $E^*$  naměřené pomocí indentace na  $E^*$  použitého substrátu je opět jasně patrná.

Reakce materiálu na mechanické zatížení je spíše než jeho jednotlivými mechanickými vlastnostmi dána jejich kombinací [58]. V grafu na obr. 5.1.6.2 je znázorněna závislost  $H(E^*)$  a závislost  $H^3/E^{*2}(H)$  vrstev Al-Si-N s nízkým a vysokým obsahem Si. V obou grafech lze rozlišit tři oddělené oblasti. První oblast tvoří

vrstvy s polykrystalickou strukturou Al nebo Al+Si. Jejich tvrdost i Youngův modul jsou nízké stejně jako odolnost proti plastické deformaci úměrná  $H^3/E^{*2}$ . Druhou oblast tvoří vrstvy s tvrdostí 10 - 15 GPa. Vrstvy s vysokým obsahem Si z této oblasti jsou již sice amorfni na XRD, ale jejich mechanické vlastnosti nedosahují hodnot amorfniých vrstev připravených za vyšších  $p_{N_2}$ . Vrstvy s nízkým obsahem Si jsou polykrystalické s větším množstvím reflexí a při srovnatelné tvrdosti dosahují vyšších hodnot Youngova modulu než vrstvy s vysokým obsahem Si. Třetí oblast je tvořena vrstvami s tvrdostí přesahující 20 GPa. Vrstvy s vysokým obsahem Si z této oblasti jsou amorfni. Vrstvy s nízkým obsahem Si mají strukturu polykrystalického AlN s výraznější preferenční orientací. Je vidět, že vrstvy s vysokým obsahem Si dosahují při srovnatelném Youngově modulu tvrdosti vyšší až o 5 GPa. Díky tomu dosahují tyto vrstvy i vyššího poměru  $H^3/E^{*2}$ .



**Obr. 5.1.6.2:** Závislosti a)  $H$  na  $E^*$ , b)  $H^3/E^{*2}$  na  $H$  pro vrstvy Al-Si-N s nízkým (< 5 at.%, prázdné symboly) a vysokým obsahem Si ( $\approx$  40 at.%, plné symboly) připravené na substráty Si(111), sintrované  $Al_2O_3$  a ocel CSN 15330. Přímky v části b) nejsou interpolací naměřených hodnot. Slouží pouze k usnadnění orientace v obrázku.

Mechanické vlastnosti vrstev Al-Si-N tedy výrazně závisí jak na množství  $N_2$  ve výbojové směsi tak na množství Si ve vrstvách. Vrstvy s obsahem Si  $\approx$  40 at.% dosahují vyšší tvrdosti a vyššího poměru  $H^3/E^{*2}$  než vrstvy s obsahem Si < 5 at.%.

### 5.1.7 Teplotní stabilita

V této části bude nejprve popsána oxidační odolnost vrstev Al-Si-N s vysokým (33 at.%) a nízkým (5 at.%) obsahem Si měřená pomocí TGA ve vzduchu do 1300 °C. Dále budou popsány změny struktury těchto vrstev po žihání ve vzduchu do 1200 °C a 1300 °C. V závěru této části budou ukázány změny tvrdosti vrstvy s vysokým obsahem Si po žihání ve vzduchu na teplotách 1100 °C a 1200 °C po dobu 0 - 4 hodin. Parametry vrstev použitých v těchto experimentech jsou uvedeny v tab. 5.1.7.1.

**Tab. 5.1.7.1:** Vlastnosti vrstev Al-Si-N s nízkým a vysokým obsahem křemíku použitých při měřeních teplotní stability.

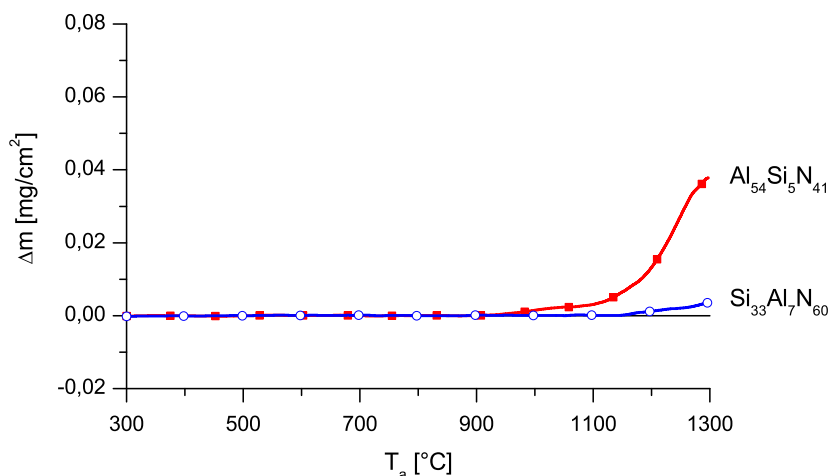
film	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Al	Si	N	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H^3/E^{*2}$ [GPa]	$\sigma$ [GPa]	$a_D$ [nm/min]	strukt.
Al <sub>54</sub> Si <sub>5</sub> N <sub>41</sub>	2,6	54	5	41	21,3	230	0,18	-0,04	6,2	kryst.
Si <sub>33</sub> Al <sub>7</sub> N <sub>60</sub>	2,5	7	33	60	25,6	240	0,29	-1,8	10,6	amorf.

#### 5.1.7.1 Oxidační odolnost

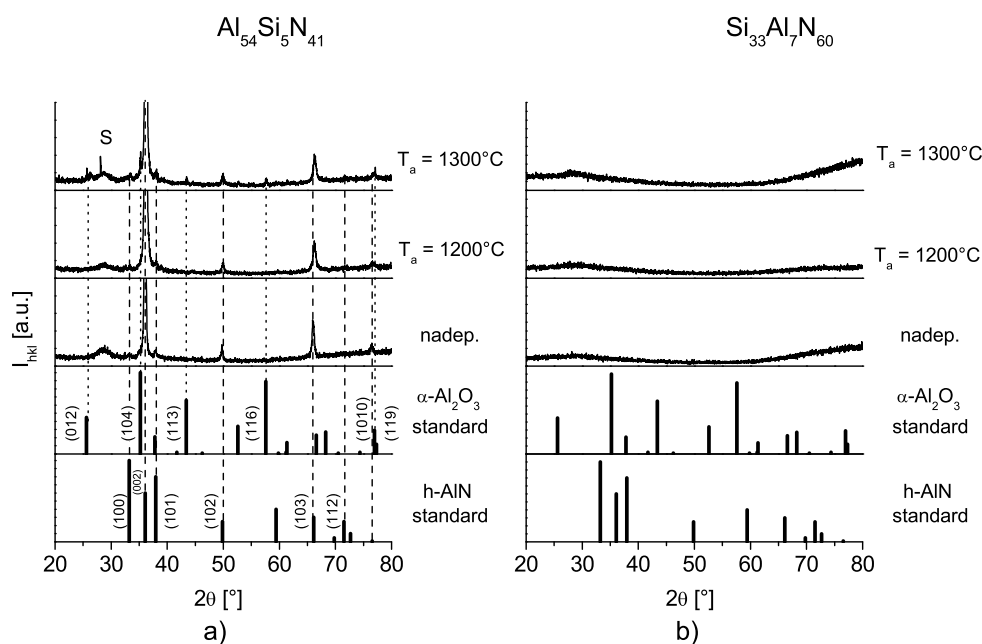
Křivky změny hmotnosti  $\Delta m$  v závislosti na teplotě v průběhu dynamické oxidace vrstev Al<sub>54</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>41</sub> a Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> ve vzduchu získané pomocí TGA jsou ukázány na obr. 5.1.7.1. Je vidět, že obě vrstvy vykazují velmi dobrou odolnost vůči oxidaci. Polykrystalická vrstva Al<sub>54</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>41</sub> nevykazuje žádné změny hmotnosti až do teploty  $\approx 950$  °C a i při teplotě 1100 °C je její  $\Delta m < 0,005$  mg · cm<sup>-2</sup>. Amorfni vrstva Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> dosahuje ještě lepší oxidační odolnosti. Nedochozí u ní k žádné změně hmotnosti až do teploty  $\approx 1150$  °C a i při teplotě 1300 °C je její  $\Delta m < 0,005$  mg · cm<sup>-2</sup>.

Obě srovnávané vrstvy byly podrobeny XRD analýze před a po žihání ve vzduchu na teploty 1200 °C a 1300 °C, jejíž výsledky jsou na obr. 5.1.7.2.

Polykrystalická vrstva Al<sub>54</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>41</sub> vykazuje v nadeponovaném stavu strukturu polykrystalického AlN s výraznou preferenční orientací ve směru (002). Po žihání na  $T_a = 1200$  °C s rychlostí ohřevu 10 K/min a rychlostí chlazení 30 K/min



**Obr. 5.1.7.1:** Změna hmotnosti  $\Delta m$  polykrystalické vrstvy  $\text{Al}_{54}\text{Si}_5\text{N}_{41}/\text{Si}(111)$  a amorfní vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}/\text{Al}_2\text{O}_3$  měřená pomocí TGA během dynamické oxidace ve vzduchu s rychlostí ohřevu 10 K/min a rychlostí chlazení 30 K/min.

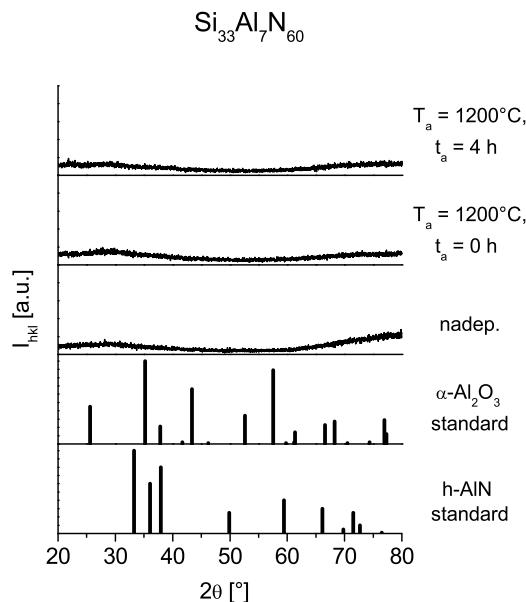


**Obr. 5.1.7.2:** Vývoj struktury vrstev a)  $\text{Al}_{54}\text{Si}_5\text{N}_{41}/\text{Si}(111)$  a b)  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}/\text{Si}(111)$  po žihání ve vzduchu na teploty 1200 °C a 1300 °C s rychlostí ohřevu 10 K/min a rychlostí chlazení 30 K/min.

není patrná žádná změna ve struktuře této vrstvy. Po žihání na  $T_a = 1300$  °C se stejnými rychlostmi ohřevu a chlazení dojde k oxidaci vrstvy a v difraktogramu

jsou patrné reflexe od několika rovin fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Transformace vrstvy není úplná. Reflexe od AlN jsou stále intenzivní a zůstává zachována i jeho preferenční orientace ve směru (002). Neúplnost transformace může být důsledkem:

- nízké doby žíhání nad teplotou 1200 °C. Při prodloužení žíhací doby nad touto teplotou by pak došlo k oxidaci celé vrstvy.
- vzniku vrstvy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s vysokou hustotou výrazně zabraňující další oxidaci nitridové vrstvy. Prodloužení žíhací doby by nevedlo k výraznější oxidaci vrstvy.



**Obr. 5.1.7.3:** Vývoj struktury vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  po žíhání ve vzduchu na teplotě 1200 °C po dobu 4 h s rychlostí ohřevu 10 K/min a rychlostí chlazení 30 K/min.

Vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  je po depozici amorfnní. Po dynamickém žíhání ve vzduchu na  $T_a = 1200^\circ\text{C}$  a  $1300^\circ\text{C}$  nedochází k žádné změně této struktury a to i přesto, že je ve vrstvě vyšší množství dusíku N, než by odpovídalo směsi stechiometrických sloučenin  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a AlN. Jak je vidět na obr. 5.1.7.3 vrstva je amorfnní i při prodloužení doby žíhání na  $T_a = 1200^\circ\text{C}$  na 4 h.

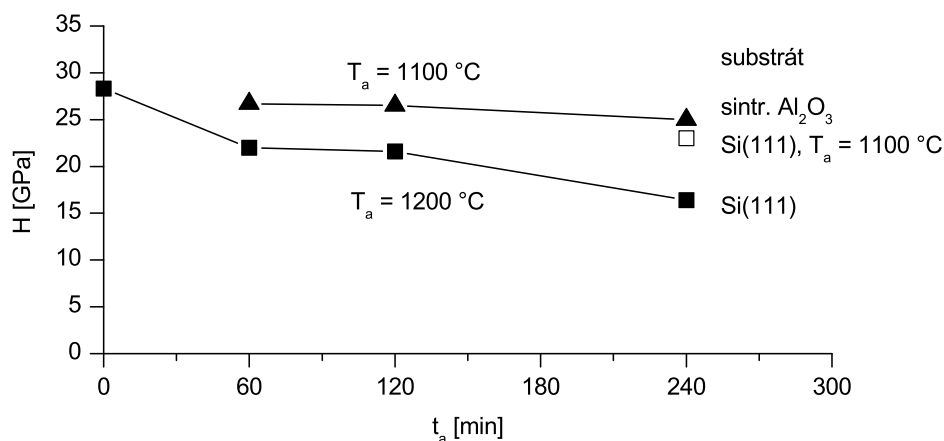
Obě srovnávané vrstvy vykazují výbornou teplotní stabilitu struktury. Krystalická vrstva  $\text{Al}_{54}\text{Si}_5\text{N}_{41}$  je stabilní během dynamického žíhání až do  $T_a = 1200^\circ\text{C}$ .



Amorfní vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  je stabilní i při  $T_a = 1300\text{ °C}$  stejně jako při žihání na  $T_a = 1200\text{ °C}$  po dobu 4 hod. Nedochází u ní ke vzniku krystalické fáze a s ní spojených difuzních kanálů na hranicích zrn.

### 5.1.7.2 Teplotní stabilita tvrdosti

Protože stabilita struktury a dobrá oxidační odolnost ještě nevypovídají o stabilitě mechanických vlastností, bylo provedeno srovnávací měření mechanických vlastností amorfní vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  před a po žihání v oxidační atmosféře na teploty  $1100\text{ °C}$  a  $1200\text{ °C}$  s různou výdrží na žihací teplotě. Viz obr. 5.1.7.4. Teploty byly záměrně zvoleny takto, protože  $T_a = 1100\text{ °C}$  je nižší než teplota, při které podle TGA dochází k první změně hmotnosti ( $T_{ox} \approx 1150\text{ °C}$ ). Teplota  $1200\text{ °C}$  je vyšší než  $T_{ox}$ , a proto lze očekávat i větší změny v mechanických vlastnostech.



**Obr. 5.1.7.4:** Vývoj tvrdosti vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  o tloušťce  $2,5\ \mu\text{m}$  měřené po žihání na teploty  $1100\text{ °C}$  a  $1200\text{ °C}$  s různým časem  $t_a$  setrvání na žihací teplotě.

Měření po žihání na  $T_a = 1100\text{ °C}$  ukázalo, že ani po 4 h na  $T_a$  nedochází k téměř žádnému poklesu tvrdosti vrstvy, ať už byl substrátem sintrovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo Si(111). Zvýšením žihací teploty na  $1200\text{ °C}$  došlo k překročení teploty, při které podle TGA začíná oxidace vrstvy, což je vidět i na výsledcích měření  $H$ . Přestože po žihání na  $T_a = 1200\text{ °C}$  bez výdrže na teplotě nedošlo ke snížení tvrdosti vrstvy, s rostoucím časem žihání  $t_a$  dochází k poklesu tvrdosti až na hodnotu  $\approx 16\text{ GPa}$  při  $t_a = 4\text{ h}$ . Důvodem poklesu tvrdosti bude pravděpodobně růst

amorfní povrchové oxidové vrstvy s tvrdostí nižší než je tvrdost vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$ . Tloušťka této povrchové vrstvy postupně narůstá s rostoucím časem  $t_a$ . Podobný efekt byl popsán v [21].

Z uvedených výsledků je tedy patrná jednoznačná souvislost mezi odolností vrstvy proti oxidaci a stabilitou jejich mechanických vlastností.

### 5.1.8 Srovnání vrstev Al-Si-N s vrstvami $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$

V části 2.1.4 byla vyslovena hypotéza, že vrstvy Al-Si-N mohou dosahovat srovnatelné oxidační odolnosti a podle literatury i shodných mechanických vlastností jako vrstvy  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  s obsahem Si  $> 20$  at.%. Ověření této hypotézy a informací z literatury je předmětem této kapitoly.

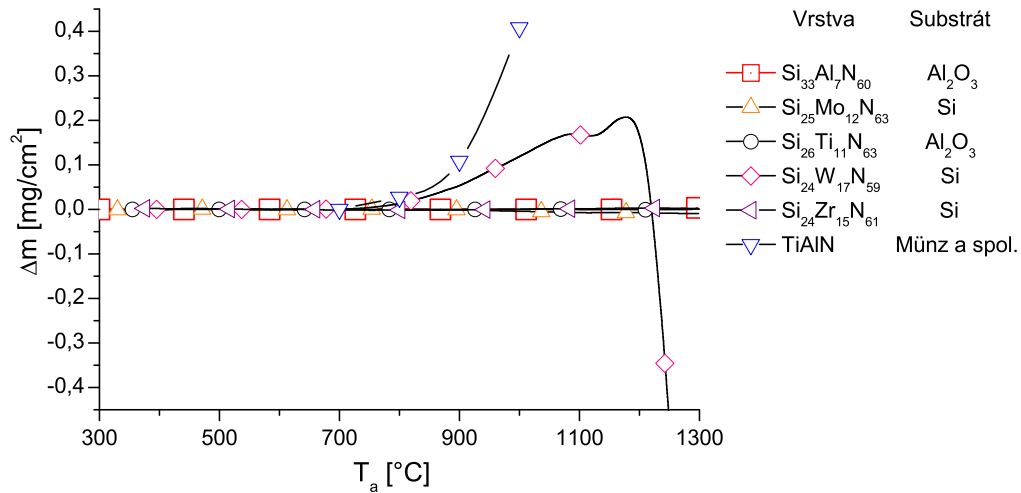
Vzhledem k požadavku na teplotní stabilitu vrstev (viz podkap. 3.1) byla ke srovnání vybrána vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  a následující vrstvy  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  s vysokým obsahem Si ( $> 20$  at.%):  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$  [23],  $\text{Si}_{26}\text{Mo}_{12}\text{N}_{63}$  [27],  $\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$  [26] a  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$  [29]. Jako vrstva s nízkým obsahem Si byla do srovnání zařazena také Zr-Si-N s 3,5 at.% Si [18, 19] a jako průmyslově běžně používaný materiál byla zařazena také vrstva  $\text{Ti}_{28}\text{Al}_{29}\text{N}_{44}$  [17].

#### 5.1.8.1 Srovnání oxidační odolnosti

Oxidační odolnost byla vyšetřována pomocí TGA. Na obr. 5.1.8.1 je vidět průběh závislosti  $\Delta m(T_a)$ .

Graf ukazuje, že vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  dosahuje srovnatelně nízkých hodnot  $\Delta m < 5 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  jako velmi stabilní vrstvy  $\text{Si}_{26}\text{Mo}_{12}\text{N}_{63}$ ,  $\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$  a  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$  až do teploty  $T_a < 1300$  °C a její oxidační odolnost je výrazně lepší než odolnost vrstev  $\text{Ti}_{28}\text{Al}_{29}\text{N}_{44}$  a  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$ . U všech prvně zmiňovaných vrstev je jako důvod jejich oxidační odolnosti uváděna především stabilita fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , amorfní struktura zabraňující oxidaci materiálu do hloubky a vznik kompaktních oxidů na povrchu vrstev. Důvodem horší oxidační odolnosti dvou posledně jmenovaných vrstev jsou krystalická struktura a nestabilita fází TiN a AlN ( $\text{Ti}_{28}\text{Al}_{29}\text{N}_{44}$ ) a vznik nestálého oxidu wolframu unikajícího z vrstvy do atmosféry ( $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$ ).

