

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



**Vliv energie částic na vlastnosti vrstev
Me-B-C-(N) připravených reaktivní
magnetronovou depozicí**

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu na konci této práce.

V Plzni, dne 30. května 2014

.....

Veronika Šimová

Poděkování

Při této příležitosti bych chtěla poděkovat vedoucímu práce prof. RNDr. J. Vlčkovi, CSc. za přívětivé vedení této práce, vstřícný přístup a motivaci ke studiu. Dále bych ráda poděkovala svému konzultantovi Ing. P. Marešovi za cenné rady, trpělivost a pomoc při zpracovávání této práce. Poděkování patří také Ing. J. Čapkovi, Ph.D. za provedení výpočtů pomocí programů SRIM a SIMTRA. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	4
2	SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	5
2.1	Vysokoteplotní keramické materiály	5
2.2	Multikomponentní tenké vrstvy na bázi přechodových kovů	6
2.2.1	Materiály na bázi Ti	7
2.2.1.1	Důvody pro výrobu	7
2.2.1.2	Příprava materiálů na bázi Ti	7
2.2.2	Materiály na bázi Zr	9
2.2.2.1	Důvody pro výrobu	9
2.2.2.2	Příprava materiálů na bázi Zr	9
2.2.3	Materiály na bázi Hf	13
2.2.3.1	Důvody pro výrobu	13
2.2.3.2	Příprava materiálů na bázi Hf	13
2.3	Pnutí v tenkých vrstvách	18
2.4	Metody naprašování	21
2.4.1	Diodové naprašování	21
2.4.1.1	DC naprašování	21
2.4.1.2	RF naprašování	22
2.4.2	Magnetronové naprašování	22
2.4.3	Reaktivní naprašování	24
2.4.4	Pulzní magnetronové naprašování	24
2.5	Hmotnostní spektroskopie při pulzním magnetronovém naprašování	27
3	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	34
4	ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ	35
4.1	Depoziční systém	35
4.1.1	Popis depozičního systému	35
4.1.2	Složení terče a rozložení substrátů	36
4.2	Použité parametry	37
4.3	Charakterizace vrstev	38
4.3.1	Měření mechanických vlastností	38
4.3.1.1	Měření tvrdosti	38
4.3.1.2	Měření Youngova modulu pružnosti	39
4.3.2	Měření tloušťky a vnitřních pnutí	40

4. 3. 2. 1	Měření tloušťky vrstvy	40
4. 3. 2. 2	Měření pnutí ve vrstvách	40
4. 4	Systém pro hmotnostní spektroskopii.....	40
4. 4. 1	Citlivost spektrometru	42
4. 4. 1. 1	Extraktor – závislost na úhlu dopadu iontů	42
4. 4. 1. 2	Rozlišení hmotností	43
4. 4. 1. 3	Citlivost detektoru.....	43
4. 4. 2	Pořízení spektra	43
4. 4. 3	Zpracování spekter	44
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	45
5. 1	Hmotnostní spektroskopie při pulzním magnetronovém naprašování	45
5. 1. 1	Výbojová charakteristika.....	46
5. 1. 2	Vliv tlaku.....	48
5. 1. 3	Vliv výkonu.....	48
5. 1. 4	Vliv dusíku	49
5. 2	Hmotnostní spektroskopie při konvenčním dc magnetronovém naprašování ..	51
5. 2. 1	Vliv tlaku.....	51
5. 2. 2	Vliv přechodového kovu	52
5. 2. 3	Porovnání pulzního a konvenčního dc magnetronového naprašování	54
5. 3	Materiály Me-B-C-N	55
6	ZÁVĚR.....	57
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58

1 ÚVOD

Materiály byly vždy v historii lidstva velice důležité. V současné době jsou na materiály a způsoby jejich zpracování kladeny mnohem vyšší nároky, než tomu bylo v minulosti, a to nejen z hlediska funkčních vlastností, ale také z hlediska ekonomického a ekologického. Technický pokrok vyžaduje materiály se specifickými vlastnostmi, kterých nelze pomocí běžných technologií dosáhnout. To je důvodem, proč plazmové technologie v současnosti nabývají stále většího významu.

Mezi největší výhody plazmových technologií patří to, že nám umožňují vytvářet kvalitní tenké povrchové vrstvy a výrazně ovlivnit vlastnosti materiálů a upravit je dle našich požadavků. Lze tak výrazně modifikovat mechanické vlastnosti materiálů, a to nanesením velice tvrdých či otěruvzdorných vrstev. Vytvořením povlaků odolných vůči korozi a agresivnímu prostředí lze výrazně zlepšit chemické vlastnosti. Další oblastí, kde tenké vrstvy nacházejí uplatnění, a to z důvodu úpravy elektrických vlastností, je výroba polovodičových a mikroelektronických součástek.

Vrstvy Me-B-C-(N) na bázi přechodových kovů, kterým se tato práce věnuje, se vyznačují vysokou tvrdostí, vysokou teplotou tání a oxidační odolností. Jsou vhodné zejména pro vysokoteplotní aplikace, např. v letectví a kosmonautice, či jako povlaky nástrojů. Na KFY ZČU jsou tyto tenké vrstvy připravovány pulzní magnetronovou depozicí a následně jsou zkoumány jejich vlastnosti.

Uplatnění plazmových technologií a tenkých vrstev je velice široké. Jedná se však o nový obor, který se stále vyvíjí a není dosud zcela prozkoumán. Pro popis a vysvětlení jevů, které se při přípravě tenkých vrstev uplatňují, je nutný další výzkum.

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

2.1 Vysokoteplotní keramické materiály

Jako vysokoteplotní keramické materiály se označují materiály odolné vůči oxidaci do teplot kolem 2000 °C. Zájem o tyto materiály začal vzrůstat především v 60. letech 20. století. Díky jejich vhodným vlastnostem (oxidační odolnost, vysoký bod tání) je lze využít v oblasti letectví a kosmonautiky. Objemové vysokoteplotní materiály se obvykle připravují z prášku sintrováním za vysokých teplot a tlaků. Podle podmínek, při kterých jsou tyto materiály vytvořené, se liší jejich struktura a také vlastnosti. Článek [1] blíže popisuje mechanismus a rychlost oxidace vysokoteplotních materiálů při teplotách do 2000 °C.

V posledních letech je věnována pozornost především diboridů přechodových kovů, konkrétně především ZrB_2 a HfB_2 , jejichž teplota tání je velmi vysoká (3200 °C) a odolávají oxidaci i za teplot okolo 2000 °C.

Práce [2] se zabývá oxidačním chováním systému HfB_2 -SiC (20 obj. % SiC) v rozmezí teplot 1400 – 2000 °C. Vzorky byly připraveny plazmovým sintrováním při teplotě 2100 °C. Tloušťka povlaku oxidů na vzorcích byla méně než 20 μm při teplotách do 1500 °C a při teplotě 1800 °C vzrostla na 65 μm . Ukázalo se, že povlak oxidů, který se na vzorcích vytvoří, se skládá ze čtyř druhů vrstev. Při teplotách do 1800 °C se na povrchu vytvořily tři vrstvy oxidů: (I) ochranná vrstva SiO_2 , (II) mezivrstva SiO_2 a porézního HfO_2 , (III) vrstva HfO_2 .

Skelná vrstva I při teplotách do 1600 °C nepokrývá celý povrch vzorku. S dalším nárůstem teploty však roste její tloušťka, při teplotě 1900 °C dosahuje maxima (až 100 μm). Tloušťka této vrstvy při 2000 °C byla méně než 30 μm . Vrstva II (porézní HfO_2 s SiO_2) je při teplotách < 1500 °C zanedbatelná. Při vyšších teplotách její tloušťka roste. Při teplotách nad 1800 °C se mění struktura HfO_2 na sloupcovou. Vrstva III existuje v rozmezí teplot 1400 – 1700 °C. Do 1500 °C tato vrstva kromě HfO_2 obsahuje také Si, C a O, což bylo pozorováno také u vrstvy II. Při teplotě 1800 °C je vrstva III nahrazována vrstvou IV skládající se převážně z HfB_2 , která dále obsahuje SiO_2 , Si, O a C.

Navazující práce [3] se zabývá oxidačním chováním systémů HfB_2 -SiC (15 obj. % SiC; HS), HfB_2 -SiC-WC (HSWC) a HfB_2 -SiC-WB (HFWB) při teplotách v rozmezí 1600 – 2000 °C. Účelem přidání W do vzorků bylo zvýšit oxidační odolnost při vysokých teplotách, jelikož nad bodem tání SiO_2 (1723 °C) klesá viskozita a ochranný účinek povrchové skelné vrstvy I již není dostatečný. Difúze atomů kyslíku do materiálu je snazší a dochází tak ke značnému zrychlení oxidace. Možnost zvýšit oxidační odolnost přidáním dalších přísad

do materiálu spočívá ve: (i) stabilizaci struktury HfO_2 , (ii) zvýšení viskozity SiO_2 a (iii) zvýšení hustoty HfO_2 .

Při teplotě 1600 °C se na vzorcích HSWC a HSWB vytvořily vrstvy oxidů se stejnou morfologií jako u vzorků HS. Povlak oxidů se skládal z vnější vrstvy SiO_2 a pod ní se nalézala porézní vrstva HfO_2 . Při teplotě 1800 °C bylo zjištěno, že oxidový povlak na vzorcích se skládal ze čtyř vrstev popsanych výše pro systém $\text{HfB}_2\text{-SiC}$. Vrstvy I – III měly u všech vzorků tloušťku cca 3 μm , stejně tak jejich porozita byla pro všechny vzorky srovnatelná. Vrstva IV měla u vzorků HS tloušťku 6 μm , avšak u vzorků obsahujících W se vůbec nenacházela. Při teplotě 2000 °C se povlak oxidů na vzorku HS opět skládal z vrstev I – IV. U vzorků HSWC a HSWB byla celková tloušťka oxidového povlaku nižší (537 μm , resp. 565 μm oproti 826 μm u HS). Rozdíl mezi vrstvami I a II zmizel v důsledku tvorby HfSiO_4 . Také tloušťka vrstvy III značně poklesla, z průměrné tloušťky 357 μm (HS) na 170 μm (HSWC) a 93 μm (HSWB). Průměrná tloušťka vrstvy IV byla 22 μm (HSWC) a 32 μm (HSWB) ve srovnání s 90 μm (HS). Hustota vrstvy III byla: 87 % (HS), 96 % (HSWC) a 97 % (HSWB). Přidáním W do vzorků došlo ke zvýšení odolnosti vůči oxidaci kombinací dvou vlivů – zvýšením viskozity vnější ochranné vrstvy a také zvýšením hustoty.

Kromě materiálů na bázi přechodových kovů lze mezi vysokoteplotní materiály zařadit také například systém Si-B-C-N [4 – 5]. Tyto tenkovrstvé materiály vynikají stabilitou za vysokých teplot, vysokou tvrdostí, nízkou elektrickou a tepelnou vodivostí, nízkým koeficientem tepelné roztažnosti a nízkým vnitřním pnutím. Navíc jsou tyto vrstvy vysoce transparentní a vykazují další vlastnosti vhodné pro použití v elektronice a optoelektronice.

2.2 Multikomponentní tenké vrstvy na bázi přechodových kovů

V posledních několika desetiletích byla věnována pozornost výzkumu materiálů na bázi nitridů, karbidů a boridů přechodových kovů. Jednalo se především o materiály na bázi titanu např. systémy Ti-B-N, Ti-B-C, Ti-B-C-N, Ti-Si-B-C, Ti-Si-B-N, apod. Později začaly být také zkoumány materiály na bázi zirkonia, Zr-B-N, Zr-C-N, Zr-B-C, Zr-B-C-N, atd. V posledních několika letech se začal výzkum věnovat také materiálům obsahujícím hafnium.

Materiály obsahující nitridy, karbidy či boridy přechodových kovů vykazují výjimečné vlastnosti. Kromě teplotní odolnosti se jedná o vysokou tvrdost, odolnost proti opotřebení, elektrickou vodivost.

2. 2. 1 Materiály na bázi Ti

2. 2. 1. 1 Důvody pro výrobu

Tenkovrstvé materiály na bázi Ti byly v nedávné minulosti intenzivně zkoumány. Mezi jejich přednosti patří vysoká tvrdost, chemická odolnost, odolnost proti opotřebení a tepelná stabilita, což z nich činí vhodné materiály pro nástrojové a otěruvzdorné aplikace.

2. 2. 1. 2 Příprava materiálů na bázi Ti

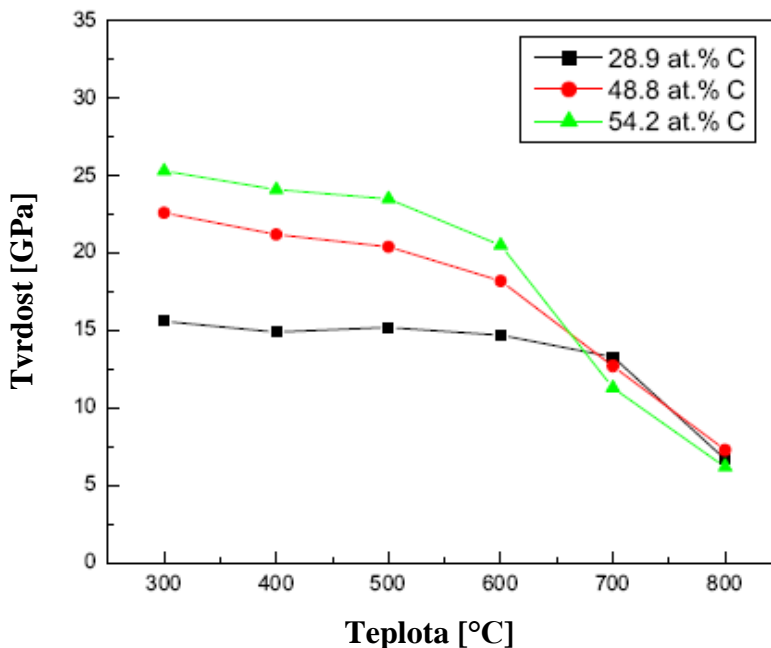
Práce [6] se zabývala vrstvami Ti-B-C vytvořenými magnetronovou depozicí s použitím B_4C , Ti a C terčů. Předpětí bylo nastaveno na -50 V, tlak argonu byl 0,53 Pa a teplota substrátu 300 °C. Byly vytvořeny vrstvy s různými koncentracemi B a poměry C/Ti. Obsah B se materiálu pohyboval v rozmezí 8 – 17 at. %. Cílem této práce bylo zjistit vztah mezi strukturou vytvořených vrstev a elektrickými vlastnostmi. Bylo zjištěno, že vrstvy Ti-B-C mají nižší přechodový odpor ve srovnání s povlaky Ti-Si-C, mají však i vyšší rezistivitu. Elektrické vlastnosti spolu s lepšími mechanickými vlastnostmi díky přítomnosti boru umožňují použití systému Ti-B-C jako kontaktového materiálu. Výhodou materiálu Ti-B-C oproti současným kontaktovému materiálu je nižší cena, vyšší odolnost proti opotřebení a lepší mechanické vlastnosti.

V práci [7] se autoři zaměřili na vrstvy Ti-B-C-N s různým obsahem uhlíku a jejich oxidační chování. Vrstvy byly vytvořeny reaktivním magnetronovým naprašováním. Byly použity terče z Ti, grafitu a B_4C . Depozice probíhala ve směsi Ar a N_2 . Tlak při depozici byl 3×10^{-1} Pa, předpětí -100 V, teplota substrátu 150 °C, výkon na Ti terč 2 kW a výkon na terč z B_4C byl 1 kW. Koncentrace uhlíku ve vrstvách se lišila v závislosti na aplikovaném výkonu na grafitový terč (0 – 4 kW). Vrstvy byly žíhány po dobu 1 h v teplotním rozmezí 300 – 800 °C. Obsah uhlíku a složení bylo zkoumáno pomocí rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS). Mikrostruktura vrstev byla zkoumána pomocí HRTEM a rentgenové difrakce.

S růstem výkonu na C terč z 0 na 3 kW rostl obsah uhlíku ve vrstvách od 28,9 % do 48,8 % a při 4 kW byl obsah C 54,2 %, zatímco obsah Ti, B a N postupně klesal. Ve struktuře vrstev byla zjištěna přítomnost nanokrystalků Ti(C, N). V povlácích s nižším obsahem C měly nanokrystalky velikost 20 – 30 nm, pro nejvyšší obsah C klesla jejich velikost na 3 – 7 nm. Při žíhání vzorků, bylo zjištěno, že materiál s obsahem C 28,9 at. % je odolný vůči oxidaci až do 700 °C. U vrstev obsahujících 48,8 at. % a 54,2 at. % C byla

zjištěna změna struktury a tvorba oxidů již při 600 °C. S rostoucím obsahem C tedy klesala oxidační odolnost.

Na obr. 1 je zobrazena závislost mikrotvrlosti na teplotě žíhání. U vrstvy Ti-B-C-N s obsahem C 28,9 at. % je patrný prudký pokles mikrotvrlosti až po překročení 700 °C, zatímco u vrstev s vyšším obsahem uhlíku dochází k poklesu již při 600 °C.

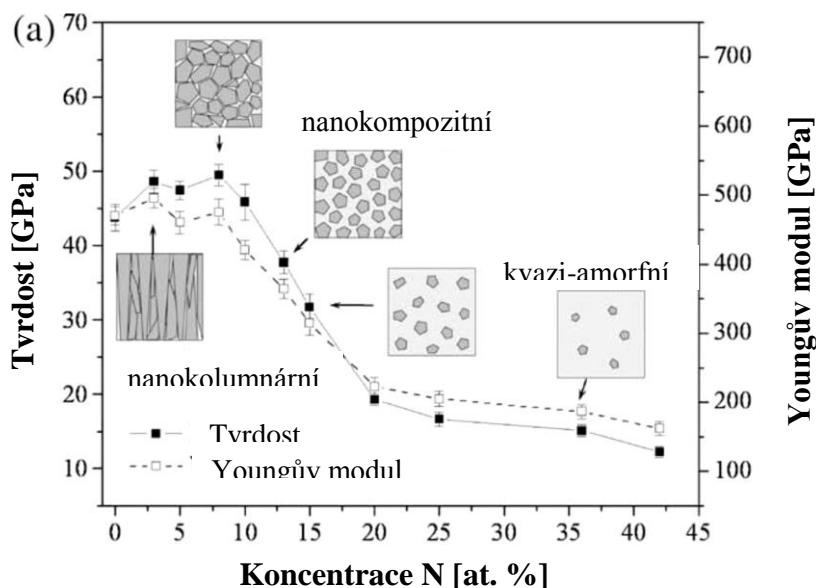


Obr. 1: Mikrotvrlost vrstev Ti-B-C-N v závislosti na teplotě žíhání. Převzato z [7].

Článek [8] popisuje strukturu a mechanické vlastnosti nanokompozitních povlaků Ti-B-C-N vytvořených pulzním magnetronovým naprašováním s použitím terče z Ti-B-C (80 mol. % TiB_2 -20 mol. % TiC) ve směsi plynů Ar a N_2 . Hustota výkonu na terč byla $5,7 \text{ W/cm}^2$, frekvence pulzů byla 100 kHz a délka pulzu 50 % periody. Tlak v komoře byl 0,27 Pa a teplota 250 °C. Bylo použito předpětí na substrátu -50 V.

Systém Ti-B-C-N je velice slibným nanokompozitním materiálem, který vykazuje vysokou tvrdost, odolnost vůči oxidaci a korozní odolnost. Byly pozorovány různé mechanické vlastnosti v závislosti na chemickém složení a mikrostrukturu. Na obr. 2 je znázorněna tvrdost a Youngův modul společně s vývojem mikrostruktury vrstev Ti-B-C-N v závislosti na obsahu N. Vrstvy obsahující méně než 8 at. % dusíku vykazovaly velmi vysoké hodnoty tvrdosti (44 – 49 GPa), avšak zároveň nízkou adhezi a odolnost proti opotřebení. Zlepšení bylo dosaženo při vyšším obsahu dusíku (8 – 15 at. %), což bylo doprovázeno poklesem tvrdosti na hodnotu 35 – 45 GPa. S rostoucím obsahem N se mikrostruktura měnila od nanokolumnární po nanokompozitní, která byla tvořena nanokrystaly Ti(B,C) a Ti(N,C) o rozměrech 5 – 8 nm v amorfni matici složené z fází BN

a CN. Při dalším nárůstu obsahu N nad 20 % došlo k tvorbě velkého množství amorfni fáze BN, což vedlo k poklesu tvrdosti a odolnosti proti opotřebení.



Obr. 2: Vliv koncentrace dusíku na tvrdost a Youngův modul vrstev Ti-B-C-N. Převzato z [8].