Pro přesnější srovnání jsou v tab. 5.1.8.1 uvedeny oxidační teploty  $T_{ox1}$  a  $T_{ox2}$  sledovaných vrstev. Teplota  $T_{ox1}$  je dána první změnou hmotnosti vrstvy při dynamickém žíhání, zatímco teplota  $T_{ox2}$  je dána skokovým nárůstem hmotnosti.



**Obr. 5.1.8.1:** Srovnání oxidační odolnosti amorfnní vrstvy Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> o  $h = 2,6 \mu\text{m}$  s vybranými vrstvami <sup>T</sup>Me-Si-N s vysokým obsahem Si (> 20 at.%) a vrstvou Ti<sub>28</sub>Al<sub>29</sub>N<sub>44</sub> [17].

Reference uvedené v tab. 5.1.8.1 poskytují o chování některých vrstev detailnější informace než graf na obr. 5.1.8.1. Je z nich vidět, že k první znatelné změně hmotnosti u vrstvy Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> dochází za výrazně vyšší teploty  $T_{ox1}$  než u vrstev Si<sub>26</sub>Mo<sub>12</sub>N<sub>63</sub> a Si<sub>24</sub>W<sub>17</sub>N<sub>61</sub>. U vrstvy Si<sub>26</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>63</sub> je v příslušné referenci uvedena pouze teplota  $T_{ox2} = 1480 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve srovnání s touto vrstvou dosahuje vrstva Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> vyšší teploty  $T_{ox2} = 1520 \text{ }^\circ\text{C}$ . Studie [26] neposkytuje o vrstvě Si<sub>24</sub>Zr<sub>15</sub>N<sub>61</sub> přesnější informace, než jsou uvedeny na obr. 5.1.8.1.

Je vidět že z uvedených vrstev <sup>T</sup>Me-Si-N se vrstvě Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> svojí vysokou oxidační odolností nejvíce blíží vrstva Si<sub>26</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>63</sub>. Dále budou tedy obě oxidační teploty pro obě uvedené vrstvy srovnány detailněji. Na obr. 5.1.8.2 a) je vidět, že k první změně hmotnosti u vrstvy Si<sub>26</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>63</sub> dochází při vyšší teplotě  $T_{ox1} = 1280 \text{ }^\circ\text{C}$  ve srovnání s teplotou  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  u vrstvy Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub>. Na obr. 5.1.8.2 b) je vidět, že následný nárůst hmotnosti vrstvy Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> je pomalejší, vedoucí k vyšší teplotě  $T_{ox2} = 1520 \text{ }^\circ\text{C}$  ve srovnání s  $T_{ox2} = 1480 \text{ }^\circ\text{C}$  vrstvy Si<sub>26</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>63</sub>.

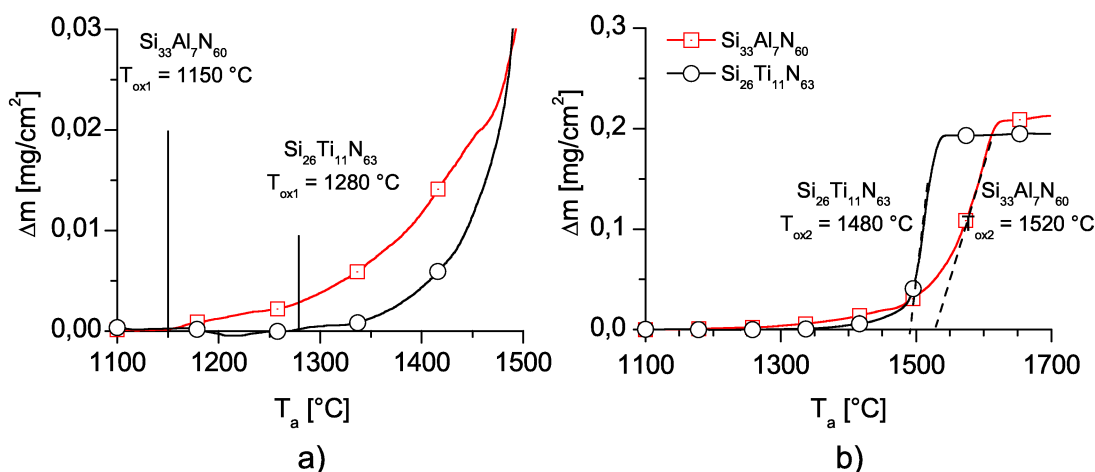
Pokud by obě uvedené vrstvy byly využity jako ochranné povlaky, byly by pravděpodobně provozovány při teplotách nižších než je  $T_{ox1}$ , a to s určitou rezervou. Vzhledem k rozdílu v teplotě  $T_{ox1}$  by tedy bylo možné využít vrstvy Si<sub>26</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>63</sub> v širším rozsahu teplot. Při použití vrstev v teplotách nad  $T_{ox1}$  by byla pomalejší oxidace vrstev Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> výhodou. Chování obou vrstev za těchto podmínek by ovšem bylo třeba podrobit důkladnějšímu studiu.

**Tab. 5.1.8.1:** Srovnání oxidačních teplot  $T_{ox1}$  a  $T_{ox2}$  amorfnní vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$ , vrstev  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  s vysokým ( $> 20$  at.%) obsahem Si a vrstvy  $\text{Ti}_{28}\text{Al}_{29}\text{N}_{44}$ .  $T_{ox1}$  – teplota, při které je patrná první změna hmotnosti,  $T_{ox2}$  – teplota skokového nárůstu hmotnosti.

film	substrát	h [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{ox1}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_{ox2}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	ref.
$\text{Ti}_{28}\text{Al}_{29}\text{N}_{44}$	ocel	3-5	700		[17]
Zr-Si-N <sup>1)</sup>	Si	3	700		[18, 19]
$\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$	Si(100)	3,6	800		[23]
$\text{Si}_{26}\text{Mo}_{12}\text{N}_{63}$	Si(100)		950		[27]
$\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$	Si(100)	3,6	1300 <sup>2)</sup>		[26]
$\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - safír	2,5		1480	[29]
$\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - polyk.	2,5	1150	1520	

<sup>1)</sup> 3,5 at.% Si

<sup>2)</sup> Studie [26] neposkytuje o vrstvě  $\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$  přesnější informace, než jsou uvedeny v grafu 5.1.8.1.



**Obr. 5.1.8.2:** Oxidační teploty a)  $T_{ox1}$  a b)  $T_{ox2}$  u amorfnních vrstev  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  a  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$ . Měřítka na osách obou grafů jsou upravena tak, aby bylo možné obě teploty určit s dostatečnou přesností.

Z údajů uvedených v této části je vidět, že nahrazení přechodového kovu ve vrstvách  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  hliníkem Al vede ke vzniku vrstev, které mají ve většině

případů lepší nebo srovnatelnou oxidační odolnost a v některých případech nižší rychlost oxidace, než mají vrstvy  ${}^T\text{Me-Si-N}$ .

### 5.1.8.2 Srovnání mechanických vlastností

V této části budou srovnány základní mechanické vlastnosti tedy tvrdost  $H$ , modifikovaný Youngův modul  $E^*$ , odolnost proti plastické deformaci  $H^3/E^{*2}$  a elastická vratnost  $W_e^*$ . Srovnání je komplikováno faktem, že různé studie popisující materiály  ${}^T\text{Me-Si-N}$  používaly dva různé typy tvrdosti – plastickou tvrdost  $H_{PL}$  a indentační tvrdost  $H_{IT}$ . Rozdíly mezi těmito veličinami jsou uvedeny v části 4.6.5. U vrstev Al-Si-N byly tedy změřeny jak  $H_{PL}$  tak  $H_{IT}$ , a k porovnání byly vždy použity odpovídající si veličiny. Dále v této části bude tedy uvedeno srovnání středních hodnot jednotlivých mechanických veličin pro vrstvy připravené na substráty Si, ocel a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tab. 5.1.8.2:** Srovnání mechanických vlastností amorfni vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$ , vrstev  ${}^T\text{Me-Si-N}$  s vysokým ( $> 20$  at.%) obsahem Si a vrstvy Zr-Si-N s obsahem Si 3,5 at.% připravených na substrát Si.  $H_{IT}$  – indentační tvrdost,  $H_{PL}$  – plastická tvrdost. Hodnoty  $T_{ox1}$  i substráty, na kterých byly vrstvy žíhány, odpovídají údajům v tab. 5.1.8.1. Nejedná se tedy vždy o  $T_{ox1}$  na substrátu Si.

film	h	$T_{ox1}$	$H_{IT}$	$H_{PL}$	$E^*$	$W_e^*$	$H_{IT}^3/E^{*2}$	$H_{PL}^3/E^{*2}$	ref.
	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $^\circ\text{C}$ ]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	[%]	[GPa]	[GPa]	
Zr-Si-N <sup>1)</sup>	3	700		35	380			0,3	[18, 19]
$\text{Si}_{26}\text{Ta}_{12}\text{N}_{62}$	2,6	800		25	180	63		0,48	[21, 22]
$\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$	3,6	800		35	280	70		0,55	[23, 26]
$\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$	3,6	1300		31	280	70		0,38	[24, 26]
$\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$	2,5	1280	26		180		0,54		[29]
$\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$	2,5	1150	25	34	180	73	0,48	1,21	

<sup>1)</sup> 3,5 at.% Si

V tab. 5.1.8.2 je ukázáno srovnání středních hodnot univerzální tvrdosti  $H_{IT}$  a plastické tvrdosti  $H_{PL}$  pro vrstvy připravené na substrát Si. Ze srovnání je vidět, že vrstvy  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$ ,  $\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$  a  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  dosahují tvrdosti  $H_{PL}$  v rozmezí

31 - 35 GPa, zatímco vrstva  $\text{Si}_{26}\text{Ta}_{12}\text{N}_{62}$  dosahuje hodnoty 25 GPa. Srovnání  $H_{IT}$  u vrstev  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$  a  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  ukazuje srovnatelné hodnoty 26 resp. 25 GPa. Vyšší oxidační odolnost vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  ve srovnání např. s vrstvami  $\text{Si}_{26}\text{Ta}_{12}\text{N}_{62}$  nebo  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$  tedy není na úkor nižší tvrdosti. Mezi vrstvami naopak existují rozdíly v modifikovaném Youngově modulu pružnosti  $E^*$ , což se projeví rozdíly v poměrech  $H_{IT}^3/E^{*2}$  resp.  $H_{PL}^3/E^{*2}$  úměrných odolnosti proti plastické deformaci. Vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  dosahuje mírně nižší hodnoty  $H_{IT}^3/E^{*2}$  než vrstva  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$  a výrazně vyšších hodnot  $H_{PL}^3/E^{*2}$  než vrstvy  $\text{Si}_{26}\text{Ta}_{12}\text{N}_{62}$ ,  $\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$  a  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$ . Kromě těchto vztahů je také vidět, že vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  dosahuje nejvyšší hodnoty elastické vratnosti  $W_e^*$  ze všech zobrazených vrstev.

Srovnání vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  a všech vrstev  $^1\text{Me-Si-N}$  s vrstvou Zr-Si-N s 3,5 at.% Si ukazuje, že oproti této vrstvě dosahují vrstvy s vysokým obsahem Si vždy vyšší oxidační odolnosti, vyšší odolnosti proti plastické deformaci a zároveň srovnatelné tvrdosti. Vrstva s nízkým obsahem Si tedy v tomto případě nedosáhla lepších hodnot mechanických vlastností oproti vrstvám s vyšším obsahem Si.

V tab. 5.1.8.3 je vidět, že vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  a  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$  připravené na polykrystalický substrát  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dosahují srovnatelných hodnot  $H_{IT}$  i  $E^*$  a tedy i  $H_{IT}^3/E^{*2}$ . Potvrzuje se tedy stejná vazba jako v případě depozice těchto dvou vrstev na substrát Si.

**Tab. 5.1.8.3:** Srovnání mechanických vlastností amorfni vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  s vrstvou  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$ . Obě vrstvy byly připraveny na polykrystalický substrát  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $H_{IT}$  – indentační tvrdost. Hodnoty  $T_{ox1}$  byly získány žíháním na polykrystalickém resp. monokrystalickém  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  resp.  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$ . Viz tab. 5.1.8.1.

film	h [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{ox1}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$H_{IT}$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$W_e^*$ [%]	$H_{IT}^3/E^{*2}$ [GPa]	ref.
$\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$	2,5	1280	26	240		0,31	[29]
$\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$	2,5	1150	25	240	73	0,27	

V tab. 5.1.8.4 je ukázáno srovnání vrstev na ocelových substrátech. Vrstva  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  dosahuje mírně vyšší hodnoty  $H_{IT}$  než vrstva  $\text{Si}_{26}\text{Mo}_{12}\text{N}_{63}$ , srovnatelných hodnot  $H_{PL}$  jako vrstvy  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$  a Zr-Si-N s 3,5 at.% Si a vyšší hodnoty

$H_{PL}$  než vrstva  $Ti_{28}Al_{29}N_{44}$ . Rozdíly v  $E^*$  jsou výraznější než rozdíly v  $H_{IT}$  nebo  $H_{PL}$  což vede i k tomu, že  $Si_{33}Al_7N_{60}$  dosahuje nejvyšších hodnot  $H_{IT}^3/E^{*2}$  resp.  $H_{PL}^3/E^{*2}$  ze všech diskutovaných vrstev připravených na ocelových substrátech. Je tedy vidět, že na ocelových substrátech dosahují vrstvy  $^TMe-Si-N$  i  $Si_{33}Al_7N_{60}$  vyšší tvrdosti než průmyslově běžně používaný materiál  $Ti_{28}Al_{29}N_{44}$  a vrstva  $Si_{33}Al_7N_{60}$  dosahuje nejlepší odolnosti proti plastické deformaci.

**Tab. 5.1.8.4:** Srovnání mechanických vlastností amorfní vrstvy  $Si_{33}Al_7N_{60}$  a vrstev  $^TMe-Si-N$  s vysokým ( $> 20$  at.%) obsahem Si připravených na ocelových substrátech.  $H_{IT}$  – indentační tvrdost,  $H_{PL}$  – plastická tvrdost. Hodnoty  $T_{ox1}$  i substráty, na kterých byly vrstvy žháný, odpovídají údajům v tab. 5.1.8.1.

film	h [ $\mu m$ ]	$T_{ox1}$ [ $^{\circ}C$ ]	$H_{IT}$ [GPa]	$H_{PL}$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$W_e^*$ [%]	$H_{IT}^3/E^{*2}$ [GPa]	$H_{PL}^3/E^{*2}$ [GPa]	ref.
$Ti_{28}Al_{29}N_{44}$	3 - 5	700		24,5					[17]
Zr-Si-N <sup>1)</sup>	3	700		35	380			0,3	[18, 19]
$Si_{24}W_{17}N_{61}$	3,6	800		35	280	70		0,55	[23, 26]
$Si_{26}Mo_{12}N_{63}$		950	22		210	70	0,25		[27]
$Si_{33}Al_7N_{60}$	2,5	1150	25	34	220	73	0,32	0,81	

<sup>1)</sup> 3,5 at.% Si

## 5.2 Tenké vrstvy CuO<sub>x</sub>

V této podkapitole bude nejprve popsán vývoj struktury reaktivně naprašovaných vrstev CuO<sub>x</sub> v závislosti na  $p_{O_2}$  a na teplotě substrátu. Následně budou popsány výsledky termogravimetrických měření a vývoj struktury vrstev Cu po žhání ve vzduchu až do teploty 1300 °C.

Všechny vrstvy v této podkapitole byly připraveny na zařízení popsaném v části 4.2.2.

### 5.2.1 Struktura reaktivně naprašovaných vrstev CuO<sub>x</sub>

V této části jsou uvedeny výsledky experimentů zkoumajících závislost struktury magnetronově naprašovaných vrstev CuO<sub>x</sub> na parciálním tlaku kyslíku a na teplotě substrátu.

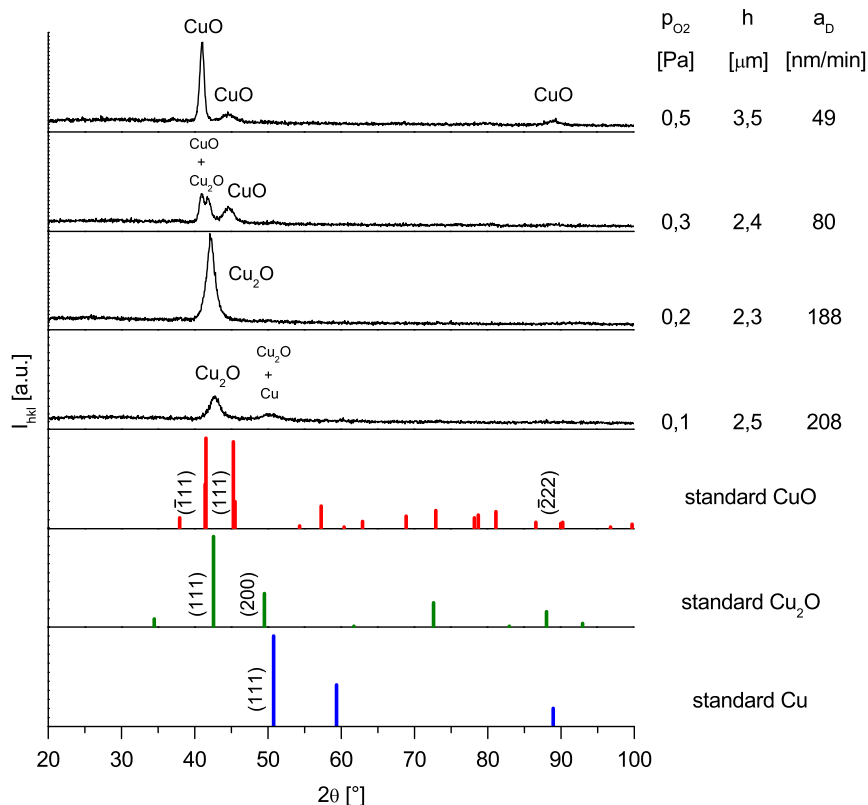
Všechny vrstvy prezentované v této části byly připraveny s následujícími konstantními parametry: výbojový proud  $I_D = 1$  A, napětí na substrátu  $U_S = U_{fl}$ , vzdálenost substrát-terč  $d_{S-T} = 100$  mm, celkový tlak  $p_T = 1$  Pa.

Na obr. 5.2.1.1 je ukázána závislost struktury naprašovaných vrstev CuO<sub>x</sub> o tloušťkách 2,3 - 3,5 μm na parciálním tlaku kyslíku  $p_{O_2}$  získaná pomocí XRD. Je vidět vazba mezi parciálním tlakem kyslíku a stechiometrií vznikajících vrstev. Pro tlak  $p_{O_2} = 0,1$  Pa má vrstva smíšenou strukturu Cu<sub>2</sub>O a Cu. Pro vyšší tlak je již k dispozici dostatek kyslíku pro vznik vrstvy mající strukturu Cu<sub>2</sub>O. Pro  $p_{O_2} = 0,3$  Pa je ve vrstvě směs oxidů Cu<sub>2</sub>O a CuO a pro vyšší tlaky dochází pouze ke vzniku CuO. Všechny uvedené procesy probíhají při pokojové teplotě. Ačkoliv nelze pro  $p_{O_2} = 0,1$  Pa a 0,2 Pa určit strukturu podle obr. 5.2.1.1 zcela přesně, jsou výše uvedené struktury nejpravděpodobnější vzhledem k výsledkům analýzy struktury vrstev o tloušťce 4,6 - 6,1 μm deponovaných buď při pokojové teplotě nebo teplotě 500 °C ukázaným na obr. 5.2.1.2 a 5.2.1.3 a diskutovaným níže.

Během magnetronového naprašování je tedy parciální tlak kyslíku významným řídicím parametrem pro výslednou strukturu vrstev CuO<sub>x</sub>, kdy i za pokojové teploty lze při dostatečném množství kyslíku ve směsi připravit fázi CuO.

V literatuře je uváděno, že fáze CuO vzniká za vyšších teplot než Cu<sub>2</sub>O (viz část 2.2.2.3). Proto byl proveden experiment zjišťující, zda zvýšení teploty může ovlivnit strukturu vznikajících vrstev např. tak, že by došlo k transformaci struktury Cu<sub>2</sub>O na strukturu CuO i při nízkých  $p_{O_2}$ . Rentgenogramy vrstev připra-



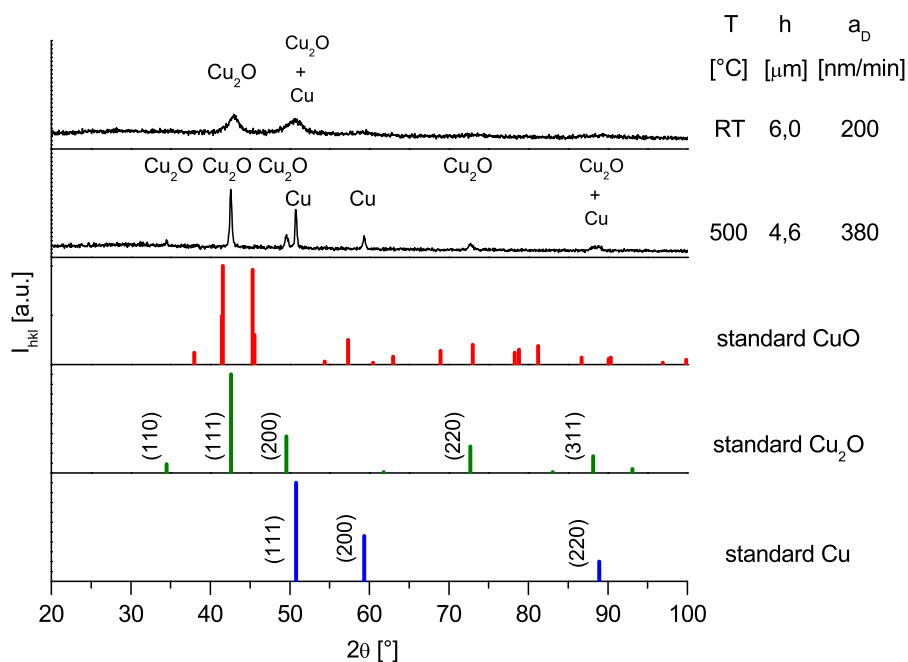


**Obr. 5.2.1.1:** Závislost struktury vrstev  $\text{CuO}_x$  na parciálním tlaku kyslíku  $p_{\text{O}_2}$ . Vrstvy byly reaktivně naprašovány z terče Cu při pokojové teplotě.

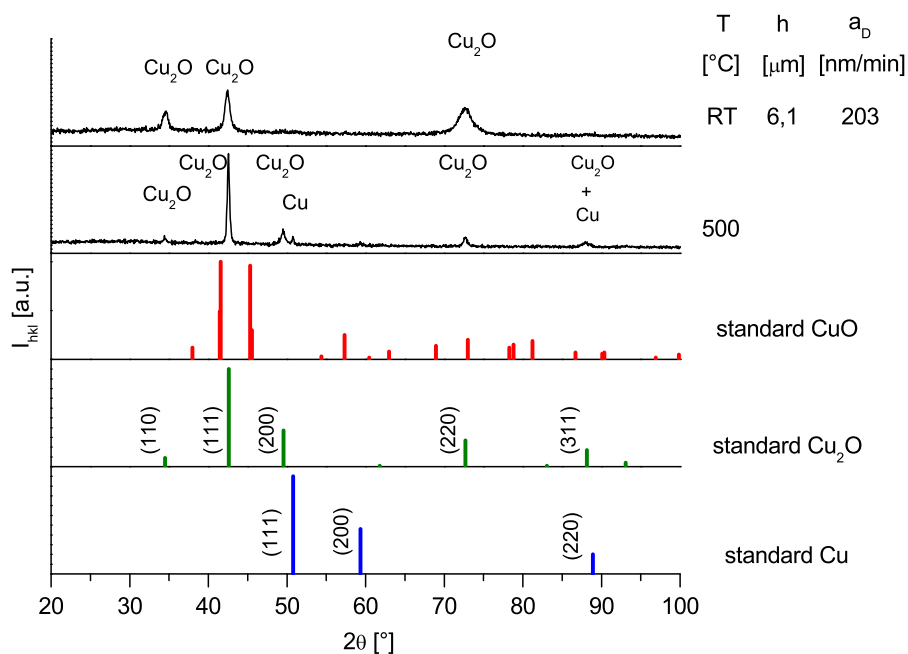
vených při  $T_S = \text{RT}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  a při  $p_{\text{O}_2} = 0,1\text{ Pa}$  jsou na obr. 5.2.1.2. Stejně výsledky pro  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ Pa}$  jsou na obr. 5.2.1.3.

Na obou obrázcích je vidět, že i přes zvýšení teploty substrátu na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  nedochází ke vzniku  $\text{CuO}$ . Vyšší teplota vede pouze k lepší krystalizaci vrstev a k přesnější identifikaci fází  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{Cu}$ . Díky ostřejším reflexím je možné i u vrstvy připravené při  $p_{\text{O}_2} = 0,2\text{ Pa}$  rozlišit drobné reflexe od  $\text{Cu}$ , ale intenzita těchto reflexí je mnohem nižší než u vrstvy připravené za  $p_{\text{O}_2} = 0,1\text{ Pa}$ .

Prezentované rentgenogramy tedy ukazují, že během reaktivního magnetronového naprašování vrstev  $\text{CuO}_x$  je parciální tlak kyslíku mnohem významnějším řídicím parametrem než teplota substrátu pohybující se v rozmezí  $\text{RT} - 500\text{ }^\circ\text{C}$ . Zvýšení obsahu kyslíku vede postupně ke vzniku směsi fází  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , směsi fází  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$  a konečně ke vzniku jednofázové vrstvy  $\text{CuO}$ . Zvýšení teploty v případě vrstev deponovaných za nízkého  $p_{\text{O}_2}$  vede pouze ke zlepšení krystalinity fází  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{Cu}$ .



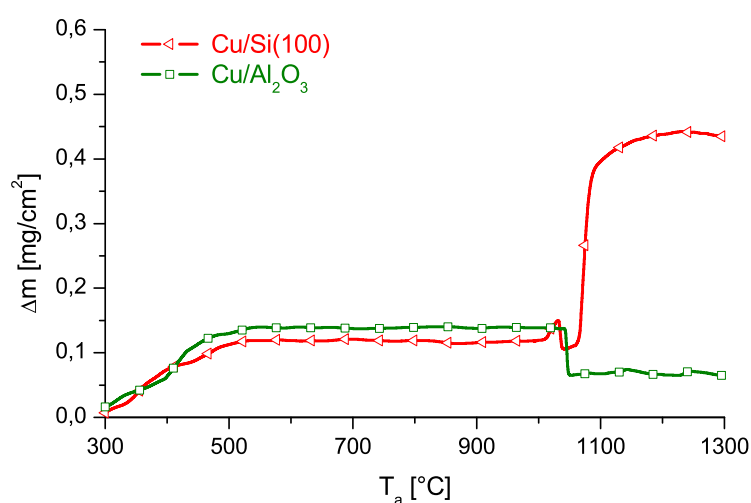
**Obr. 5.2.1.2:** Struktura vrstev CuO<sub>x</sub> reaktivně naprašovaných z terče Cu při  $p_{O_2} = 0,1$  Pa a při  $T_S = RT$  a  $500$  °C.



**Obr. 5.2.1.3:** Struktura vrstev CuO<sub>x</sub> reaktivně naprašovaných z terče Cu při  $p_{O_2} = 0,2$  Pa a při  $T_S = RT$  a  $500$  °C.

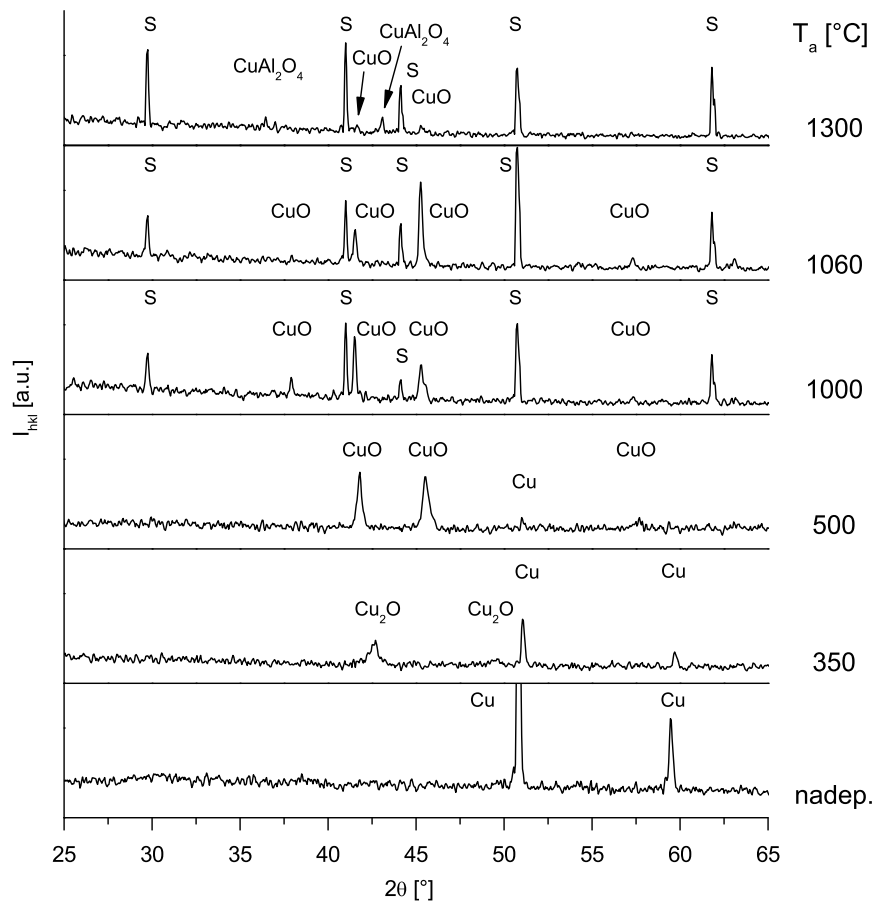
### 5.2.2 TGA vrstev Cu ve vzduchu

Aby bylo možné zkoumat chování oxidů CuO<sub>x</sub> ve velkém rozpětí teplot, byla provedena termogravimetrická analýza vrstev naprašovaných z terče Cu v atmosféře Ar a následně byly žíhané vrstvy podrobeny XRD pro zjištění struktury po žíhání. Žíhání probíhalo v rozsahu teplot 0 - 1300 °C v syntetickém vzduchu. Závislost  $\Delta m(T_a)$  pro vrstvy připravené na substráty Si(100) a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je prezentována na obr. 5.2.2.1, struktura vrstev po žíhání na obr. 5.2.2.2.



**Obr. 5.2.2.1:** TGA vrstev Cu o  $h = 500$  nm připravených za pokojové teploty na substráty Si(100) a sintrované Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na obr. 5.2.2.1 je vidět, že až do  $T_a \approx 500$  °C dochází k postupné oxidaci vrstev na obou substrátech. V teplotním rozmezí 500 - 1040 °C je vrstva již satureována kyslíkem a k dalšímu zvyšování hmotnosti nedochází. Při  $T_a = 1040$  °C dochází k dekompozici  $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$  známé i u objemového materiálu CuO (viz část 2.2.2.3) a odezva vrstvy se v závislosti na substrátu výrazně liší. U vrstvy na křemíkovém substrátu dochází k reakci atomového kyslíku se substrátem a zároveň k vázání kyslíku z okolního vzduchu, což vede ke skokovému nárůstu hmotnosti. Schopnost Cu katalyzovat oxidaci Si na SiO<sub>2</sub> byla ukázána i při experimentech dlouhodobé oxidace vzorků Si s implantovanými ionty Cu za pokojové teploty [108]. U vrstvy na substrátu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nemůže dojít k reakci atomového kyslíku se substrátem díky jeho stabilní oxidové struktuře. Atomový kyslík tedy uniká do okolní atmosféry, což vede k poklesu hmotnosti u této vrstvy.



**Obr. 5.2.2.2:** Závislost struktury po žíhání na teplotě žíhání  $T_a$  nadeponovaných vrstev Cu žíhaných v syntetickém vzduchu. Substrátem bylo sklo pro vrstvu nadeponovanou a vrstvy žíhané na  $T_a \leq 500$  °C a sintrovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro vrstvy žíhané na  $T_a > 500$  °C. „S“ značí reflexe od substrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

XRD na obr. 5.2.2.2 ukazuje výraznou závislost struktury vrstev Cu po žíhání na žíhací teplotě  $T_a$ . Nadeponované vrstvy Cu oxidují při žíhání na  $T_a = 350$  °C na  $\text{Cu}_2\text{O}$ . XRD ukazuje zároveň stále reflexe od Cu, nedochází tedy k oxidaci celé vrstvy. Se zvýšením teploty na  $T_a = 500$  °C dochází k další oxidaci  $\text{Cu}_2\text{O}$  na  $\text{CuO}$  a zároveň k oxidaci větší části vrstvy, takže reflexe od Cu jsou již minimální. Pro vyšší teploty se již objevují pouze reflexe od  $\text{CuO}$  až do  $T_a = 1300$  °C. Při této teplotě se ve vrstvě objevuje také  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Důvod přítomnosti  $\text{CuO}$  i po žíhání na  $T_a = 1060$  °C a  $1300$  °C, tedy na teploty vyšší, než je teplota dekompozice  $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ , je v tom, že tato reakce je reverzibilní a při snížení teploty pod  $T_a = 1040$  °C probíhá jako  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{CuO}$ . Reverzibilita reakce byla ověřena

TGA během chlazení z  $T_a = 1300$  °C na substrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kdy při  $T_a = 1040$  °C došlo k nárůstu  $\Delta m$  stejné velikosti, jako byl předchozí pokles při ohřevu [1]. Při  $T_a = 1300$  °C již může při žíhání ve vzduchu docházet k dekompozici  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Viz diagram stability systému Cu-O na obr. 2.2.2.1. Při této dekompozici dochází k reakci materiálu vrstvy se substrátem a vzniku  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

## 5.3 Tenké vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

V této podkapitole jsou v částech 5.3.1 a 5.3.2 postupně popsány a diskutovány výsledky experimentů přípravy vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na systému s jedním magnetronem a pulzním zdrojem DORA MSS-10 popsaném v části 4.2.3 a na systému s duálním magnetronem a zdrojem Hüttinger RMP-10 popsaném v části 4.2.1. Experimenty na systému s duálním magnetronem byly zahájeny poté, co bylo na systému s jedním magnetronem dosaženo nízké depoziční rychlosti.

V části věnované systému s duálním magnetronem je rozebrán především vývoj struktury nadeponovaných vrstev v závislosti na parciálním tlaku kyslíku a tloušťce vrstev. Je diskutován také vývoj mechanických vlastností a kvality povrchu vrstev v závislosti na depozičním proudem.

V části 5.3.3 je popsáno žíhání vrstev ve vzduchu provedené za účelem

- zjištění teplot, do kterých jsou nadeponované vrstvy stabilní,
- analýzy změny struktury vrstev v závislosti na teplotě, době žíhání a tloušťce vrstev.

### 5.3.1 Vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravené pomocí jednoho magnetronu

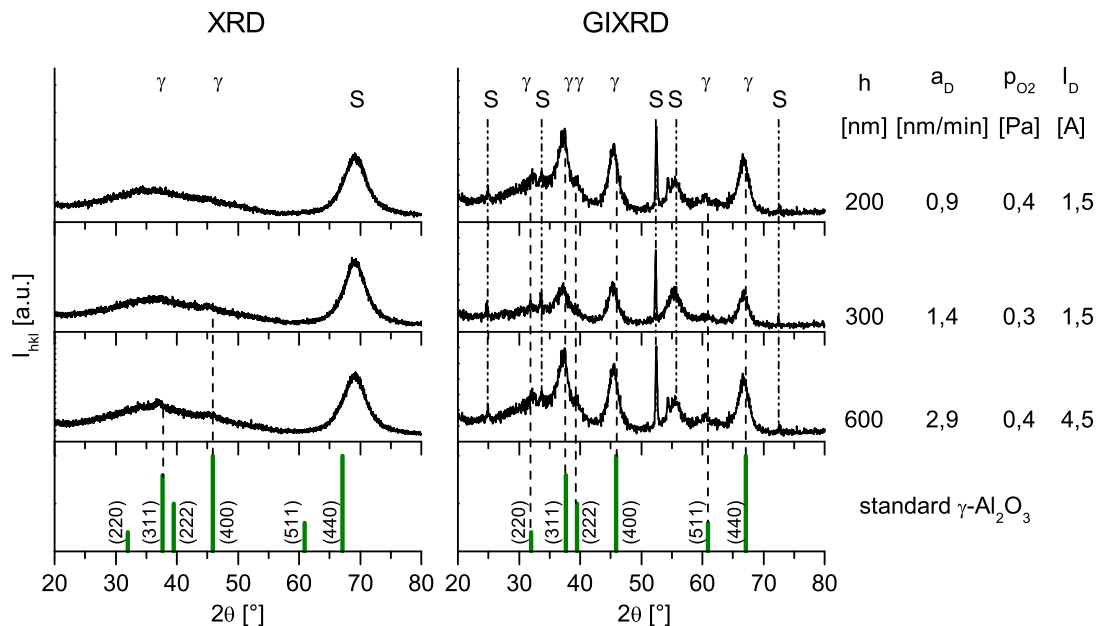
Pomocí systému s jedním magnetronem popsaném v části 4.2.3 bylo připraveno několik vrstev, aby bylo zjištěno, jakých depozičních rychlostí je možné dosáhnout změnou parciálního tlaku kyslíku a depozičního proudu. Depoziční parametry spolu s vlastnostmi připravených vrstev jsou uvedeny v tab. 5.3.1.1.

Z tabulky je vidět, že depoziční rychlosti vrstev jsou velmi nízké. Vrstvy by tedy musely být připravovány v dlouhých depozičních časech nebo by jejich výsledná tloušťka komplikovala analýzu struktury i určení jejich mechanických vlastností. Podle předpokladů vedlo jak snížení  $p_{O_2}$  z 0,4 Pa na 0,3 Pa tak zvýšení  $I_D$  z 1,5 na 4,5 A ke zvýšení depoziční rychlosti. V prvním případě došlo ke zvýšení o polovinu a ve druhém na trojnásobek původní  $a_D$ . Negativním důsledkem vysokého depozičního proudu však byla částečná delaminace vrstvy a v důsledku toho nižší hodnoty mechanických vlastností než v případě vrstvy připravené za  $I_D = 1,5$  A a  $p_{O_2} = 0,3$  Pa.