2. 2. 2 Materiály na bázi Zr

2. 2. 2. 1 Důvody pro výrobu

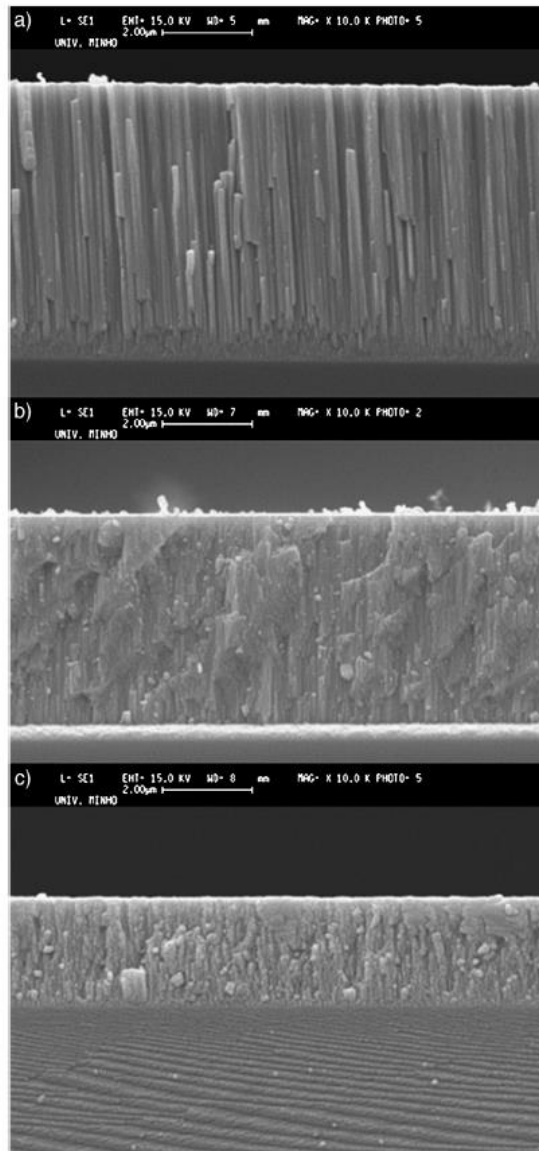
Od vrstev na bázi Zr se (stejně jako od materiálů obsahujících jiné přechodové kovy) očekávají dobré mechanické vlastnosti - zejména se jedná o vysokou tvrdost a odolnost proti opotřebení. Tyto materiály by měly být schopny udržet si stabilitu vlastností i za vysokých teplot. Bylo zjištěno, že materiály na bázi ZrB_2 vykazují mnohem vyšší oxidační odolnost než materiály na bázi TiB_2 . Také vrstvy ZrN mají lepší vlastnosti než vrstvy TiN , zejména se jedná o vyšší odolnost proti korozi a nižší elektrickou rezistivitu.

2. 2. 2. 2 Příprava materiálů na bázi Zr

Článek [9] popisuje dc reaktivní magnetronové naprašování vrstev Zr-C-N. Směs výbojových plynů se skládala z Ar, N_2 a C_2H_2 . Byl použit terč ze Zr, hustota proudu přiváděného na terč byla 10 mA/cm^2 . Tlak v komoře byl 10^{-3} Pa . Předpětí na substrátu bylo -50 V a teplota na substrátu byla $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Změnou toku dusíku v rozmezí 2 až 10 sccm byl měněn poměr obsahu dusíku ve vrstvách. Byl vyšetřován vliv obsahu dusíku na strukturu a vlastnosti vrstev.

S rostoucím tokem dusíku klesala depoziční rychlost. Při nárůstu toku dusíku z 2 na 10 sccm narostl obsah dusíku ve vrstvách z 9 at. % na 48 at. %, což bylo doprovázeno poklesem obsahu Zr ze 78 at. % na 35 at. %. Na obr. 3 jsou zobrazeny řezy vzorky pořízené SEM. Při nižším toku dusíku má vrstva sloupcovou strukturu a je porézní. S rostoucím tokem

dusíku se struktura mění na jemnozrnnou. Při dalším zvýšení dochází ke změně na jemnou globulární strukturu. Při nízkém obsahu dusíku měly vrstvy poměrně nízkou tvrdost (13 GPa) v důsledku vysokého obsahu Zr. Při toku dusíku 6 sccm byla dosažená tvrdost nejvyšší (cca 30 GPa). Vrstvy obsahující vyšší množství dusíku měly tvrdost menší, jelikož obsahovaly měkké amorfnní fáze.



*Obr. 3: Řez vzorky vytvořeny při toku dusíku:
a) 2 sccm, b) 6 sccm, c) 10 sccm. Převzato z [9].*

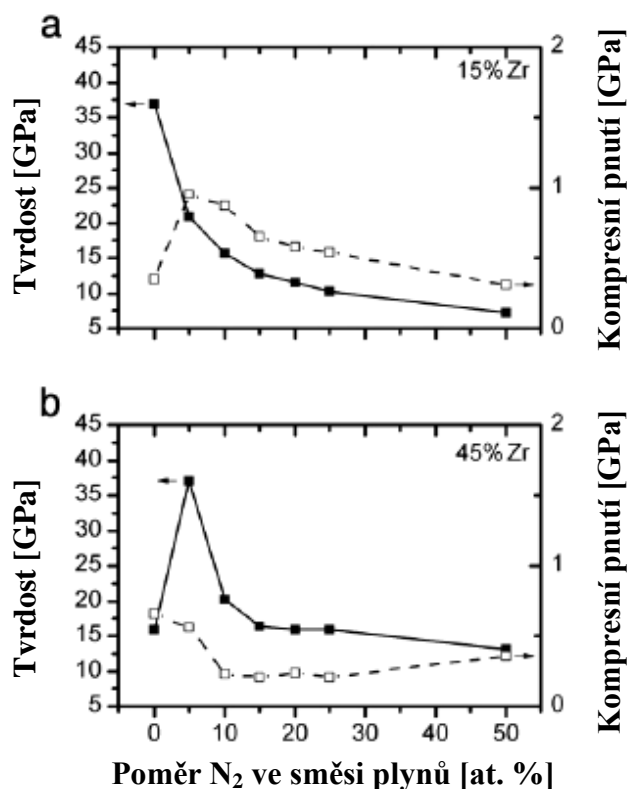
Práce [10] se zabývala přípravou a vlastnostmi Zr-Si-N s vysokým obsahem Si (≥ 25 at. %). Vrstvy byly deponovány použitím dc nevyváženého magnetronu z terče $ZrSi_2$ ve směsi Ar + N_2 . Vzdálenost mezi terčem a substrátem byla 50 mm, teplota substrátu $500^\circ C$ a předpětí na substrátu bylo -100 V. Výbojový proud byl 1 A a 2 A. Byla vyšetřována

závislost struktury, složení, mechanických vlastností a oxidační odolnosti vytvořených vrstev na parciálním tlaku dusíku, celkovém tlaku, výbojovém proudu, teplotě substrátu a na předpětí.

Bylo zjištěno, že vrstvy $ZrSi_2$ vytvořené v čistém argonu (tj. $p_{N_2} = 0$) a vrstvy Zr-Si-N deponované při nízkých hodnotách $p_{N_2} (\leq 0,03 \text{ Pa})$ jsou krystalické, elektricky vodivé a mají poměrně vysokou tvrdost (17 – 20 GPa). Vrstvy Zr-Si-N získané při tlaku dusíku $p_{N_2} \geq 0,1 \text{ Pa}$ jsou amorfni, nevodivé, transparentní a vykazují vysokou tvrdost (30 GPa) a nízké tlakové pnutí (1,2 GPa). Nárůst teploty substrátu z 300 °C na 750 °C neměl žádný vliv na strukturu a tvrdost deponovaných vrstev.

Práce [11] popisuje přípravu tvrdých nanokrystalických vrstev Zr-B-C-N s vysokou elektrickou vodivostí pomocí pulzního magnetronového naprašování ve směsi Ar + N₂. Byl použit terč B₄C–Zr (s obsahem Zr v erozní zóně 15 % a 45 %). Opakovací frekvence pulzů byla 10 KHz s délkou pulzů 85% periody. Tlak v komoře byl 0,5 Pa a teplota substrátu byla 450 °C. Byly získány kvalitní vrstvy bez defektů a s hladkým povrchem ($R_a \leq 4 \text{ nm}$) s nízkým tlakovým pnutím ($< 0,9 \text{ GPa}$).

V čistém Ar použitím terče s 15 % Zr byly připraveny tvrdé nanokolumnární vrstvy o složení $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$, které vykazovaly vysokou tvrdost (37 GPa), nízké kompresní pnutí (0,4 GPa) a vysokou elektrickou vodivost. V případě reaktivního naprašování ve směsi 5 % N₂ + 95 % Ar a terče s 45 % Zr byly získány vrstvy o složení $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ vyznačující se stejnou tvrdostí (37 GPa), nízkým pnutím (0,6 GPa) a dokonce vyšší elektrickou vodivostí. Zvyšování podílu N₂ ve směsi pracovních plynů vedlo k výraznému poklesu tvrdosti vrstev (viz obr. 4), a to z důvodu rostoucího podílu amorfni fáze s vyšším obsahem dusíku.

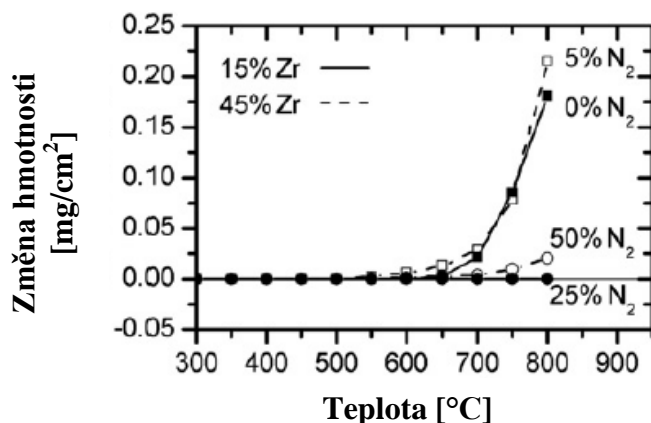


Obr. 4: Tvrdość a pnutí vrstev Zr-B-C-N připravených při obsahu (a) 15 %, (b) 45 % Zr v erozní zóně terče při různém poměru dusíku ve směsi plynů. Převzato z [11].

Pro testování oxidační odolnosti byly vybrány vrstvy typu ZrB₂ o složení Zr₂₅B₅₇C₁₄N₃ připravené v čistém Ar s použitím terče s 15 % Zr v erozní zóně a nanokompozitní vrstvy Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀, které byly připravené ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ při 45 % Zr v erozní zóně terče. Tyto vrstvy byly vybrány z důvodu vysoké tvrdosti (37 GPa) a nízké elektrické resistivity ($2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ a $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Dále byla zkoumána oxidační odolnost amorfních vrstev s vysokou rezistivitou Zr₇B₃₄C₈N₄₉ připravených s použitím terče s 15 % Zr ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ a vrstev Zr₁₉B₂₄C₃N₅₂ připravených ve směsi 50 % Ar + 50 % N₂ při 45 % Zr na terči. Termogravimetrické oxidační křivky výše uvedených materiálů získané při žihání na vzduchu do 800 °C ukazuje obr. 5.

Jak lze pozorovat na obr. 5, k žádné změně hmotnosti nedochází u vrstev Zr₂₅B₅₇C₁₄N₃ až do 650 °C a u vrstev Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ do 550 °C. Ačkoli je oxidační odolnost těchto vrstev nižší ve srovnání s vrstvami Zr₇B₃₄C₈N₄₉ a Zr₁₉B₂₄C₃N₅₂, je stále vysoká pro materiály s tak vysokou tvrdostí a elektrickou vodivostí. Přírůstek hmotnosti je způsoben oxidací Zr a B, která vede k vytvoření povrchové vrstvy oxidů skládající se z oxidů ZrO₂ a B₂O₃. Horší oxidační odolnost nanokompozitních vrstev Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ oproti Zr₂₅B₅₇C₁₄N₃ typu ZrB₂ (o 100 °C) lze přisuzovat vyššímu obsahu Zr v tomto materiálu, a tím i přítomností vazeb Zr-Zr. Zvýšení obsahu dusíku ve vrstvách Zr-B-C-N vedlo k vyšší oxidační odolnosti těchto

materiálů. To je ukázáno pro amorfní vrstvy $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ a $Zr_{19}B_{24}C_3N_{52}$ na obr. 5. Mnohem vyšší oxidační odolnost těchto vrstev je nicméně spojena s výrazně nižší tvrdostí (15 GPa) a elektrickou vodivostí. V případě $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ není pozorována žádná oxidace ani při 800 °C a vrstva si zachovává amorfní strukturu.



Obr. 5: Termogravimetrická analýza vrstev Zr-B-C-N na vzduchu. Vrstvy byly připraveny v čistém Ar a ve směsi 75 % Ar + 25 % N₂ při 15 % Zr v erozní zóně terče (plné symboly) a ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ a 50 % Ar + 50 % N₂ při 45 % Zr v erozní zóně terče (prázdné symboly). Převzato z [11].

2. 2. 3 Materiály na bázi Hf

2. 2. 3. 1 Důvody pro výrobu

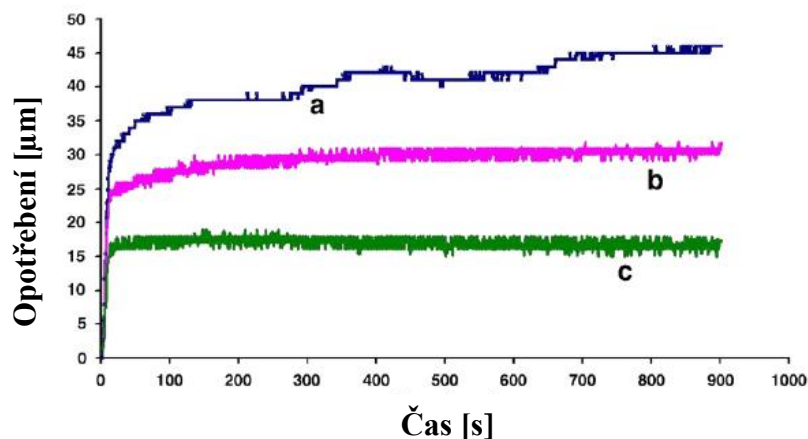
Diboridy přechodových kovů a jejich tenké vrstvy vykazují vynikající kombinaci vlastností – vysokou tvrdost, chemickou stabilitu, vysokou tepelnou vodivost. Jedná se tedy o vhodné materiály pro řadu tribologických aplikací. V posledních letech byly vyvinuty tvrdé povlaky s nízkým koeficientem tření a s vysokou odolností vůči korozi a opotřebení. Současné nástrojové povlaky jsou velmi tvrdé, ale jejich odolnost vůči abrazi a erozi je omezena. Kromě vysoké tvrdosti by optimální povlaky používané na nástroje měly vykazovat také vysokou chemickou stabilitu a tepelnou vodivost. Diboridy přechodových kovů všechny tyto požadavky splňují. Obzvláště HfB_2 je výborným kandidátem pro povlaky odolné proti opotřebení, a to z důvodu vysoké teploty tání (3250 °C), tvrdosti (29 GPa) a dobré korozní odolnosti [12]. Doposud tyto materiály nebyly příliš zkoumány, a to především z důvodu vysoké ceny hafnia.

2. 2. 3. 2 Příprava materiálů na bázi Hf

V práci [12] bylo zkoumáno tribologické chování tenkých vrstev HfB_2 . Vrstvy byly připraveny technologií CVD z prekurzoru $Hf(BH_4)_4$. Tlak uvnitř komory byl udržován

na 0,15 mTorr. Rychlost růstu při teplotě 250 °C byla 12 nm/min. Vytvořené vrstvy byly převážně amorfni, nicméně vzorky žíhané při 700 °C pod dobu 1 h byly čistě nanokrystalické.

Odolnost proti opotřebení byla zkoumána metodou „Pin on Disc“. Na obr. 6 je zobrazeno opotřebení substrátu (ocel), vytvořené vrstvy a žíhané vrstvy. U všech vzorků byl na počátku testu zaznamenán přechod do režimu mírného opotřebení, u žíhaného vzorku bylo opotřebení nejnižší. Pro žádný ze vzorků nebyl pozorován přechod do režimu těžkého opotřebení.



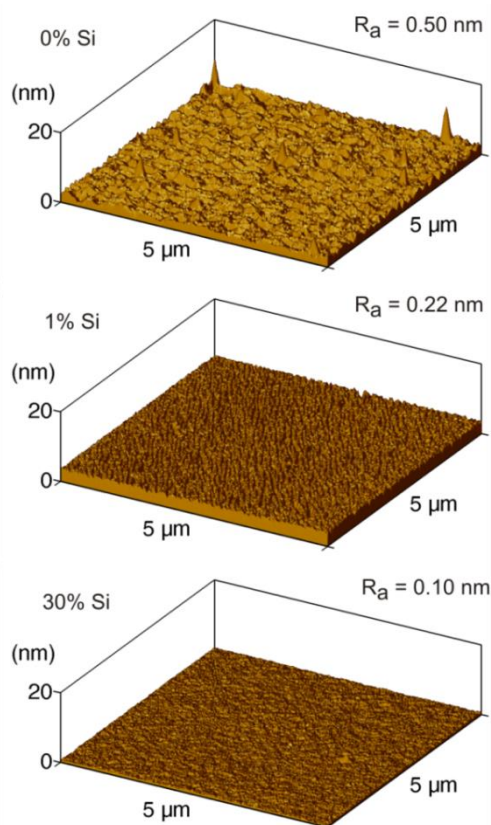
Obr. 6: Časová závislost opotřebení HfB_2 : a) nepovlakovaná ocel, b) deponovaná vrstva, c) žíhaná vrstva. Převzato z [12].

Článek [13] se zabývá vlivem depozičních podmínek (předpětí a teplota substrátu) na strukturu, složení a mechanické vlastnosti vrstev HfB_2 a Hf-B-N . Vrstvy byly vytvořeny magnetronovým nereaktivním (Ar) a reaktivním ($\text{Ar} + \text{N}_2$) naprašováním. Tlak směsi plynů byl 0,56 – 0,64 Pa a parciální tlak N_2 se měnil, výkon zdroje byl konstantní 500 W. Koncentrace N_2 ve směsi se pohybovala v rozmezí od 0 do 10 %. Terč ze sintrovaného HfB_2 měl průměr 120 mm.

Výsledky ukázaly, že předpětí a teplota substrátu mají rozhodující vliv na tvorbu struktury, složení a vlastnosti vrstev HfB_2 . Při předpětí -25 V (bez ohřevu substrátu) vznikají amorfni povlaky s nízkou tvrdostí. S růstem dodávané energie vznikají vrstvy s kolumnární strukturou. Byly zjištěny optimální podmínky pro vytváření vrstev s nejlepšími mechanickými vlastnostmi: předpětí na substrátu -50 V a teplota substrátu 500 °C. Vrstvy vytvořené za těchto podmínek mají nejvyšší nanotvrdost 44 GPa. Při reaktivním naprašování vznikaly kompozitní vrstvy $\text{HfB}_2 + \text{BN}$ složené z nanokrystalů HfB_2 oddělených amorfni fází BN. To vedlo k poklesu nanotvrdosti na 9,4 GPa. S rostoucí koncentrací dusíku ve směsi pracovních plynů klesala tvrdost vznikajících vrstev, což lze přisuzovat nárůstu množství fáze BN.

Článek [14] popisuje přípravu tvrdých vrstev Hf-B-Si-C připravených metodou pulzního magnetronového naprašování v čistém Ar. Vrstvy byly naprašovány na křemíkové a skleněné substráty použitím terče z $B_4C-Hf-Si$ (15 % Hf a 0 – 50 % Si). Opakovací frekvence napětěových pulzů byla 10 KHz, délka pulzu 85 % periody a průměrný výkon na terč v periodě byl 500 W. Tlak byl 3×10^{-3} Pa a vzdálenost mezi terčem a substrátem byla 100 mm. Substráty byly na plovoucím potenciálu a jejich teplota byla udržována na hodnotě 450 °C.

Autoři se zaměřili zejména na vliv obsahu Si. V případě vrstev Hf-B-C (tj. 0 % Si) byla struktura nanokolumnární, stejně jako u vrstev Hf-B-Si-C s 1 % Si. Zvýšení obsahu Si na 7,5 % vedlo k tvorbě nanokompozitních vrstev. Všechny vzorky měly hladký povrch bez defektů, s průměrnou drsností méně než 1 nm (viz obr. 7).

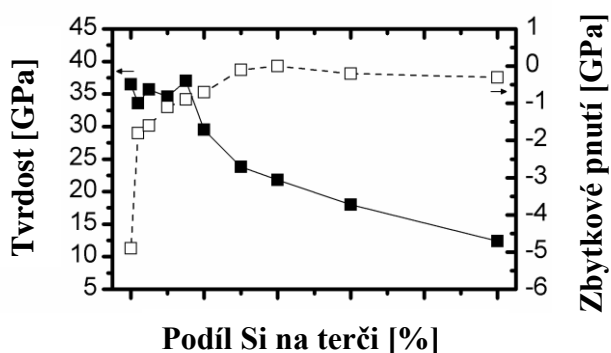


Obr. 7: Morfologie povrchu deponovaných vrstev Hf-B-Si-C připravených při různém obsahu Si (0 - 30 %) na terči. Převzato z [14].

Obr. 8 ukazuje tvrdost a zbytkové pnutí vrstev. Nanokolumnární vrstvy Hf-B-C vykazují vysokou tvrdost (37 GPa) při vysokém tlakovém pnutí 4,9 GPa. Vysoká tvrdost tohoto materiálu je přisuzována malému rozměru částic HfB_2 a přítomnosti tenkých amorfních hranic bránících skluzu dislokací, vrstvy jsou tak odolné vůči tvorbě a pohybu dislokací.