Prvkové složení všech vrstev odpovídá mírně nadstechiometrickému Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s poměrem Al/O = 38/62 ≈ 0,61. Podle XRD a GIXRD vrstev připravených na

**Tab. 5.3.1.1:** Depoziční parametry a charakteristiky vybraných vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100) připravených na systému s jedním magnetronem s pomocí zdroje Dora MSS-10 a z terče Al o čistotě 99,5 % za  $p_T = 0,5$  Pa,  $U_S = U_{fl}$ ,  $T_S = 500$  °C,  $d_{S-T} = 100$  mm.  $i_D$  - průměrná proudová hustota na terč přes periodu. Mechanické vlastnosti byly měřeny se zatížením 10 mN.

h	$a_D$	$p_{O_2}$	$I_D$	$i_D$	$\sigma$	H	$E^*$	$H^3/E^{*2}$	$d_{ind}/h$
[nm]	[nm/min]	[Pa]	[A]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	[GPa]	
200	0,9	0,4	1,5	19	-2,3				
300	1,4	0,3	1,5	19	-2,4	19,1	146	0,33	0,40
600	2,9	0,4	4,5	57	-1,7	8,8	84	0,10	0,76

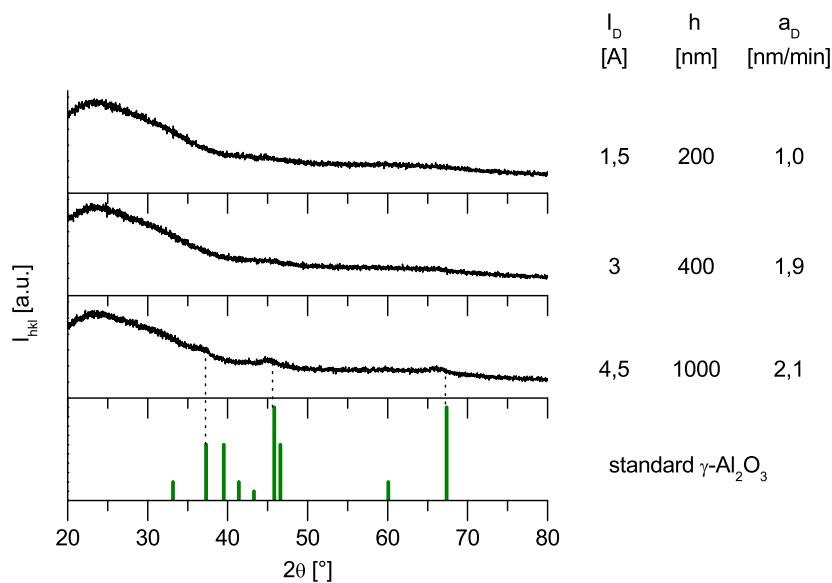


**Obr. 5.3.1.1:** Struktura vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100) o  $h = 200 - 600$  nm připravených na systému s jedním magnetronem získaná pomocí XRD a GIXRD.

substrát Si ukázaných na obr. 5.3.1.1 mají vrstvy strukturu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na XRD je tato struktura znatelná v podobě dvou reflexí s nízkou intenzitou od rovin (311) a (400) u vrstvy o  $h = 600$  nm a jedné reflexe s nízkou intenzitou od roviny (400) u vrstvy o  $h = 300$  nm. U vrstvy o  $h = 200$  nm nelze na XRD reflexe identifikovat. Všechny vrstvy však vykazují strukturu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na difraktogramech GIXRD. Nízká intenzita reflexí na XRD a GIXRD značí malé množství fáze  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rozšíření reflexí na GIXRD ukazuje na malou velikost zrn této fáze. Tuto velikost nebylo možné námi použitými metodami určit přesně, ale lze ji odhadovat v rozmezí jednotek až desítek nm. Materiály lze tedy označit za nanokrystalické.

Analýza struktury pomocí XRD v závislosti na depozičním proudem byla provedena i na vrstvách připravených na skleněném substrátu, jak je ukázáno na obr. 5.3.1.2. Podobně jako na Si substrátu pouze vrstva o  $h = 1000$  nm připravená za  $I_D = 4,5$  A vykazuje nízké reflexe od  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Také u této vrstvy však došlo k její částečné delaminaci.



**Obr. 5.3.1.2:** Závislost struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sklo}$  na depozičním proudem  $I_D$  získaná pomocí XRD. Vrstvy byly připraveny na systému s jedním magnetronem.

Pomocí systému s jedním magnetronem se podařilo připravit nanokrystalické vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zároveň ale při pokusech o zvýšení depoziční rychlosti došlo ke zvýšení drsnosti a snížení adheze vrstev k substrátu. Depozice byly tedy přesunuty na systém s duálním magnetronem, u kterého bylo předpokládáno další zvýšení depoziční rychlosti bez výše zmíněných negativních efektů.



### 5.3.2 Vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravené pomocí duálního magnetronu

Po přesunu depozic na systém s duálním magnetronem bylo zkoumáno několik kombinací depozičních parametrů za účelem nalezení podmínek umožňujících depozici stechiometrických krystalických vrstev. Důraz byl kladen na zvýšení depoziční rychlosti a zároveň zachování dobré adheze vrstev k substrátu. Nezávisle proměnnými parametry byly především celkový tlak  $p_T$ , průměrný proud v pulzu  $I_P$  a parciální tlak kyslíku  $p_{O_2}$ . V následujících odstavcích budou popsány výsledky experimentů v těchto kombinacích celkového tlaku a depozičního proudu:

- $p_T = 0,5 \text{ Pa}$ ,  $I_P = 3 \text{ A}$
- $p_T = 1 \text{ Pa}$ ,  $I_P = 5 \text{ A}$
- $p_T = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $I_P = 3 \text{ A}$

#### 5.3.2.1 Závislost struktury na $p_{O_2}$ při $p_T = 0,5 \text{ Pa}$ a $I_P = 3 \text{ A}$

Cílem tohoto experimentu bylo připravit krystalické vrstvy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za stejného celkového tlaku, jaký byl použit v experimentech s jedním magnetronem a prozkoumat závislost struktury a mechanických vlastností na parciálním tlaku kyslíku. Depoziční parametry spolu s charakteristikami vrstev jsou prezentovány v tab. 5.3.2.1.

Je vidět, že depoziční rychlost vykazuje s rostoucím  $p_{O_2}$  pokles obvyklý u reaktivních depozic. Velikost  $a_D$  je u depozic s duálním magnetronem dvojnásobná oproti depozici s  $I_D = 1,5 \text{ A}$  na systému s jedním magnetronem a srovnatelná s vrstvou připravenou za  $I_D = 4,5 \text{ A}$ , ale bez negativních důsledků na kvalitu povrchu vrstev.

Všechny vrstvy připravené za  $p_{O_2} \geq 0,1 \text{ Pa}$  vykazují téměř stejné prvkové složení jako vrstvy připravené pomocí jednoho magnetronu tedy mírně nadstechiometrické Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s poměrem Al/O = 37/63 = 0,59.

Analýza XRD a GIXRD (viz obr. 5.3.2.1) ukazuje, že vrstva připravená za  $p_{O_2} = 0 \text{ Pa}$  vykazuje ostré reflexe od Al. Zvýšení  $p_{O_2}$  na hodnotu 0,1 Pa způsobí vymizení reflexí od Al na obou rentgenogramech. Na GIXRD jsou při  $p_{O_2} \geq 0,1 \text{ Pa}$  viditelné pouze reflexe od  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reflexi (400) této fáze odpovídá i reflexe o nízké intenzitě na XRD. Vrstvy připravené pomocí systému s duálním magnetronem mají tedy stejnou strukturu jako ty připravené pomocí systému s jedním magnetronem. Jedná se o polykrystalické vrstvy s malými zrny fáze  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tab. 5.3.2.1:** Depoziční parametry a charakteristiky vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(100) připravených pomocí systému s duálním magnetronem a zdrojem RMP-10 za  $p_T = 0,5$  Pa,  $I_P = 3$  A, průměrná proudová hustota na terč v pulzu  $i_p = 153$  mA · cm<sup>-2</sup>,  $d_{S-T} = 100$  mm,  $T_S = 500$  °C a  $U_S = U_{fl}$ . Mechanické vlastnosti byly měřeny při zatížení 10 mN.  $d_{ind}/h = 0,11 - 0,16$  pro vrstvy připravené za  $p_{O_2} \geq 0,1$  Pa.

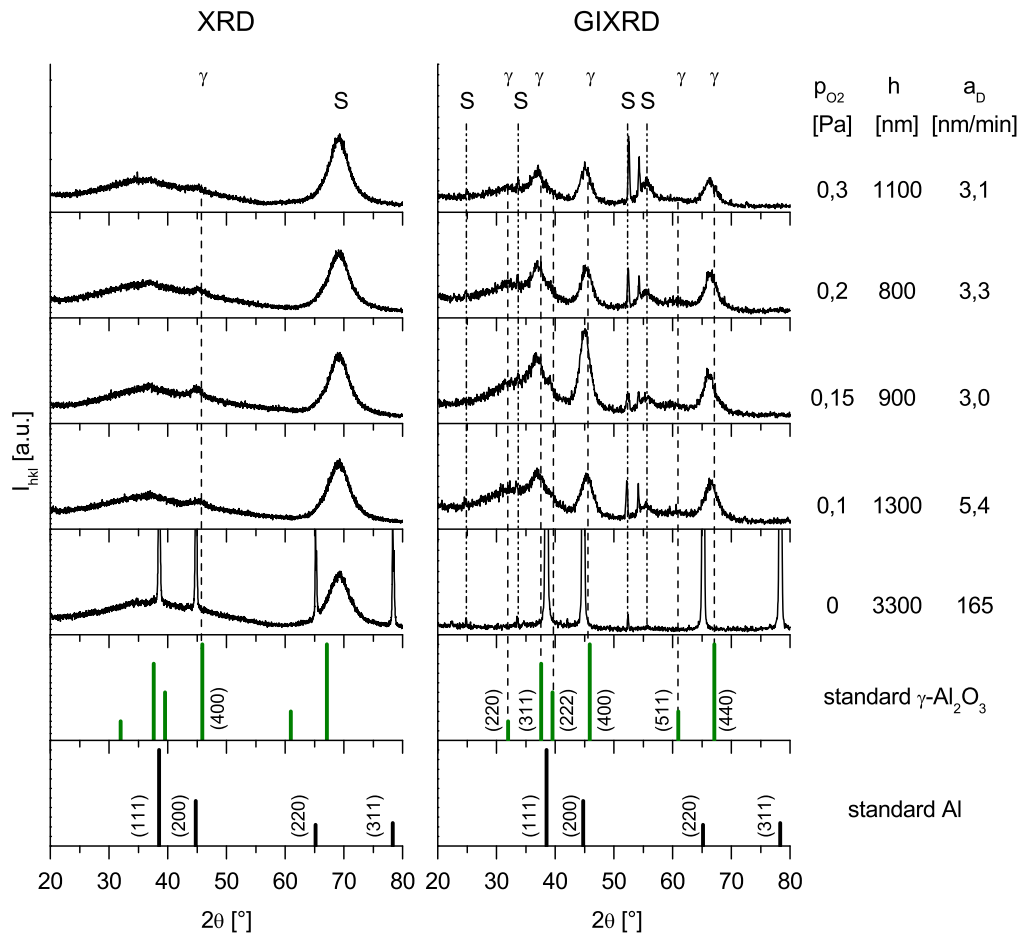
$p_{O_2}$ [Pa]	$U_D$ [V]	$P_D$ [kW]	$h$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H^3/E^{*2}$ [GPa]
0,3	310-320	0,9	1100	3,1	-1,2	19,7	153	0,33
0,2	301-310	0,8-0,9	800	3,3	-0,8	16,1	138	0,22
0,15	317-333	0,9-1,0	900	3,0	-1,8	20,3	150	0,37
0,1	305-310	0,9	1300	5,4	-1,0	10,0	117	0,07
0	426	1,2	3300	165	0,2	0,5	86	$2 \cdot 10^{-5}$

Tvrdoost vrstev dosahuje poměrně vysoké hodnoty až 20 GPa, tedy hodnoty srovnatelné s nejlepším výsledkem ze systému s jedním magnetronem. Zde analyzované vrstvy však mají vyšší tloušťku a hodnoty tvrdosti jsou tak méně ovlivněné vlastnostmi substrátu. Hodnota  $H^3/E^{*2}$  je také srovnatelná. Pnutí zde popisovaných vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je kompresivní a dosahuje hodnot -0,8 až -1,8 GPa. Tyto hodnoty pnutí jsou nižší než hodnoty změřené na vrstvách připravených na systému s jedním magnetronem.

S pomocí duálního magnetronu se podařilo připravit vrstvy se strukturou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za stejného celkového tlaku jako v případě systému s jedním magnetronem a vyšší depoziční rychlostí. Připravené vrstvy měly srovnatelnou tvrdost i hodnotu  $H^3/E^{*2}$  a zároveň nižší pnutí. Na základě těchto výsledků byly další experimenty prováděny na systému s duálním magnetronem.

### 5.3.2.2 Závislost struktury na $p_{O_2}$ při $p_T = 1$ Pa a $I_P = 5$ A

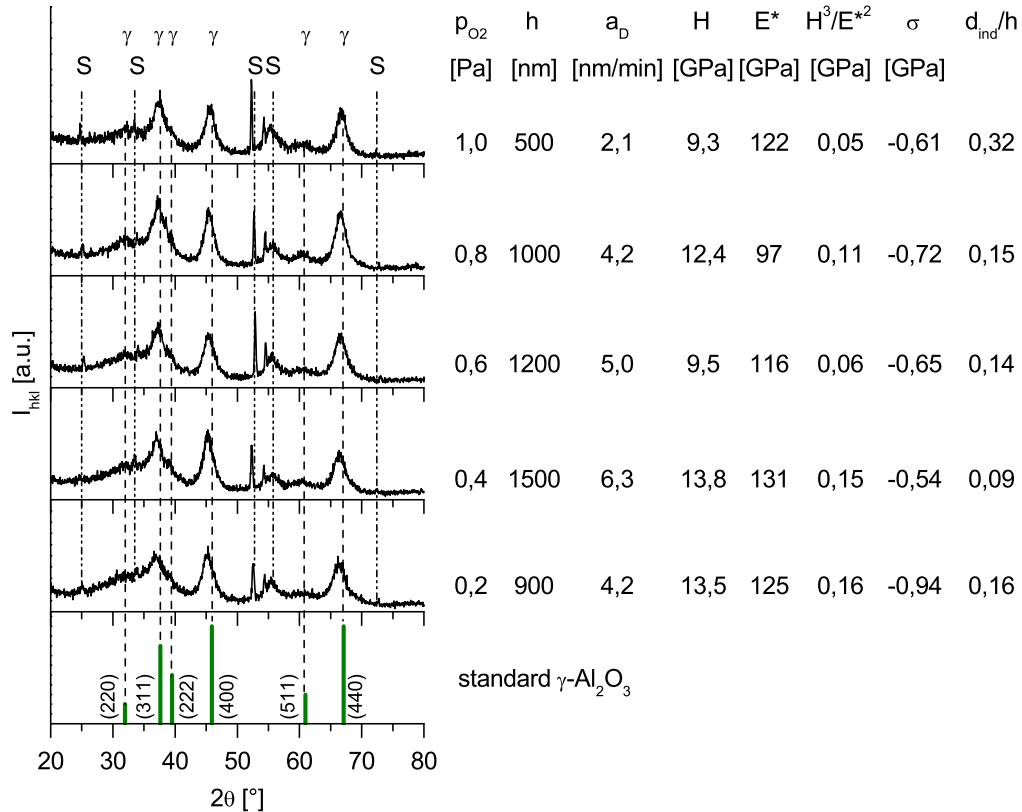
Tato série byla připravena s cílem prozkoumat chování vrstev při vyšším depozičním proudu. Vzhledem k tomu, že zdroj RMP-10 dosahoval při zvýšení  $I_P$  na 5 A při  $p_T = 0,5$  Pa tak vysokých proudů v pulzu, že výboj byl nestabilní a docházelo k rušení jiných elektronických součástí systému, bylo třeba zvýšit celkový tlak na  $p_T = 1$  Pa.



**Obr. 5.3.2.1:** Závislost struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$  na parciálním tlaku kyslíku  $p_{\text{O}_2}$  získaná pomocí XRD a GIXRD. Vrstvy byly připraveny za  $p_T = 0,5$  Pa a  $I_P = 3$  A pomocí systému s duálním magnetronem.

Jak je vidět z hodnot uvedených v obr. 5.3.2.2, depoziční rychlosti klesají s rostoucím  $p_{\text{O}_2}$  pro  $p_{\text{O}_2} \geq 0,4$  Pa. Vrstva připravená za  $p_{\text{O}_2} = 0,2$  Pa se trendu vymyká. Z porovnání vrstev připravených za  $I_P = 3$  A a  $p_T = 0,5$  Pa a vrstev popisovaných v této části je zřejmé, že zvýšení  $I_P$  na 5 A vedlo dle očekávání k nárůstu depoziční rychlosti. U vrstev připravených za poměrů  $p_{\text{O}_2}/p_T = 0,4$  a  $0,6$  se jednalo o nárůsty ze 3,4 na 6,3 resp. ze 3,0 na 5,0  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

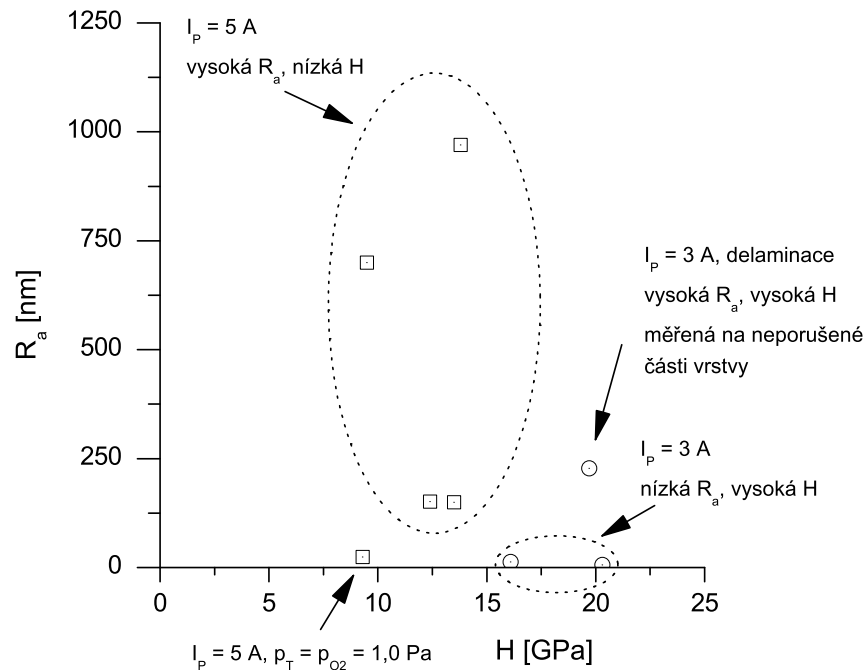
Prvkové složení vzorků s  $p_{\text{O}_2} = 0,2 - 0,6$  Pa je téměř stejné jako u vrstev připravených za  $I_P = 3$  A s poměrem  $\text{Al}/\text{O} = 37/63 = 0,59$ . Struktura všech vrstev na obr. 5.3.2.2 odpovídá podle GIXRD polykrystalickému  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Jedná se tedy o stejnou strukturu jako v případě depozic s nižším  $I_P$ .



**Obr. 5.3.2.2:** Závislost struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$  na parciálním tlaku kyslíku  $p_{\text{O}_2}$  získaná pomocí GIXRD. Vrstvy byly připraveny pomocí systému s duálním magnetronem za  $p_T = 1$  Pa,  $I_P = 5$  A. Mechanické vlastnosti byly měřeny při zatížení 10 mN.

Podobně jako u vrstev připravených pomocí systému s jedním magnetronem však s růstem depozičního proudu dochází ke snížení tvrdosti na 9 - 14 GPa,  $E^*$  na 100 - 130 GPa a  $H^3/E^{*2}$  na 0,05 - 0,16 GPa. Toto zhoršení je provázené snížením kvality povrchu vrstev ztelném i na zvýšené drsnosti. Srovnání tvrdostí a drsností vrstev připravených s využitím  $I_P = 3$  a 5 A a  $p_T = 0,5$  resp. 1 Pa je ukázáno na obr. 5.3.2.3. Je vidět, že vrstvy připravené za  $I_P = 3$  A a  $p_{\text{O}_2}$  dosáhly vyšších hodnot tvrdosti a pokud nedošlo k delaminaci i nižší drsnosti než vrstvy připravené za  $I_P = 5$  A. Výjimkou ze série s  $I_P = 5$  A, která měla drsnost srovnatelnou s vrstvami připravenými za  $I_P = 3$  A, byla pouze vrstva připravená za  $p_{\text{O}_2} = p_T = 1$  Pa. Vzájemné porovnání drsností uvnitř sérií ukazuje větší rozdíly u série připravené za  $I_P = 5$  A.

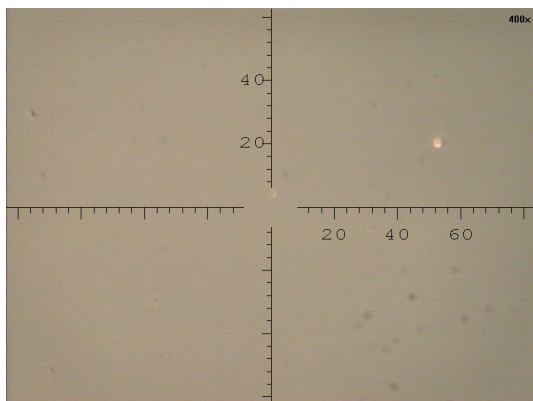
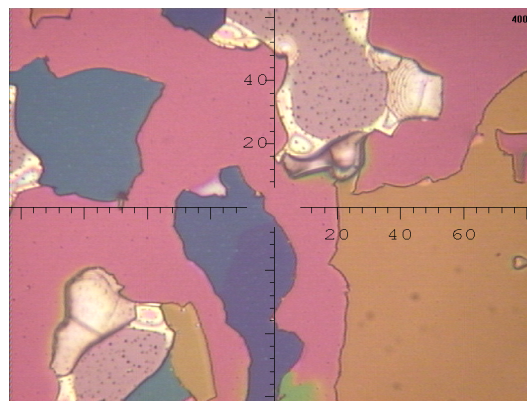
Pro ilustraci kvality povrchů a jejich rozdílů mezi vrstvami jsou na obr. 5.3.2.4 a 5.3.2.5 ukázány snímky z optického mikroskopu vrstev připravených za  $I_P = 3$  A



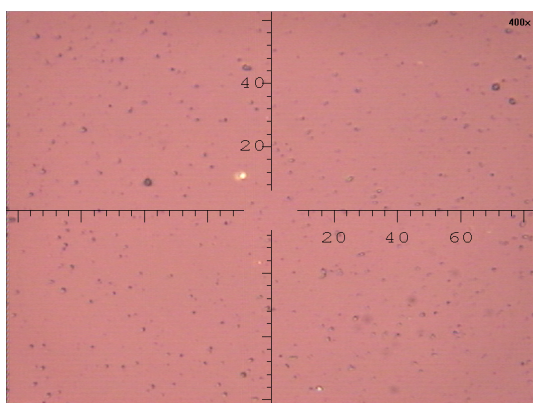
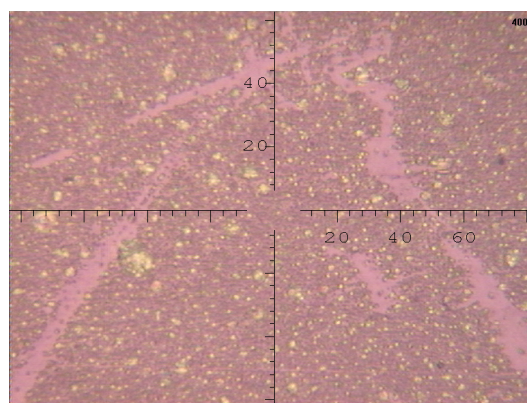
**Obr. 5.3.2.3:** Srovnání vrstev  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  připravených na systému s duálním magnetronem za  $I_P = 3 \text{ A}$  a  $p_T = 0,5 \text{ Pa}$  resp.  $I_P = 5 \text{ A}$  a  $p_T = 1 \text{ Pa}$  z hlediska dosažené tvrdosti  $H$  a drsnosti  $R_a$ .

resp.  $5 \text{ A}$ . Na obr. 5.3.2.4 a) je vidět povrch vrstvy připravené za  $I_P = 3 \text{ A}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0,15 \text{ Pa}$  a dosahující  $H = 20,3 \text{ GPa}$ . Povrch této vrstvy nevykazuje žádné výraznější defekty. Na obr. 5.3.2.4 b) je vidět vrstva připravená za stejného  $I_P$  a  $p_{\text{O}_2} = 0,3 \text{ Pa}$  dosahující také vysoké tvrdosti  $H = 19,7 \text{ GPa}$ . Ta však byla naměřena pouze na částech, na kterých nedošlo k delaminaci jasně viditelné na obrázku. Na obr. 5.3.2.5 a) je vidět, že u vrstev připravených za  $I_P = 5 \text{ A}$  bylo také možné dosáhnout povrchu bez výrazných defektů i když tvrdost této vrstvy byla pouze  $9,3 \text{ GPa}$ . Povrch vzorků připravených za  $I_P = 5 \text{ A}$  však lépe dokumentuje obr. 5.3.2.5 b) s jasně znatelnými defekty na povrchu vrstvy. Tvrdost této vrstvy byla  $9,5 \text{ GPa}$ .

Zvýšení depozičního proudu tedy u systému s duálním magnetronem vedlo sice k nárůstu depoziční rychlosti, ale zároveň také ke zhoršení kvality povrchu a mechanických vlastností.

(a)  $p_{\text{O}_2} = 0,15 \text{ Pa}$ ,  $R_a = 6 \text{ nm}$ (b)  $p_{\text{O}_2} = 0,3 \text{ Pa}$ ,  $R_a = 228 \text{ nm}$ 

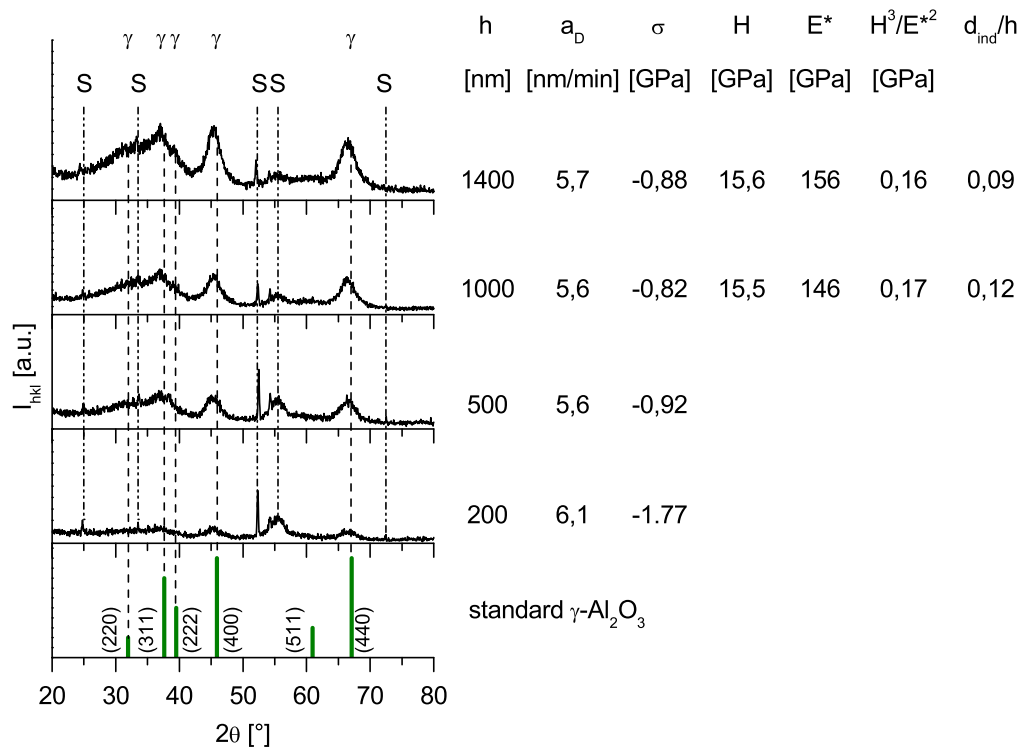
**Obr. 5.3.2.4:** Snímky vrstev připravených za  $I_P = 3 \text{ A}$  a  $p_T = 0,5 \text{ Pa}$  z optického mikroskopu při zvětšení 400x. Hodnoty na osách uvedeny v  $\mu\text{m}$ .

(a)  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ Pa}$ ,  $R_a = 24 \text{ nm}$ (b)  $p_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ Pa}$ ,  $R_a = 700 \text{ nm}$ 

**Obr. 5.3.2.5:** Snímky vrstev připravených za  $I_P = 5 \text{ A}$  a  $p_T = 1 \text{ Pa}$  z optického mikroskopu při zvětšení 400x. Hodnoty na osách uvedeny v  $\mu\text{m}$ .

### 5.3.2.3 Závislost struktury na tloušťce při $p_T = 1,5 \text{ Pa}$ a $I_P = 3 \text{ A}$

Vrstvy v této sérii byly připraveny za nižšího depozičního proudu 3 A, aby byla zajištěna dobrá adheze a nízká drsnost vrstev. Zároveň však bylo možné při celkovém tlaku  $p_T = 1,5 \text{ Pa}$  použít nízkého  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ Pa}$  pro zajištění relativně vysoké depoziční rychlosti.



**Obr. 5.3.2.6:** Závislost struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$  na tloušťce získaná pomocí GIXRD. Vrstvy byly připraveny pomocí systému s duálním magnetronem za  $p_T = 1,5 \text{ Pa}$ ,  $I_P = 3 \text{ A}$  a  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ Pa}$ . Mechanické vlastnosti byly měřeny pouze pro vrstvy o  $h = 1000$  a  $1400 \text{ nm}$  při zatížení  $10 \text{ mN}$ .

Závislost struktury vrstev získaná pomocí GIXRD je prezentována na obr. 5.3.2.6. Je vidět, že všechny uvedené vrstvy mají strukturu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . S rostoucí tloušťkou dochází pouze ke zvýšení intenzity reflexí od  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a potlačení reflexí od substrátu. V difraktogramech také začíná být patrná široká reflexe v rozmezí úhlu  $2\theta$  přibližně od  $25^\circ$  do  $35^\circ$ , která je důsledkem přítomnosti amorfni fáze ve vrstvě.

Mechanické vlastnosti byly měřeny pouze pro vrstvy o  $h = 1000$  a  $1400$  nm. Hodnota tvrdosti  $15,6$  GPa je nižší než nejvyšší hodnota dosažená pro vrstvy připravené za  $I_P = 3$  A a  $p_T = 0,5$  Pa ( $20,3$  GPa), ale současně vyšší než hodnota dosažená u vrstev připravených za  $I_P = 5$  A a  $p_T = 1$  Pa ( $13,8$  GPa). Pnutí ve vrstvách je kompresivní a jeho hodnoty se pro vrstvy o tloušťkách  $500 - 1400$  nm výrazně nemění. Vyšší hodnotu kompresivního pnutí u vrstvy o  $h = 200$  nm lze vysvětlit tím, že vrstva v blízkosti substrátu krystalizuje ve formě menších zrn a s rostoucí tloušťkou se velikost zrn zvyšuje. Podobný efekt byl popsán např. při experimentech s vrstvami Cr a CrN [109]. Menší zrna mají za důsledek větší zastoupení hranic zrn ve vrstvě. Díky difuzi přebytečných rozprášených atomů k hranicím zrn zde vzniká tlakové pnutí. S rostoucí tloušťkou se velikost zrn zvyšuje, snižuje se zastoupení hranic zrn ve vrstvě a dochází k relaxaci tlakového pnutí.

Podle naměřených dat tedy v rozsahu  $h = 200 - 1400$  nm nedochází ke změně struktury v důsledku změny tloušťky vrstvy. Podle GIXRD nedošlo s rostoucí tloušťkou k detekci fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , jejíž výskyt v podobě zrn klínovitého tvaru byl popisován např. v ref. [59, 84, 90].

#### 5.3.2.4 Vrstvy připravené s pulzním předpětím na substrátu

Cílem těchto experimentů bylo zjistit, jakým způsobem ovlivňuje pulzní předpětí strukturu a mechanické vlastnosti vznikajících vrstev. Jako zdroje předpětí bylo použito pulzního zdroje IAP 1010 s  $f = 50$  kHz a střídou 50% pracujícího v unipolárním režimu. Jeho popis je k dispozici v části 4.3.4. Iontový proud na substrát byl měřen pomocí ploché sondy v místě substrátu.

Všechny vrstvy v této části byly připraveny za  $I_P = 3$  A. Bylo použito dvou kombinací celkového tlaku a parciálního tlaku kyslíku:

1.  $p_T = 0,5$  Pa,  $p_{O_2} = 0,2$  Pa, další charakteristiky vrstev jsou v tab. 5.3.2.2, difraktogramy na obr. 5.3.2.7.
2.  $p_T = 1,5$  Pa,  $p_{O_2} = 0,2$  Pa, další charakteristiky vrstev jsou v tab. 5.3.2.3, difraktogramy na obr. 5.3.2.8.

Z obou grafů je vidět, že k určitému ovlivnění struktury dochází až při použití  $U_S = -200$  V. Intenzita reflexí od fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na GIXRD oproti vzorkům

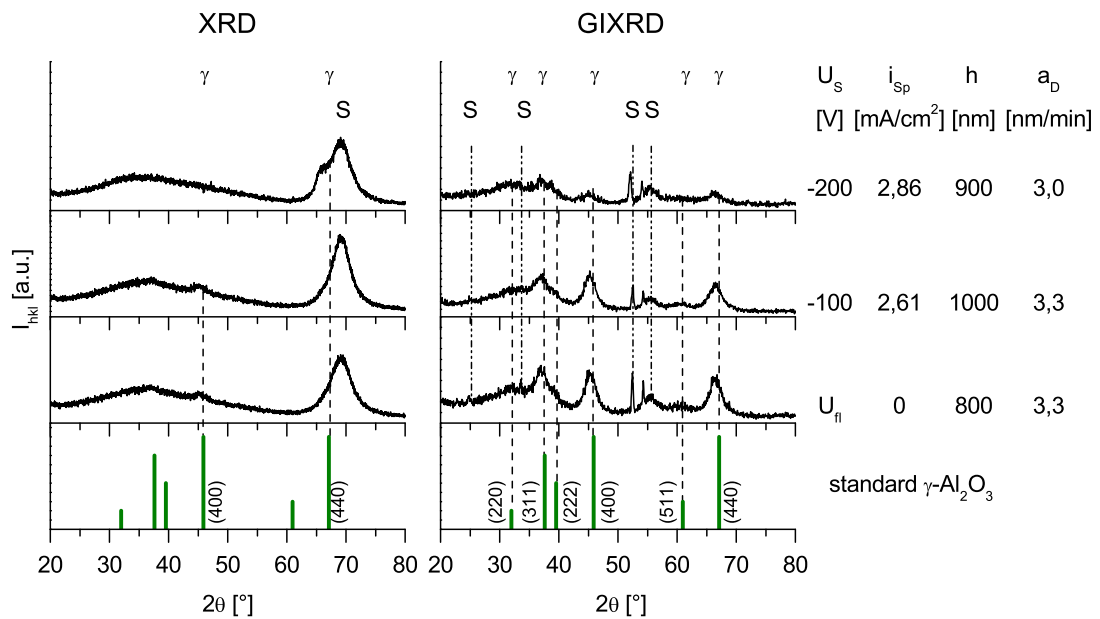


**Tab. 5.3.2.2:** Depoziční parametry a charakteristiky vrstev připravených pomocí systému s duálním magnetronem a zdrojem RMP-10 za  $p_T = 0,5$  Pa,  $p_{O_2} = 0,2$  Pa,  $I_P = 3$  A,  $d_{S-T} = 100$  mm a  $T_S = 500$  °C. Mechanické vlastnosti byly měřeny při zatížení 10 mN.  $d_{ind}/h = 0,13$  resp. 0,14 pro  $U_S = -100$  V resp. -200 V.  $i_{Sp}$  - průměrná proudová hustota na substrát v pulzu.

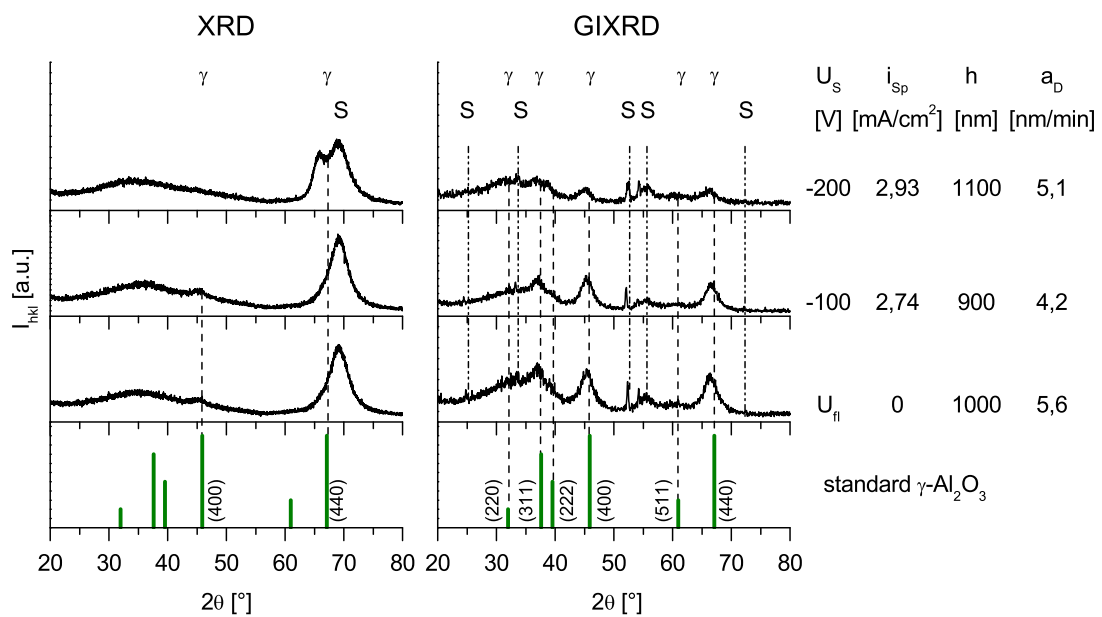
$U_S$ [V]	$i_{Sp}$ [mA · cm <sup>-2</sup> ]	$h$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H^3/E^{*2}$ [GPa]
-200	2,86	900	3,0	-1,7	17,5	140	0,27
-100	2,61	1000	3,3	-1,5	16,8	146	0,22
$U_{fl}$	0	800	3,3	-0,8	16,1	138	0,22

**Tab. 5.3.2.3:** Depoziční parametry a charakteristiky vrstev připravených pomocí systému s duálním magnetronem a zdrojem RMP-10 za  $p_T = 1,5$  Pa,  $p_{O_2} = 0,2$  Pa,  $I_P = 3$  A,  $d_{S-T} = 100$  mm a  $T_S = 500$  °C. Mechanické vlastnosti byly měřeny při zatížení 10 mN.  $d_{ind}/h = 0,14$  resp. 0,12 pro  $U_S = -100$  V resp. -200 V.  $i_{Sp}$  - průměrná proudová hustota na substrát v pulzu.

$U_S$ [V]	$i_{Sp}$ [mA · cm <sup>-2</sup> ]	$h$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H^3/E^{*2}$ [GPa]
-200	2,93	1100	5,1	-1,7	19,1	145	0,33
-100	2,74	900	4,2	-1,0	13,6	146	0,12
$U_{fl}$	0	1000	5,6	-0,8	15,5	146	0,17



**Obr. 5.3.2.7:** Závislost struktury vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na předpětí na substrátu Si(100) získaná pomocí XRD a GIXRD. Vrstvy byly připraveny pomocí systému s duálním magnetronem za  $p_T = 0,5$  Pa,  $I_P = 3$  A a  $p_{O_2} = 0,2$  Pa.