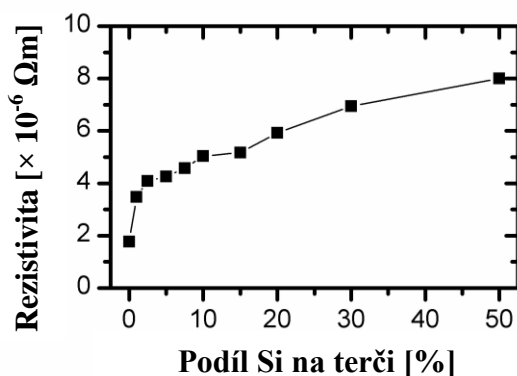
Přidání 1 % Si do vrstev způsobilo výrazný pokles pnutí na 1,8 GPa, zároveň však zůstala zachována vysoká tvrdost (34 GPa). Snížení pnutí lze vysvětlit tím, že Si snižuje velikost sloupců ve struktuře a intersticiální atomy (které pravděpodobně způsobují vysoké pnutí ve vrstvách Hf-B-C) mohou snadno difundovat k amorfním oblastem hranic. Nicméně mechanismus, kterým je dosaženo snížení pnutí při přidání Si, není zatím přesně znám.

Zvýšení obsahu Si na 7,5 % způsobilo další pokles kompresního pnutí na 0,9 GPa při zachování podobné tvrdosti (34 – 37 GPa). Vysoká tvrdost těchto nanokompozitních vrstev Hf-B-Si-C může být způsobena tím, že malé krystaly HfB_2 jsou odděleny tenkými hranicemi tvořenými amorfni fází s vysokou kohezní silou. Další nárůst obsahu Si vedl k postupnému poklesu tvrdosti kvůli zvýšení objemového podílu amorfni fáze v materiálu.



Obr. 8: Tvrdost a zbytkové pnutí vrstev Hf-B-Si-C. Převzato z [14].

Obr. 9 zobrazuje elektrickou rezistivitu vrstev Hf-B-Si-C při pokojové teplotě. Vysoké elektrické vodivosti (elektrická rezistivita $1,8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) bylo dosaženo u vrstev Hf-B-C. Zvýšení obsahu Si na 50 % způsobilo postupný pokles elektrické vodivosti materiálu, což lze vysvětlit zvyšujícím se objemovým podílem amorfni fáze s rostoucím obsahem Si ve vrstvách. I přesto však tyto vrstvy vykazují velmi nízkou elektrickou rezistivitu $8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.

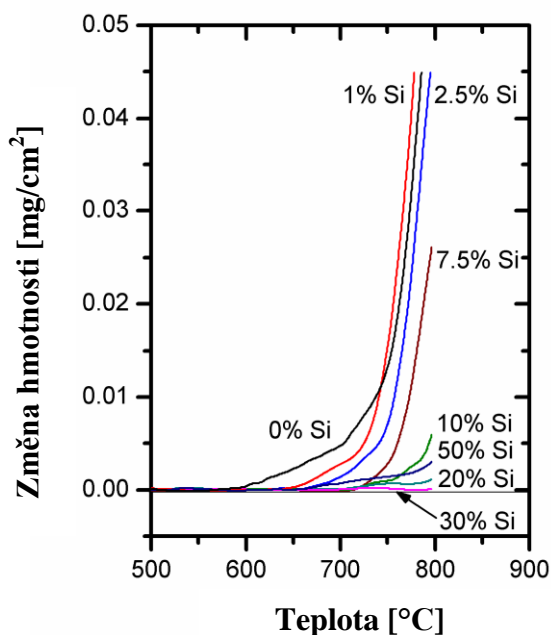


Obr. 9: Elektrická rezistivita vrstev Hf-B-Si-C. Převzato z [14].

Dále byla zkoumána oxidační odolnost materiálů Hf-B-Si-C. Obr. 10 ukazuje termogravimetrické oxidační křivky osmi vrstev Hf-B-Si-C připravených při obsahu Si na terči 0 – 50 % žíhaných na vzduchu do 800 °C. Oxidace vrstev Hf-B-C začíná při 600 °C a celkový přírůstek hmotnosti po žíhání je $> 0,05 \text{ mg/cm}^2$, což je způsobeno oxidací B a Hf, která vede k vytvoření povrchové vrstvy oxidů, jejíž tloušťka byla cca 1100 nm.

Zvyšování obsahu Si ve vrstvách Hf-B-Si-C vedlo ke zvýšení oxidační odolnosti. V případě nízkého zastoupení křemíku na terči (1 a 2,5 %) byly přírůstky hmotnosti po žíhání řádově stejné jako v případě vrstev Hf-B-C, ale došlo ke zvýšení oxidační odolnosti na 640 °C, resp. 660 °C. Nanokompozitní vrstva Hf-B-Si-C připravená při 7,5 % Si v erozní zóně terče vykazovala výrazně vyšší oxidační odolnost s počátkem oxidace při 700 °C a celkovým hmotnostním přírůstkem pod $0,03 \text{ mg/cm}^2$. Tloušťka oxidové vrstvy byla 280 nm. K dalšímu snížení tloušťky vrstvy oxidů na 130 nm došlo při zvýšení zastoupení Si na terči na 10 %.

Další přidávání Si do vrstev Hf-B-Si-C (20 – 30 %) dále vedlo ke zvýšení oxidační odolnosti. Amorfnní vrstvy Hf-B-Si-C připravené při obsahu Si na terči 30 % se vyznačovaly obzvláště vysokou oxidační odolností, s prakticky nulovým přírůstkem hmotnosti po žíhání. Z obr. 10 je dále zřejmé, že při vysokém obsahu Si na terči (50 %) došlo ke snížení oxidační odolnosti na 650 °C.



Obr. 10: Termogravimetrická analýza vrstev Hf-B-Si-C na vzduchu. Vrstvy byly připraveny při různém zastoupení (0 – 50 %) Si v erozní zóně terče. Převzato z [14].

2.3 Pnutí v tenkých vrstvách

V nedávné minulosti se uvažovalo, že vysoká tvrdost supertvrdých naprašovaných vrstev je způsobena vysokým tlakovým makropnutím σ , které vzniká během jejich růstu při iontovém bombardování. Avšak experimentálně bylo prokázáno, že lze naprašovat velice tvrdé (> 40 GPa) vrstvy s nízkým pnutím ($\leq -0,5$ GPa). Zvýšená tvrdost naprašovaných vrstev tak nemusí být nutně vyvolána pouze makropnutím σ , ale také strukturou vrstvy nebo silnými meziatomovými vazbami.

Problematicke vzniku pnutí ve vrstvách a možností jeho eliminace je věnována práce [15]. Makropnutí ve vrstvách významně ovlivňuje jejich fyzikální vlastnosti. Příliš vysoká hodnota σ může způsobit závažné problémy, např. vznik a šíření trhlin ve vrstvě v případě tahového pnutí ($\sigma > 0$) nebo jev zvaný buckling způsobený tlakovým pnutím ($\sigma < 0$). Tzv. buckling efekt spočívá v prohnutí a oddělení vrstvy od substrátu v důsledku nahromaděného pnutí.

Makropnutí σ se skládá ze dvou složek [15]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th}, \quad (2.1)$$

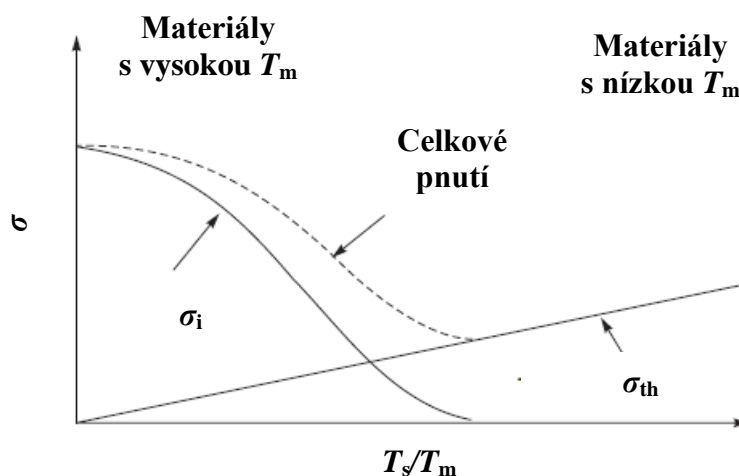
kde σ_i je intrinsické pnutí a σ_{th} je tepelné pnutí. Někteří autoři (např. [16]) uvádějí ještě třetí složku, extrinsické pnutí σ_e , které vzniká v důsledku nečistot a cizích částic, které jsou do vrstvy začleněny během jejího růstu. Intrinsické pnutí σ_i lze také označit jako růstové, jelikož vzniká v důsledku hromadění krystalografických defektů zabudovaných do vrstev v průběhu depozice, a je spojeno s energií dodanou do rostoucí vrstvy bombardujícími ionty a kondenzujícími částicemi. Tepelné pnutí σ_{th} vzniká kvůli rozdílným teplotním koeficientům roztažnosti vrstvy α_f a substrátu α_s a lze ho určit ze vzorce [15]:

$$\sigma_{th} = \frac{E_c}{1-\nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T - T_s), \quad (2.2)$$

kde E_c je Youngův modul pružnosti, ν_f je Poissonovo číslo, T_s je teplota substrátu během depozice, T je teplota, při které je měřeno makropnutí.

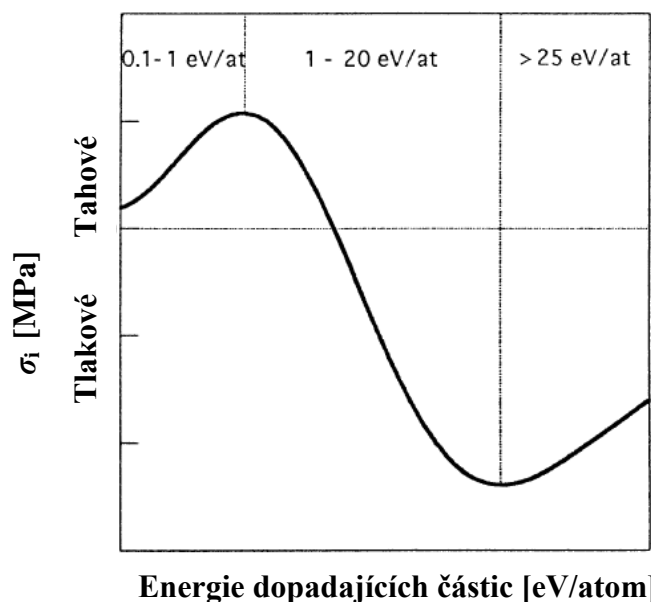
Makropnutí σ v naprašovaných vrstvách lze řídit ohřevem substrátu, tj. poměrem T_s/T_m , a energií $E = E_{bi} + E_{ca}$ dodané do rostoucí vrstvy kondenzujícími a bombardujícími částicemi, kde T_s je teplota substrátu, T_m je teplota tání materiálu vrstvy, E_{bi} je energie bombardujících iontů a E_{ca} je energie kondenzujících atomů. Na obr. 11 je zobrazeno σ jako funkce T_s/T_m . Při nízkých hodnotách T_s/T_m ($< 0,3$) je intrinsické pnutí σ_i výrazně vyšší než tepelné pnutí σ_{th} . Naopak tepelné pnutí σ_{th} dominuje při vysokých hodnotách T_s/T_m ($\geq 0,3$), tj. při vysokých teplotách substrátu T_s a nízkých teplotách tání T_m materiálu vrstvy.

Nejdůležitějším poznatkem je fakt, že intrinsické pnutí se nevytváří nebo jeho hodnota je velice nízká pro $T_s \geq 0,3 T_m$.



Obr. 11: Závislost pnutí σ na T/T_m . Převzato z [15].

Velikost intrinsického pnutí ve vrstvách vytvořených technikami PVD závisí na mikrostruktuře vrstev, tj. morfologii, textuře a velikosti zrn. Na obr. 12 je zobrazena závislost intrinsického pnutí na energii dopadajících částic. Při nízkých dopadových energiích vzniká ve vrstvách tahové pnutí, zatímco kompresní pnutí je zpravidla způsobeno dopadem částic o vysoké kinetické energii.



Obr. 12: Závislost intrinsického pnutí na energii dopadajících částic. Převzato z [16].

Velkou roli při vzniku σ ve vrstvě během jejího růstu hraje také depoziční rychlost a_D , jelikož ovlivňuje energii dopadajících iontů:

$$E_{bi} = \frac{U_s i_s}{a_D}, \quad (2.3)$$

kde U_s je předpětí na substrátu a i_s je hustota toku iontů na substrát. Důležitá je také skutečnost, že čas, během kterého je kinetická energie bombardujících iontů předána do povrchové monovrstvy a sousedních podpovrchových vrstev, klesá s rostoucí a_D . Tento proces silně ovlivňuje mechanismus růstu a obzvláště pnutí σ vznikajícího ve vrstvě.

V posledních několika letech byla provedena řada experimentů, při nichž začlenění Si do tvrdých vrstev vedlo ke snížení makropnutí σ , avšak téměř bez vlivu na tvrdost. Silný pokles σ byl např. zjištěn u vrstev Ti-Si-N, Ta-Si-N, Ti-Si-N – všechny tyto vrstvy byly amorfni. V současnosti není zcela jasné, co je primární příčinou nízkých hodnot σ – začlenění Si do vrstvy nebo prostě velmi jemná zrna, z nichž se vrstva s amorfni strukturou skládá. Si patří do skupiny metaloidů, jako např. B a N, které velmi účinně stabilizují amorfni strukturu, tj. tvoří velmi jemnozrné materiály, a současně může tvořit vazby Si-H, které by mohly hrát významnou roli ve snížení kompresního pnutí [15].

Tématem této práce je vyšetření vlivu energie částic na vlastnosti vrstev Me-B-C(N), tedy i na pnutí těchto materiálů. Velice zajímavé je porovnání vlastností vrstev Zr-B-C a Hf-B-C připravených na KFY ZČU. Vrstvy Zr-B-C [11] (viz oddíl 2. 2. 2. 2) byly připraveny pulzním magnetronovým naprašováním v čistém Ar s použitím terče s 15 % Zr v erozní zóně. Tyto vrstvy se vyznačovaly vysokou tvrdostí (37 GPa) a nízkým kompresním pnutím (0,4 GPa). Avšak u tenkých vrstev Hf-B-C připravených za stejných podmínek [14] (viz oddíl 2. 2. 3. 2), které vykazovaly velice podobnou tvrdost (37 GPa), bylo zjištěno mnohem vyšší kompresní pnutí (4,9 GPa). Za účelem objasnění příčiny vysokého pnutí v materiálech na bázi hafnia byla v této práci použita hmotnostní spektroskopie.

Vyšší kompresní pnutí v materiálu obsahujícím Hf bylo v článku [14] vysvětleno vyšší energií dodávanou do vrstev atomy Ar odraženými od terče na základě vztahu pro poměr kinetických energií atomů Ar odražených od terče a atomů Ar dopadajících na terč při elastické čelní srážce Ar atomu s těžkým atomem materiálu terče:

$$\frac{(m_{Me} - m_{Ar})^2}{(m_{Me} + m_{Ar})^2} \quad (2.4)$$

Tento poměr nabývá hodnoty 0,008 pro Ti ($A_r(\text{Ti}) = 47,88$), 0,15 pro Zr ($A_r(\text{Zr}) = 91,224$) a dokonce 0,40 v případě Hf ($A_r(\text{Hf}) = 178,49$). Je-li tedy materiálem terče Hf, znamená to, že atomy Ar odražené od terče, které dopadají na rostoucí vrstvu, mají nejvyšší energii, což může vysvětlovat vysoké kompresní pnutí v materiálu.

V souvislosti s rostoucím kompresním pnutím způsobeným vyšší hmotností použitého materiálu terče se v literatuře hovoří o tzv. atomovém peening efektu, při kterém dochází k přechodu od tahového pnutí k tlakovému v důsledku vyšší hmotnosti rozprašovaných atomů. S vyšší hmotností atomů terče souvisí i vyšší energie atomů dopadajících na substrát. Právě částice s dostatečně vysokou energií mohou v rostoucí vrstvě snadno způsobit vznik defektů, což následně vede ke zvýšení vnitřního pnutí.

2.4 Metody naprašování

2.4.1 Diodové naprašování

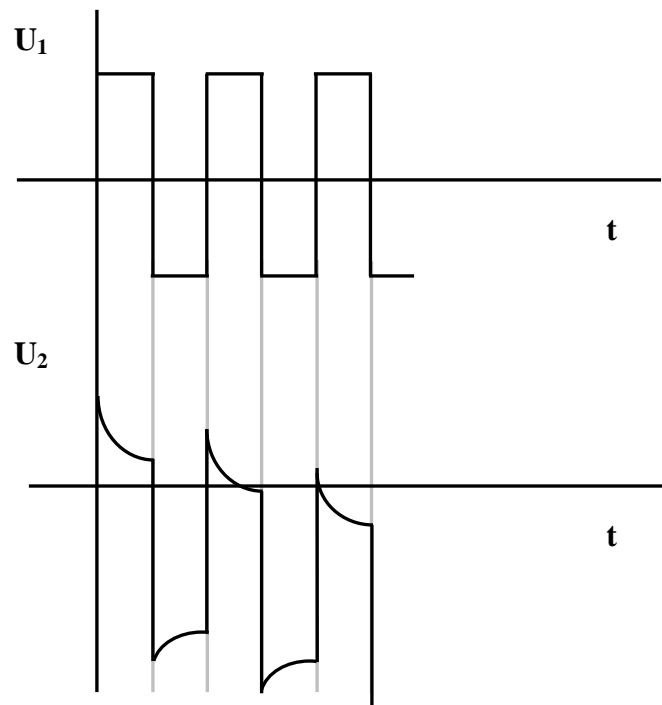
Základní proces fyzikální depozice (diodové naprašování) je založen na tom, že na terč, který je umístěn ve vakuové komoře, je přivedeno záporné napětí řádu kV – je tedy katodou. Ve vakuové komoře hoří doutnavý výboj, tj. plazma (většinou argonové). Terč je bombardován kladnými ionty z plazmatu, které jsou urychlovány záporným napětím. Bombardováním terče ionty jsou z jeho povrchu uvolňovány atomy prostřednictvím přenosu hybnosti, dochází tedy k rozprašování terče. Vyražené atomy procházejí oblastí výboje a kondenzují na substrátu, který je umístěn před terčem, a vytvářejí na něm tenkou vrstvu. Dále jsou z katody uvolňovány sekundární elektrony, které jsou důležité pro udržování plazmatu. Záporné napětí katody je urychluje do plazmatu, kde ionizují atomy pracovního plynu. Systém může být napájen stejnosměrným (DC naprašování) nebo střídavým (AC, RF naprašování) napětím.

2.4.1.1 DC naprašování

DC naprašování se také nazývá jako katodové naprašování. Na terč je přivedeno záporné napětí řádu kV. Nevýhodou této metody je, že výboj nelze udržet za velmi nízkých tlaků, jelikož střední volné dráhy elektronů jsou příliš dlouhé a ionizační účinnost je tak nízká. Naopak při vysokých tlacích jsou střední volné dráhy elektronů krátké, takže nemohou být dostatečně urychleny, aby mohly ionizovat částice pracovního plynu, a také rozprášené atomy na své cestě k substrátu podstupují mnoho srážek, což způsobí pokles depoziční rychlosti. Mezi nevýhody DC naprašování patří nemožnost naprašovat dielektrické materiály, nízká depoziční rychlost (několik Å/min) či vysoké DC napětí.

2. 4. 1. 2 RF naprašování

RF naprašování na rozdíl od DC naprašování umožňuje nanášet na substrát tenké vrstvy z dielektrických materiálů. Využívá střídavého napětí, nejčastěji o frekvenci 13,56 MHz. RF výboje mají při stejném příkonu vyšší ionizační účinnost než DC výboje, lze je tak udržet za nižších tlaků. Dielektrická elektroda se chová jako střídavě nabíjený a vybíjený kondenzátor. Na elektrodě, na niž je přivedeno RF napětí, se vytvoří vlastní záporné předpětí. To je způsobeno nižší pohyblivostí iontů oproti elektronům, a tak dojde k posunu napětí na této elektrodě směrem do záporných hodnot tak, aby celkový přenesený náboj za jednu periodu byl nulový. Tento efekt je zobrazen na obr. 13. V důsledku záporného předpětí na terčové elektrodě se výboj podobá DC naprašování – terč je bombardován kladnými ionty.



Obr. 13: Průběh napětí při RF naprašování, kde U_1 je napětí přiváděné na terč, U_2 je reálné napětí na terčové elektrodě.

I přes výše zmíněné výhody není RF naprašování v praxi velmi využíváno, a to kvůli nízké depoziční rychlosti.

2. 4. 2 Magnetronové naprašování

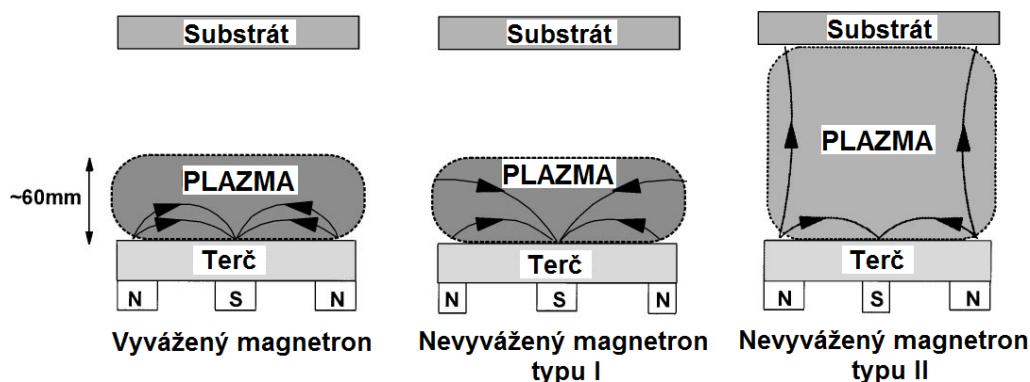
Magnetrony využívají toho, že magnetické pole uspořádané rovnoběžně s povrchem terče a kolmo k elektrickému poli může zachytit sekundární elektrony emitované z katody. Díky přítomnosti magnetického pole se elektrony pohybují po šroubovici, což znamená, že jejich dráha, a tedy i doba setrvání v oblasti u terče, se výrazně prodlouží. Dochází tak ke zvýšení

ionizační účinnosti, hustoty plazmatu v okolí terče, a tím i zvýšení bombardování terče a vyšší depoziční rychlosti. Dalším důsledkem zvýšení stupně ionizace je to, že výboje lze udržet při menších pracovních napětích a tlacích.

V magnetronu jsou magnety uspořádány tak, že jeden pól je umístěn v místě centrální osy terče a druhý pól je tvořen prstencem magnetů okolo vnějšího okraje terče. Dále rozlišujeme dva druhy magnetronů, jejichž uspořádání jsou zobrazena na obr. 14. V konvenčním (vyváženém) magnetronu je plazma soustředěno do okolí terče, jelikož siločáry magnetického pole se uzavírají v prostoru nad terčem. Oblast hustého plazmatu se obvykle rozprostírá do 60 mm od povrchu terče [17]. Jestliže se substrát nachází v této oblasti, jsou vrstvy, které se na něm vytváří, bombardovány ionty, což může výrazně ovlivnit strukturu a vlastnosti vznikajících povlaků. Substráty umístěné mimo tuto oblast se nacházejí v plazmatu s nízkou hustotou a tok iontů na substrát je nízký a nemá vliv na strukturu vznikající vrstvy. energii dopadajících iontů lze zvýšit přivedením záporného předpětí na substrát. Pokud je však toto předpětí příliš velké, může se stát příčinou vzniku defektů a vnitřních pnutí ve vznikajícím povlaku.

K naprašování povlaků bez výskytu nadměrných vnitřních pnutí, kde je třeba vysoká proudová hustota na substrát a relativně nízká energie dopadajících iontů, se preferuje použití nevyváženého magnetronu, kde není magnetické pole symetrické, ale vnější pole je silnější oproti centrálnímu. Některé siločáry se tak uzavírají mezi centrálním a vnějším pólem a zbytek siločar směřuje k substrátu. Oblast plazmatu tak není omezena pouze na prostor v blízkosti terče, ale zasahuje až k substrátu. Sekundární elektrony mohou následovat siločáry, ale díky magnetickému poli nedochází k jejich úniku ke stěnám komory. Koncentrace elektronů před substrátem je tak vyšší, dochází zde k dodatečné ionizaci, a tím i ke zvýšení toku iontů na substrát. Použitím nevyváženého magnetronu lze dosáhnout proudové hustoty iontů až o řád větší než v případě konvenčního magnetronu.

Výše popsaný magnetron je nevyvážený magnetron typu II. Typ I je opačný případ, kdy je zesíleno centrální pole vůči vnějšímu. Siločáry, které se neuzavírají nad terčem, směřují ke stěnám komory. Z toho důvodu je hustota plazmatu v okolí substrátu nízká a toto uspořádání se v praxi obvykle nepoužívá kvůli nízkému iontovému toku na substrát. Uspořádání vyváženého a nevyváženého magnetronu jsou zobrazena na obr. 14.



Obr. 14: Vyvážený a nevyvážený magnetron. Převzato z [17].

2. 4. 3 Reaktivní naprašování

Reaktivní naprašování se používá k vytváření vrstev sloučenin, jako jsou oxidy, nitridy, apod. V komoře je kromě inertního plynu přítomen také reaktivní plyn (např. N_2), který reaguje nejen s rozprášenými atomy, ale také s terčem. V průběhu depozičního procesu se na terči vytváří oblasti pokryté vrstvou sloučeniny, které způsobí pokles depoziční rychlosti. Reakce plynu s povrchem terče se nazývá otrávení terče.

Kromě snížení depoziční rychlosti způsobuje otrávení terče další problémy. Na povrchu nevodivé vrstvy, která se vytvoří na terči, se po dopadu iontů hromadí kladný náboj. Tímto kladným nábojem jsou přitahovány elektrony z terče a vytváří se tak kondenzátor, který se nabíjí a při určité hustotě náboje dojde k průrazu dielektrické vrstvy a ke vzniku mikrooblouků. Při tomto jevu dochází k prudkému nárůstu výbojového proudu a k lokálnímu zahřátí terče. Následkem toho může být z terče uvolněny shluky atomů, které mohou poté způsobit defekty v rostoucí vrstvě.

2. 4. 4 Pulzní magnetronové naprašování

Jednou z výhod pulzního naprašování je, že při reaktivních procesech dochází k periodickému vybíjení náboje akumulovaného na otrávených oblastech terče tak, aby nedošlo k průrazu a vzniku mikrooblouků. Napětí na terči má pulzní průběh, periodicky se mění mezi zápornou a nezápornou hodnotou.

Průběhy pulzů jsou zobrazeny na obr. 15. V době t_{on} je na terč přivedeno záporné napětí a probíhá jeho rozprašování. Zároveň se otrávené oblasti terče nabíjí, proto musí být tento časový interval nastaven tak, aby nedošlo k nabití na hodnotu průrazného napětí a vzniku mikrooblouku. Pro kapacitu deskového kondenzátoru platí:

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (2.5)$$

kde C je kapacita kondenzátoru, Q je náboj, U napětí, ε_r je relativní permitivita, ε_0 permitivita vakua, A je plocha kondenzátoru a d je vzdálenost mezi deskami kondenzátoru.

Dále platí:

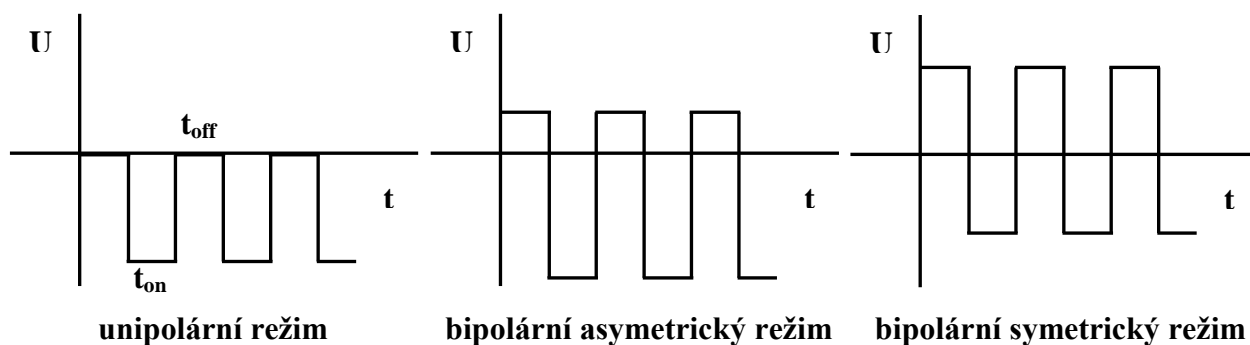
$$j_i t = \frac{Q}{A} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{U}{d} = \varepsilon_r \varepsilon_0 E, \quad (2.6)$$

kde j_i je proudová hustota, t je doba, po kterou teče na terč proud a E je intenzita elektrického pole. Kritickou délku pulzu pak lze vyjádřit:

$$t_{\text{krit}} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_b}{J_i}, \quad (2.7)$$

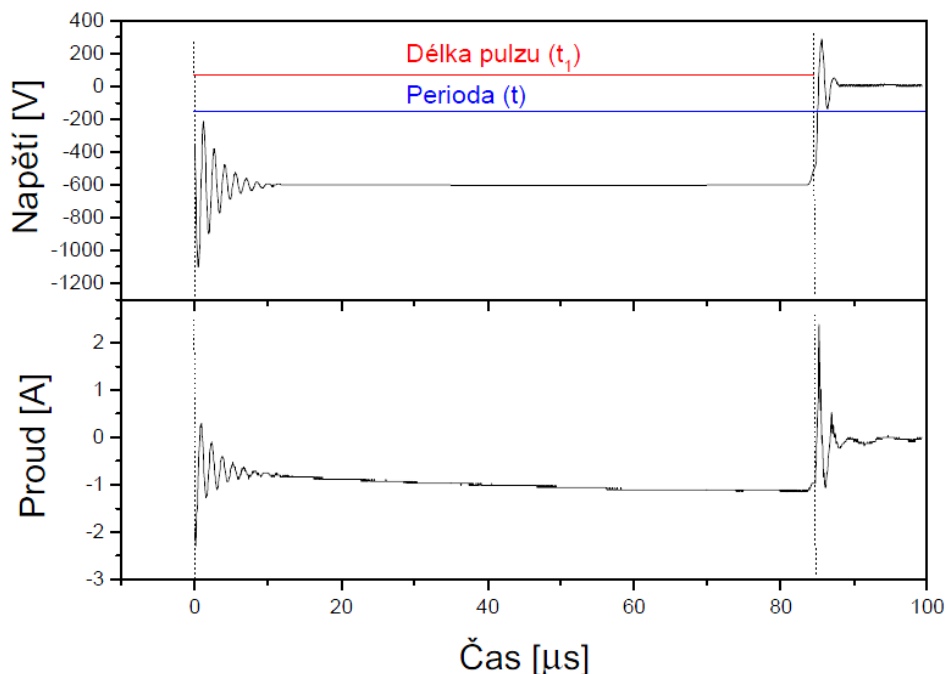
kde E_b je dielektrická pevnost nevodivé vrstvy a J_i je proudová hustota iontů na terč.

Po dobu t_{off} nedochází k rozprašování terče a nahromaděný náboj na terči je pomocí plazmatu odveden. Během časového intervalu t_{off} může být na terč přiváděno nulové nebo kladné napětí. Podle toho také rozlišujeme režimy pulzního magnetronového naprašování. V případě nulového napětí se jedná o unipolární režim, bipolární režim využívá napětí kladného. Bipolární režim může být dále symetrický nebo asymetrický.



Obr. 15: Režimy pulzního naprašování.

Jelikož pulzní magnetronové naprašování redukuje výskyt mikrooblouků, snižuje se také množství defektů v rostoucím povlaku. Lze tedy vytvářet kvalitní a čisté vrstvy. Pulzní režim umožňuje dodání vyššího výkonu za kratší čas, mezi pulzy lze terč chladit a zabránit jeho přehřátí a roztavení. Průběh pulzu z aparatury Balzers je znázorněn na obr. 16.



Obr. 16: Průběh napětí a proudu při pulzní magnetronové depozici na aparatuře Balzers.

Převzato z [18].

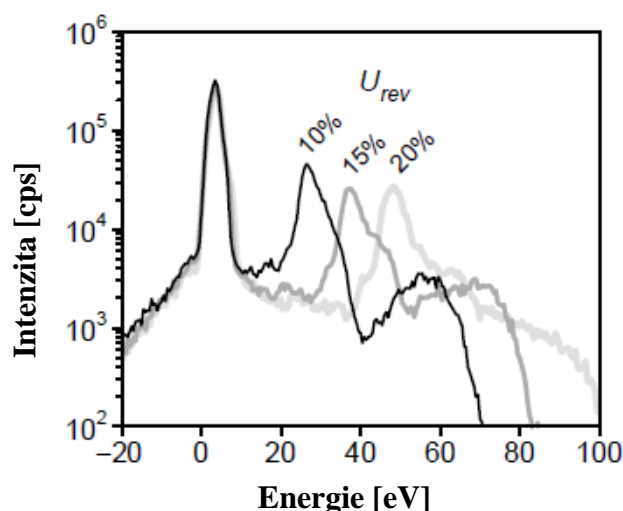
Z výbojové charakteristiky na obr. 16 je patrné, že průběhy napětí a proudu nejsou přesně obdélníkové, avšak na počátku jednotlivých fází pulzu dochází k překmitům. Překmitý na začátku záporného pulzu jsou způsobeny parazitními kapacitami a indukčnostmi. Mnohem důležitější je však překmit napětí do kladných hodnot po skončení záporného pulzu (tzv. *overshoot*). Tento překmit má za následek vznik velkého toku elektronů na terč a dochází tak k rychlému vybití náboje nahromaděného na otrávené oblasti na terči. Zároveň vznikají ionty s vysokou energií, které následně dopadají na substrát a ovlivňují strukturu a vlastnosti rostoucí vrstvy, např. zvýšení hustoty. Jelikož však tento napěťový překmit trvá jen velice krátkou dobu, nedochází obvykle k výraznému zvýšení vnitřního pnutí v materiálu. Kvůli zvýšení energie dodávané do vrstev během *overshootu* je možné deponovat tenké vrstvy na substráty na plovoucím potenciálu, tj. bez použití záporného předpětí, což je velmi výhodné pro průmyslové aplikace. Výhoda možnosti depozice tenkých vrstev na substráty na plovoucím potenciálu spočívá v tom, že v materiálu vzniká značně nižší pnutí

než při použití předpětí. I přes to však byl materiál Hf-B-C v práci [14], který byl pospán v oddílu 2. 2. 3. 2, ve vysokém tlakovém pnutí.

2.5 Hmotnostní spektroskopie při pulzním magnetronovém naprašování

Článek [19] popisuje měření hmotnostních a energetických spekter kladných a záporných iontů v pulzním magnetronovém výboji v Ar a směsích Ar + O₂ a Ar + He. Byl použit planární magnetron s Ti terčem a hmotnostní spektrometr EQP 300 (Hiden Analytical).

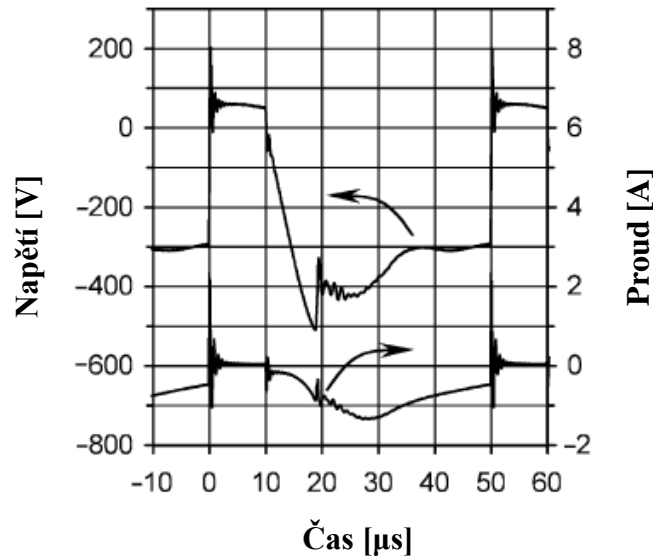
Byla zkoumána energetická rozdělení iontů pro různé parametry výboje (frekvence, délka kladného pulzu, velikost kladného napětí, výkon, tlak Ar). Příklad energetického rozdělení Ar⁺ je uveden na obr. 17. Jsou zde patrné píky v oblasti nízkých a středních energií, a dále vysokoenergetický chvost. V závislosti na parametrech výboje se mění pozice píku v oblasti středních energií (v rozmezí 30 – 60 eV) a dosah vysokoenergetického chvostu (70 – 150 eV). Pozice nízkoenergetického píku však zůstává konstantní kolem 3 eV.



Obr. 17: Časově průměrované energetické rozdělení Ar⁺ pro kladné napětí $U_{rev} = 10\%$, 15% a 20% , frekvenci $f = 50$ kHz, výkon $P = 300$ W, dobu trvání kladného pulzu $T_{rev} = 5$ μ s a tlak $p_T = 4$ mTorr. Převzato z [19].

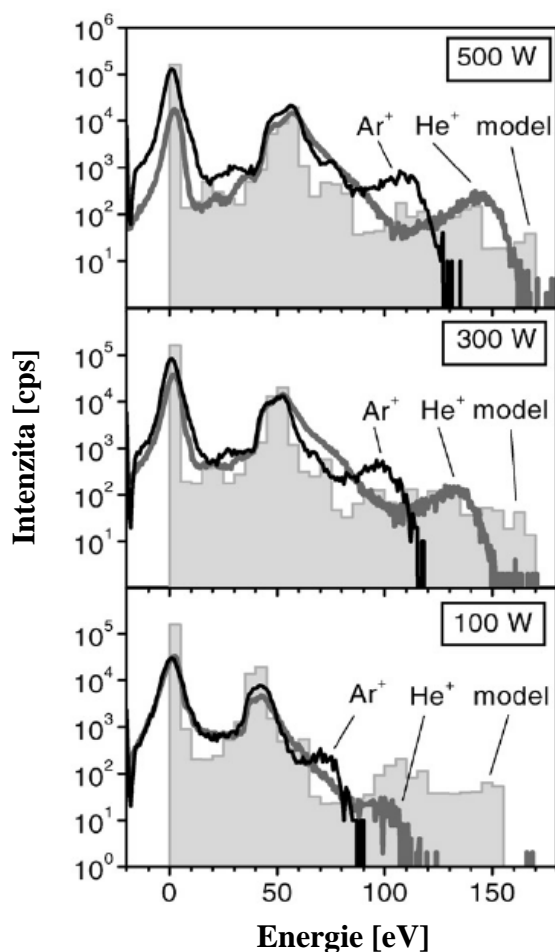
Typický časový vývoj potenciálu katody ukazuje obr. 18. Lze pozorovat, že při změně napětí ze záporných do kladných hodnot dochází k překmitu napětí do kladných hodnot (tzv. overshoot). Na základě zkoumání časových vývoje výbojového napětí a proudu bylo zjištěno, že pík v oblasti nízkých energií odpovídá části pulzu, kdy je potenciál katody záporný a potenciál plazmatu v blízkosti hmotnostního spektrometru je okolo 3 V. Pík zaznamenaný v části spektra o středních energiích vzniká během pulzu s kladným napětím,

kdy je potenciál katody kladný a potenciál plazmatu se blíží až 50 V. Dalším důležitým zjištěním bylo, že vysokoenergetický chvost souvisí s překmitem napětí do kladných hodnot.



Obr. 18: Typické časové vývoje napětí a proudu výboje pro $f = 20 \text{ KHz}$,
 $U_{rev} = 20 \%$, $T_{rev} = 10 \mu\text{s}$, $p_T = 4 \text{ mTorr}$ a $P = 300 \text{ W}$. Převzato z [19].

Obr. 19 ukazuje srovnání energetických rozdělení měřených pro různé výkony ve směsi Ar + He s energetickým rozdělením spočítaným na základě časového vývoje napětí (obr. 18). Na základě obr. 19 je patrné, že vysokoenergetický chvost energetického rozdělení pro He^+ při všech výkonech dosahuje k vyšším energiím než v případě Ar^+ , což lze vysvětlit nižší hmotností iontu He^+ , který tak může snáze následovat rychlé změny potenciálu, a tudíž získává více energie než těžký iont Ar^+ . Na základě podrobného zkoumání časových vývojů potenciálu katody bylo zjištěno, že pro výkony 100 a 500 W je maximální napětí při překmitu 154 V, resp. 172 V, a doba trvání překmitu je 226 ns, resp. 311 ns. Nárůst energie iontů He^+ (cca o 50 eV) je tak způsoben nejen vyšším překmitem napětí, který se liší jen o 20 V, ale také delším trváním překmitu.

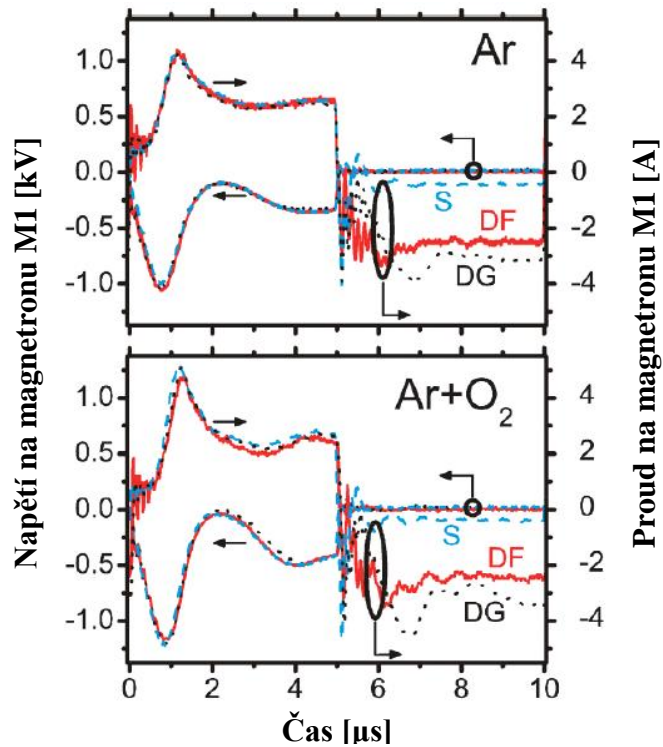


Obr. 19: Rozdělovací funkce pro Ar^+ ($m/q = 36$ amu) a He^+ (4 amu) v pulzním výboji ve směsi Ar + He (3:1) při $f = 20$ KHz, $U_{rev} = 20$ %, $T_{rev} = 10$ μ s, $p_T = 4$ mTorr a $P = 100, 300$ a 500 W. Převzato z [19].