**Obr. 5.3.2.8:** Závislost struktury vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na předpětí na substrátu Si(100) získaná pomocí XRD a GIXRD. Vrstvy byly připraveny pomocí systému s duálním magnetronem za  $p_T = 1,5$  Pa,  $I_P = 3$  A a  $p_{O_2} = 0,2$  Pa.

s  $U_S = U_{fl}$  a -100 V výrazně klesne a naopak na XRD začne být patrná reflexe od roviny (440) fáze  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Toto pozorování může mít dvě vzájemně nezávislé příčiny. Jednak může v důsledku vyššího předpětí docházet k intenzivnějšímu bombardu povrchu vrstvy a tedy ke zmenšení zrn, dalšímu zvýšení množství defektů a velikosti mikropnutí. To by vysvětlilo pokles intenzity na GIXRD, méně už vznik reflexe na XRD.

Druhou příčinou může být vznik preferenční orientace ve vrstvě připravené za  $U_S = -200$  V. Tomu by napovídala reflexe od roviny (440) na XRD, která je v porovnání s ostatními vzorky relativně neobvyklá. V případě preferenční orientace je pak možné, že při použití GIXRD není pro žádnou z rovin ve vrstvě splněna difrakční podmínka. Vzhledem k pevnému úhlu dopadu RTG svazku na vzorek je totiž potřeba, aby pro každý analyzovaný úhel byla rovina, pro kterou by měla být splněna difrakční podmínka, natočena jiným směrem. To je splnitelné v případě náhodně orientovaných zrn, ale v případě preferenční orientace nemusí být rovina difraktující pod daným analyzovaným úhlem natočena odpovídajícím směrem. Problém by bylo možné vyřešit s použitím 2D detektoru.

Z údajů v grafech je vidět, že zvýšení  $U_S$  z -100 V na -200 V vedlo v obou případech jen k malému zvýšení proudu na substrát.

Hodnoty uvedené v tab. 5.3.2.2 a 5.3.2.3 ukazují, že pnutí je pro všechny vrstvy kompresivní a v hodnotě roste s rostoucím  $U_S$ .

V obou případech dochází ke zvýšení tvrdosti vrstev při použití předpětí  $U_S = -200$  V. Modifikovaný Youngův modul zůstává téměř beze změny. Zatímco u vrstev připravených za  $p_T = 0,5$  Pa je nárůst tvrdosti a parametru  $H^3/E^{*2}$  relativně malý, pro vrstvy připravené za  $p_T = 1,5$  Pa dochází k nárůstu  $H$  z 15,5 GPa na 19,1 GPa a  $H^3/E^{*2}$  z 0,17 GPa na 0,33 GPa.

Použití pulzního předpětí o  $f = 50$  kHz a  $U_S = -200$  V tedy vedlo k mírnému ovlivnění struktury vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. U vrstev připravených za  $p_T = 1,5$  Pa došlo k nárůstu tvrdosti o  $\approx 20$  % a k nárůstu  $H^3/E^{*2}$  o téměř 100 %. Ve srovnání s literaturou nebylo možné posoudit vliv předpětí na poměr fází  $\alpha$  a  $\gamma$ . Zvýšení tvrdosti při použití předpětí však bylo popsáno také v ref. [66].

### 5.3.3 Teplotní stabilita vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> během postdepozičního žíhání

Jak bylo ukázáno v části 2.3.2 sekvence a teploty fázových přeměn ve struktuře tenkých vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se během postdepozičního žíhání mohou značně lišit v závislosti na podmínkách deposice nebo žíhání. Vzhledem k možnosti řídit velice přesně průběh žíhání na zařízení pro TGA (viz část 4.6.4) bylo možné vybrané vrstvy lišící se depozičními podmínkami studovat za stejných podmínek žíhání. Byly zkoumány přechody struktury  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na jiné metastabilní fáze a také podmínky, za kterých vzniká stabilní fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pomocí TGA analýzy do 1300 °C bylo posuzováno chování vrstev se strukturou Al a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v oxidační atmosféře. Dále byla u obou typů vrstev pomocí XRD a GIXRD zjišťována teplota, při které vzniká fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Následně byl u vrstev  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zkoumán vliv doby žíhání a tloušťky vrstev na strukturu vrstev po žíhání. U jedné z vrstev byl sledován vývoj mechanických vlastností s rostoucí teplotou žíhání.

#### 5.3.3.1 Žíhání vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Al připravených pomocí systému s jedním magnetronem

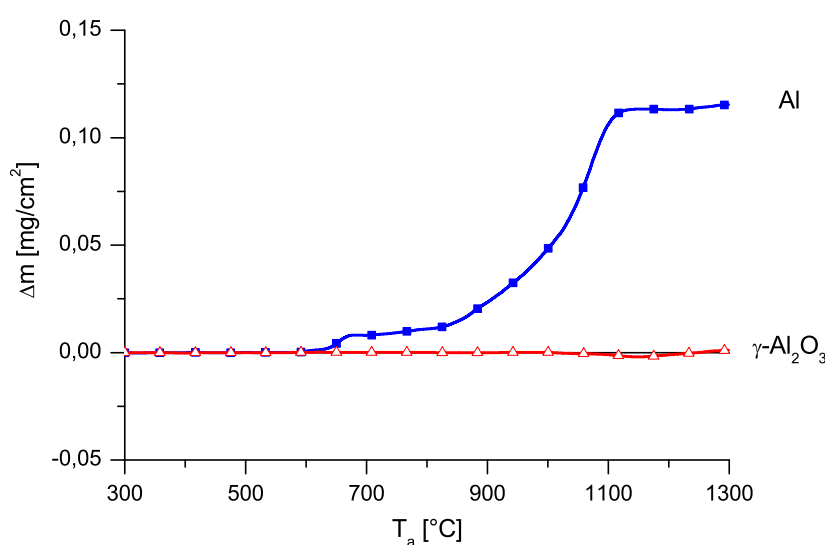
V části 2.3.2 bylo ukázáno, že krystalizační sekvence jak hydroxidů Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tak tenkých vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jsou mimo jiné závislé na struktuře vrstvy před žíháním. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vzniká také při žíhání Al v oxidační atmosféře. Krystalizační sekvence a především teploty krystalizace fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> během žíhání vrstvy Al ve vzduchu byly porovnány s výsledky žíhání vrstvy  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vzniklé deposicí na systému s jedním magnetronem. Depoziční parametry a charakteristiky žíhaných vrstev jsou uvedeny v tab. 5.3.3.1.

Výsledky TGA vrstvy Al na obr. 5.3.3.1 ukazují, že začíná oxidovat při  $T_a = 650$  °C a dochází k rychlému nárůstu její hmotnosti. Poté se oxidace téměř zastaví až do  $T_a = 800$  °C, kdy se rychlost opět zvyšuje. TGA pak ukazuje výraznou oxidaci až do  $T_a = 1050$  °C. Při této teplotě dochází k saturaci a hmotnost vrstvy již neroste.

Vrstva Al je po deposici krystalická a podle XRD zůstává tato struktura beze změny až do  $T_a = 1000$  °C (viz obr. 5.3.3.2), přestože podle TGA dochází již při 650 °C k pomalému a při 800 °C k rychlému nárůstu hmotnosti a tedy k pomalé

**Tab. 5.3.3.1:** Depoziční parametry a charakteristiky vrstev Al a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  připravených pomocí systému s jedním magnetronem a zdrojem DORA MSS-10 na substrát Si(100).

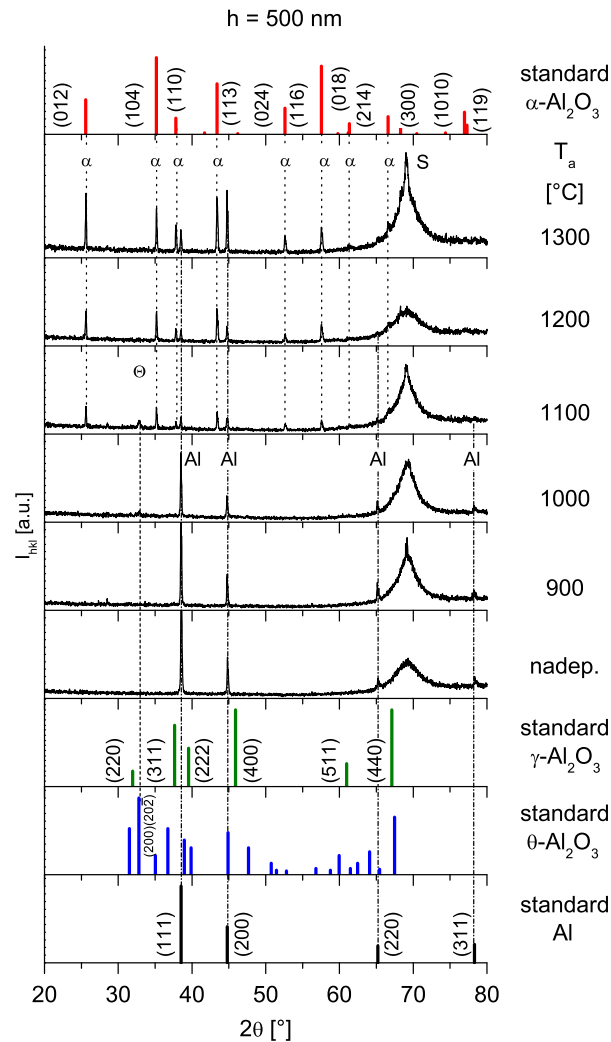
složení	$p_T$ [Pa]	$p_{\text{O}_2}$ [Pa]	$I_D$ [A]	h [nm]	$a_D$ [nm · min <sup>-1</sup> ]
Al	0,75	0	2	500	200
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5	0,4	3	400	1,9



**Obr. 5.3.3.1:** Výsledky TGA vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 400$  nm a Al o  $h = 500$  nm připravených pomocí systému s jedním magnetronem. Žihání v syntetickém vzduchu, rychlost ohřevu 10 °C/min, rychlost chlazení 30 °C/min.

resp. k rychlé oxidaci vrstvy. V tomto rozmezí tedy na vrstvě roste buď amorfni oxid, nebo metastabilní fáze s malými zrny. Při 1100 °C se objevují reflexe od stabilní fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a také jedna reflexe, která odpovídá reflexi (200)(20 $\bar{2}$ ) fáze  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Podle jedné reflexe však nelze jednoznačně potvrdit přítomnost fáze  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve vrstvě. Pro  $T_a = 1200$  °C a 1300 °C již mizí reflexe odpovídající fázi  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  a reflexe od  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nabývají na intenzitě. Tento nárůst intenzity značí vzhledem ke stejnému objemu všech vrstev nárůst poměru fáze  $\alpha$  ve vrstvě. Všechny reflexe od fáze  $\alpha$  jsou ostré, což značí velkou velikost krystalů. I přes uvedený nárůst intenzity reflexí od fáze  $\alpha$  jsou však při 1300 °C v difraktogramu stále patrné reflexe od Al. Nelze zcela jednoznačně vysvětlit to, že podle TGA pro

$T_a > 1050$  °C již nedochází k dalšímu výraznému nárůstu hmotnosti a současně jsou v XRD přítomny reflexe od Al a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

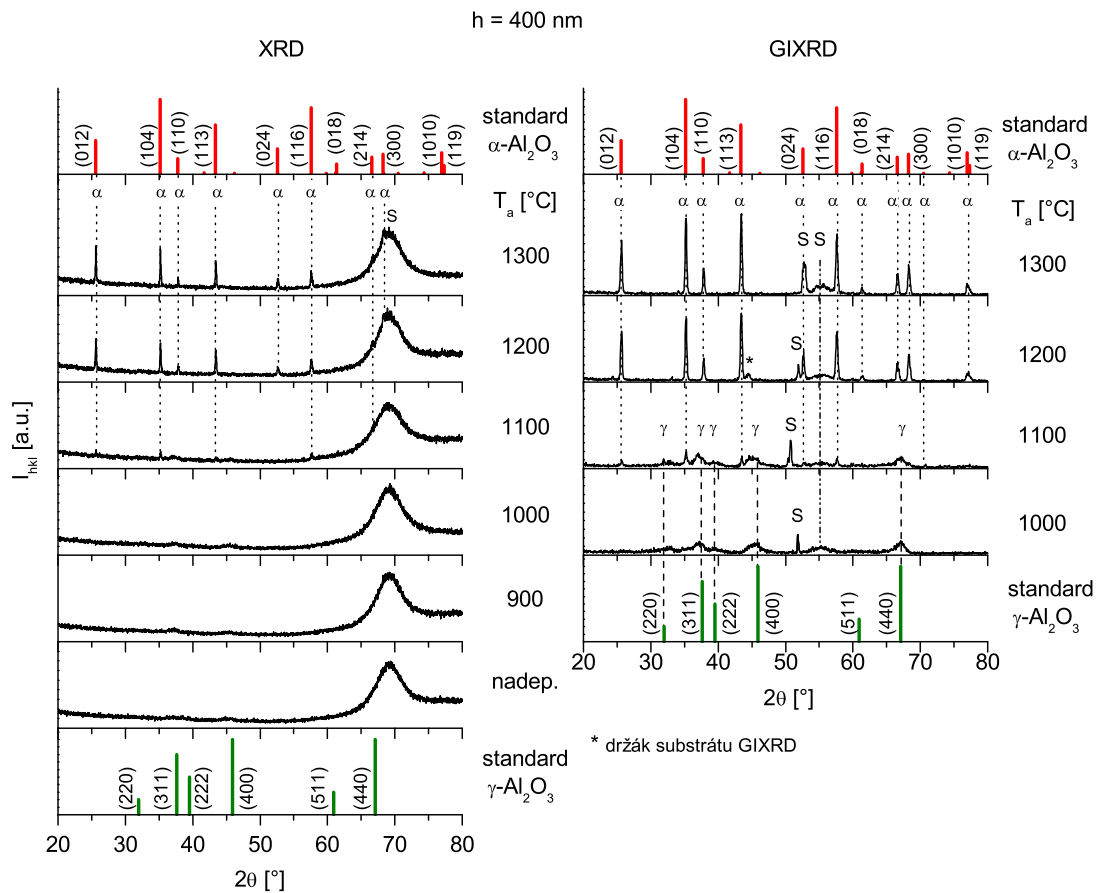


**Obr. 5.3.3.2:** Vývoj struktury vrstvy Al o  $h = 500$  nm během žíhání v atmosféře syntetického vzduchu měřený pomocí XRD. Chlazení bylo zahájeno okamžitě po dosažení teploty  $T_a$ .

Jak je vidět na obr. 5.3.3.1, nedochází u vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ke změně hmotnosti až do  $T_a = 1050$  °C. Nad touto teplotou dochází k mírnému poklesu hmotnosti následovanému mírným nárůstem.

Na XRD vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prezentovaném na obr. 5.3.3.3 jsou po depozici a po žíhání na teploty 900 °C a 1000 °C vidět náznaky reflexí pocházejících pravděpodobně od fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Reflexe této fáze jsou jasně viditelné na GIXRD po

žihání na  $T_a = 1000$  °C. Vzhledem k výsledkům GIXRD jiných nadeponovaných vzorků je možné očekávat, že tato vrstva měla strukturu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  i po depozici.



**Obr. 5.3.3.3:** Vývoj struktury vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 400$  nm během žihání v syntetickém vzduchu měřený pomocí XRD a GIXRD. Chlazení bylo zahájeno okamžitě po dosažení teploty  $T_a$ .

V rozmezí 1000 - 1100 °C začíná transformace struktury na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jejíž reflexe jsou vidět na XRD i GIXRD vrstvy žíhané na  $T_a = 1100$  °C. Na GIXRD je vidět, že při této teplotě jsou ve vrstvě přítomné obě fáze – tedy jak metastabilní  $\gamma$  tak stabilní  $\alpha$ . Pro vyšší teploty dochází k vymizení reflexí od fáze  $\gamma$  a k nárůstu intenzity reflexí od fáze  $\alpha$  značících zvýšení jejího poměru ve vrstvě. Během žihání této vrstvy nebyly zjištěny žádné další fáze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Z uvedených výsledků je vidět, že při žihání v oxidační atmosféře dochází u vrstvy Al a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  k počátku transformace na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve stejném teplotním

rozmezí 1000 - 1100 °C. U vrstvy Al tomu předchází transformace na amorfni oxid nebo přechodovou fází Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> začínající při teplotě  $T_a = 650$  °C. Při teplotách vyšších než 1100 °C se s rostoucí teplotou poměr fáze  $\alpha$  ve vrstvě Al i ve vrstvě  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zvyšuje. Na zvýšení poměru fáze  $\alpha$  má kromě zvýšení teploty vliv i prodloužení doby žíhání. Vzorek žíhaný na 1300 °C stráví na  $T_a > 1000$  °C třikrát delší dobu (40 min) než vzorek žíhaný na 1100 °C ( $\approx 13$  min).

### 5.3.3.2 Vliv doby žíhání na strukturu vrstev po žíhání

Vzhledem k úvahám o vlivu doby žíhání uvedeným v předchozí části se objevila otázka, zda by prodloužení doby žíhání nevedlo ke krystalizaci fáze  $\alpha$  i při nižší teplotě než je 1100 °C. Za tímto účelem byla provedena série experimentů s výdrží na maximální teplotě žíhání po dobu 5 h. V této části je porovnána vrstva o tloušťce 500 nm žíhaná na  $T_a = 1000$  °C a 1050 °C po dobu  $t_a = 5$  h s vrstvou o tloušťce 400 nm žíhanou na  $T_a = 1000$  °C a 1100 °C bez výdrže na maximální teplotě (tedy  $t_a = 0$  h). Depoziční parametry srovnávaných vrstev jsou v tab. 5.3.3.2, jejich GIXRD na obr. 5.3.3.4.

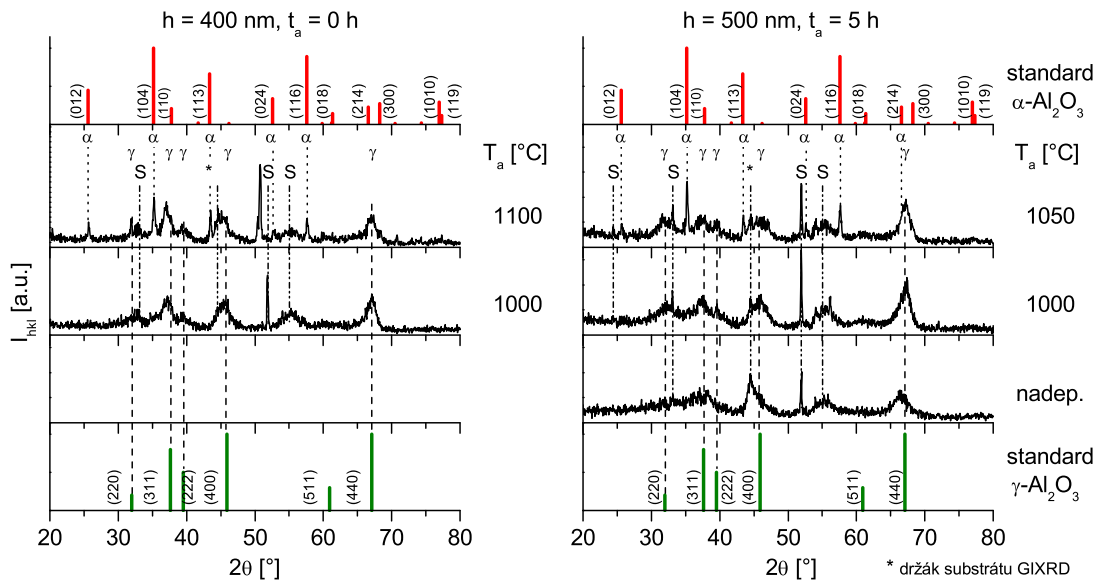
**Tab. 5.3.3.2:** Depoziční parametry a charakteristiky vrstev použitých pro analýzu vlivu doby žíhání na strukturu vrstev po žíhání.

system	$p_T$ [Pa]	$p_{O_2}$ [Pa]	dep. proud	$h$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$t_a$ [h]
jeden mag.	0,5	0,4	$I_D = 3$ A	400	1,9	0
duální mag.	1,5	0,2	$I_P = 3$ A	500	5,6	5

Z difraktogramů je dobře vidět, že prodloužení výdrže na  $T_a = 1000$  °C z 0 na 5 h nevedlo ke krystalizaci fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jediné viditelné reflexe na obou difraktogramech jsou od fáze  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, substrátu nebo držáku substrátu použitého při analýze GIXRD. Fáze  $\alpha$  se objevuje až při  $T_a = 1100$  °C resp. 1050 °C pro vrstvy s  $t_a = 0$  resp. 5 h.

Srovnání uvedených hodnot s literaturou ukazuje, že vrstva se strukturou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po depozici o  $h = 500$  nm žíhaná po dobu 5 h se začíná transformovat na fázi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při shodné nebo mírně vyšší teplotě 1050 °C než po depozici





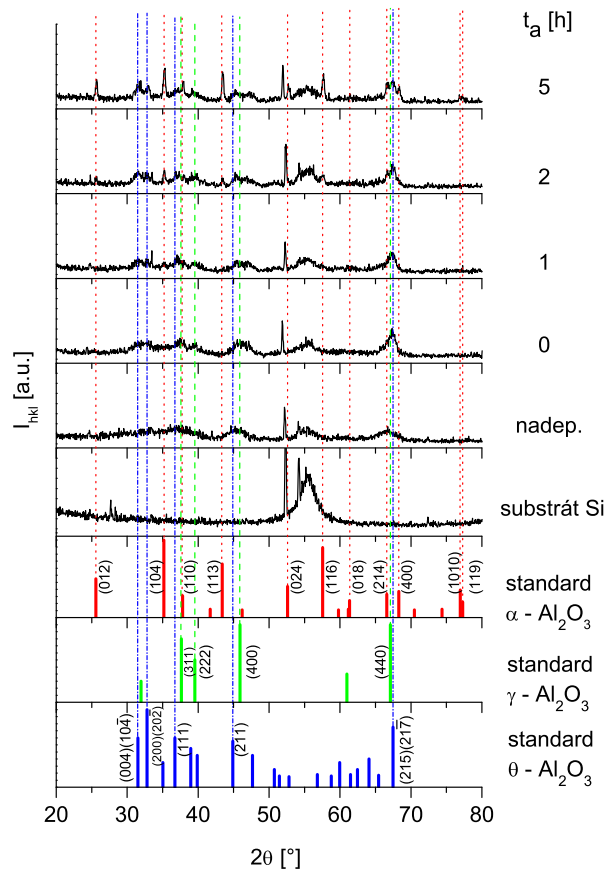
**Obr. 5.3.3.4:** Srovnání struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 400$  resp.  $500$  nm žháných na teplotě  $T_a$  po dobu  $t_a = 0$  resp.  $5$  h v atmosféře syntetického vzduchu.

amorfní vrstva z ref. [81]. Tato vrstva po žhání ve vzduchu po dobu 1 h na  $600$  °C krystalizuje na fázi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a po žhání se stejnými parametry na teplotu  $1025$  °C se transformuje na směs fází  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Vrstva se strukturou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ze stejné reference začíná rekrystalizovat na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  až při teplotě  $1080$  °C za jinak stejných parametrů žhání. Podle tohoto srovnání je možné, že vrstva  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 500$  nm má v sobě určitý podíl amorfní fáze, což odpovídá i tomu, že určitý podíl amorfní fáze v sobě podle GIXRD mají i vrstvy diskutované v části 5.3.2.3.

Vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  připravené v rámci této disertační práce mají po žhání ve vzduchu na  $1000$  °C stále strukturu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a to i po žhání trvajícím 5 h. Oproti tomu u vrstev  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$  v ref. [83] dochází k počátku krystalizace fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  již při teplotě  $1000$  °C po žhání ve vzduchu trvajícím 1 h. Příčinou transformace při takto nízké teplotě může být použití mezivrstvy  $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$  při depozici vrstev  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mezivrstva napomáhá transformaci  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Výsledky uvedené na obr. 5.3.3.4 ukázaly, že při prodloužení  $t_a$  z 0 na 5 h nedojde ke krystalizaci fáze  $\alpha$  při  $1000$  °C. Detailněji vliv doby žhání na vývoj struktury ukázaly další experimenty provedené na katedře fyziky ZČU v Plzni navazující na zde prezentované výsledky [VI]. V těchto experimentech vedla změna

$t_a$  v rozmezí 0 - 5 h při žihání na teplotě  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  k rozdílům ve struktuře žiháných vrstev. Struktura vrstvy o  $h = 300\text{ nm}$  se s rostoucím  $t_a$  vyvíjí od fáze  $\gamma$  přes směs fází  $\gamma + \theta + \alpha$  až po strukturu s výraznými reflexemi od fáze  $\alpha$ . Viz obr. 5.3.3.5. Vrstva  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 500\text{ nm}$ , jejíž rentgenogram je na obr. 5.3.3.4, obsahovala fázi  $\alpha$  již po žihání na  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  s  $t_a = 5\text{ h}$ . Lze očekávat, že i u této vrstvy by se při žihání na teplotě  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  objevila závislost struktury vrstvy po žihání na  $t_a$ . Změna struktury tenké vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  po žihání ve vakuu ze směsi  $\gamma + \alpha$  s dominantní fází  $\gamma$  na směs  $\alpha + \gamma$  s dominantní fází  $\alpha$  byla zjištěna i při prodloužení doby žihání na teplotě  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  z 3 h na 12 h [82].



**Obr. 5.3.3.5:** Vývoj struktury vrstvy  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 300\text{ nm}$  žihané na  $T_a = 1100\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu  $t_a = 0 - 5\text{ h}$  v atmosféře syntetického vzduchu měřený pomocí GIXRD [VI].

### 5.3.3.3 Vliv tloušťky vrstev na strukturu vrstev po žíhání

Jak bylo uvedeno v přehledu literatury v části 2.3.3, struktura magnetronově deponovaných vrstev Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se může v různé vzdálenosti od povrchu substrátu lišit. V experimentech uvedených v části 5.3.2.3 sice nebyly podle GIXRD zjištěny rozdíly ve struktuře po depozici v závislosti na tloušťce, ale bylo vhodné tuto nezávislost potvrdit i po žíhání. Proto byla provedena žíhání vrstev o tloušťkách  $h = 200, 500$  a  $1100$  nm s výdrží na maximální teplotě po dobu  $t_a = 5$  h a byly srovnány teploty, při kterých dochází k přechodu mezi fázemi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Depoziční parametry těchto vrstev jsou v tab. 5.3.3.3.

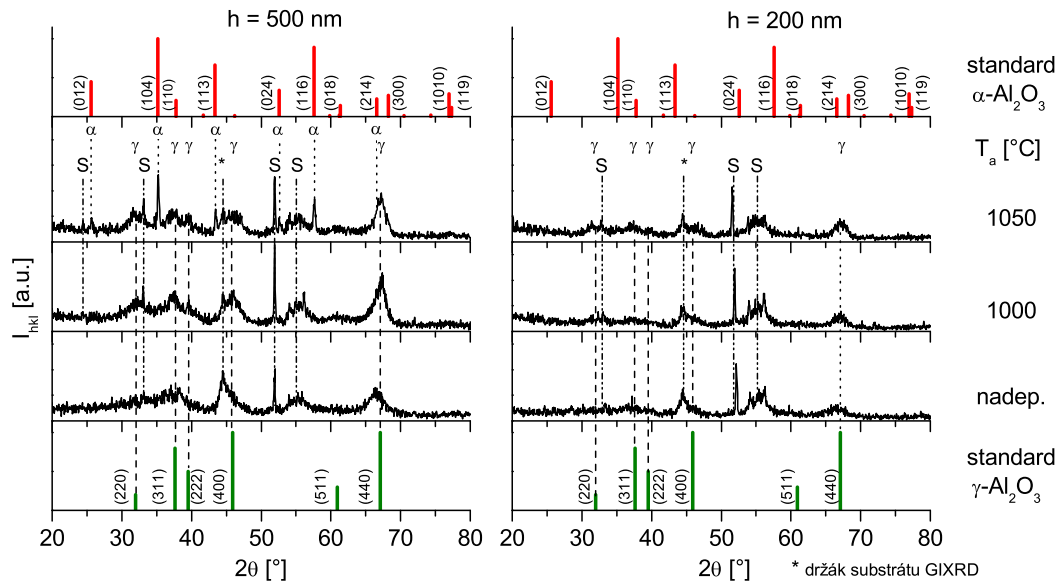
**Tab. 5.3.3.3:** Depoziční parametry a charakteristiky vrstev použitých pro studium vlivu tloušťky vrstev na jejich strukturu po žíhání. Vrstvy byly připraveny pomocí systému s duálním magnetronem.

$p_T$	$p_{O_2}$	$I_P$	$h$	$a_D$
[Pa]	[Pa]	[A]	[nm]	[nm/min]
1,5	0,2	3	1100	3,1
			500	5,6
			200	6,1

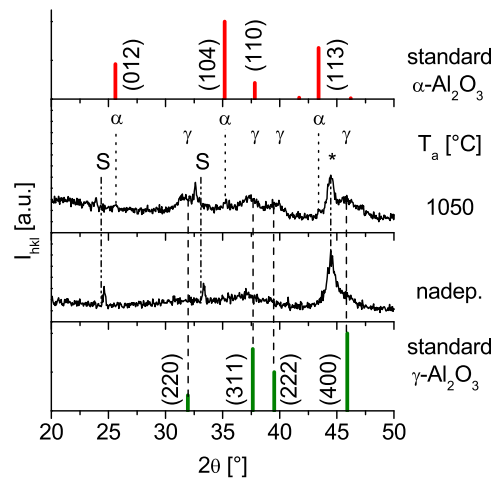
Na obr. 5.3.3.6 je vidět srovnání GIXRD vrstev o  $h = 500$  a  $200$  nm. Je vidět, že obě vrstvy mají po depozici a po žíhání na  $T_a = 1000$  °C strukturu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Po žíhání na  $T_a = 1050$  °C jsou na difraktogramu vrstvy o  $h = 500$  nm viditelné reflexe od fáze  $\alpha$ . Tyto reflexe však na difraktogramu vrstvy o  $h = 200$  nm nejsou znatelné.

Aby byla vyloučena možnost, že u vrstvy s tloušťkou  $200$  nm došlo k překrytí signálu od fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> šumem v důsledku nízké tloušťky vrstvy, bylo následně použito citlivější nastavení GIXRD – tedy nastavení s prodloužením integračního času ze  $3$  s na  $16$  s na jeden krok. Výsledné difraktogramy s tímto nastavením jsou uvedeny na obr. 5.3.3.7. Ve srovnání s nadeponovanou vrstvou jsou po žíhání na  $T_a = 1050$  °C opravdu znatelné drobné reflexe od fáze  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ve stejném teplotním rozmezí  $1000 - 1050$  °C lze pozorovat začátek transformace  $\gamma \rightarrow \alpha$  také pro vrstvu o  $h = 1100$  nm, jejíž difraktogramy jsou na

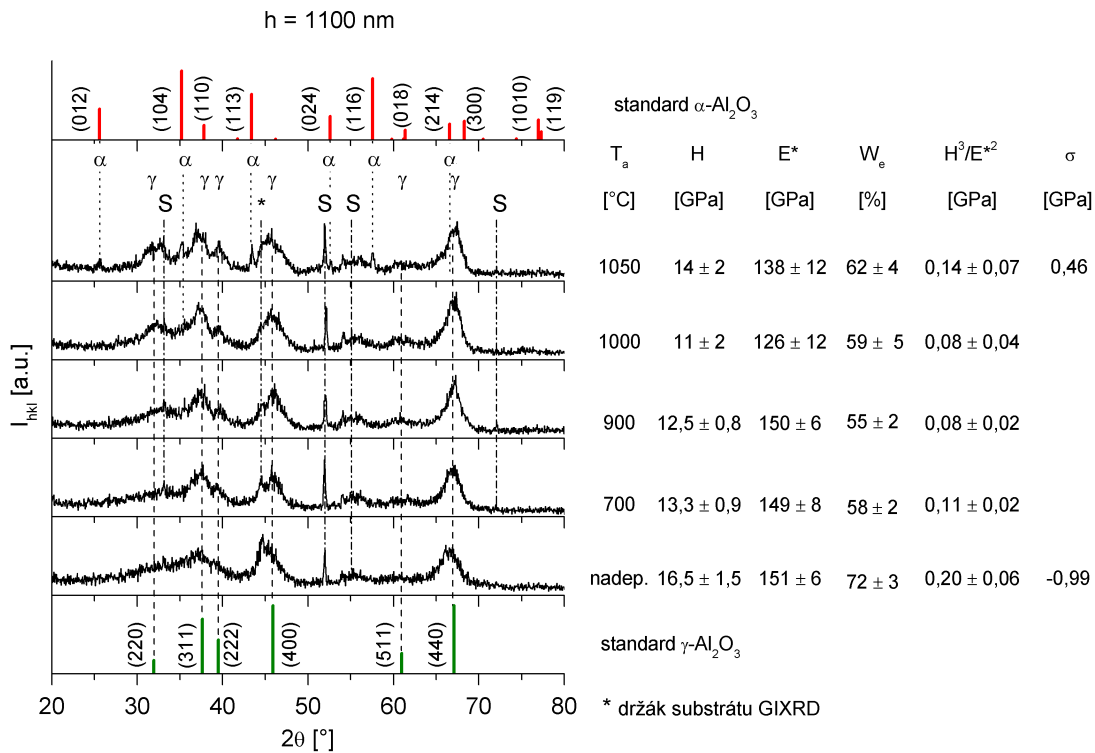


**Obr. 5.3.3.6:** Vývoj struktury vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 200$  a  $500$  nm s rostoucí teplotou žíhání v atmosféře syntetického vzduchu. Výdrž na teplotě  $T_a$  5 h.



**Obr. 5.3.3.7:** Rozdíl ve struktuře vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 200$  nm mezi nadeponovanou vrstvou a vrstvou žíhanou na  $T_a = 1050$  °C po dobu 5 h v syntetickém vzduchu detekovaný pomocí GIXRD s integračním časem prodlouženým z 3 s na 16 s na jeden krok.

obr. 5.3.3.8. Lze tedy konstatovat, že při žíhání s výdrží na maximální teplotě 5 h vrstev o tloušťce 200, 500 a 1100 nm dochází k počátku transformace z fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vždy v teplotním rozmezí 1000 - 1050 °C a žádné rozdíly v závislosti na tloušťce nebyly pozorovány.



**Obr. 5.3.3.8:** Vývoj struktury vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $h = 1100$  nm s rostoucí teplotou žíhání v atmosféře syntetického vzduchu. Výdrž na teplotě  $T_a$  5 h.

U vrstvy s tloušťkou 1100 nm byl také zkoumán vývoj mechanických vlastností a makroprnutí s teplotou žíhání. Výsledné hodnoty jsou uvedeny na obr. 5.3.3.8. Je vidět, že oproti nadeponované vrstvě došlo po žíhání ke zhoršení mechanických vlastností. Nejnížší hodnoty  $H$ ,  $E^*$  a  $H^3/E^{*2}$  byly zjištěny pro vrstvu žíhanou na  $T_a = 1000$  °C. Nejnížší hodnota  $W_e^*$  byla zjištěna po žíhání na  $T_a = 900$  °C. Po žíhání na 1050 °C došlo opět k mírnému zlepšení mechanických vlastností, ale zároveň byly tyto hodnoty s výjimkou  $W_e^*$  také změřeny s největší chybou.

Hodnota tvrdosti 16,5 GPa je v dobré korelaci s hodnotami 16 GPa a 17,5 GPa uvedenými v ref. [82] resp. [83] a stejně jako v ref. [83] dochází u vrstvy s tloušťkou 1100 nm k poklesu tvrdosti po žíhání na 1000 °C. Opětovný nárůst tvrdosti po žíhání na 1050 °C ukazuje, že s pokračováním transformace  $\gamma \rightarrow \alpha$ , např. po žíhání na vyšší teplotu, by mohlo dojít k opětovnému zvýšení tvrdosti podobně jako v ref. [82], kde vrstva se strukturou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  po depozici a tvrdostí 16 GPa dosáhne tvrdosti 22 GPa po žíhání ve vakuu na 1000 °C trvajícím 12 h a vedoucím k transformaci na strukturu s dominantní fází  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Porovnání makroprnutí nadeponované vrstvy o  $h = 1100$  nm a vrstvy žíhané na  $1050$  °C ukázalo změnu z tlakového na tahové prnutí, která je důsledkem počátku překrystalizace z fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  s nízkou hustotou ( $\rho = 3,65 - 3,67$  g · cm<sup>-3</sup>) na fázi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  s vyšší hustotou ( $\rho = 3,96 - 3,98$  g · cm<sup>-3</sup>).

## Kapitola 6

Závěr

Disertační práce řešila reaktivní magnetronové naprašování tří různých systémů tenkých vrstev a to 1) Al-Si-N, 2) CuO<sub>x</sub> a 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a zkoumala jejich fyzikální a mechanické vlastnosti, teplotní stabilitu a oxidační odolnost.

## 6.1 Tenké vrstvy Al-Si-N

Tenké vrstvy Al-Si-N s vysokým ( $> 20$  at.%) a nízkým ( $< 5$  at. %) obsahem Si byly připraveny reaktivním magnetronovým naprašováním. Hlavní dosažené výsledky jsou následující:

1. Vrstvy Al-Si-N s nízkým ( $< 5$  at.%) obsahem Si jsou polykrystalické. Vrstvy Al-Si-N s vysokým ( $\geq 20$  at.%) obsahem Si jsou amorfní, za předpokladu, že je k dispozici dostatečné množství N<sub>2</sub> ve výbojové směsi ( $p_{N_2} : p_T \geq 0,05$  Pa : 0,7 Pa).
2. Amorfní vrstvy Al-Si-N s obsahem Si  $> 20$  at.% dosahují tvrdosti až 25 GPa a poměru  $H^3/E^{*2}$  až 0,56 GPa. Jsou tvrdší a mají větší odolnost proti plastické deformaci než polykrystalické vrstvy Al-Si-N s obsahem Si  $< 5$  at.% ( $H = 22$  GPa,  $H^3/E^{*2} = 0,26$  GPa).
3. Oxidační odolnost polykryst. vrstvy Al<sub>54</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>41</sub> i amorfní vrstvy Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> během žíhání ve vzduchu je vysoká. Přírůstek hmotnosti během oxidace  $\Delta m$  je menší než 0,005 mg · cm<sup>-2</sup> při žíhání do teploty  $T_a = 1000$  °C pro vrstvu Al<sub>54</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>41</sub> a  $\Delta m = 0$  mg · cm<sup>-2</sup> při žíhání do teploty  $T_a = 1150$  °C pro vrstvu Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub>.
4. Amorfní vrstva Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> vykazuje téměř neměnnou tvrdost  $H = 26$  GPa i po žíhání ve vzduchu na teplotě  $T_a = 1100$  °C po dobu 4 h.
5. Amorfní vrstva Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> nevykazuje podle XRD žádné změny ve struktuře i po žíhání ve vzduchu na teplotě  $T_a = 1200$  °C po dobu 4 h.
6. Oxidační odolnost vrstvy Si<sub>33</sub>Al<sub>7</sub>N<sub>60</sub> je srovnatelná s oxidační odolností vrstev Si<sub>26</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>63</sub> a Si<sub>24</sub>Zr<sub>15</sub>N<sub>61</sub> a zároveň převyšuje oxidační odolnosti vrstev Si<sub>26</sub>Mo<sub>12</sub>N<sub>63</sub>, Si<sub>24</sub>W<sub>17</sub>N<sub>61</sub>.



7. Tvrdost vrstvy  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  ( $H_{IT} = 25$  GPa,  $H_{PL} = 34$  GPa) je srovnatelná s tvrdostí vrstev  $\text{Si}_{26}\text{Ti}_{11}\text{N}_{63}$  ( $H_{IT} = 26$  GPa),  $\text{Si}_{26}\text{Mo}_{12}\text{N}_{63}$  ( $H_{IT} = 25$  GPa),  $\text{Si}_{24}\text{Zr}_{15}\text{N}_{61}$  ( $H_{PL} = 34$  GPa) a  $\text{Si}_{24}\text{W}_{17}\text{N}_{61}$  ( $H_{PL} = 35$  GPa).