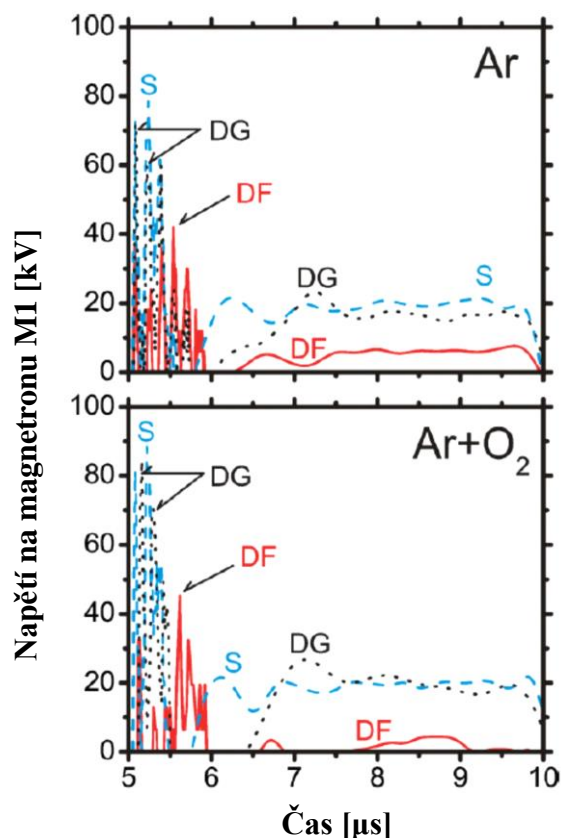
Práce [20] se zabývala zkoumáním iontových toků v pulzních výbojích s duálním magnetronem při depozici vrstev TiO_2 ve směsi Ar + O_2 při celkovém tlaku 0,9 Pa s parciálním tlakem kyslíku 0,2 Pa. Maximální povrchová teplota substrátu byla 160 °C. Oba magnetrony pracovaly ve stejném bipolárním asymetrickém (kladné napětí ≈ 10 % záporného napětí) režimu při opakovací frekvenci 100 kHz s fixní délkou pulzu 50 % periody, avšak s posunem o polovinu periody. Časově průměrovaná hmotnostní spektroskopie s energiovým rozlišením byla provedena v místě substrátu 100 mm od terčů. Jejím účelem bylo zjistit energetické rozdělení iontů a složení celkových iontových toků na substrát během depozice vrstev TiO_2 při použití duálního magnetronu ve dvou různých uspořádáních – s plovoucím (DF) a uzemněným zdrojem (DG). Také byl zkoumán případ jednoduchého magnetronu (S).

Na obr. 20 jsou zobrazeny časové vývoje výbojového napětí $U_d(t)$ a proudu $I_d(t)$. Obr. 21 ukazuje časové vývoje $U_d(t)$ v čase 5 – 10 μ s. V časovém vývoji napětí lze identifikovat tři odlišné fáze: záporný napěťový pulz, krátkodobý překmit napětí do kladných

hodnot a kladný pulz. Odlišná uspořádání duálního magnetronu vedla ke změnám $U_d(t)$ a $I_d(t)$ při stejných podmínkách. V případě DF systému bylo pozorováno nižší napětí $U_d(t)$ během kladného pulzu a také napěťové překmity byly oproti DG systému výrazně nižší (až o 40 V). Ve směsi Ar + O₂ vzrostly hodnoty výbojového napětí během záporného pulzu oproti hodnotám získaným v čistém Ar. Kvůli vyšším hodnotám $U_d(t)$ byly u systémů DG a S překmity napětí při reaktivním naprašování vyšší. V případě DF systému byl napěťový překmit téměř stejný a $U_d(t)$ během kladného pulzu nižší oproti výboji v čistém Ar.

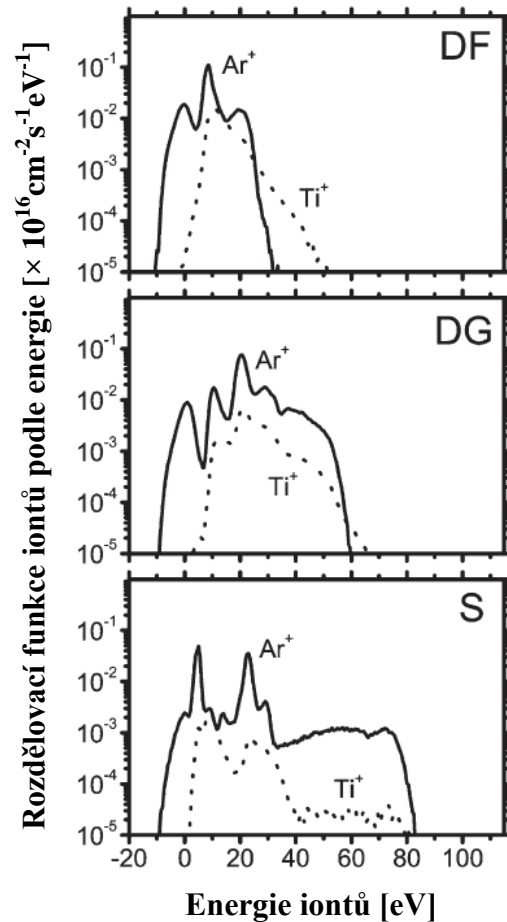


Obr. 20: Časové vývoje napětí a proudu magnetronu M1 v čistém Ar při tlaku $p_T = 0,9 \text{ Pa}$ a ve směsi Ar + O₂ při celkovém tlaku $p_T = 0,9 \text{ Pa}$. Převzato z [20].



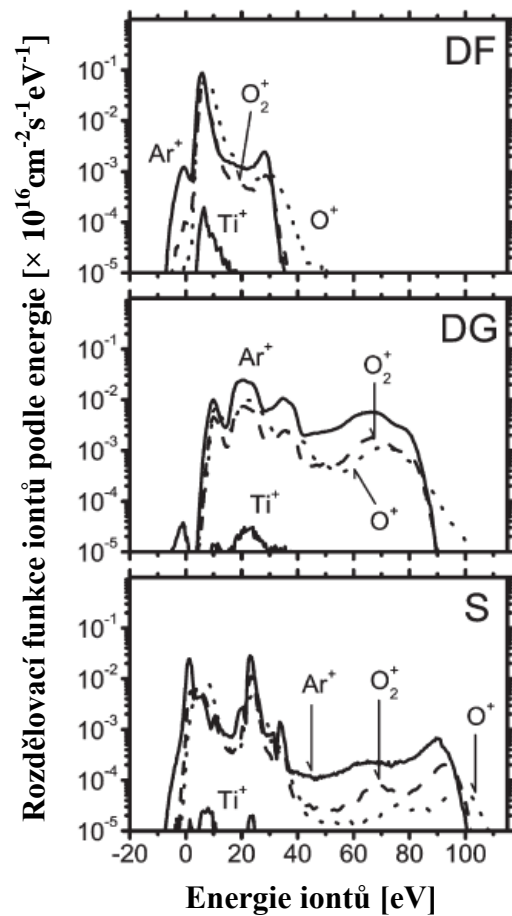
Obr. 21: Časové vývoje napětí magnetronu M1 během kladných pulzů napětí ($t = 5 - 10 \mu\text{s}$) pro různá uspořádání při stejných podmínkách jako na obr. 20. Maximální hodnoty napětí při překmitu jsou označeny šipkami. Převzato z [20].

Obr. 22 ukazuje časově průměrovaná energetická rozdělení iontů Ar^+ a Ti^+ měřená v místě substrátu v čistém Ar při tlaku 0,9 Pa. Tvar měřených energetických rozdělení souvisí s třemi identifikovanými fázemi periody (viz obr. 20), podobně jako v práci [19] zmíněné výše. Vysokoenergetické ionty (až 83 eV) jsou generovány během krátkodobého napěťového překmitu. Pro systém s duálním magnetronem s plovoucím zdrojem (DF) jsou energetická rozdělení iontů poměrně úzká s potlačeným vysokoenergetickým chvostem. To je důsledek výrazně nižších napěťových překmitů ($\approx 40 \text{ V}$, viz obr. 21). Na obr. 22 lze pozorovat, že energetické chvosty energetických rozdělení iontů Ti^+ pro systémy DF a DG dosahují k vyšším energiím.



Obr. 22: Časově průměrovaná energetická rozdělení iontů Ar^+ a Ti^+ v místě substrátu v čistém Ar při tlaku $p_T = 0,9 Pa$. Převzato z [20].

Obr. 23 ukazuje časově průměrovaná energetická rozdělení Ar^+ , O_2^+ , O^+ a Ti^+ měřená v místě substrátu ve směsi $Ar + O_2$ při celkovém tlaku $0,9 Pa$ a parciálním tlaku kyslíku $0,2 Pa$. Jak ukazuje obr. 23, energetická rozdělení iontů získaná pro systémy S a DG ve směsi $Ar + O_2$ dosahují vyšších energií (o 25 , resp. $35 eV$) než v čistém Ar . Hlavním důvodem jsou vyšší napěťové překmity při reaktivním naprašování (viz obr. 20). Naopak žádné rozšíření energetického rozdělení iontů nebylo pozorováno pro systém DF, a to z důvodu téměř stejných napěťových překmitů v Ar i ve směsi $Ar + O_2$.



Obr. 23: Časově průměrovaná energetická rozdělení iontů Ar^+ , Ti^+ , O^+ a O_2^+ v místě substrátu ve směsi $Ar + O_2$ při celkovém tlaku $p_T = 0,9 \text{ Pa}$.

Převzato z [20].

3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

1. Prostudovat současný stav problematiky v oblasti hmotnostní spektroskopie magnetronových výbojů a přípravy a vlastností multikomponentních materiálů na bázi Me-B-C-N (kde Me může být Ti, Zr, nebo Hf).
2. Zvládnout přípravu vrstev Me-B-C-(N) na depoziční aparatuře Balzers BAS 450.
3. Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky, vnitřního pnutí a elektrické rezistivity vrstev.
4. Zvládnout obsluhu hmotnostního spektrometru Hiden EPQ 300.
5. Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry, vlastnostmi vrstev a energiemi iontů.

4 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

4.1 Depoziční systém

4.1.1 Popis depozičního systému

Byla použita depoziční aparatura Balzers BAS 450 s modifikovaným držákem substrátů. Depoziční systém se skládá z vakuové komory, magnetronu, čerpacího systému, pulzního zdroje, terče, držáku substrátů a systémů pro regulaci tlaku a složení výbojové směsi. Schéma depozičního systému je na obr. 24. Jeho konstrukční parametry jsou uvedeny níže:

Vakuová komora

- Průměr: 445 mm.
- Výška: 500 mm.
- Vnitřní povrch uzemněné stěny: cca 1 m².
- Objem: cca 75 l.

Rozprašovaný terč

- Umístěn nad planárním nevyváženým pulzním magnetronem.
- Společně s magnetronem během depozice chlazen vodou.
- Rozměry: 254 × 127 mm.
- Plocha: 323 cm², erozní zóna 170 cm².
- Materiál B₄C překrývaný destičkami přechodového kovu (Ti, Zr či Hf) o rozměrech 55 × 25 mm přichycenými destičkami o rozměrech 76 × 30 mm a ocelovými šrouby.

Modifikovaný kruhový držák substrátů

- Průměr: 80 mm.
- Infračerveně vyhříváný do 650 °C.
- Měření teplot termočlánkem typu J.
- Vzdálenost mezi terčem a substrátem: 100 mm.
- Substráty vždy na plovoucím potenciálu.

Pulzní zdroj napětí pro magnetron

- Frekvence: 0,5-50 kHz.
- Maximální napětí: 1000 V.
- Maximální proud: 120 A.

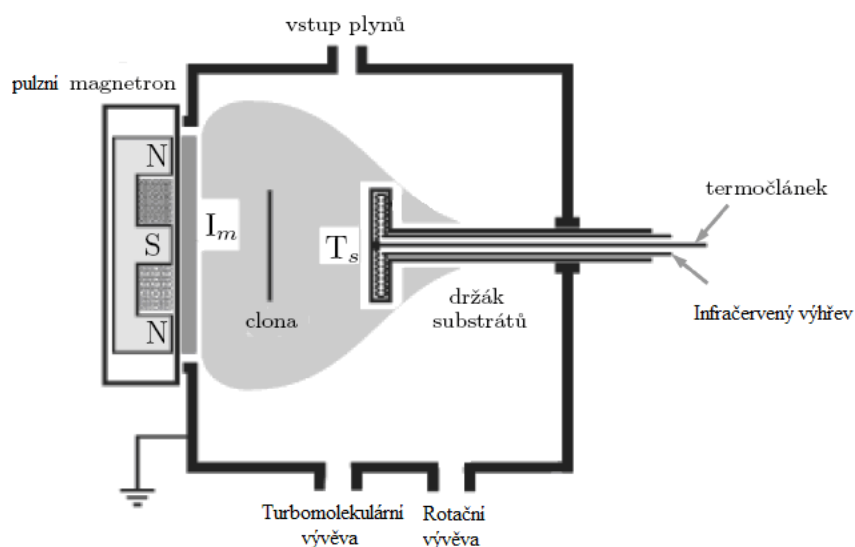
Čerpací systém

- Rotační olejová vývěva ALCATEL 2033C2 pro dosažení primárního vakua. Čerpací rychlost 30 m³/hod pro vzduch.
- Turbomolekulární vývěva Pfeiffer THM 1600 MP pro dosažení vysokého vakua. Mezní tlak < 10⁻⁸ mbar. Čerpací rychlost pro N₂ 1400 l/s. Předčerpávána membránovou vývěvou Pfeiffer Vacuum MVP 160-3. Čerpací rychlost pro vzduch 10 m³/hod, mezní tlak 200 Pa.

Měření tlaku

- Piraniho měrky pro střední a vysoké vakuum pro měření tlaku v komoře a obou vývěvách.
- Ionizační měrka pro měření základního tlaku před depozicí (~10⁻³ Pa).
- Velmi přesný kapacitron MKS 600 pro měření tlaku během depozice (0,5 Pa).

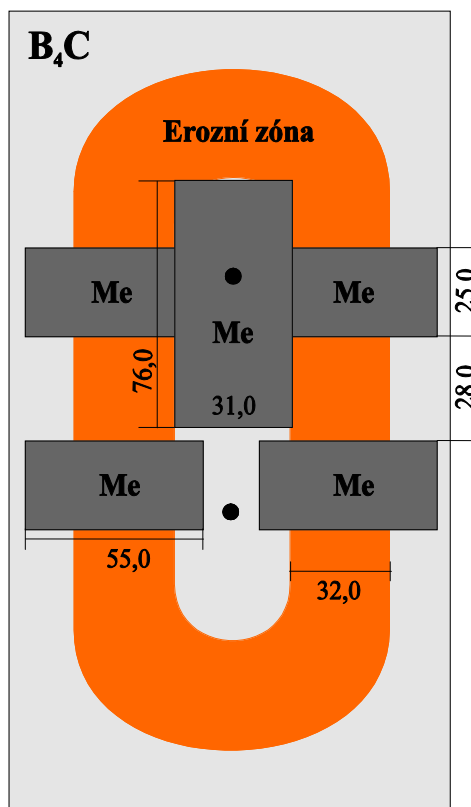
Za účelem snížení obsahu vodíku ve vrstvách byly plyny přiváděny co nejkratším potrubím. Argon a dusík byly z tlakových lahví přiváděny přímo do pracovní komory. Průtoky plynů byly řízeny řídicí jednotkou MKS Multi Gas Controller 647C.



Obr. 24: Schéma deponiční aparatury Balzers. Převzato z [21].

4. 1. 2 Složení terče a rozložení substrátů

Byl použit složený terč Me-B₄C (Me = Ti, Zr nebo Hf) tvořený deskou B₄C o čistotě 99,9 %, která byla překryta destičkami přechodového kovu. Destičky byly k terči připevněny pomocí držáků připevněných ocelovými šrouby, které nezasahovaly do erozní zóny terče. Rozložení terče ukazuje obr. 25.



Obr. 25: Schéma uspořádání terče Me-B₄C (Me = Ti, Zr nebo Hf) se zvýrazněnou erozní zónou.

Vrstvy byly deponovány na substráty z čistého křemíku s orientací (100). Pro měření mechanických vlastností byly použity čtvercové substráty o rozměru 10 × 10 mm. Pnutí ve vrstvách bylo měřeno na substrátech o rozměrech 5 × 35 mm. Držák substrátu měl kruhový tvar. Substráty byly k držáku připevněny kovovými plíšky přitlačovanými k substrátu pomocí šroubků.

4.2 Použité parametry

Při depozici tenkých vrstev Me-B-C-N byly použity následující depoziční parametry:

- Složený terč: 55 % B₄C + 45 % Me
- Výkon v periodě: 300 W; 500 W; 700 W
- Délka pulzu: 85 μs
- Opakovací frekvence: 10 kHz
- Střída: 85 %
- Pracovní směs plynů: 95 % Ar + 5 % N₂
- Tlak: 0,5 Pa; 1,5 Pa
- Substráty: Si (100)
- Teplota substrátu: 450 °C

- Vzdálenost terč-substrát: 100 mm
- Substráty na plovoucím potenciálu $U_f \approx -40$ V

4.3 Charakterizace vrstev

4.3.1 Měření mechanických vlastností

Mezi důležité vlastnosti tenkých vrstev patří jejich mechanické vlastnosti. Především se jedná o tvrdost, vnitřní pnutí, Youngův modul pružnosti a elastické zotavení.

4.3.1.1 Měření tvrdosti

Tvrdost materiálu H je definována jako jeho schopnost odolávat vniku cizího tělesa přesných geometrických rozměrů, tzv. indentoru. Po zatížení indentoru se změří hloubka (příp. šířka či tvar) vtisku. Z důvodu malé tloušťky vrstev však nelze použít klasické měření tvrdosti (tzv. makrotvrdosti), jelikož by s tvrdostí vrstvy byla zároveň měřena tvrdost substrátu pod vrstvou. Z toho důvodu se u tenkých vrstev měří mikrotvrdost, pomocí mikrotvrdoměru. Použitý systém Fischerscope H100 umožňuje proměření celé zatěžovací (resp. odlehčovací) křivky (tj. závislosti hloubky vniku na zatěžovací síle) a určení indentační tvrdosti. Zatěžovací sílu lze volit v rozsahu 0,4 – 1000 mN. Pro všechny vzorky byla zvolena zátěž 20 mN. Indentorem je diamantový hrot o tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° (Vickersův hrot).

Indentační tvrdost H je dána jako:

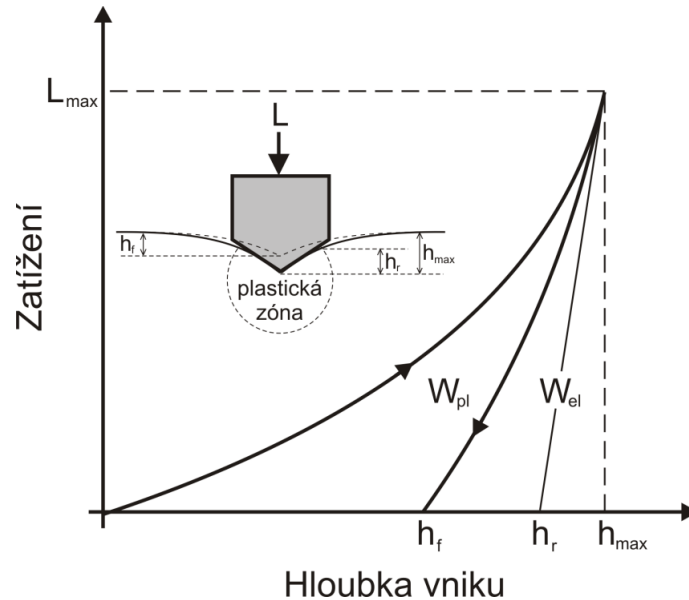
$$H = \frac{F_{\max}}{A_p}, \quad (4.1)$$

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla, A_p je průmět kontaktní plochy do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Pro Vickersův hrot je $A_p = 26,43 h_c^2$, kde h_c je tzv. korigovaná hloubka vniku, která je podle normy dána:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon(h_{\max} - h_r), \quad (4.2)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vniku, h_r je tzv. plastická hloubka vniku (průsečík tečny lineární části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku), ε je korekční faktor tvaru hrotu (pro jehlan $\varepsilon = 0,75$).

Obr. 26 zobrazuje typickou zatěžovací a odlehčovací křivku. Celková deformační práce W_t při měření je dána celkovou plochou pod zatěžovací křivkou. Deformační práce má elastickou (W_{el}) a plastickou (W_{pl}) složku. Poměr obou složek W_{el}/W_{pl} se označuje jako elastické zotavení a popisuje elasticitu materiálu.



Obr. 26: Zatěžovací, resp. odlehčovací křivka a schématické znázornění vnikání indentoru do materiálu při měření mikrotvrdoměrem. Převzato z [22].

4. 3. 1. 2 Měření Youngova modulu pružnosti

Youngův modul pružnosti je materiálovou konstantou, která udává míru plastické deformace v závislosti na přiloženém napětí. Lze ho určit mikrotvrdoměrem, a to pomocí Hookova zákona, který platí pro lineární část odlehčovací křivky:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (4.3)$$

kde ε je poměrné prodloužení, σ je působící napětí a E je Youngův modul pružnosti.

V případě tenkých vrstev se obvykle používá efektivní Youngův modul pružnosti, který je dán vztahem:

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2}, \quad (4.4)$$

kde ν je Poissonova konstanta udávající poměr mezi napětím ve směru působící zátěže a napětím kolmým k tomuto směru. Změříme-li mikrotvrdomost a efektivní Youngův modul pružnosti, lze vyjádřit poměr H/E^* , který je významný pro popis odolnosti materiálu vůči vzniku a šíření trhlin. Bylo zjištěno, že platí-li podmínka $H/E^* \geq 0,1$, pak má daný materiál zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin.

4.3.2 Měření tloušťky a vnitřních pnutí

Měření byla prováděna na přístroji Dektak 8 Stylus Profiler (Veeco), který se nachází na stolku se vzduchovými polštáři za účelem snížení vlivu otřesů na měření.

4.3.2.1 Měření tloušťky vrstvy

Tloušťka vrstvy se určuje pomocí schodu, který vznikne v důsledku toho, že v průběhu depozičního procesu je část vzorku zakryta a není na ni tedy nanášena vrstva. Při měření je vzorek umístěn pod měřicí věží a přejíždí přes něj diamantový hrot zatížený určitou silou, který kopíruje povrch vzorku a umožňuje tak určit výšku schodu, tj. tloušťku deponované vrstvy.

4.3.2.2 Měření pnutí ve vrstvách

Pnutí se vyhodnocuje pomocí průhybu vzorků o rozměrech 30×5 mm, který se měří profilometrem. Výsledkem je graf pnutí, který je poté zpracován a vnitřní pnutí lze určit na základě Stoneyho formule [23]:

$$\sigma^* = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\nu_s) h_v R}, \quad (4.5)$$

kde E_s je Youngův modul pružnosti substrátu, h_s je tloušťka substrátu, ν_s je Poissonova konstanta substrátu, h_v je tloušťka vrstvy a R je poloměr křivosti vzorku. Pro průhyb vzorku $\delta \ll R$ platí:

$$R = \frac{L^2 + 4\delta^2}{8\delta}. \quad (4.6)$$

Započítáme-li průhyb substrátu před nanášením vrstvy, je třeba poloměr křivosti R upravit:

$$R = \frac{R_{\text{pred}} \times R_{\text{po}}}{R_{\text{pred}} - R_{\text{po}}}, \quad (4.7)$$

kde R_{pred} je poloměr křivosti substrátu před depozicí a R_{po} je poloměr křivosti po depozici.

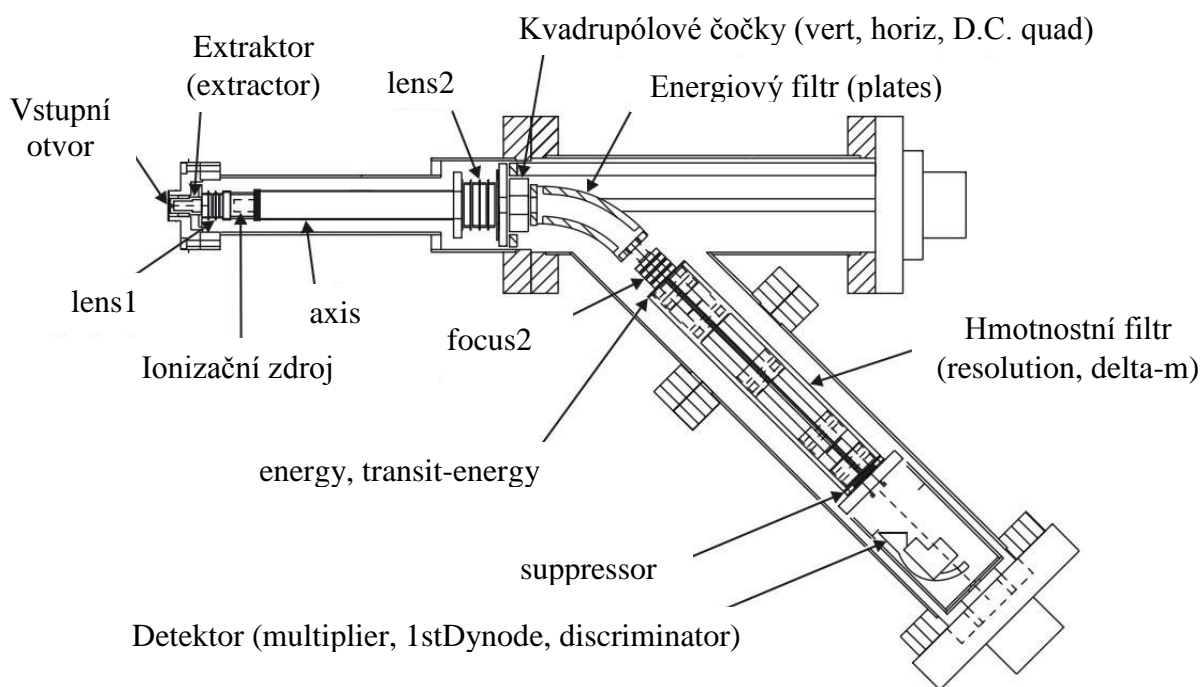
4.4 Systém pro hmotnostní spektroskopii

Hmotnostní spektroskopii lze použít ke zjišťování rozdělovacích funkcí energií iontů a složení iontového toku na substrát, popř. také k vysvětlení rozdílů v rozprašování různých prvků ze složených terčů ve výbojích.

Pro měření byl použit hmotnostní spektrometr s energiovým rozlišením Hiden EQP 300, jehož uspořádání je zobrazeno na obr. 27. Funkce tohoto spektrometru byla podrobně

popsána v práci [24]. Spektrometr se skládá z extraktoru, ionizačního zdroje, energiového filtru, hmotnostního filtru a detektoru. Spektrometr může pracovat ve dvou různých módech. V módu SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) se pracuje s ionty, které jsou vytvářeny vně spektrometru. V módu RGA (Residual Gas Analysis) jsou neutrální částice ionizovány ve vnitřním zdroji spektrometru po jejich vstupu do zařízení (v této práci nepoužito).

Ionty vstupují do spektrometru přes vstupní otvor v oblasti extraktoru (v případě neutrálních částic jsou vytvořeny uvnitř) a jsou fokusovány čočkami („Lens1“ a „Lens2“) a kvadrupólovými čočkami („Vert“, „Horiz“ a „D. C. Quad“). Následně vstupují do elektrostatického energiového filtru, přes který mohou projít pouze ionty, jejichž kinetická energie je v určitém rozmezí. Dále jsou fokusovány čočkami („Focus2“). Poté jsou na elektrody kvadrupólového hmotnostního filtru přiložena časově proměnná napětí, která určují rozmezí hodnot poměru hmotnosti ku elementárnímu náboji m/q iontů, které projdou a dopadají na konverzní elektrodu a vyrážejí z ní elektrony. Energie, s jakou ionty na elektrodu dopadají, je určena napětím „1st Dynode“. Nakonec je signál zesílen v násobiči a detekován. Všechny čočky spektrometru jsou elektrostatické.



Obr. 27: Schéma uspořádání spektrometru. Spektrometr se skládá z extraktoru, ionizačního zdroje, energiového filtru, hmotnostního filtru a detektoru. Všechny prvky ovlivňující trajektorii iontů jsou elektrostatické: extrakční elektroda (extractor), fokusující čočky (lens1, lens2, vert, horiz, D.C. quad a focus2), elektrody ovlivňující rychlost iontů (axis, energy, transit-energy), elektrody energiového filtru (plates), elektrody hmotnostního filtru (resolution, delta-m) a detektoru (multiplier, suppressor, 1stDynode). Převzato z [25].

Tlak v hmotnostním spektrometru nesmí překročit určitou hodnotu, aby byla zajištěna správná funkce detektoru a nedocházelo ke srážkám iontů prolétajících spektrometrem. Z toho důvodu je spektrometr vyčerpán turbomolekulární vývěvou a průměr vstupního otvoru lze regulovat v závislosti na tlaku vně spektrometru. Vysoký tlak v oblasti detektoru může způsobit jeho poškození. Proto je tlak v blízkosti detektoru sledován použitím Penningovy měřky a dosáhne-li tlak kritické hodnoty, je detektor automaticky vypnut.

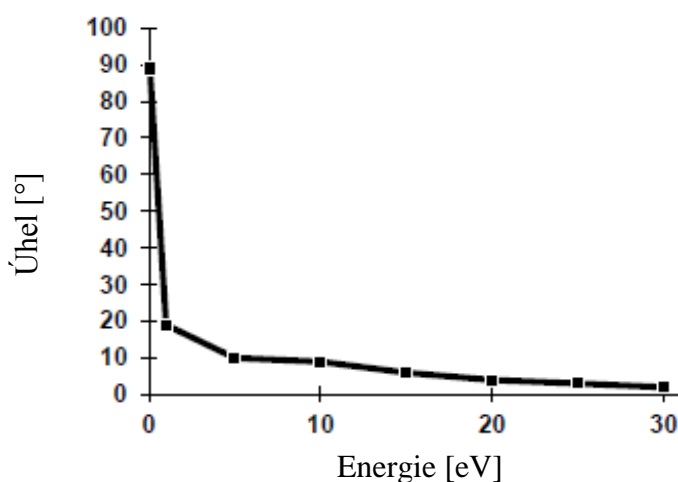
4. 4. 1 Citlivost spektrometru

Spektrometr detekuje ionty, jejichž kinetická energie a poměr hmotnosti k náboji m/q jsou v určitém rozmezí hodnot. Jak kinetická energie, tak i poměr m/q však mohou být ovlivněny vlastnostmi iontů některých prvků a také nastavením spektrometru. Některé ionty nelze detekovat kvůli uspořádání extraktoru a kvůli omezením detektoru.

Obecně závisí poměr výstupního signálu spektrometru k velikosti toku iontů do vstupního otvoru na následujících faktorech [24]: směrovostí toku příslušných iontů; vlastnostech extrakčního systému; energiovém filtru; elektrostatických čočkách; hmotnostním filtru; detektoru.

4. 4. 1. 1 Exktraktor – závislost na úhlu dopadu iontů

Extraktor není schopen směřovat ionty s vysokou kinetickou energií, které do něj dopadají pod vysokými úhly, dále do přístroje. Ionty s určitou kinetickou energií jsou tedy směřovány dále do spektrometru, je-li úhel jejich dopadu menší nebo roven určité hodnotě. Graficky je závislost úhlu dopadu, pro který je ještě možná detekce dopadajících iontů, na energii iontů pro spektrometr Hiden EQP 300 zobrazena na obr. 28.

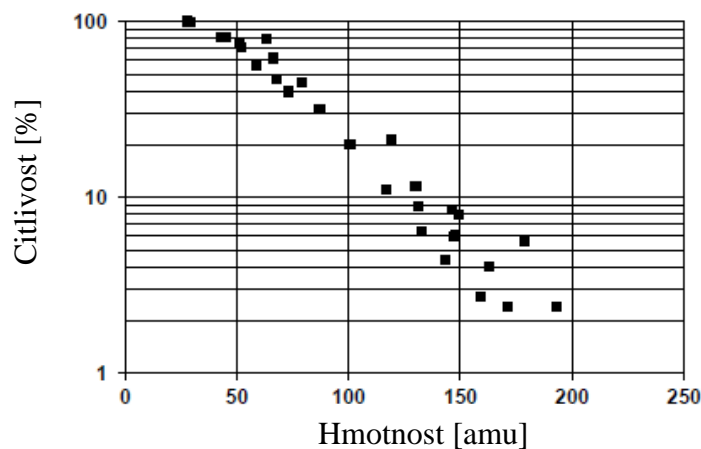


Obr. 28: Závislost úhlu dopadu iontů do extraktoru, kdy je ještě lze detekovat, na energii iontů.

Převzato z [24].

4. 4. 1. 2 Rozlišení hmotností

Na obr. 29 je vykreslena závislost citlivosti spektrometru na hmotnosti měřených složek. Lze pozorovat, že s rostoucí hmotností klesá citlivost detektoru.



Obr. 29: Hmotnostní rozlišení spektrometru. 100% citlivosti bylo dosaženo pro hmotnost 28 amu. Převzato z [24].

4. 4. 1. 3 Citlivost detektoru

Spektrometr je vybaven detektorem typu channeltron (kanálkový elektronový zesilovač). Po dopadu iontů na konverzní elektrodu jsou z jejího povrchu emitovány sekundární elektrony, které jsou urychlovány kladným potenciálem směrem k násobiči. Uvnitř násobiče je signál zesílen urychlením elektronů směrem k elektrodám, na něž je přivedeno postupně rostoucí kladné napětí. Elektrony (primární) jsou po dopadu na každou z elektrod částečně odraženy, absorbovány a způsobují emisi sekundárních elektronů z elektrod. Odražené primární a emitované sekundární elektrony jsou urychlovány k další elektrodě, čímž dochází k lavinovitému nárůstu počtu elektronů. Nakonec jsou elektrony detekovány.

Počet iontů, které lze detekovat za jednotku času, je omezen, jelikož signál je detekován po určitý časový interval. Může se tak stát, že některé ionty dopadnou na konverzní elektrodu, zatímco jsou stále vytvářeny elektrony po dopadu předchozího iontu. Z toho důvodu by intenzita neměla překročit 5×10^6 cps (counts per second).

4. 4. 2 Pořízení spektra

Před měřením je nejprve nutné se ujistit, že kontaminace pocházející z povrchů komory a ze spektrometru samotného výrazně neovlivňuje měřené výsledky. Znečišťující plyny adsorbované na površích uvnitř spektrometru lze odstranit vypékáním pomocí externího ohřevu a vnitřního ohřevu umístěným v ionizační oblasti spektrometru.

Když je zajištěno, že koncentrace kontaminujících prvků je dostatečně nízká, lze přistoupit k ladění spektrometru. S ohledem na rozlišení energií a hmotností je rozumné ladit spektrometr použitím iontů nejvíce zastoupených prvků a použít stejné nastavení spektrometru také během měření toků všech dalších prvků. Různá nastavení spektrometru použitá pro různé prvky by způsobila další komplikace při interpretaci spekter.

Rozmezí energií iontů detekovaných spektrometrem je omezeno napěťovým zdrojem „Energy“, který může dosáhnout předpětí v rozmezí od -100 V do +100 V. Dále je možné dosáhnout předpětí v celém spektrometru vnitřním napěťovým zdrojem „Reference“. Tak mohou být detekovány také ionty s energiemi převyšujícími 100 eV.

4. 4. 3 Zpracování spekter

Při interpretaci měřených spekter je třeba diskutovat následující faktory, které mohou mít vliv na tvar měřeného spektra:

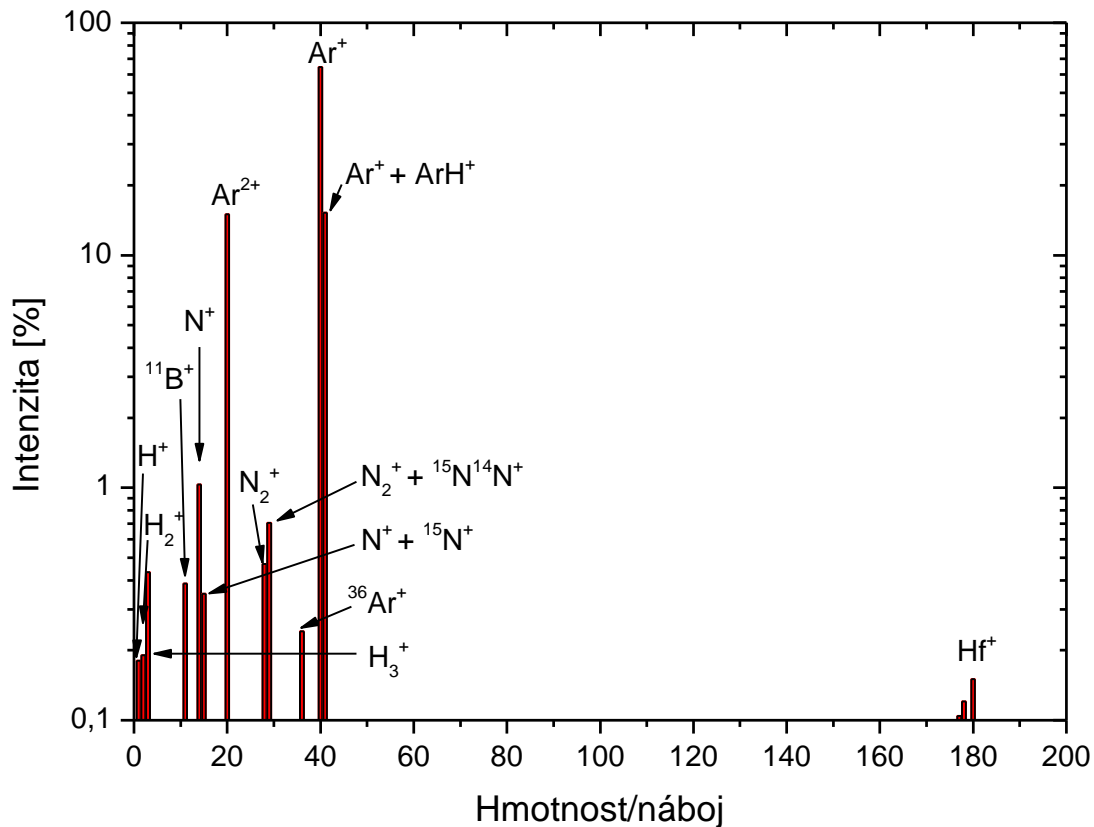
- (1) Úhel dopadu iontů (viz výše). Kvůli neznámému směrovému rozdělení toku iontů a kvůli komplikovanému charakteru trajektorií částic v přielektrodové oblasti v plazmatu je vliv úhlu dopadu iontů na jejich detekci zanedbán.
- (2) Zesílení intenzity signálu vícenásobných iontů. Rozložení energie násobných iontů procházejících skrz energiový filtr je přímo úměrné násobnosti iontu, což vede k vyššímu signálu vícenásobných iontů. Také doba průletu vícenásobných iontů přes kvadrupólový hmotnostní filtr klesá s druhou odmocninou násobnosti iontu, tj. rychlost iontu při jeho pohybu přes filtr roste, a tudíž je filtrování podle hmotnosti omezeno, což také vede k vyššímu signálu.
- (3) Zesílení signálu iontů s různými poměry hmotnosti k náboji. V oddíle 4. 4. 1. 2 bylo ukázáno, že signál iontů s vyšším poměrem hmotnosti k náboji je potlačen.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Velice zajímavým materiálem, který byl v práci [11] popsán, byl systém Zr-B-C-N připravený přidáním 5 % dusíku do plynné směsi a 45 % Zr v erozní zóně terče, který vykazoval vysokou tvrdost (37 GPa), nízké tlakové pnutí (0,6 GPa), vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor pouze $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) a vysokou oxidační odolnost (do 550 °C). Proto budou podobné materiály, tj. připravené ve směsi plynů 95 % Ar + 5 % N₂ s 45 % přechodového kovu na terči, zkoumány také v této práci. Vysoký obsah přechodového kovu na terči (45 %) je využit pro zvýraznění efektu odražených částic. Získané výsledky jsou však platné i pro nižší podíly přechodového kovu na terči, a to pro reaktivní i nereaktivní depozici.

5.1 Hmotnostní spektroskopie při pulzním magnetronovém naprašování

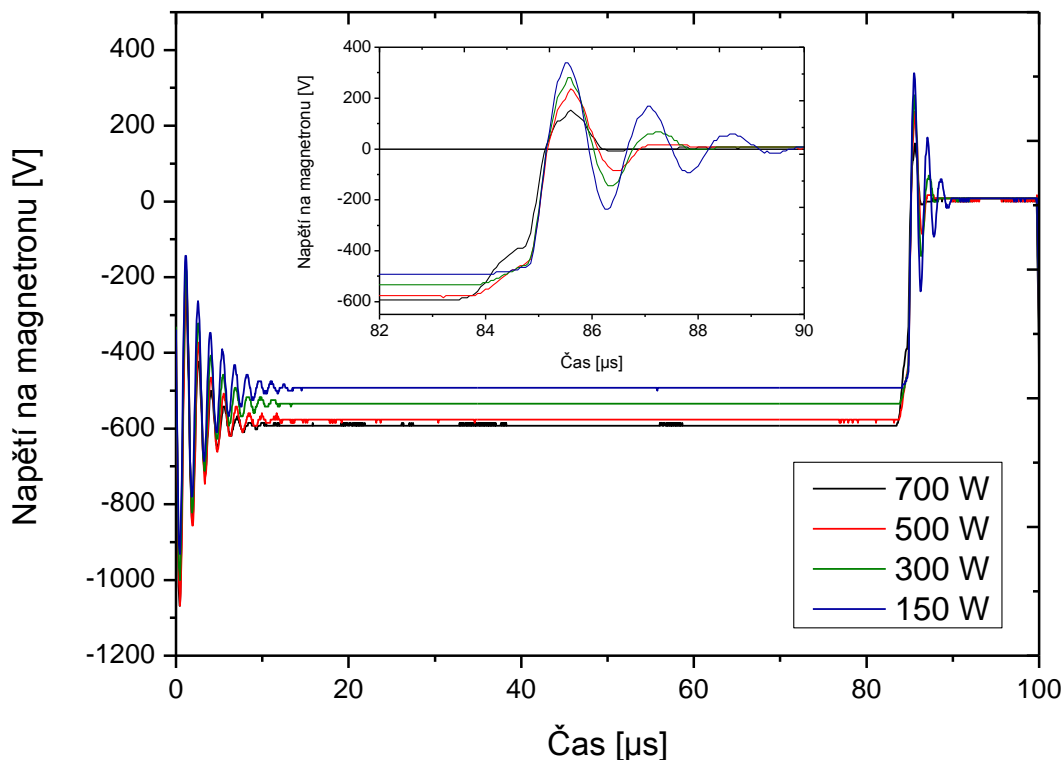
Obr. 30 ukazuje časově zprůměrované hmotnostní spektrum pro případ pulzní depozice ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B₄C + 45 % Hf. Je zřejmé, že převládá zastoupení iontů Ar⁺, Ar²⁺, N⁺ a N₂⁺, které pocházejí z výbojové směsi, přičemž dominantní je výskyt argonových iontů, a to z důvodu vyššího zastoupení Ar ve směsi pracovních plynů. Dále lze na obr. 30 identifikovat ionty rozprášeného materiálu, B⁺ a Hf⁺. Kromě toho byly v malém množství zaznamenány nečistoty v podobě H⁺, H₂⁺ a H₃⁺. Zaznamenané intenzity Hf⁺ jsou velice nízké, což je důsledkem slabého rozprašování Hf. Z výše uvedených důvodů budou pro popis všech jevů v následujících kapitolách využity právě argonové ionty.



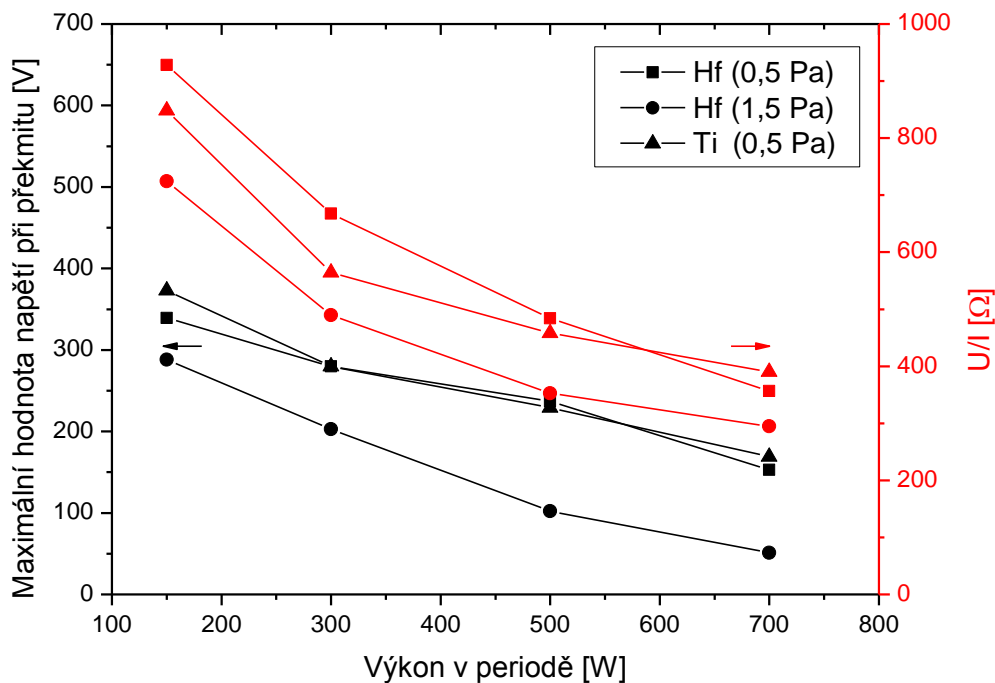
Obr. 30: Časově zprůměrované hmotnostní spektrum při pulzním magnetronovém naprašování ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B₄C + 45 % Hf.

5. 1. 1 Výbojová charakteristika

Na obr. 31 je vykreslen typický časový vývoj napětí na magnetronu, kde lze identifikovat tři fáze: v čase $t = 0 - 85 \mu\text{s}$ je na magnetron přivedeno záporné napětí. Bezprostředně po skončení záporného pulzu dochází ke krátkodobému překmitu napětí (*overshootu*) do kladných hodnot, jehož důsledkem je zvýšení potenciálu plazmatu, a tím i energie iontů. Po tomto překmitu je napětí nulové. Jak je dále z obr. 31 patrné, maximální hodnoty napětí při překmitu U_p klesají s rostoucím výkonem. Tato závislost napětí při překmitu U_p na výkonu je dána především reálnou složkou impedance (tj. poměrem U/I), která s výkonem klesá (viz obr. 32). Z obr. 32 je dále zřejmé, že s rostoucím tlakem hodnoty U_p klesají, přičemž nebyl pozorován výrazný rozdíl mezi přechodovými kovy.



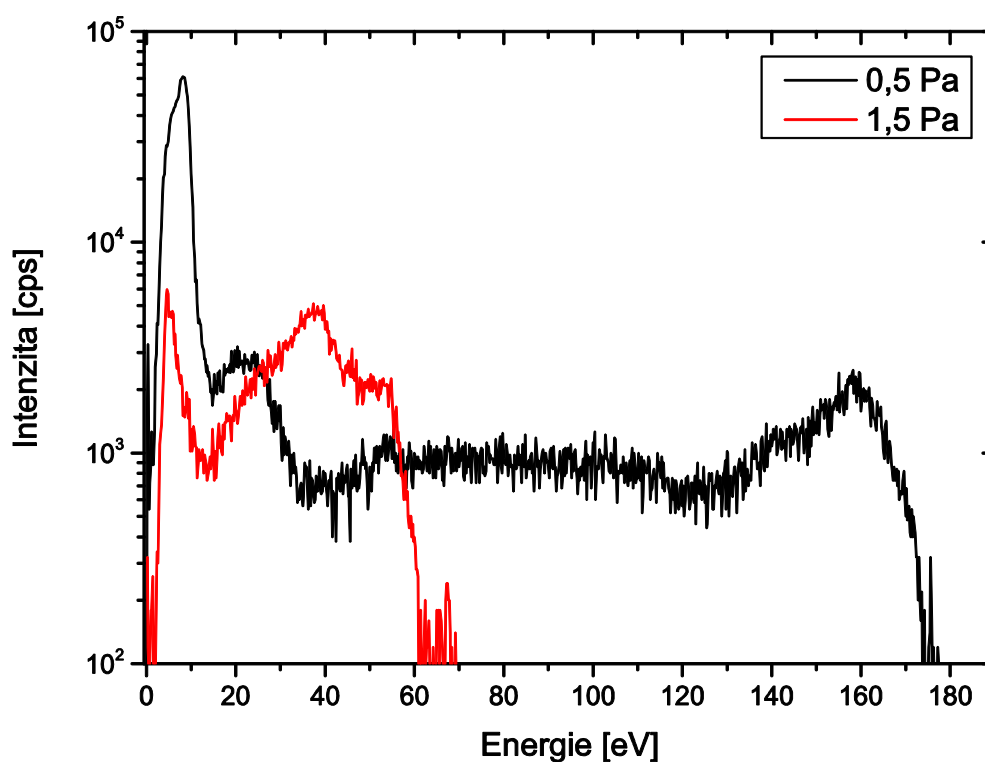
Obr. 31: Časový vývoj napětí na magnetronu pro různé výkony v periodě. Ve výřezu je zobrazen napěťový překmit. Napětí při překmitu U_p klesá s rostoucím výkonem.



Obr. 32: Závislost maximální hodnoty napětí při překmitu a reálné složky impedance na výkonu v periodě ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ při tlaku 0,5 a 1,5 Pa pro terče 55 % B₄C + 45 % Hf, resp. 55 % B₄C + 45 % Ti. Napětí při překmitu U_p je určeno poměrem U/I a klesá s rostoucím výkonem a tlakem.

5.1.2 Vliv tlaku

Obr. 33 ukazuje časově zprůměrovanou rozdělovací funkci Ar^+ ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 pro dvě různé hodnoty tlaku při výkonu v periodě 500 W pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Pík, který lze zaznamenat v oblasti nízkých energií, odpovídá nízkoenergetickým iontům, které jsou generovány během záporných napěťových pulzů, kdy je potenciál plazmatu nízký. Ionty s vysokou energií jsou generovány při krátkých překmitích napětí do kladných hodnot, přičemž s rostoucím tlakem jejich energie klesá (175 eV při tlaku 0,5 Pa, avšak pouze 70 eV při tlaku 1,5 Pa). To lze vysvětlit jak vyšší četností srážek částic při vyšším tlaku, při kterých částice ztrácejí energii, tak především závislostí napětí při překmitu U_p na tlaku (viz obr. 32). Při tlaku 0,5 Pa je $U_p = 235$ V, zatímco při tlaku 1,5 Pa je $U_p = 100$ V.

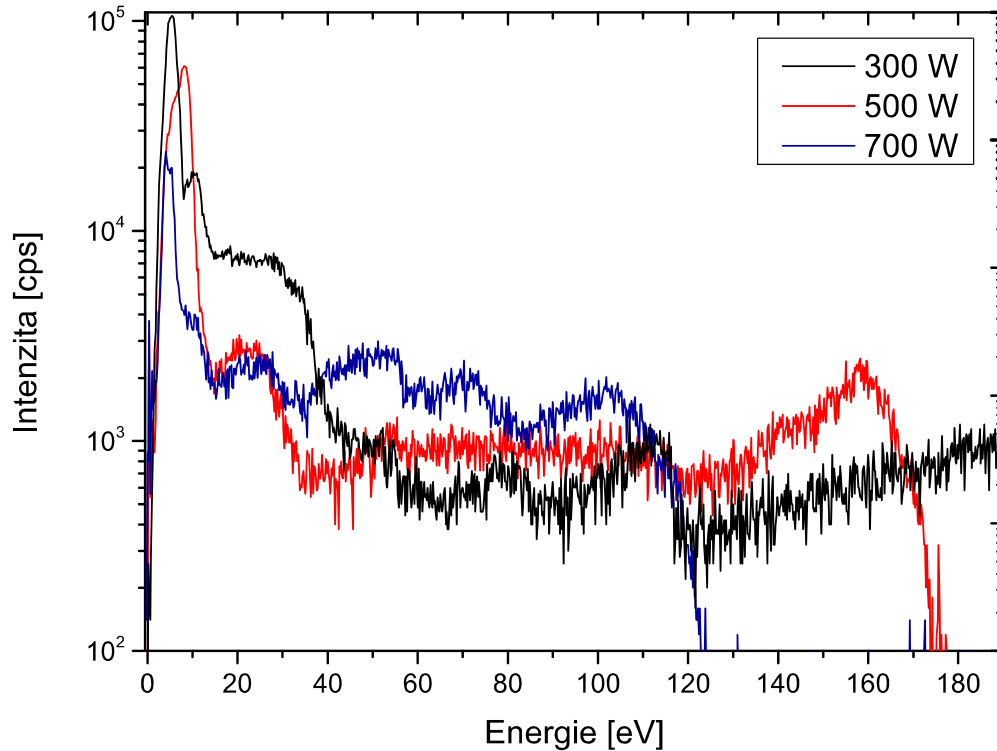


Obr. 33: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce iontů Ar^+ pro dvě hodnoty tlaku ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při výkonu v periodě 500 W pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Energie iontů Ar^+ klesá s rostoucím tlakem, což je dáno závislostí napětí při překmitu U_p na tlaku.

5.1.3 Vliv výkonu

Na obr. 34 jsou časově zprůměrované rozdělovací funkce iontů Ar^+ pro různé hodnoty výkonu ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Je zřejmé, že s rostoucím výkonem dochází k poklesu energie iontů Ar^+ . Podobně jako v případě vlivu tlaku na délku chvostu rozdělovací funkce, je i toto chování určeno krátkým překmitem

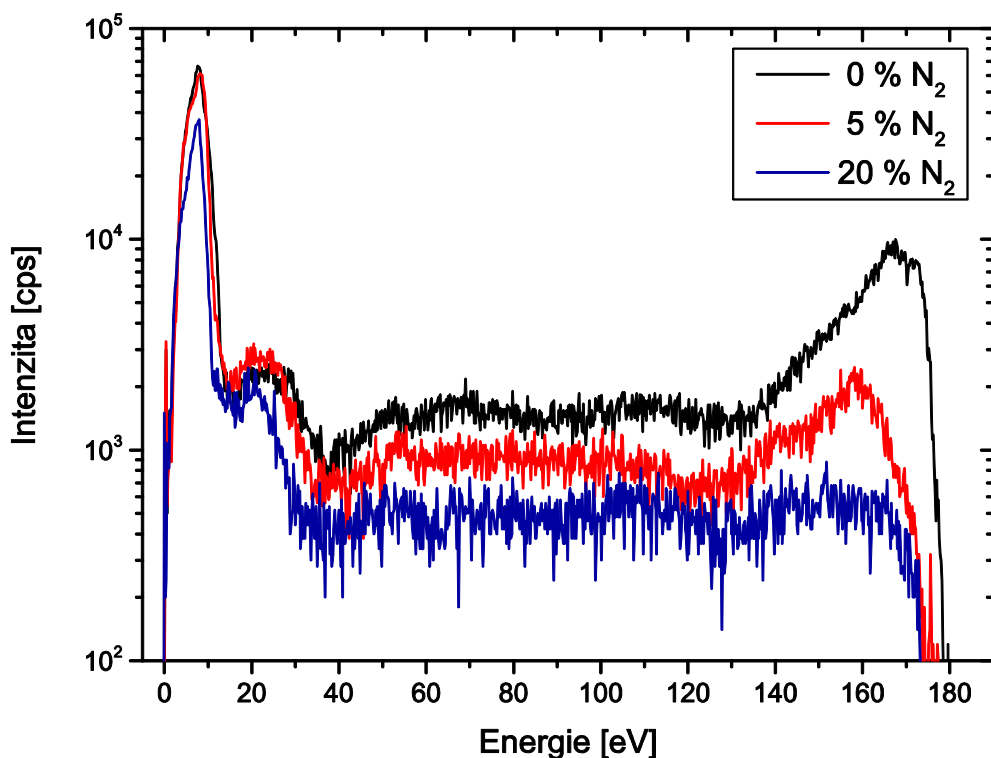
napětí. Při výkonu 700 W zasahuje chvost rozdělovací funkce Ar^+ ke 120 eV, kdy je napětí při překmitu $U_p = 155$ V. Při poklesu napětí na 500 W je $U_p = 235$ V a energie iontů Ar^+ je až 175 eV. V případě nejnižšího výkonu, tj. 300 W, je $U_p = 280$ V a energie iontů Ar^+ je > 190 eV.



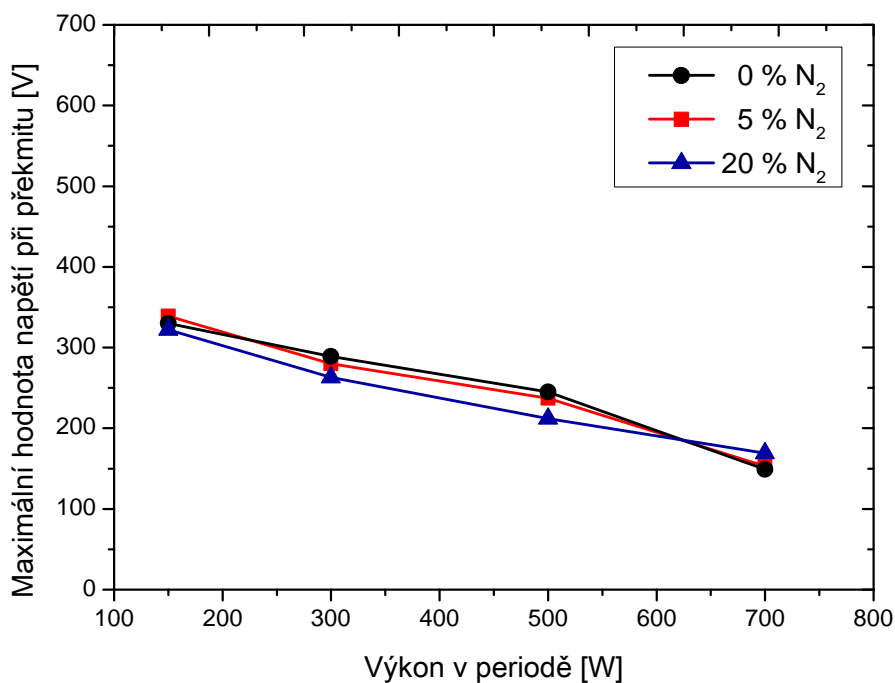
Obr. 34: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce iontů Ar^+ pro různé hodnoty výkonu ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Energie iontů Ar^+ klesá s rostoucím výkonem, což je dáno závislostí napětí při překmitu U_p na výkonu.

5. 1. 4 Vliv dusíku

Na obr. 35 jsou vykresleny časově zprůměrované rozdělovací funkce iontů Ar^+ pro různé zastoupení dusíku ve výbojově směsi při tlaku 0,5 Pa a výkonu 500 W pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Rozdíly v energiích iontů Ar^+ ve výboji v čistém Ar a ve směsi Ar + N_2 jsou zanedbatelné. To potvrzuje i obr. 36, který zobrazuje závislost napětí při překmitu U_p na výkonu pro výboj v čistém Ar a ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 , resp. 80 % Ar + 20 % N_2 . V obou případech jsou hodnoty U_p velice blízké, což znamená také velice podobné hodnoty energie iontů Ar^+ . Nižší intenzity v případě reaktivního výboje jsou způsobeny nižším zastoupením Ar ve výboji oproti výboji v čistém Ar.



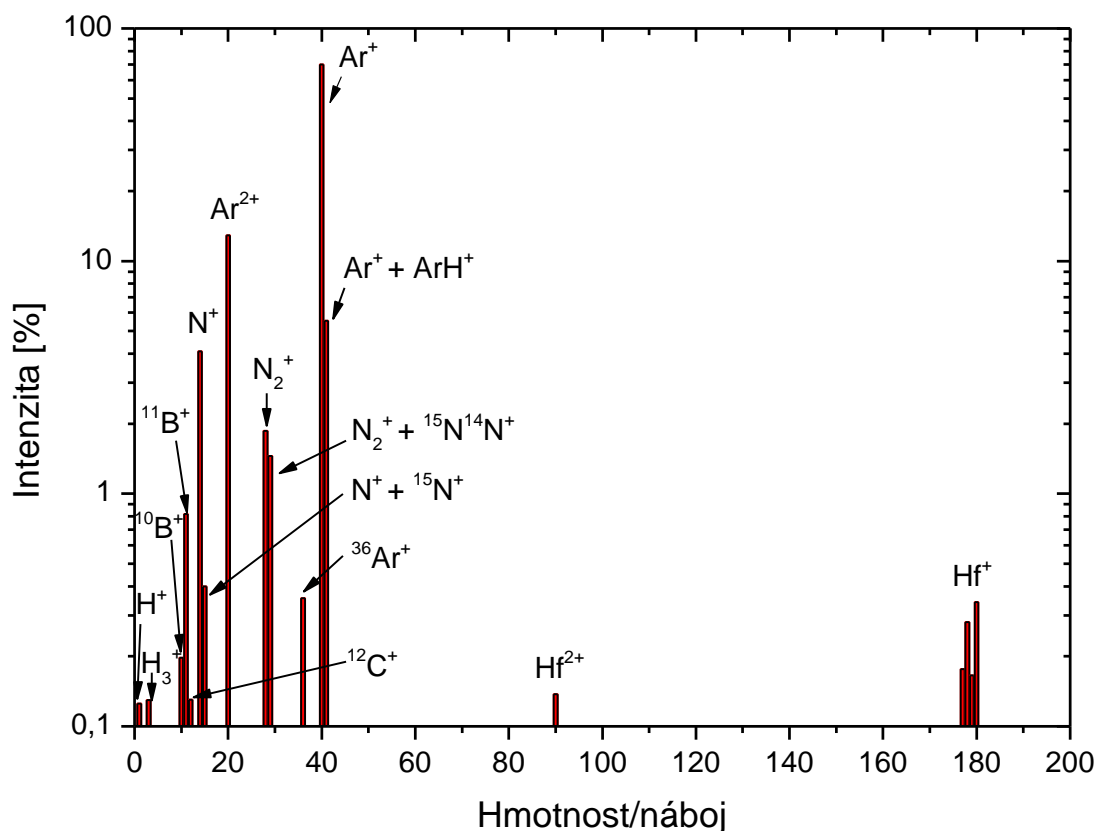
Obr. 35: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce iontů Ar^+ pro různé hodnoty obsahu dusíku v plynné směsi při tlaku 0,5 Pa a výkonu 500 W pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Lze pozorovat jen malé rozdíly v energiích iontů Ar^+ v reaktivním a nereaktivním výboji.



Obr. 36: Závislost maximální hodnoty napětí při překmitu U_p na výkonu v periodě v čistém Ar a ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 , resp. 80 % Ar + 20 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. Rozdíly hodnot U_p v případě reaktivního výboje a výboje v Ar jsou zanedbatelné.

5.2 Hmotnostní spektroskopie při konvenčním dc magnetronovém naprašování

Obr. 37 ukazuje časově zprůměrované hmotnostní spektrum pro případ konvenční dc depozice ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ pro terč 55 % B₄C + 45 % Hf. Podobně jako při pulzním naprašování převažuje zastoupení iontů Ar⁺, Ar²⁺, N⁺ a N₂⁺ pocházejících z výbojové směsi, přičemž dominantní je zastoupení iontů Ar⁺. Dále lze na obr. 37 identifikovat ionty rozprašeného materiálu, B⁺, Hf⁺, Hf²⁺ a C⁺. Kromě toho byly ve velice malém množství zaznamenány nečistoty v podobě H⁺ a H₃⁺. Zaznamenané intenzity Hf⁺ a Hf²⁺ jsou velice nízké, což je důsledkem slabého rozprašování Hf. Z důvodu dominantního zastoupení iontů Ar⁺ byly pro popis všech jevů zvoleny argonové ionty.

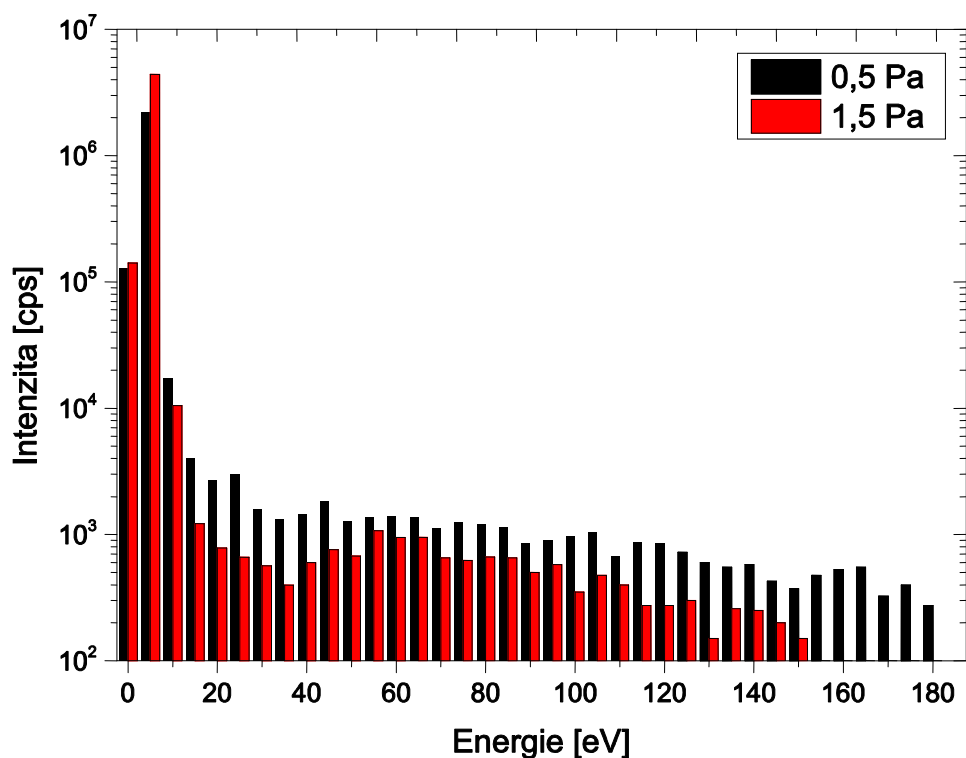


Obr. 37: Časově zprůměrované hmotnostní spektrum při konvenčním dc magnetronovém naprašování ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ pro terč 55 % B₄C + 45 % Hf.

5.2.1 Vliv tlaku

Obr. 38 ukazuje časově zprůměrovanou rozdělovací funkci Ar⁺ ve směsi 95 % Ar + 5 % N₂ pro dvě různé hodnoty tlaku při výkonu 500 W pro terč 55 % B₄C + 45 % Hf. Tyto ionty vznikají ionizací Ar atomů odražených od terče při jejich cestě na substrát. K odrazu atomů dochází po dopadu iontů Ar⁺ na terč s energií eU , kde dojde k jejich neutralizaci a odrazu

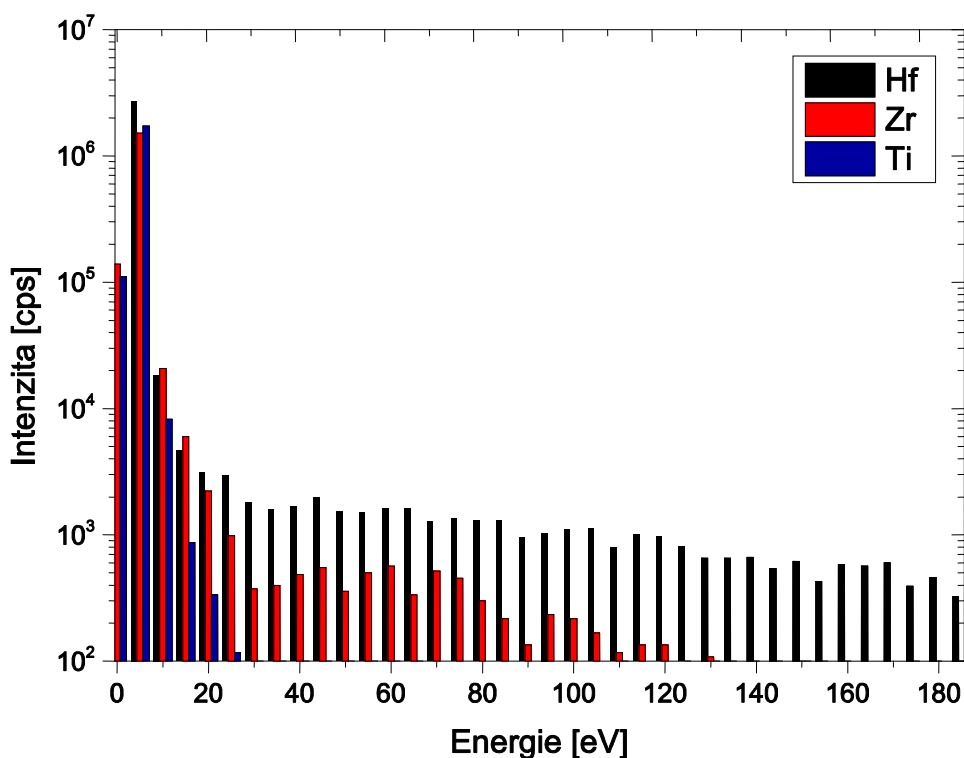
v podobě neutrálů s vysokou energií (viz obr. 38). S rostoucím tlakem klesá energie iontů Ar^+ na substrátu, což je důsledkem vyšší frekvence srážek za vyššího tlaku, při nichž částice ztrácejí energii.



Obr. 38: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce iontů Ar^+ pro dvě hodnoty tlaku ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při výkonu 500 W pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf. S rostoucím tlakem klesá energie iontů Ar^+ v důsledku vyšší frekvence srážek, při nichž ztrácejí energii.

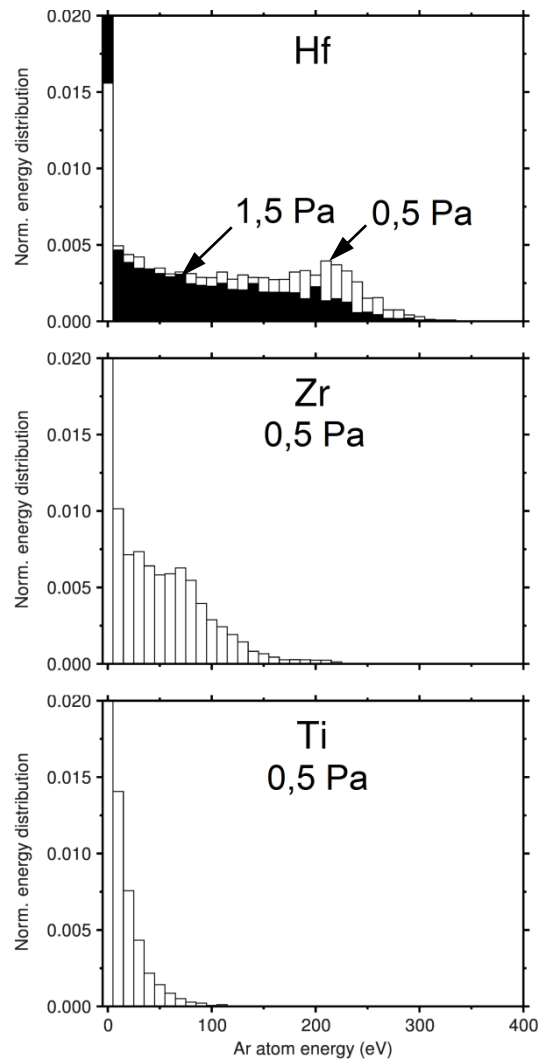
5. 2. 2 Vliv přechodového kovu

Obr. 39 ukazuje časově zprůměrované funkce iontů Ar^+ ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Me (Me = Ti, Zr, Hf). S rostoucím podílem $M_{\text{Me}}/M_{\text{Ar}}$, který nabývá hodnot 1,2 pro Ti, 2,3 pro Zr a 4,5 pro Hf, roste energie odražených atomů Ar, a tedy i iontů Ar^+ , které vzniknou jejich ionizací, na substrátu. V případě Hf na terči jsou tak odražené částice mimořádně energetické, což znamená, že energie dodaná do vrstev při jejich růstu je velmi vysoká. To vysvětluje vysoké kompresní pnutí v materiálech Hf-B-C-N.



Obr. 39: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce iontů Ar^+ v závislosti na typu přechodového kovu ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Me ($Me = Ti, Zr$ nebo Hf). S rostoucím podílem M_{Me}/M_{Ar} roste energie iontů Ar^+ na substrátu, tím i energie dodaná do vrstev a kompresní pnutí v materiálu.

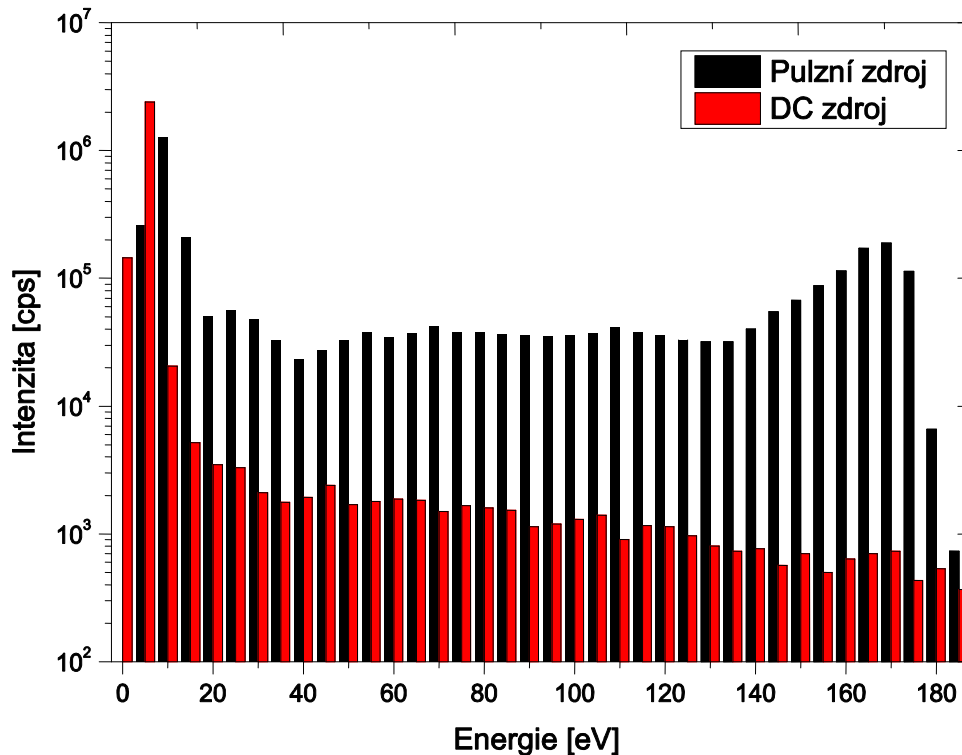
Na obr. 40 jsou zobrazeny rozdělovací funkce atomů Ar na substrátu určené pomocí kombinace programů SRIM [26] a SIMTRA [27]. Program SRIM byl použit pro výpočet energiového rozdělení Ar atomů odražených od terče. Na základě programu SIMTRA byly určeny výsledné rozdělovací funkce atomů Ar po jejich transportu z terče na substrát. Obr. 40 ukazuje, že dochází k růstu energie atomů Ar s rostoucí hmotností atomů terče. Naopak s rostoucím tlakem energie Ar atomů klesá. Byly tak potvrzeny výsledky získané pomocí hmotnostní spektroskopie (viz obr. 38 a 39) pro ionty Ar^+ , které vznikají ionizací těchto odražených atomů Ar .



Obr. 40: Rozdělovací funkce odražených atomů Ar na substrátu určené kombinací programů SRIM a SIMTRA [26, 27]. S rostoucí hmotností atomů terče roste energie atomů Ar. Naopak s rostoucím tlakem energie Ar atomů klesá.

5. 2. 3 Porovnání pulzního a konvenčního dc magnetronového naprašování

Obr. 41 ukazuje porovnání časově zprůměrovaných rozdělovacích funkcí iontů Ar^+ ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Me v případě pulzního, resp. konvenčního dc naprašování. Lze pozorovat, že při použití pulzního zdroje je energie iontů Ar^+ na substrátu vyšší. To je způsobeno překmitem napětí do kladných hodnot (*overshoot*), ke kterému dochází po záporném napěťovém pulzu (viz obr. 31). Vliv tohoto překmitu zcela zastiňuje efekt odrazu částic od terče.



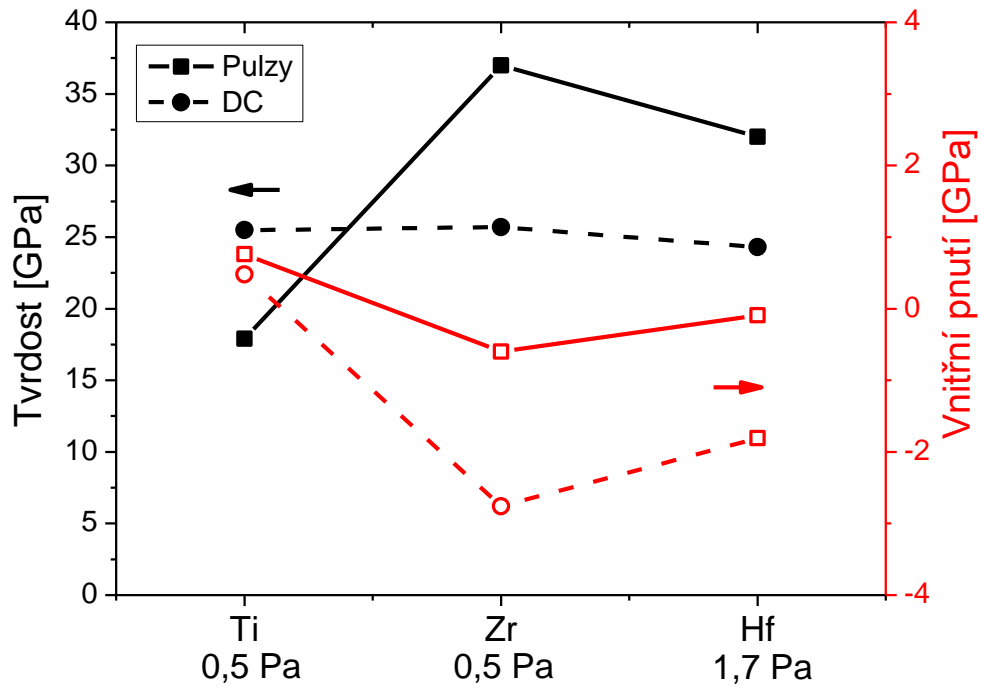
Obr. 41: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce iontů Ar^+ ve směsi 95 % Ar + 5 % N_2 při tlaku 0,5 Pa pro terč 55 % B_4C + 45 % Hf při použití pulzního a dc zdroje. Při použití pulzního zdroje mají ionty Ar^+ vyšší energii v důsledku kladného překmitu napětí.

5.3 Materiály Me-B-C-N

Obr. 42 ukazuje tvrdost a vnitřní pnutí vrstev Me-B-C-N připravených konvenčním dc, resp. pulzním magnetronovým naprašováním. Vrstvy Ti-B-C-N a Zr-B-C-N byly připraveny při tlaku 0,5 Pa. Při tomto tlaku však z důvodu vysokého kompresního pnutí, a tedy nízké adheze, nebylo možné nadeponovat vrstvy Hf-B-C-N a bylo nutné zvýšit tlak na 1,7 Pa. Z toho důvodu se z obr. 42 zdánlivě jeví, že v materiálu Hf-B-C-N bylo pnutí nižší než v případě Zr-B-C-N, to je však způsobeno právě rozdílnými tlaky při přípravě vrstev. Lze pozorovat, že zatímco vrstvy Ti-B-C-N mají tahové pnutí, vrstvy Zr-B-C-N jsou v tlakovém pnutí a ve vrstvách Hf-B-C-N při tlaku 0,5 Pa je kompresní pnutí již tak vysoké, že je nelze při těchto podmínkách připravit.

Porovnáme-li konvenční dc a pulzní naprašování, je zřejmé, že při pulzní depozici vrstev Zr-B-C-N a Hf-B-C-N jsou získány vrstvy o vyšší tvrdosti a nižším pnutí než při konvenčním dc naprašování. Vyšší tvrdost souvisí s napěťovým překmitem, kdy na rostoucí vrstvu dopadají ionty o vysoké energii, které způsobují její denzifikaci. Nižší pnutí ve vrstvách připravených pulzní depozicí může souviset s nižším množstvím defektů

v materiálu a relaxací, k níž může docházet mezi napětovými pulzy. U vrstev Ti-B-C-N dochází k poklesu tvrdosti, což je způsobeno vysokým tahovým pnutím.



Obr. 42: Tvrdost a pnutí vrstev Me-B-C-N připravených dc, resp. pulzním magnetronovým naprašováním. Vrstvy Ti-B-C-N a Zr-B-C-N byly připraveny při tlaku 0,5 Pa a vrstvy Hf-B-C-N při 1,7 Pa.

6 ZÁVĚR

V této práci byly připraveny vrstvy Me-B-C-N a použitím hmotnostní spektroskopie byla zkoumána příčina pnutí v těchto materiálech.

1. Pomocí magnetronové depozice byly připraveny tenké vrstvy Me-B-C-N. Bylo zjištěno, že s rostoucí hmotností použitého přechodového kovu roste pnutí v materiálu. Zatímco ve vrstvách Ti-B-C-N připravených při 0,5 Pa bylo pnutí tahové, u vrstev Zr-B-C-N vytvořených při stejných podmínkách bylo pnutí již tlakové. V případě vrstev Hf-B-C-N bylo při tlaku 0,5 Pa pnutí již tak vysoké, že je nebylo možné připravit, a bylo nutné zvýšit tlak. Byla také prokázána výhoda pulzního magnetronového naprašování, jelikož byly získány vrstvy Zr-B-C-N a Hf-B-C-N o vyšší tvrdosti a nižším pnutí než v případě konvenčního dc magnetronového naprašování.

2. Byla objasněna příčina vysokého pnutí v materiálu obsahujícím Hf. Použitím hmotnostní spektroskopie při konvenčním dc magnetronovém naprašování bylo zjištěno, že dochází k růstu energie iontů Ar^+ , které majoritně vznikají ionizací atomů Ar odražených od terče, s rostoucí hmotností přechodového kovu na terči. V případě Hf na terči mají tedy odražené částice nejvyšší energii, což znamená vyšší energii dodanou do vrstev Hf-B-C-N při jejich růstu, a tím i vyšší pnutí, oproti vrstvám Zr-B-C-N a Ti-B-C-N.

Při pulzním naprašování nebylo možné objasnit příčinu vysokého pnutí v materiálu na bázi Hf, jelikož na rozdělovací funkci má výrazný vliv překmit napětí do kladných hodnot, tzv. *overshoot*, který zcela zastínil vliv odrazu částic.

3. Byl prozkoumán vliv depozičních parametrů. Při konvenční dc i pulzní magnetronové depozici bylo prokázáno, že s rostoucím tlakem klesá energie iontů Ar^+ . V případě pulzního naprašování byla také pozorována závislost na výkonu, což souvisí s *overshootem*, který je dán reálnou složkou impedance.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887 – 5904.
- [2] C. M. Carney, *J. Mater. Sci.* (2009) 44:5673–5681.
- [3] C. M. Carney, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2011) 94:2600–2607.
- [4] J. Vlček, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Houška, J. Kohout, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 34–39.
- [5] J. He, M. Zhang, J. Jiang, J. Vlček, P. Zeman, P. Steidl, E. I. Meletis, *Thin Solid Films* 542 (2013) 167-173.
- [6] J. Lauridsen, N. Nedfors, U. Jansson, J. Jensen, P. Eklund, L. Hultman, *Applied Surface Science* 258 (2012) 9907–9912.
- [7] X. Chen, S. Ma, K. Xu, P. K. Chu, *Vacuum* 86 (2012) 1505-1512.
- [8] J. Lin, J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. Sproul, *Acta Materialia* 58 (2010) 1554–1564.
- [9] E. Silvaa, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 2134–2141.
- [10] J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai, *Thin Solid Films* 478 (2005) 238–247.
- [11] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 186–191.
- [12] A. Chatterjee, S. Jayaraman, E. Gerbi, N. Kumar, J. R. Abelson, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4317.
- [13] A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, *Phys. Met. Metallogr.* 114 (2013) 95.
- [14] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, Š. Zuzjaková, *Surf. Coat. Technol.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.007>
- [15] J. Musil, *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering*, Chapter 10 (2005).
- [16] Y. Pauleau, *Vacuum* 61 (2001) 175-181.
- [17] Kelly, P. J., Arnell, R. D. *Vacuum*, 56, (2000), 159-172.
- [18] P. Mareš, *Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň* (2011).

- [19] M. Mišina, J. W. Bradley, H. Bäcker, Y. A. Gonzalvo, S. K. Karkari, D. Forder, *Vacuum* 68 (2003) 171–181.
- [20] J. Šícha, O. Novák, J. Vlček, P. Kudláček, *Plasma Process. Polym.* 2011, 8, 191–199.
- [21] P. Steidl, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2007).
- [22] S. Hřeben, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2008).
- [23] J. Gunnars, *Materials Science and Engineering A336* (2002) 7-21.
- [24] J. Lazar, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2012).
- [25] EQP/EQS Analyser Operator's Manual, (Hiden Analytical Ltd.).
- [26] J. F. Ziegler et al., *Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM 2008)*, 2008, <http://www.SRIM.org>.
- [27] K. Van Aeken et al., *Journal of Physics D.: Applied Physics* 41 (2008) 20530.