Nahrazením přechodového kovu Me ve vrstvách  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  hliníkem Al byl připraven tvrdý materiál  $\text{Si}_{33}\text{Al}_7\text{N}_{60}$  s oxidační odolností srovnatelnou s oxidační odolností vrstev  $^{\text{T}}\text{Me-Si-N}$  a stabilními mechanickými vlastnostmi i po ohřevu na teplotu  $1100$  °C. Chování tohoto materiálu za vysokých teplot bylo zkoumáno vůbec poprvé. Získané výsledky jsou původní a podstatným způsobem rozšiřují poznání v oblasti materiálů s vysokou teplotní stabilitou.

## 6.2 Tenké vrstvy $\text{CuO}_x$

Vrstvy Cu a  $\text{CuO}_x$  byly připraveny rozprašováním Cu terče v Ar a Ar+ $\text{O}_2$  atmosféře. Po deposici byly vrstvy žihány ve vzduchu a byly zkoumány jejich vlastnosti. Získané výsledky lze shrnout následovně:

1. Při použití reaktivní magnetronové deposice je s rostoucím  $p_{\text{O}_2}$  patrný plynulý přechod struktury výsledných vrstev od směsi Cu+ $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0,1$  Pa), přes  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0,2$  Pa) a  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{CuO}$  ( $p_{\text{O}_2} = 0,3$  Pa) až po vrstvy složené pouze z CuO ( $p_{\text{O}_2} = 0,5$  Pa). Vše pro celkový tlak  $p_T = 1$  Pa.
2. Během žihání ve vzduchu dochází při teplotě  $T_a \approx 1040$  °C k rozkladu CuO na  $\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}$ . Při tom vznikající volný kyslík může buď reagovat se substrátem nebo uniknout z vrstvy. Chování vrstvy během oxidace se tedy může v závislosti na použitém substrátu lišit.
3. Teplotní stabilita CuO je dána následující reakcí:  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}+\text{O}$  při  $T_{dec} \approx 1040$  °C.

## 6.3 Tenké vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$

Detailně byla zkoumána krystalizace tenkých vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  během reaktivního magnetronového naprašování a jejich následná překrystalizace v oxidační atmosféře. Dosažené výsledky lze shrnout takto:

1. Vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  připravené rozprašováním na systému s duálním magnetronem při  $p_T = 0,5, 1$  a  $1,5$  Pa,  $p_{O_2} > 0,1$  a  $0,2$  Pa,  $I_P = 3$  a  $5$  A,  $T_S = 500$  °C a  $U_S = U_{fl}$  mají strukturu nanokrystalického  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
2. Depoziční rychlost vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byla  $2,1 - 6,4$  nm  $\cdot$  min $^{-1}$  a jejich tvrdost  $9 - 20$  GPa.
3. Tloušťka vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v rozsahu  $200 - 1400$  nm neměla žádný vliv na jejich strukturu.
4. Při dynamickém žíhání vrstev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve vzduchu rychlostí  $10$  K/min dochází nad  $T_a > 1050$  °C ke změně hmotnosti vrstvy ( $\Delta m < 0,002$  mg  $\cdot$  cm $^{-2}$ ) doprovázené transformací  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
5. Žíhání na teplotě  $T_a = 1000$  °C po dobu  $5$  h nevede k vytvoření vysokoteplotní fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
6. Vrstvy mají strukturu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  po dynamickém žíhání na teplotu  $1200$  °C s rychlostí ohřevu  $10$  K/min.

## Literatura

- [1] S. Veprek, M.J.G. Veprek-Heijman, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5063
- [2] A. Flink, T. Larsson, J Sjöln, L. Karlsson, L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1535
- [3] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, *Vacuum* 81 (2006) 479
- [4] P.H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 1032
- [5] S. Vepřek, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(5) (1999) 2401
- [6] S. Menzel, T. Göbel, S. Baunack, K. Bartsch, K. Wetzig, *Mikrochim. Acta* 133 (2000) 215
- [7] F. Deschaux-Beaume, N. Frety, T. Cutard, C. Colin, *Ceramics International* 35 (2009) 1709
- [8] L. Hultman, *Vacuum* 57 (2000) 1
- [9] B.S. Kim, G.S. Kim, S.Y. Lee, B.Y. Lee, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5526
- [10] N. Fukumoto, H. Ezura, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 902
- [11] S. Veprek, H.-D. Männling, M. Jilek, P. Holubar, *Materials Science and Engineering A366* (2004) 202
- [12] H.-D. Männling, D.S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.* 146–147 (2001) 263
- [13] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, *Thin Solid Films* 476 (2005) 1
- [14] J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322
- [15] S. Vepřek, S. Reiprich, *Thin Solid Films* 268 (1995) 64
- [16] Y. Tanaka, N. Ichimiya, Y. Onishi, Y. Yamada, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 215
- [17] W-D. Munz, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4(6) (1986) 2717
- [18] D. Pilloud, J.F. Pierson, M.C. Marco de Lucas, M. Alnot, *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 132
- [19] D. Pilloud, J.F. Pierson, A.P. Marques, A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.* 180-181 (2004) 352
- [20] H. Zeman, J. Musil, J. Vlček, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Vacuum* 72 (2004) 21
- [21] P. Zeman, J. Musil, R. Daniel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4091
- [22] H. Zeman, J. Musil, P. Zeman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22(3) (2004) 646

- [23] J. Musil, R. Daniel, J. Soldan, P. Zeman, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 3886
- [24] J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai, Thin Solid Films 478 (2005) 238
- [25] R. Daniel, J. Musil, P. Zeman, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3368
- [26] P. Zeman, J. Musil, Applied Surface Science 252 (2006) 8319
- [27] J. Musil, P. Dohnal, P. Zeman, J. Vac. Sci. Technol. B 23(4) (2005) 1568
- [28] J.B. Choi, K. Cho, M.-H. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films 447-448 (2004) 365
- [29] J. Musil, P. Zeman, P. Dohnal, Plasma Process. Polym. 4 (2007) S574
- [30] J. Musil, P. Zeman, Solid State Phenomena 127 (2007) 31
- [31] C. Louro, A. Cavaleiro, Thin Solid Films 343-344 (1999) 51
- [32] C. Louro, A. Cavaleiro, F. Montemor, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 964
- [33] J.-P. Hirvonen, I. Suni, H. Kattelus, R. Lappalainen, P. Torri, H. Kung, T.R. Jervis, M. Nastasi, J.R. Tesmer, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 981
- [34] F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M.F. da Silva, J. C. Soares, Journal of the European Ceramic Society 17 (1997) 1977
- [35] A. Pélişson, M. Parlinska-Wojtan, H.J. Hug, J. Patscheider, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 884
- [36] M. Jirout, J. Musil, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6792
- [37] M. Jirout, Houževnatost tvrdých vrstev připravených magnetronovým napařováním, Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2007
- [38] L. D'Souza, A. Suchopar, K. Zhu, D. Balyozova, M. Devandas, R.M. Richards, Microporous and Mesoporous Materials 88 (2006) 22
- [39] B. Prechaut, S. Drawin, Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 94
- [40] D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov, S.V. Sverdina, Ceramics International 27 (2001) 247
- [41] N. Nancheva, P. Docheva, M. Misheva, Materials Letters 39 (1999) 81
- [42] S. Ghosh, D.K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya, W. Assmann, Vacuum 57 (2000) 377
- [43] J.F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard, Applied Surface Science 210 (2003) 359
- [44] J.F. Pierson, D. Wiederkehr, A. Billard, Thin Solid Films 478 (2005) 196
- [45] A.Y. Oral, E. Menşur, M.H. Aslan, E. Başaran, Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 140

- [46] E.M. Alkoy, P.J. Kelly, *Vacuum* 79 (2005) 221
- [47] G.K. Moiseev, A.L. Ivanovskii, *Inorganic Materials* 42 (2006) 632
- [48] T. Itoh, K. Maki, *Vacuum* 81 (2007) 904
- [49] AP. Chen, H. Long, XC. Li, YH. Li, G. Yang, PX. Lu, *Vacuum* 83 (2009) 927
- [50] C.-L. Chu, H.-C. Lu, C.-Y. Lo, C.-Y. Lai, Y.-H. Wang, *Physica B* (2009) 4831
- [51] Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki, *Oxidation of Metals* 62 (2004) 207
- [52] A. Lupu, *Journal of Thermal Analysis* 2 (1970) 445
- [53] J.P. Neumann, T. Zhong, Y.A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 5(2) (1984)
- [54] F.-H. Lu, F.-X. Fang, Y.-S. Chen, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1093
- [55] E.A. Brandes (Ed.), *Smithells Metals Reference Handbook*, 7th Edition, Butterworth Heinemann, 1992, pp. 8–23
- [56] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 383 (1995) 447
- [57] P. Baroch, *Reaktivní magnetronová depozice vrstev na bázi Ti*, Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2004
- [58] J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Polakova, *Surf. Coat. Technol.* 154 (2002) 304
- [59] O. Zywitski, G Hoetzsch, *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997) 303
- [60] D.E. Ashenford, F. Long, W.E. Hagston, B. Lunn, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 699
- [61] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc. USA, 2000, chapt. 05\_02\_01,
- [62] W.H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material*, Alcoa Research Laboratories, The American Ceramic Society, USA, 1970
- [63] K. Wefers, Ch. Misra, *Oxides and Hydrides of Alumina*, Alcoa Technical Paper No. 19, Revised, Alcoa Research Laboratories, Aluminium Company od America, USA, 1987
- [64] I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc* 81 [8] (1998) 1995
- [65] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 5th edition, John Wiley and Sons Inc., USA, 1976
- [66] T. Kohara, H. Tamagaki, I. Ykari, H. Fujii, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 166

- [67] P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, D. Music, J. Alami, U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol A* 20(6) (2002) 2134
- [68] P. Jin, S. Nakao, S.X. Wang, L.M. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 [7] (2003) 1024
- [69] M. Åstrand, T.I. Selinder, F. Fietzke, H. Klostermann, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 186
- [70] J.M. Andersson, Zs. Czigány, P. Jin, U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol A* 22(1) (2004) 117
- [71] J.M. Andersson, E. Wallin, U. Helmersson, U. Kreissig, E.P. Münger, *Thin Solid Films* 513 (2006) 57
- [72] P. Eklund, M. Sridharan, M. Silassen, J. Bøttinger, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7447
- [73] T.P. Drüsedau, K. Koppenahagen, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 155
- [74] R. Dodd, S. You, P.M. Bryant, J.W. Bradley, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) S615
- [75] H. Bolt, F. Koch, J.L. Rodet, D. Karpov, S. Menzel, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 956
- [76] Ch. Täschner, B. Ljunberg, I. Endler, A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 891
- [77] O. Kyrylov, R. Kremer, D. Neuschütz, *Surf. Coat. Technol.* 163 – 164 (2003) 203
- [78] O. Zywitski, G. Hoetzsch, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 754
- [79] O. Zywitski, G. Hoetzsch, *Surf. Coat. Technol.* 86-86 (1996) 640
- [80] L. Zhang, H.C. Liang, C. Liu, J.W. Wong, P. Chow, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 3707
- [81] P. Eklund, M. Sridharan, G. Singh, J. Bøttinger, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) S907
- [82] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1576
- [83] K. Bobzin, N. Bagcivan, A. Reinholdt, M. Ewering, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1444
- [84] Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, H. Bolt, *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 260
- [85] A. Aryasomayajula, S. Canovic, D. Bhat, M.H. Gordon, M. Halvarsson, *Thin Solid Films* 516 (2007) 397
- [86] S. Ruppi, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4257

- [87] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 94-95 (1997) 179
- [88] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, G. Erkens, T Leyendecker, M. Feldhege, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 213
- [89] O. Kyrylov, D. Kurapov, J.M. Schneider, Appl. Phys. A 80 (2005) 1657
- [90] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 606
- [91] T. Maeda, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, G.H. Lee, H. Koinuma, J. Cryst. Growth 177 (1997) 95
- [92] J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322
- [93] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159
- [94] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Thin Solid Films 475 (2005) 208
- [95] Operating instructions for RMP-10 Generator, Rev 3.1.1.2.07, 2007, Huettinger Electronic Sp z o.o., Marecka 47, Zielonka, Polsko
- [96] IAP-1010 User manual, 2004.11.26 Final Revision, 2004, EN Technologies Inc., Korea
- [97] Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual, Veeco Instruments Inc., Tucson, AZ 85706 USA, 2004
- [98] M. Zecchino, T. Cunningham, Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers, Veeco Instruments Inc., Tucson, AZ 85706 USA, 2004
- [99] T. Chi, T. Balinger, R. Olds, M. Zecchino, Surface Texture Analysis Using Dektak Stylus Profiler, Veeco Instruments Inc., Tucson, AZ 85706 USA, 2004
- [100] Š. Prokšová, Stabilita a oxidační odolnost tenkovrstvých materiálů za vysokých teplot, Diplomová práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2009
- [101] TAG-Cryostat, TAG 24 ..., TG TG ATD and TG DSC Versions, Installation manual, B/TAG-1A, Setaram instrumentation, 2005
- [102] P. Zeman, Tenké nanokompozitní vrstvy na bázi Zr-Cu-N vytvářené magnetronovým naprašováním, Disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, 1999
- [103] Overview of mechanical testing standards, Applications bulletin No. 18, CSM Instruments, Švýcarsko, 2002, k dispozici on-line na adrese: <http://www.csm-instruments.com/fr/tests-Standards>
- [104] Norma ISO 14577-1:2002(E), Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, 2002

## Literatura

---

- [105] J. Musil, M. Jirout, Surf. Coat. Technol. 207 (2007) 5148
- [106] J. Fiala, Inženýrství pevných látek, Západočeská univerzita v Plzni, 2001
- [107] R.A. Levy (Ed.), Microeletronic Materials and Processes, ISBN 978-0-7923-0147-9, Springer, 1989
- [108] T.L. Alford, E.J. Jaquez, N. David Theodore, S.W. Russell, M Diale, D. Adams, J. Appl. Phys. 79 (4) 2074
- [109] R. Daniel, K.J. Martinschitz, J. Keckes, C. Mitterer, Acta Materialia 58 (2010) 2621



## Seznam prací disertanta

- [I] J. Musil, P. Zeman, M. Jirout, M. Šásek, R. Čerstvý, *Oxidation of Sputtered Cu, Zr, ZrCu, ZrO<sub>2</sub> and Zr-Cu-O Films During Thermal Annealing in Flowing Air*, Plasma Processes and Polymers, 4 (2007) S536
- [II] M. Šásek, P. Zeman, J. Musil, *Oxidation of sputtered Cu films during thermal annealing in flowing air*, International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Praha, 15. - 20.6. 2007
- [III] J. Musil, M. Šásek and P. Zeman, *Structure and mechanical properties of Al-Si-N films with different Al/Si ratio after thermal annealing in air*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, CA, USA, 2008, poster
- [IV] J. Musil, M. Šásek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J.G. Han, V. Šatava, *Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008), 3485
- [V] M.Šásek, J.Musil and P.Zeman, *Structure and mechanical properties of Al-Si-N films with a low and high Si content*, 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 15. - 19. září 2008, poster
- [VI] J. Musil, J. Blažek, P. Zeman, Š. Prokšová, M. Šásek, R. Čerstvý, *Thermal stability of alumina thin films containing  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase prepared by reactive magnetron sputtering*, Applied Surface Science 257 (2010) 1058
- [VII] J.Blažek, J. Musil, P. Zeman, R. Čerstvý, Š. Prokšová, M. Šásek, *Influence of annealing time and temperature on thermal stability of magnetron sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*, Potential and applications of thin ceramic and metal coatings, 26. - 28. květen 2010, Plzeň, ČR

## Anotace

V současné době existuje poptávka po nových tenkovrstvých materiálech s možností použití v oxidační atmosféře za teplot vyšších než 1000 °C. Proto se předkládaná disertační práce zabývá magnetronovým naprašováním tří skupin tenkovrstvých materiálů a studiem jejich vlastností a chování za uvedených podmínek. Jedná se o tenké vrstvy Al-Si-N, CuO<sub>x</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tenké vrstvy Al-Si-N byly zvoleny jako alternativa amorfních tenkých vrstev TMe-Si-N s obsahem Si > 20 at.%. Bylo zjištěno, že vrstvy Al-Si-N s obsahem Si ≈ 40 at.% mají po depozici amorfní strukturu a dosahují tvrdosti až 26 GPa. Oproti tomu vrstvy Al-Si-N s obsahem Si < 5 at.% jsou po depozici polykrystalické a dosahují tvrdosti 22 GPa. Amorfní vrstvy s obsahem Si ≈ 40 at.% dosahují výborné oxidační odolnosti až do teploty 1150 °C ( $\Delta m = 0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  při teplotě 1150 °C) a jejich tvrdost se téměř nemění i po žíhání na teplotu 1100 °C.

Tenké vrstvy CuO<sub>x</sub> byly zkoumány především z hlediska jejich vlivu na teplotní stabilitu vrstev Zr-Cu-O. Při depozici z terče Cu v atmosféře O<sub>2</sub> za pokojové teploty závisí struktura vrstvy na parciálním tlaku kyslíku s postupnou změnou od Cu+Cu<sub>2</sub>O přes Cu<sub>2</sub>O a směs Cu<sub>2</sub>O+CuO až po CuO. Během žíhání ve vzduchu dochází k postupné oxidaci Cu na Cu<sub>2</sub>O a CuO. Při teplotě 1040 °C poté dochází k dekompozici  $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ .

Cílem experimentů s vrstvami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bylo především nalezení podmínek, za kterých vrstvy krystalizují. Bylo zjištěno, že po depozici za teploty substrátu 500 °C mají vrstvy strukturu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Při žíhání ve vzduchu docházelo k počátku transformace  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  při teplotě 1050 - 1100 °C. Po dynamickém žíhání na teplotu 1200 °C rychlostí 10 K/min měly vrstvy strukturu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Prodloužení doby žíhání z 0 na 5 h při teplotě 1000 °C nevedlo k vytvoření fáze  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## Annotation

In present times there is a strong demand for thin film materials usable in the oxidation atmosphere at temperatures over 1000 °C. Therefore this Ph.D. thesis deals with the magnetron sputtering of three groups of thin film materials, their properties evaluation and behavior at the above mentioned conditions. These thin film materials are Al-Si-N, CuO<sub>x</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al-Si-N thin films were chosen as the alternative to the amorphous <sup>T</sup>Me-Si-N thin films with Si content > 20 at.%. It was found that Al-Si-N films with Si content  $\approx$  40 at.% had amorphous as-deposited structure and hardness up to 26 GPa. On the contrary Al-Si-N films with Si content < 5 at.% were polycrystalline when as-deposited with hardness up to 22 GPa. Amorphous films with Si content  $\approx$  40 at.% achieved excellent oxidation resistance up to 1150 °C ( $\Delta m = 0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  at 1150 °C) and their hardness remained almost unchanged after annealing up to 1100 °C.

CuO<sub>x</sub> thin films were studied primarily because of their influence on the thermal stability of Zr-Cu-O films. Structure of the CuO<sub>x</sub> films depended on oxygen partial pressure during the deposition from the Cu target in O<sub>2</sub> atmosphere at room temperature. It changed from Cu+Cu<sub>2</sub>O past Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O+CuO to CuO. During thermal annealing in air the Cu film were gradually oxidized to Cu<sub>2</sub>O and CuO. CuO then decomposed at 1040 °C following the reaction  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}$ .

The aim of the experiments with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film was primarily to find the conditions at which the films crystallize. It was found that the films deposited at the substrate temperature 500 °C had the structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. During thermal annealing in air the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation started at 1050 - 1100 °C. The films had the structure of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after dynamic thermal annealing up to 1200 °C with the heating ramp of 10 K/min. Increasing the annealing time from 0 to 5 h at 1000 °C did not result in the formation of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase.