

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



**Reaktivní magnetronová depozice vrstev Ti-Ni-N
a vyšetření jejich vlastností**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Konzultant:

Ing. Richard Jílek

Autor:

Bc. Martin Jaroš

Plzeň 2014

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě diplomovou práci, kterou jsem zpracoval na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Současně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc. a odborným dohledem Ing. Richarda Jílka, s použitím odborné literatury, jejíž seznam je součástí předkládané diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat všem těm, na které jsem se v průběhu zpracování této diplomové práce obrátil s prosbou o pomoc. Zvláštní poděkování patří Ing. Richardovi Jílkovi za jeho přátelský přístup a veškeré poskytnuté rady, bez kterých by tato diplomová práce vznikala velice obtížně.

V Plzni dne 5.8. 2014

Martin Jaroš

.....

Abstrakt

Předmětem této práce bylo vytvoření tenkých vrstev materiálu na bázi Ti-Ni-N, které byly připraveny pomocí reaktivního magnetronového naprašování s využitím duálního magnetronu. U série 1 byl zkoumán vliv opakovací frekvence f_r na mechanické vlastnosti tenkých vrstev Ti-Ni-N. U série 2 a 3 byl zkoumán vliv napětí na substrátu U_s . Série 3 obsahuje navíc (oproti sérii 2) kovovou mezivrstvu Ti-Ni.

U série 1 bylo zjištěno, že s přibývajícím hodnotou opakovací frekvence dochází k poklesu indentační tvrdosti. Pro série 2 a 3 platí, že vrstvy u kterých je jejich poměr $H/E^* \approx 0,1$ a elastická vratnost $W_e > 60 \%$ vykazují vyšší odolnost proti vzniku trhlin. Přičemž jejich indentační tvrdost přesahuje hodnotu $H > 25$ GPa.

Klíčová slova: reaktivní magnetronové naprašování, Ti-Ni-N, tenké vrstvy, odolnost proti vzniku trhlin

Abstract

The subject of this paper was deposition thin Ti-Ni-N films, which were prepared by reactive magnetron sputtering with dual magnetron system. The influence of repetition frequency on the properties of deposited Ti-Ni-N films was investigated in series 1. The influence of substrate bias on the properties of deposited Ti-Ni-N films was investigated in series 2 and also in series 3. Compared series 2, series 3 additionally contains a metallic interlayer of Ti-Ni.

It has been found that thin films sputtered in series 1 at higher repetition frequency exhibit lower hardness. In series 2 and 3 experiments demonstrate that the Ti-Ni-N films prepared with high ratio $H/E^* \approx 0,1$ and high elastic recovery $W_e > 60 \%$ exhibit an enhanced resistance against cracking in bending. These coatings are simultaneously hard $H > 25$ GPa.

Keywords: reactive magnetron sputtering, Ti-Ni-N, thin films, resistance to cracking

Obsah

Kapitola 1 Úvod.....	6
Kapitola 2 Současný stav problematiky.....	7
2.1 Naprašování.....	7
2.1.1 Magnetronové naprašování	8
2.1.2 Reaktivní magnetronové naprašování.....	9
2.2. Materiály na bázi tenkých nitridových vrstev s příměsí niklu.....	11
2.2.1 Systém Ti-Ni.....	12
2.2.2 Systém Ti-Ni-N	16
Kapitola 3 Cíl diplomové práce.....	19
Kapitola 4 Metody zpracování.....	20
4.1 Experimentální zařízení.....	20
4.1.1 Depoziční komora.....	20
4.1.2 Čerpací systém, kontrola tlaků.....	22
4.1.3 Elektrické zdroje.....	23
4.2 Analýza vrstev.....	24
4.2.1 Měření tloušťky tenkých vrstev.....	24
4.2.2 Stanovení pnutí vrstev.....	25
4.2.3 Měření mechanických vlastností.....	26
4.2.4 Určení fázového složení vrstev.....	30
4.2.5 Měření tribologických vlastností.....	33
4.2.6 Odolnost proti vzniku trhlin.....	33
4.3 Příprava vzorků.....	35
Kapitola 5 Výsledky a diskuze.....	36
5.1 Předdepoziční podmínky.....	36
5.2 Výsledky série 1.....	38
5.2.1 Parametry depozice série 1.....	38
5.2.2 Tloušťka vrstev, depoziční rychlost, makropnutí – série 1.....	39
5.2.3 Fázové složení vrstev – série 1.....	40
5.2.4 Mechanické vlastnosti vrstev – série 1.....	41

5.3 Výsledky série 2.....	43
5.3.1 Parametry depozice série 2.....	43
5.3.2 Tloušťka vrstev, depoziční rychlost, makropnutí – série 2.....	43
5.3.3 Fázové složení vrstev – série 2.....	45
5.3.4 Mechanické vlastnosti vrstev – série 2.....	46
5.3.5 Koeficient tření – série 2.....	48
5.3.6 Odolnost proti vzniku trhlin – série 2.....	49
5.4 Výsledky série 3.....	53
5.4.1 Parametry depozice série 3.....	53
5.4.2 Tloušťka vrstev, depoziční rychlost, makropnutí – série 3.....	54
5.4.3 Fázové složení vrstev – série 3.....	56
5.4.4 Mechanické vlastnosti vrstev – série 3.....	58
5.4.5 Koeficient tření – série 3.....	59
5.4.6 Odolnost proti vzniku trhlin – série 3.....	60
Kapitola 6 Závěr.....	64
Kapitola 7 Literatura.....	66

Kapitola 1

Úvod

Dnešní doba je více než kdy jindy úzce spjata s technologickým pokrokem. Jedním z důsledků tohoto pokroku jsou stále vyšší nároky na vlastnosti používaných materiálů, jako například: pevnost, houževnatost, odolnost proti korozi, odolnost proti opotřebení, hmotnost, ale i cena. Často tyto vlastnosti v mnoha směrech protichůdné.

Jedním ze způsobů dosažení požadovaných vlastností je využití technologie tenkých vrstev. Tato technologie se používá pro úpravu (vylepšení) povrchových vlastností konvenčního (objemového) materiálu, na který je vrstva nanese. Tenká vrstva může sloužit například ke snížení otěru, zvýšení tvrdosti nebo jako tepelná bariéra. Může tedy tvořit určitou povrchovou ochranu a prodloužit tak životnost součástky nebo části stroje.

Podmínky, za kterých dochází k vytváření tenkých vrstev magnetronovou depozicí, není možné běžnými metodami dosáhnout a proto fázové složení nemusí být omezeno metalurgickými diagramy. Proto je možné připravit nové tenkovrstvé materiály se zcela unikátními vlastnostmi.

Výsledné mechanické či fyzikální vlastnosti závisí na mnoha faktorech (depozičních parametrech). Klíčem k úspěšnému řízení tvorby tenkých vrstev je pak pochopení fyzikálních procesů probíhajících při samotném růstu konkrétní vrstvy.

Jeden z hlavních cílů současného výzkumu je stanovení závislostí požadovaných vlastností deponovaných vrstev na jejich depozičních podmínkách. Tedy vytvářet tenké vrstvy s předem definovanými parametry.

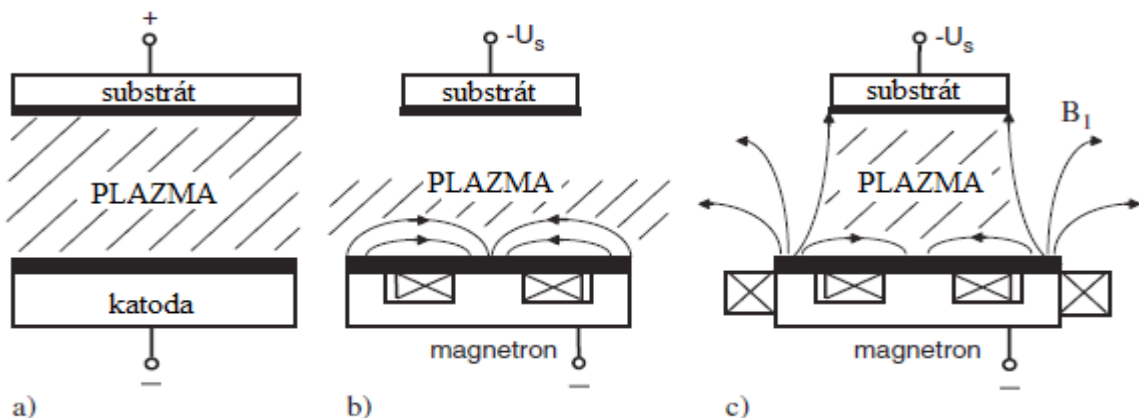
Kapitola 2

Současný stav problematiky

Tato kapitola je rozdělena do dvou částí. První částí je stručně popisován proces naprašování a využití duálního magnetronu při vytváření tenkých vrstev. Druhá část pak obsahuje informace o systému Ti-Ni-N.

2.1 Naprašování

Mezi nejjednodušší PVD techniky patří diodové naprašování. Princip diodového naprašování spočívá v tom, že v depoziční komoře je mezi katodou (která je tvořena rozprašovaným materiálem) a anodou (která je tvořena substrátem) zapálen doutnavý výboj. Během tohoto výboje je katoda bombardována ionty. Pomocí těchto iontů jsou z povrchu katody (z povrchu terče) vyráženy atomy, které následně kondenzují na povrchu substrátu a vytváří tak tenkou vrstvu. Během diodového naprašování je substrát zcela ponořen do plazmatu (viz obr. 2.1 (a)) a je tak vystaven toku dopadajících elektronů z plazmatu. Z důvodu nízké rychlosti vytváření tenkých vrstev (tj. nízké depoziční rychlosti) není většinou diodové naprašování využíváno při průmyslové výrobě tenkých vrstev [1].



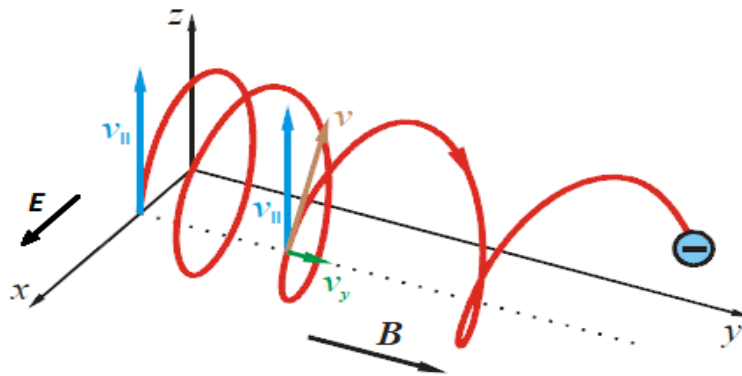
Obr. 2.1: Schématické znázornění: (a) diodového uspořádání, (b) uspořádání s vyváženým magnetronem, (c) uspořádání s nevyváženým magnetronem [1].

2.1.1 Magnetronové naprašování

Zvýšení depoziční rychlosti může být dosaženo využitím technologie magnetronů. Přivedením magnetického pole do oblasti terče má za následek, že na elektron působí (kromě Coulombovy síly) Lorenzova síla (viz obr. 2.2) a platí:

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = m_e \frac{d\vec{v}}{dt} \quad , \quad (2.1)$$

kde e, \vec{v}, m_e jsou náboj, rychlost a hmotnost elektronu a $\vec{F}, \vec{E}, \vec{B}$ jsou vektory síly, intenzity elektrického pole a magnetické indukce.



Obr. 2.2: Trajektorie elektronu pohybujícího se v elektrickém a magnetickém poli.
B - směr magnetického pole, E - směr elektrického pole, v - vektor rychlosti elektronu [2].

Vlivem Lorenzovy síly jsou prodlouženy dráhy elektronů, čímž se zvyšuje pravděpodobnost ionizační srážky. Tím lze docílit, při stejných hodnotách napětí (oproti diodovému výboji), zvýšení výbojového proudu a depoziční rychlosti [1]. Výboj lze udržet za nižších tlaků (až 0,1 Pa) a za nižšího pracovního napětí (≈ 500 V) [3].

Vytváří-li vnější a vnitřní magnety v magnetronu magnetické pole o stejné velikosti hovoříme pak o tzv. vyváženém magnetronu, viz obr. 2.1 (b). Při tomto uspořádání magnetronů se substrát nachází mimo oblast hustého plazmatu a je tak vystaven pouze nízkému iontovému toku, což může být využito na vytváření povlaků na tepelně citlivé substráty [1].

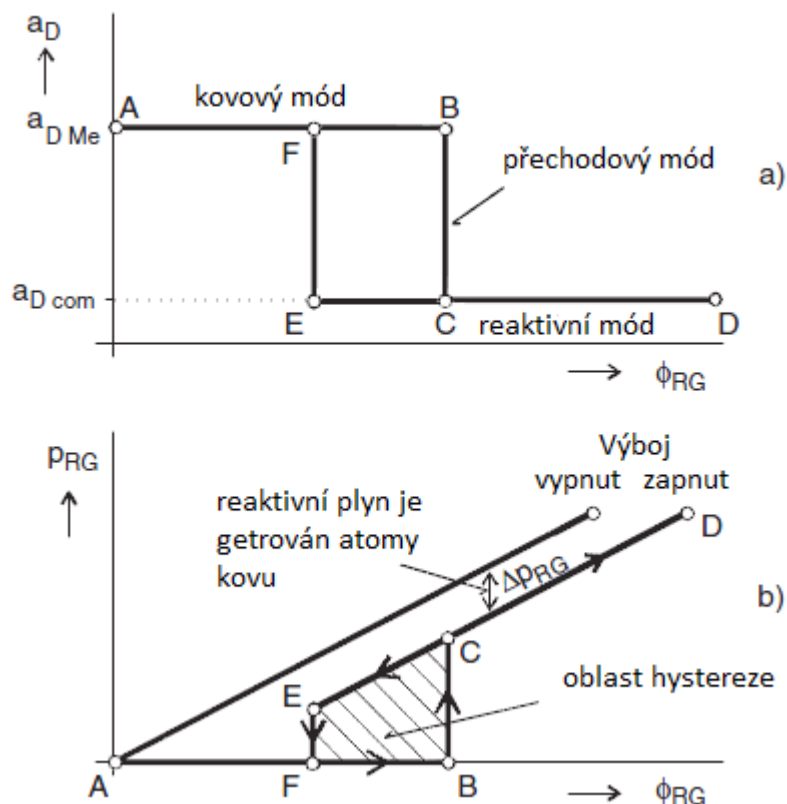
Vytváří-li magnety v magnetronu pole o různých velikostech, pak hovoříme o tzv. nevyváženém magnetronu. Je-li navíc konfigurace magnetů nastavena tak, že magnetické pole u vnějšího magnetu je větší než magnetické pole u vnitřního (středového) magnetu, pak jsou siločáry uzavřeny jak mezi magnety, tak mezi vnějším magnetem a substrátem, viz obr. 2.1 (c). Část elektronů se může pohybovat podél těchto siločár a plazma je tak rozšířeno až k substrátu. Díky tomuto uspořádání lze dosáhnout vyšší hustoty iontových toků i_s na substrát a vyšší depoziční rychlosti a_D (oproti uspořádání s vyváženým magnetronem) [1], [3].

2.1.2 Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní magnetronové naprašování může být definováno jako rozprašování terče, za přítomnosti pracovního a reaktivního plynu. V případě této diplomové práce je pracovní plyn argon (Ar) a reaktivní plyn dusík (N_2). Reaktivní plyn reaguje s rozprášenými atomy terče a umožňuje tak formování materiálu s požadovanými vlastnostmi. Díky vhodně zvolené kombinaci terčů a reaktivního plynu může vzniknout široká škála prakticky využitelných slitin jako například nitridy (je-li reaktivní plyn dusík N_2) či oxidy (je-li reaktivní plyn kyslík O_2) s různou stechiometrií, což je hlavní výhoda reaktivního magnetronového naprašování [1].

Nevýhodou reaktivního magnetronového naprašování pak může být tzv.: Hysterezní efekt – viz obr. 2.4. V závislosti na velikosti průtoku reaktivního plynu může proces reaktivního magnetronového naprašování probíhat ve třech pracovních režimech: 1) kovový mód (úsek AB), 2) přechodový mód (úsek BC), 3) reaktivní mód (úsek ED).

Charakteristickým rysem reaktivního magnetronového naprašování je nízká depoziční rychlost při vytváření tenkých vrstev v reaktivním módu ($a_{D_reaktivni}$) ve srovnání s depoziční rychlostí při vytváření tenkých vrstev v kovovém módu (a_{D_kovovy}). Poměr těchto depozičních rychlostí ($a_{D_kovovy}/a_{D_reaktivni}$) při vytváření nitridových vrstev dosahuje menších hodnot 3 – 4, než při vytváření oxidových vrstev, u kterých se hodnota pohybuje v rozmezí 10-15 [4].



Obr. 2.4: Grafické znázornění a) depoziční rychlosti a_D a b) parciálního tlaku reaktivního plynu p_{RG} jako funkcí průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} [1].

Rozdílnost těchto depozičních rychlostí je zapříčiněna tzv. otrávením terče. Pro nízké hodnoty průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} (interval A – B) je plyn getrován rozprášeným kovem. Pro bod B platí, že hodnota průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} je totožná jako getrovací rychlost rozprášeného kovu. Následné zvýšení průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} zapříčiní skokové zvýšení tlaku reaktivního plynu p_{RG} a snížení depoziční rychlosti a_D ($a_{D_kovový} \rightarrow a_{D_reaktivní}$). S dalším navyšováním průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} (interval C – D) se hodnota tlaku p_{RG} bude lineárně zvyšovat, kdežto hodnota depoziční rychlosti ($a_{D_reaktivní}$) zůstane na téměř konstantní hodnotě. Návrat do kovového módu nastává až po snížení hodnoty průtoku reaktivního plynu Φ_{RG} , odpovídající bodu

E. Tato hystereze (interval C – E) je dána nutností odprášit produkty reakce z povrchu terče. Po odprášení sloučeniny z povrchu terče dojde ke skokovému poklesu parciálního tlaku (interval E – F) a změny depoziční rychlosti ($a_{D_reaktivní} \rightarrow a_{D_kovový}$) [4].

2.2. Materiály na bázi tenkých nitridových vrstev s příměsí niklu

Do této skupiny materiálu můžeme zařadit například materiály na bázi W-Ni-N, Cr-Ni-N, Zr-Ni-N (materiál Ti-Ni-N je pak dále rozebírán samostatně v další kapitole). Tenké vrstvy těchto materiálů patří do skupiny tzv. tvrdých nanokompozitních povlaků (z angl. hard nanocomposite coatings).

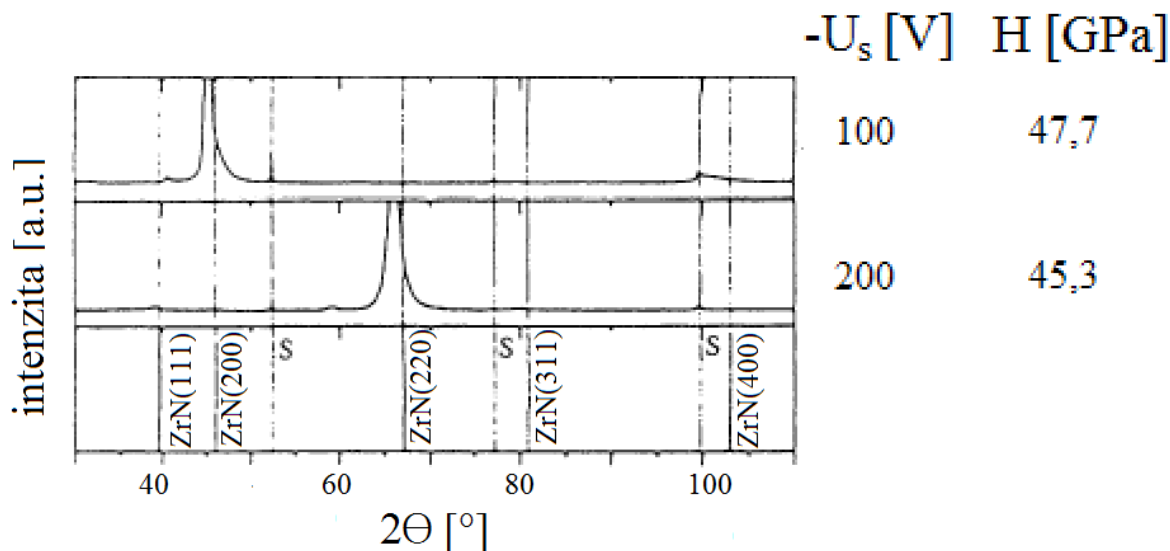
Rozdíl mezi klasickými kompozitními materiály a nanokompozitními spočívá ve velikosti zrna. U nanokompozitních nepřesahuje velikost zrna $d < 100$ nm. Pokud je velikost zrna taková, že počet atomů uvnitř zrna je srovnatelný s počtem atomů ($d \approx 10$ nm), které zrno obklopují, pak dochází k dramatické změně interakce mezi jednotlivými zrny. Díky této struktuře vykazují nanokompozitní materiály nové mechanické vlastnosti.

Jeden z hlavních úkolů při vývoji tenkých nanokompozitních materiálů je to, aby výsledná struktura deponovaných filmů měla nanokrystalický charakter. Existují dva základní procesy řízení, díky kterým je možné ovlivňovat velikost a orientaci zrna: (1) energie dopadajících částic, (2) změna chemického složení.

Velikost a krystalografická orientace zrn je závislá na (1) energii a toku dopadajících částic. Princip (2) změny chemického složení je založen na tom, že do základního materiálu je přidán další prvek (popřípadě více prvků). Pomocí těchto dvou základních principů lze ovlivňovat výslednou strukturu naprašovaných materiálů, a tím i jejich mechanické vlastnosti [5].

To ale nezbytně neznamená, že různé struktury stejného materiálu musí vykazovat různé indentační tvrdosti. Například u materiálu na bázi Zr-Ni-N (viz obrázek 2.5) je patrné, že obě vrstvy vykazují podobnou indentační tvrdost

$H \approx 45 - 47$ GPa. U vrstvy připravené při napětí na substrátu $U_s = -100$ V je výrazný pík na pozici $2\theta \approx 46^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (200) standardu ZrN), zatímco u vrstvy připravené při napětí na substrátu $U_s = -200$ V je výrazný pouze pík na pozici $2\theta \approx 67^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (220) standardu ZrN) [5].

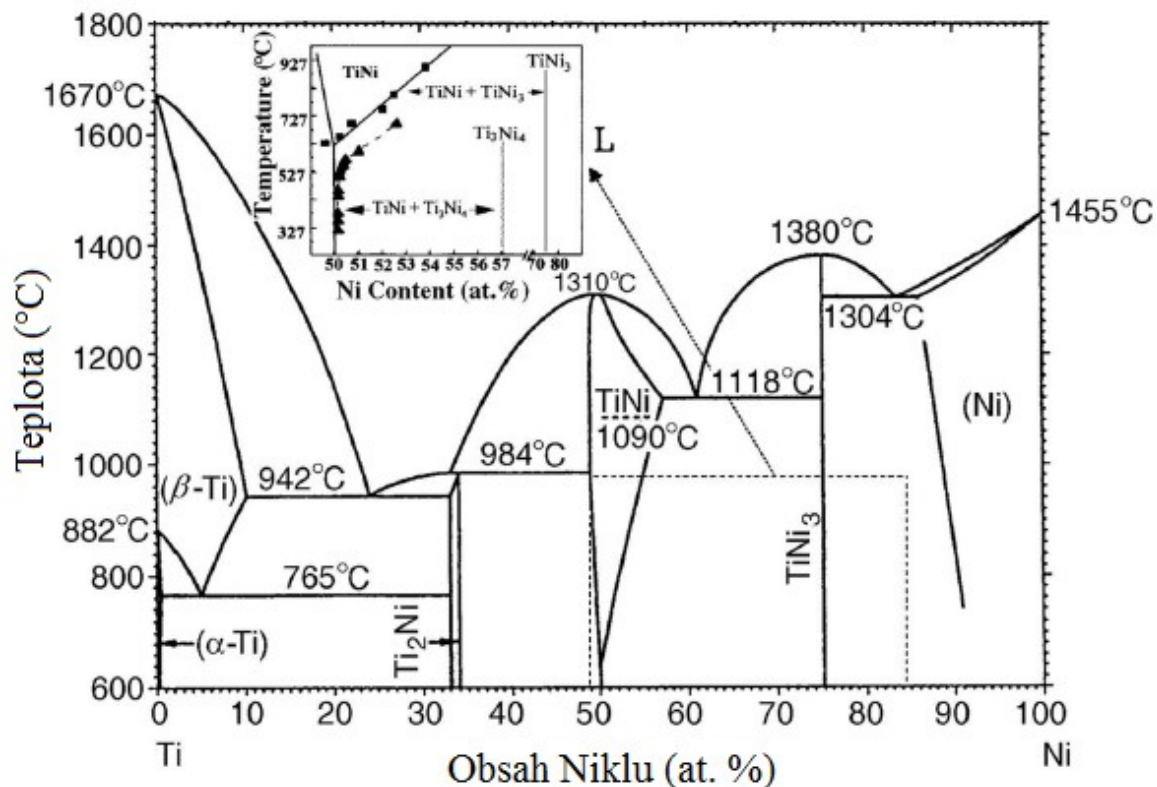


Obr. 2.5: Rentgenová difrakce vrstev Zr-Ni-N [5].

Podrobnější informace o naprašování nanokompozitních materiálů jsou uvedeny například v [6]. Detailnější popis tenkých vrstev jednotlivých materiálů je v W-Ni-N [7], [8], Cr-Ni-N [9], Zr-Ni-N [10].

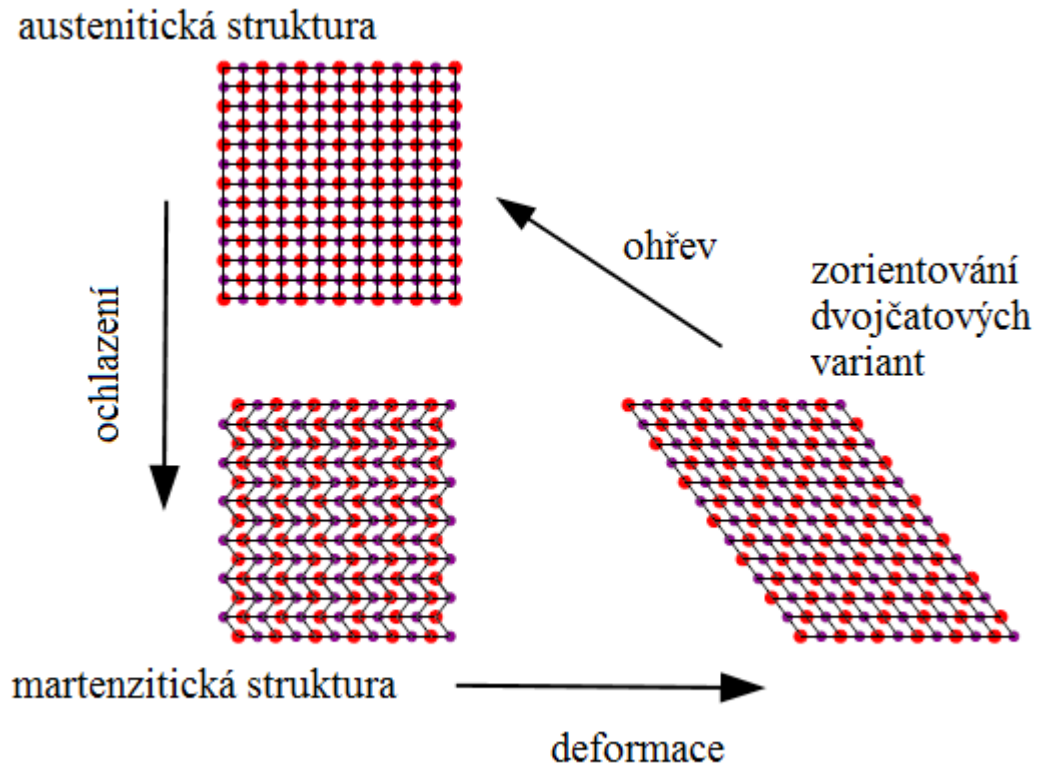
2.2.1 Systém Ti-Ni

Před popisem samotného materiálu Ti-Ni-N je vhodné zmínit slitiny Ti-Ni. Ty patří mezi nejdůležitější zástupce materiálů s tzv. tvarovou pamětí. Ve fázovém systému Ti-Ni se nachází celá řada fázových transformací a to jak transformace bez difúzní/martenzitické (které umožňují superplasticitu a tvarovou paměť), tak i fázové transformace spojené s difúzí. Na obrázku 2.6 je pak zobrazen fázový diagram systému Ti-Ni. Ve fázovém diagramu je také zobrazena metastabilní rovnováha ohraničená fázemi TiNi a Ti_3Ni_4 . Slitina Nitol (TiNi), tedy slitina kde je atomový poměr prvků Ni a Ti 50:50, patří v technické praxi k nejpoužívanějším [11].



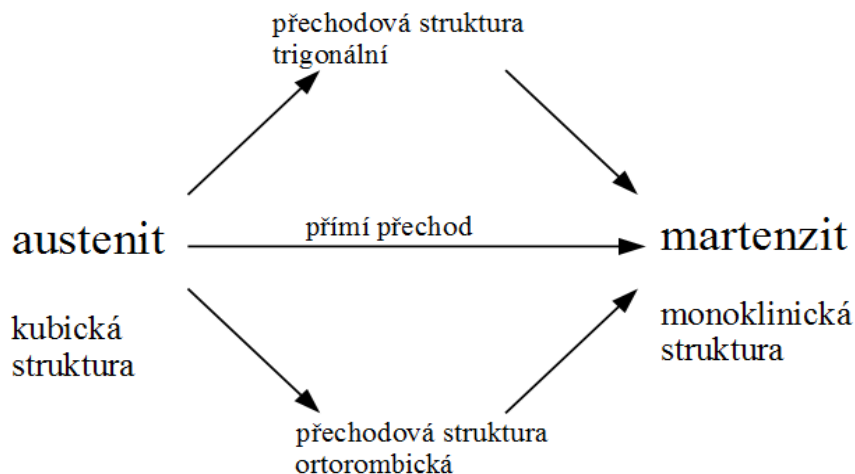
Obr. 2.6: Fázový diagram systému Ti-Ni [11].

Základní princip paměťového efektu je založen na přechodu (transformaci) mezi martenzitickou ↔ austenitickou strukturou vlivem vnějšího tepelného či silového působení a faktem, že martenzitická struktura umožňuje vytváření tzv. dvojčatových variant. Během ochlazení z austenitické fáze dochází k transformaci na fázi martenzitickou, ale geometrický tvar materiálu zůstává zachován. Martenzitická struktura je uspořádána z jednotlivých dvojčatových variant. Po deformaci dochází k zorientování dvojčatových variant a ke změně geometrického tvaru materiálu. Při zpětném ohřevu materiálu se slitina vrací do své původní podoby s austenitickou strukturou. Schéma tohoto obecného postupu je zobrazeno na obrázku 2.7 [11].



Obr. 2.7: Schéma principu paměťového efektu [12].

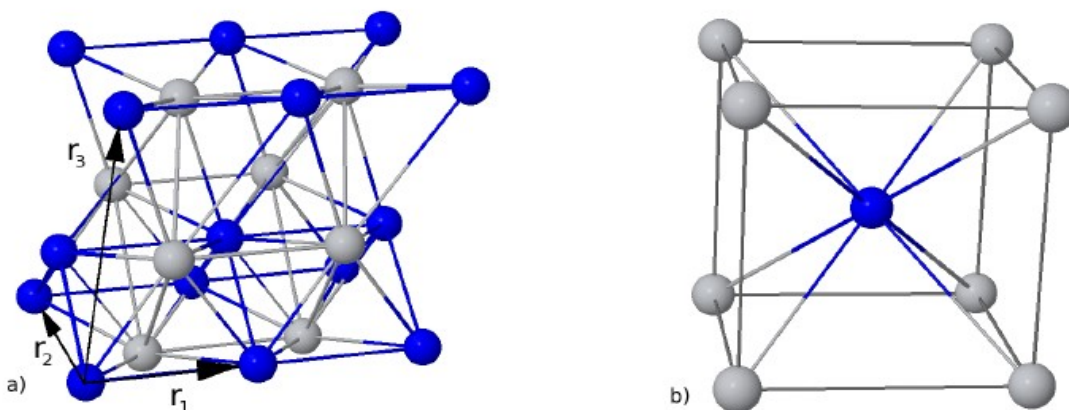
Přesný průběh transformace mezi austenitickou a martenzitickou strukturou závisí na konkrétním typu slitiny Ti-Ni, tedy na procentuálním zastoupení Ti a Ni ve slitině. V obecnosti lze říci, že u slitin Ti-Ni může transformace proběhnout buď přímo (austenit \leftrightarrow martenzit), nebo přes tzv. přechodovou strukturu. Schématicky je tento proces znázorněn na obrázku 2.8 [11],[12].



Obr. 2.8: Tři možné druhy přechodů mezi austenitickou a martenzitickou fází slitin Ti-Ni [12].

Konkrétně u slitiny Nitol (Ti:Ni – 50:50 % at.) může přechod mezi kubickou a monoklinickou strukturou (viz obrázek 2.9) probíhat dvěma způsoby: a) přímý přechod, b) přechod přes trigonální přechodovou strukturu.

Podrobněji jsou informace o fázovém systému Ti-Ni obsaženy v literatuře [11], kde jsou i podrobněji vysvětleny jevy týkající se konkrétních typů transformací společně s dalšími mechanickými vlastnostmi jako například superelasticitu, či paměťový efekt druhého druhu.



Obr. 2.9: Struktura TiNi slitiny (Nitol) a) martenzinická (monoklinická) r_1, r_2 a r_3 jsou vyznačené translační vektory, b) austenitická (kubická) [12].

Tenké vrstvy Ti-Ni připravené magnetronovým naprašováním

V případě tenkých vrstev (obdobně jako u klasicky připraveného materiálu) existují slitiny typu TiNi (Nitol), tedy slitiny které obsahují alespoň 50% at. Ni (viz výše).

Pomocí magnetronového naprašování se ale dají připravit i slitiny, které obsahují více než 50% at. Ti. Což jsou slitiny, které se klasickou metodou takřka nedají vytvořit (viz téměř svislá rozpustnosti Ti_2Ni ve fázovém diagramu – obr 2.6). Principiálně mají tyto slitiny obdobné vlastnosti např.: tvarová paměť, superplasticita atd. Ale liší se například ve způsobu transformace, či teplotě zpětného ohřevu materiálu, za které se materiál vrací do své původní podoby s austenitickou strukturou.

Podrobněji jsou tenké vrstvy Ti-Ni diskutovány v literatuře [11].

2.2.2 Systém Ti-Ni-N

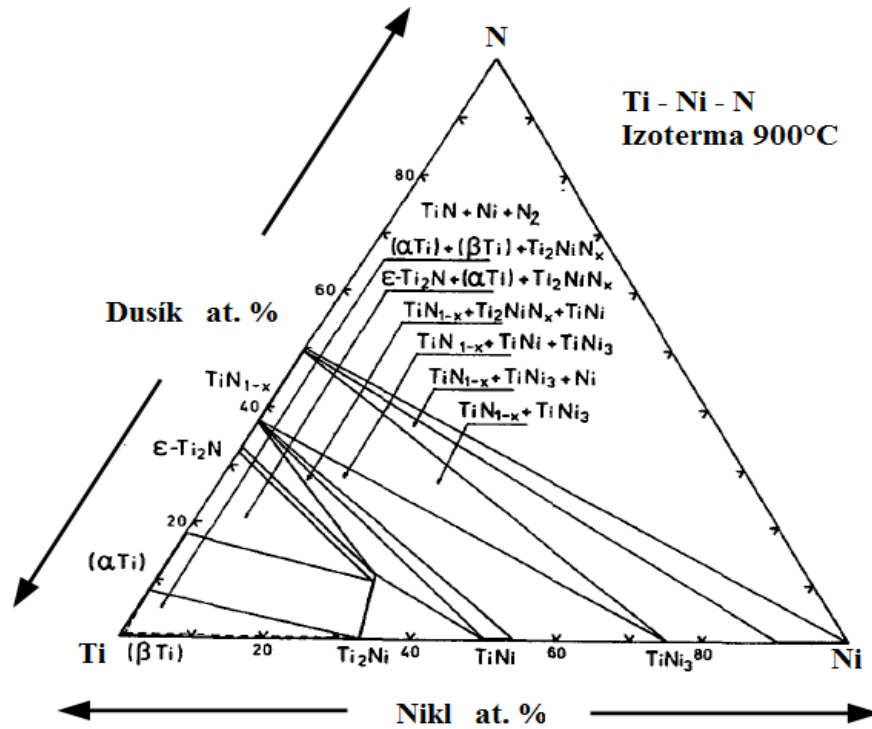
Fázový ternární diagram popisující systém Ti-Ni-N je zobrazen na obrázku 2.10. Slitiny na bázi Ti-Ni-N vykazují vysokou vysokou korozní odolnost, vysokou tepelnou a elektrickou vodivost, vysokou odolnost proti opotřebení a vysokou tvrdost [13].

U tenkých vrstev připravených v [14] byla zjištěná závislost výsledné struktury na množství procentuálního zastoupení Ni (at. %) v systému Ti-Ni-N (viz obrázek 2.11). U vrstev bez obsahu Ni je dominantní reflexe od roviny (111) standartu TiN. Pro vrstvy s nízkým obsahem Ni (5,5% at.) dominantní reflexe od určité roviny zaniká. Pro vrstvy s vyšším obsahem Ni (> 10% at.) je pak opět patrná jediná dominantní reflexe ale již od roviny (220) standartu TiN. Obdobný trend závislosti výsledné struktury na množství procentuálního zastoupení Ni (at. %) v systému Ti-Ni-N bylo zjištěno i v [15].

I přes to, že fázové struktury u vrstev připravených s nízkým obsahem Ni (5,5% at.) a s vyšším obsahem Ni (> 10% at.) jsou výrazně odlišné, jejich indentační tvrdosti mají přibližně stejnou velikost. U všech těchto vrstev (připravených v [14], ale i

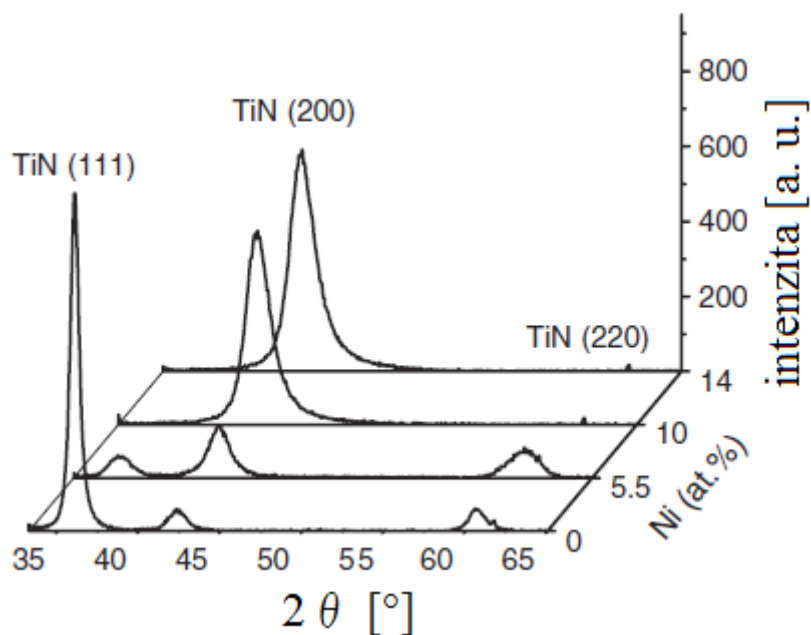
v [15]) se indentační tvrdost pohybuje v rozmezí $H \approx 40 - 45$ GPa.

V obou případech ([14], [15]) je s nárůstem procentuálního zastoupení Ni (at. %) spojeno zmenšení zrna. U vrstev bez obsahu Ni je velikost zrna přibližně $d \approx 10$ nm a u vrstev s vyšším obsahem Ni ($> 10\%$ at.) velikost zrna klesá na hodnotu $d \approx 6$ nm.



Obr. 2.10: Ternární fázový diagram systému Ti-Ni-N při 900°C [16].

Na velikost zrna může mít vliv (podle výsledků [17]) i množství N_2 v atmosféře během depozice. Konkrétní hodnoty velikosti zrn se liší v závislosti na způsobu měření, ale u všech je patrný trend, že s přibývajícím množstvím N_2 během depozice klesá velikost zrna TiN. U těchto vrstev pak koeficient tření nepřesahoval hodnotu $\mu < 0,5$.



Obr. 2.11: Závislost fázové struktury systému Ti-Ni-N na množství Ni (at. %) [14].

Mechanické vlastnosti mohou být výrazně ovlivněny i teplotou, při které byly vrstvy Ti-Ni-N připraveny [18]. Za pokojové teploty vykazovaly vrstvy indentační tvrdost $H \approx 18$ GPa. S přibývajícím teplotou na substrátu $T_s = 500$ °C dochází k poklesu indentační tvrdosti na $H \approx 5$ GPa.

Různé mechanické vlastnosti vykazují vrstvy připravené při různých hodnotách napětí na substrátu U_s . Kdy pro vrstvy připravené při $U_s = U_n$ (U_n ... plovoucí potenciál) se indentační tvrdost pohybuje okolo $H \approx 18$ GPa a se snižujícím se hodnotám napětí na substrátu U_s dochází ke snižování indentační tvrdosti. Vrstva připravená při $U_s = -500$ V vykazuje indentační tvrdost $H \approx 14$ GPa [18].

Z výše uvedeného je patrné, že depoziční podmínky mají významný vliv na výsledné vlastnosti tenké vrstvy Ti-Ni-N

Kapitola 3

Cíl diplomové práce

Cílem diplomové práce bylo:

1. Prostudovat současnou literaturu týkající se reaktivního magnetronového naprašování tenkých nitridových vrstev s příměsí niklu a charakterizace jejich vlastností. Získané poznatky shrnout v teoretické části práce.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro depozici tenkých vrstev a s vybranými přístroji pro analýzu jejich vlastností.
3. Připravit 3 série Ti-Ni-N reaktivním naprašováním a prozkoumat vliv depozičních podmínek na jejich strukturu a vlastnosti.

Kapitola 4

Metody zpracování

Tato kapitola obsahuje popis experimentálního zařízení, na kterém byly tenké vrstvy Ti-Ni-N vytvořeny. Následně jsou zde popsány metody, které byly použity pro analýzu vlastností vytvořených vrstev.

4.1 Experimentální zařízení

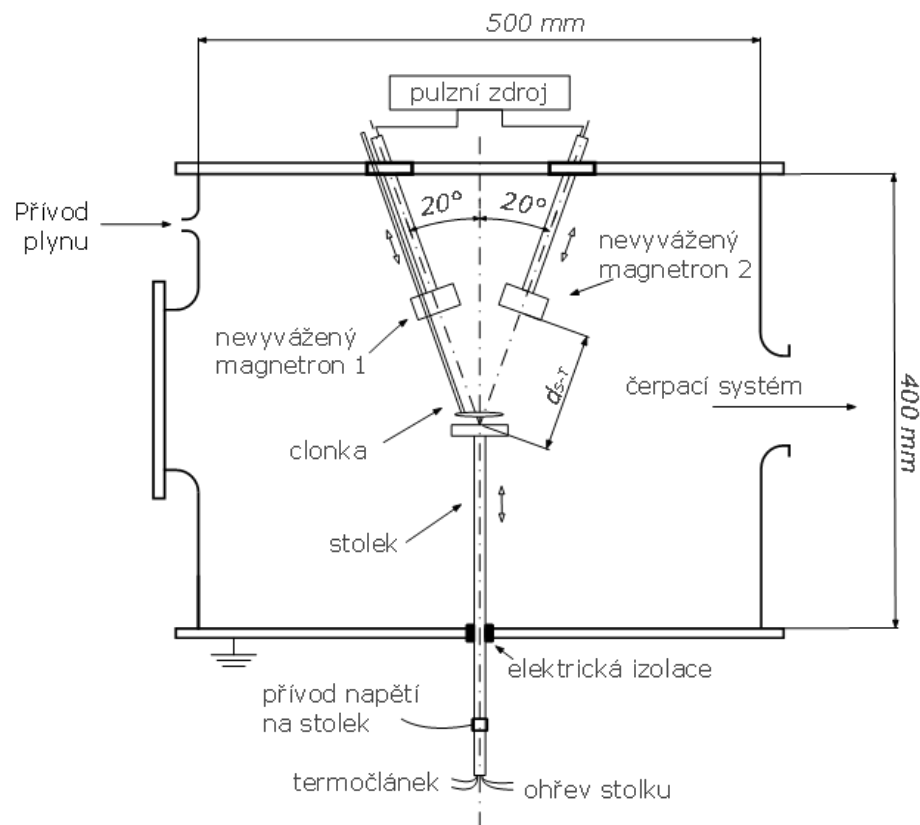
4.1.1 Depoziční komora

Válcová depoziční komora vyrobená z nerezové oceli obsahuje dva nevyvážené magnetrony, držák substrátu a clonku (viz obrázek 4.1).

Nevyvážené magnetrony jsou umístěny v horní části depoziční komory symetricky proti sobě pod úhlem 20° . Pomocí Nd-Fe-B magnetů je dosažena konfigurace s uzavřeným magnetickým polem, díky tomu je plazma udržováno v blízkosti protilehlého držáku substrátů, na kterém jsou substráty umístěny.

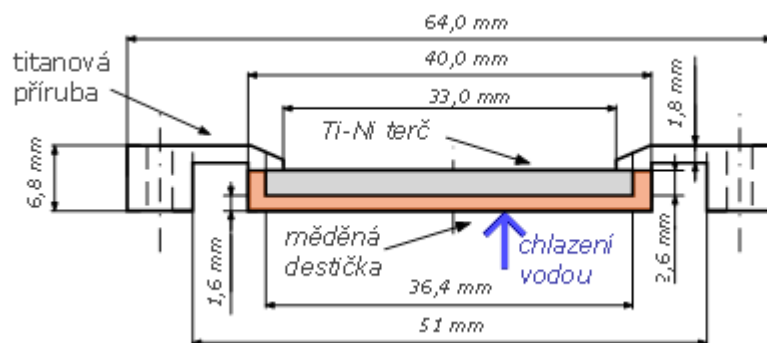
Držák substrátů (stolek) o průměru 10 cm je od uzemněné depoziční komory elektricky izolován. Je možné nastavit jeho vzdálenost od magnetronů (d_{s-T}). dále je možné na stolek přivést napětí nebo jej odporově ohřívat. Ke sledování tohoto ohřevu je v držáku substrátů zabudován Fe-Ko termočlánek.

V depoziční komoře se nachází i otočná clonka, pomocí které lze v případě potřeby zakrýt deponovaný substrát.



Obr. 4.1: Schéma depoziční komory

Pro vytváření tenkých vrstev na bázi materiálů Ti-Ni-N byly použity terče Ti/Ni (95/5 at. %). Během depozice jsou Ti/Ni terče vystaveny částicovému bombardu a tím roste jejich teplota. Aby nedošlo k jejich roztavení, je nezbytné terče dostatečně chladit. Terče jsou nepřímě chlazené (skrz měděnou destičku) vodou a k magnetronům upevněny pomocí titanové příruby. Geometrie Ti/Ni terčů je patrná z obrázku 4.2.



Obr. 4.2: Schématické znázornění Ti-Ni terče umístěného na magnetronu.

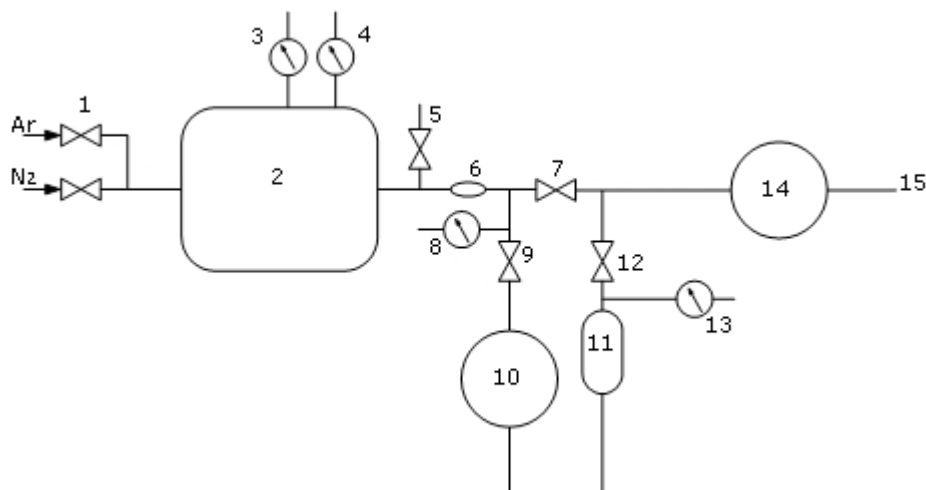
4.1.2 Čerpací systém, kontrola tlaků

Pro vytváření tenkých vrstev reaktivní magnetronovou depozicí je nutné nastavit vhodné parametry. Jedním z těchto parametrů je dostatečně vysoké vakuum p_T (2×10^{-3} Pa). K dosažení takto nízkého tlaku byl využit dvoustupňový čerpací systém.

Čerpací systém je tvořen dvěma sériově spojenými vývěvami – difuzní a rotační. Rotační vývěva (16,7 l/s) slouží k předčerpání zavzdušněné depoziční komory na tlak $p_T \approx 2 \times 10^{-2}$ Pa. Během tohoto předčerpávání jsou deskový ventil a ventil na předčerpání difuzní vývěvy zavřeny a ventil na předčerpání depoziční komory otevřen (viz obr. 4.2). Po dosažení tlaku $p_T \approx 2 \times 10^{-2}$ Pa v depoziční komoře je ventil na předčerpání depoziční komory zavřen a ventil na předčerpání difuzní vývěvy otevřen. Po vyčerpání předvákua na požadovaný tlak $p_T \approx 2 \times 10^{-2}$ Pa je zapnuta difuzní vývěva (450 l/s) a otevřen deskový ventil.

Pro měření tlaku jsou v depoziční komoře zabudovány 4 tlakové měrky. Tlak v depoziční komoře je měřen Pennigovou a Piraniho měrkou. Pro měření tlaku předvákua slouží dvě Piraniho měrky.

Průtoky plynů byly řízeny průtokoměrem MKS 647C. Pomocí tohoto průtokoměru byly nastaveny konstantní průtoky dusíku a argonu. Celkový tlak v komoře při konstantním průtoku plynů byl ručně řízen škrťací clonou.



Obr. 4.3: Schéma čerpacího systému:

1 - ventily na řízení průtoků (Ar, N₂), 2 - depoziční komora, 3 - Penningova měrka, 4 - Piraniho měrka, 5 - zavzdušňovací ventil, 6 - škrtková clona, 7 - ventil na předčerpání depoziční komory, 8 - Piraniho měrka, 9 - deskový ventil, 10 - difuzní vývěva, 11 - předvákuum, 12 - ventil na předčerpání difuzní vývěvy, 13 - Piraniho měrka, 14 - rotační vývěva, 15 - výstup plynů z rotační vývěvy

4.1.3 Elektrické zdroje

K napájení duálního magnetronu během depozice tenkých vrstev Ti-Ni-N byl použit elektrický zdroj Pinnacle Plus+ 5/5 kW od firmy Advanced energy o maximálním výkonu 5 kW. Tento zdroj může pracovat jako zdroj napětí, proudu, nebo výkonu v závislosti na zvoleném způsobu regulace. Zdroj umožňuje dodávat proud až 18,5 A při 270 V, resp. 7,7 A při 650 V. Frekvence zdroje může být měněna v rozsahu 0 - 350 kHz (5 kHz přírůstek), přičemž pracovní cyklus střídavy nemůže být nižší než 50 %. Zdroj může pracovat v asynchronním režimu (oba magnetrony pracují nezávisle na sobě), v synchronním režimu či v duálním režimu (magnetrony pracují střídavě proti sobě).

4.2 Analýza vrstev

4.2.1 Měření tloušťky tenkých vrstev

Měření tloušťky a průhybu tenkých vrstev byla prováděna na počítačem řízeném dotykovém profilometru Dektak 8 od firmy Digital Instruments, Veeco Metrology Group.

Během měření je měřicí prvek (diamantový hrot) posunován (horizontálně) po povrchu vzorku. Vlivem nerovnosti povrchu vzorku je diamantový hrot vychylován ve vertikálním směru. Toto vychýlení vybudí analogový signál, který je převeden do počítače a dále zpracován [19].

Před samotnou depozicí je nutné část substrátu zakrýt tak, aby na tomto zakrytém místě během depozice nedošlo k vytvoření vrstvy. Takto vzniklý schod pak odpovídá tloušťce vrstvy.

Ze známé tloušťky vrstev a doby její depozice lze stanovit depoziční rychlost a_D [nm/min] dle následujícího vztahu:

$$a_D = \frac{h}{t}, \quad (4.1)$$

kde t [min] je doba depozice a h [nm] je tloušťka vrstvy. Tloušťka tenkých vrstev byla stanovena jako aritmetický průměr ze tří měření provedených v různých místech.

Měření tloušťky tenkých vrstev probíhalo při následujících parametrech:

- zatěžovací síla diamantového hrotu 10 mg
- délka scanu 4000 μm
- doba scanu 30 sec
- vertikální rozlišení 10 Å
- horizontální rozlišení 0,444 μm

4.2.2 Stanovení pnutí vrstev

Pomocí počítačem řízeného dotykového profilometru Dektak 8 lze mimo měření tloušťky stanovit i pnutí vrstev (princip metody - viz kapitola 4.2.1). Byla provedena měření průhybu na křemíkových substrátech o rozměru 5 x 30 x 0,64 mm³ při následujících parametrech:

- zatěžovací síla diamantového hrotu 15 mg
- délka scanu 20000 μm
- doba scanu 30 sec
- vertikální rozlišení 40 Å
- horizontální rozlišení 2,222 μm

Velikost pnutí vrstvy na substrátu je možné stanovit pomocí tzv. Stoneyho formule [19]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{před}} - \frac{1}{R_{po}} \right) \frac{E_2}{1 - \nu_2} \frac{h_2^2}{h_1}, \quad (4.2)$$

kde je $R_{před}$ [nm] poloměr křivosti (křemíkového) substrátu (před depozicí), R_{po} [nm] poloměr křivosti substrátu s tenkou vrstvou (po depozici), ν_2 Poissonova konstanta substrátu, E_2 [GPa] Youngův modul pružnosti substrátu, h_2 [nm] tloušťka substrátu, h_1 [nm] tloušťka tenké vrstvy a σ [GPa] je pnutí tenké vrstvy.

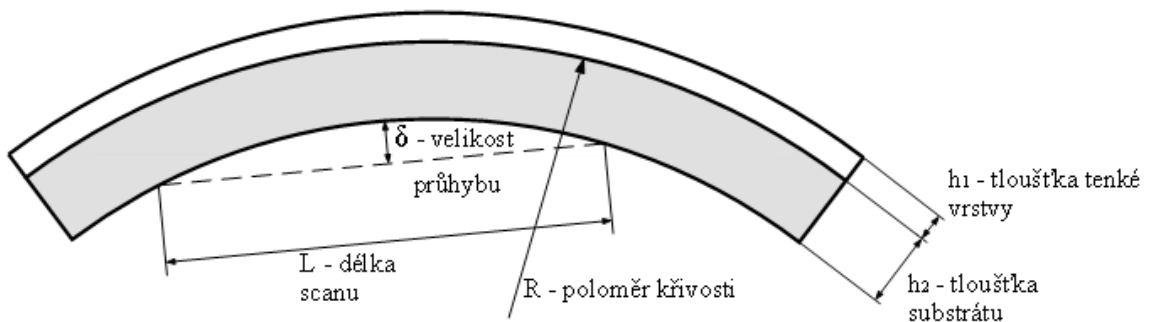
Ze Stoneyho formule (4.2) je patrné, že pro stanovení velikosti pnutí vrstvy σ je nezbytné změřit tloušťku tenké vrstvy (viz kapitola 4.2.1) a stanovit poloměry křivosti $R_{před}$ R_{po} . Před provedením depozice je na dotykovém profilometru Dektak 8 změřen průhyb $\delta_{před}$ samotného křemíkového substrátu. Po provedení depozice tenké vrstvy na daný substrát je měření průhybu opakováno (změřeno δ_{po}).

Poloměry křivosti $R_{před}$ a R_{po} (viz obr. 4.4) se vypočítají ze změřeného průhybu následujícím vztahem:

$$R_{před} = \frac{L^2 + 4\delta_{před}^2}{8\delta_{před}} \quad R_{po} = \frac{L^2 + 4\delta_{po}^2}{8\delta_{po}} \quad , \quad (4.3)$$

kde L odpovídá délce provedeného měření a $\delta_{před}$, δ_{po} jsou změřené hodnoty průhybu před a po depozici.

Pokud je hodnota pnutí σ záporná, jedná se o tlakové napětí, pokud kladná, pak tahové napětí.



Obr. 4.4: Průhyb δ materiálu způsobený vnitřním pnutím.

Poloměr křivosti R je kladný pokud povrch je konvexní.

4.2.3 Měření mechanických vlastností

K základním mechanickým vlastnostem tenkých vrstev patří indentační tvrdost, efektivní Youngův modul, elastická vratnost a odolnost vůči plastické deformaci. Tyto vlastnosti je možné určit na základě zkoušky mikrotvrdosti.

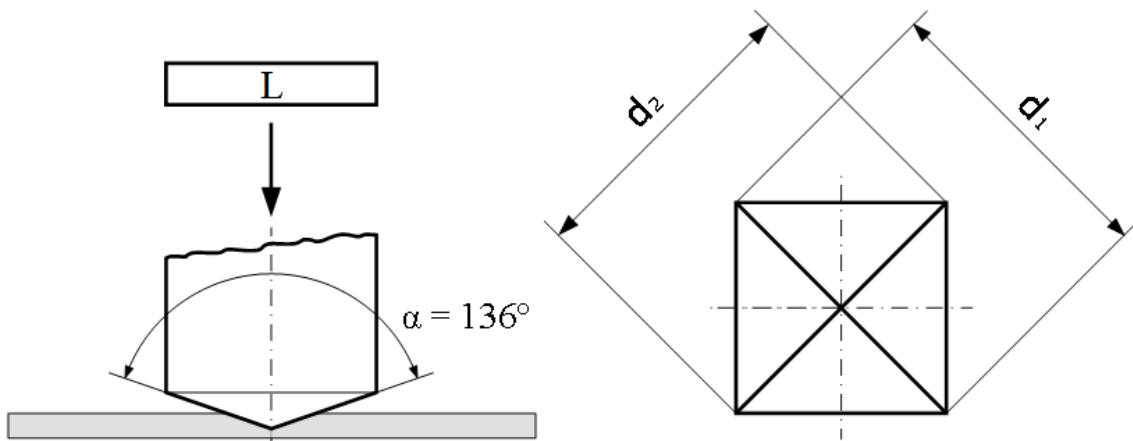
Mechanické vlastnosti vrstev Ti-Ni-N byly měřeny na počítačem řízeném mikrotvrdoměru Fischerscope HCU H100, který je vybaven Vickersovým indentorem. Pro měření bylo používáno maximální zatížení $L_{max} = 20$ mN (popřípadě 30 mN). Na každém vzorku bylo provedeno nejméně 25 měření (v různých místech). Jako výsledky měření byly označeny pouze ty naměřené hodnoty, u kterých indentační křivka měla charakteristický průběh (viz obrázek 4.6) a současně naměřené hodnoty splňovali Grubbsův statistický test s koeficientem spolehlivosti 95%.

Indentační tvrdost H

Tvrdost může být definována jako odolnost povrchu materiálu proti deformaci způsobené vnikajícím tělesem (indentorem) přesného geometrického tvaru působením přesně definovaného zatížení. Mírou tvrdosti je velikost trvalé plastické deformace v materiálu [20].

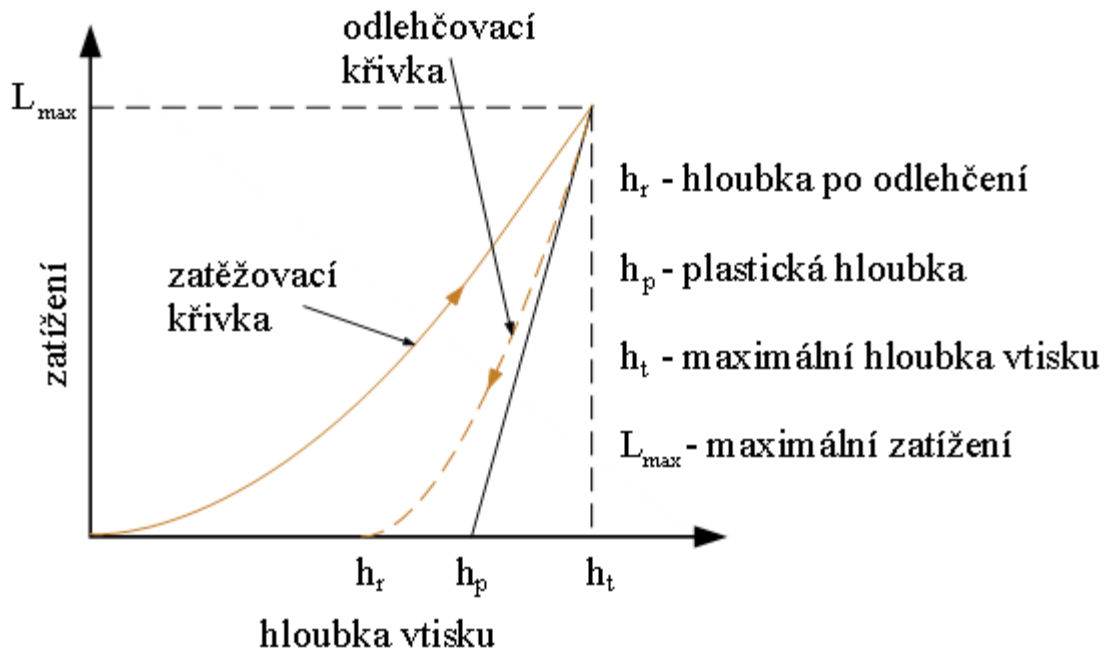
Pro měření mikrotvrdosti podle Vickerse je jako indentor (vnikající těleso) využíván diamantový hrot ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem 136° (viz obrázek 4.5).

Podstata zkoušky měření mikrotvrdosti podle Vickerse spočívá v tom, že indentor je vtlačován do měřeného materiálu. Velikost tvrdosti je úměrná otisku, který v materiálu zůstane po odlehčení indentoru. Průběh měření mikrotvrdosti popisuje indentační křivka (viz obrázek 4.6).



Obr 4.5: Schéma indentoru použité při zkoušce mikrotvrdosti dle Vickerse.

L – zatížení, d_1, d_2 – úhlopříčky čtvercové podstavy indentoru, α – vrcholový úhel.



Obr 4.6: Charakteristický průběh indentační křivky.

Indentační křivka se skládá ze zatěžovací křivky, tedy z křivky, která vznikne postupným navyšováním zatížení L až do maximální požadované hodnoty L_{max} , a odlehčovací křivky, tedy z křivky, která vznikne postupným snižováním zatížení na původní hodnotu [21].

Ze znalosti průběhu indentační křivky je možné stanovit i další důležité mechanické vlastnosti, jako například: Youngův modul, elastickou vratnost, odolnost proti plastické deformaci.

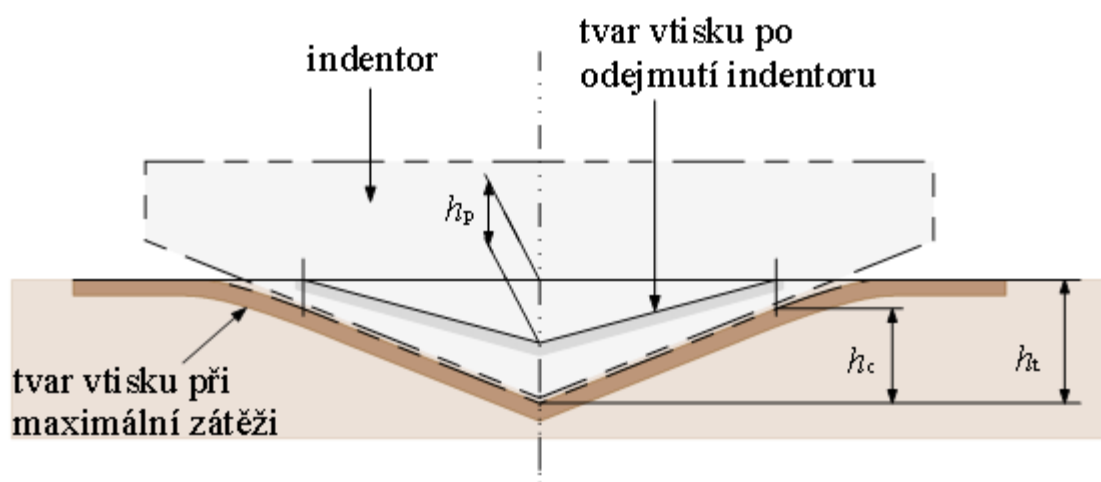
Indentační tvrdost H lze vypočítat podle následujícího vztahu: [21]

$$H = \frac{L_{max}}{24,5 h_c^2} \quad , \quad (4.4)$$

kde h_c je kontaktní hloubka indentoru (viz obr 4.7) a je dána vzorcem:

$$h_c = h_t - \varepsilon (h_t - h_r) \quad , \quad (4.5)$$

kde h_r se stanoví z tečny k odlehčovací křivce v místě maximálního zatížení L_{max} a ε je korekce tvaru hrotu (Vickersův indentor $\varepsilon = 0,75$) [21].



Obr 4.7: Schématické znázornění indentace.

Efektivní Youngův modul E^*

Další důležitou materiálovou konstantou, která popisuje elastické vlastnosti materiálu je modifikovaný Youngův modul E^* . Pro objasnění významu modifikovaného Youngova modulu vyjdeme z výrazu pro indentační E_{IT} modul [21]. Jeho velikost můžeme určit na základě následujícího vztahu:

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (4.6)$$

kde ν_s je Poissonova konstanta měřené vrstvy, ν_i je Poissonova konstanta indenteru (pro diamant 0,07), E_i je modul indenteru (pro diamant $1,14 \times 10^6$ N/mm²) a E_r je redukovaný modul indentačního kontaktu, který je dán vztahem:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{24,5 h_c^2 C_s}} \frac{1}{C_s}, \quad (4.7)$$

kde β faktor korekce závislý na geometrii indenteru, $C_s = \left(\frac{dh}{dF} \right)_{F_{max}}$.

U vytvořených tenkých vrstev materiálu nemusíme vždy znát jejich Poissonovu konstantu ν_s . Proto se zavádí tzv. efektivní Youngův modul E^* [21].

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (4.8)$$

Elastická vratnost W_e

Plocha pod zatěžovací křivkou (viz obrázek 4.6) vyjadřuje celkovou práci W_t . Elastická část této práce W_{el} odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou. Podílem těchto dvou prací získáme parametr, který určuje, jak je daný materiál elastický, tzv. elastická vratnost W_e . Elastická vratnost je dána vztahem [21]:

$$W_e = \frac{W_{el}}{W_t} \quad (4.9)$$

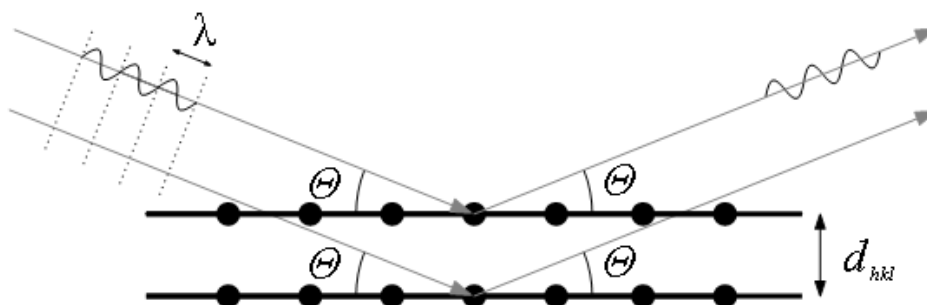
4.2.4 Určení fázového složení vrstev

Fázové složení připravených vrstev bylo určeno pomocí metody rentgenové difrakce. Jedná se o nedestruktivní techniku analýzy materiálu. Princip této metody spočívá v ozařování vzorku elektromagnetickým zářením o vlnové délce $\lambda \approx 10$ až $0,01$ nm, (tzv. rentgenovým zářením).

Interakce dopadajícího rentgenového záření s hmotou dochází k různým jevům, z nichž pro vznik difrakčního obrazu je rozhodující tzv. pružný rozptyl. Při pružném rozptylu dopadající fotony rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomů a ty se stávají zdrojem elektromagnetického záření o stejné (téměř stejné) vlnové délce jako primární (dopadající) záření – nedochází ke ztrátě energie dopadajícího záření. V pevných látkách, kde jsou meziatomové vzdálenosti d srovnatelné s vlnovou délkou rentgenových paprsků, může nastat interferenční jev.

V určitých směrech dochází ke koncentraci rozptýlené energie – dochází ke vzniku difrakčního obrazu, na jehož základě je možné získat znalosti o vnitřním

uspořádání dané látky. Reflexe dopadajícího záření nastane tehdy, je-li dráhový rozdíl při rozptylu na sousedních rovinách roven celistvému počtu n vlnových délek (viz obrázek 4.8) [22].



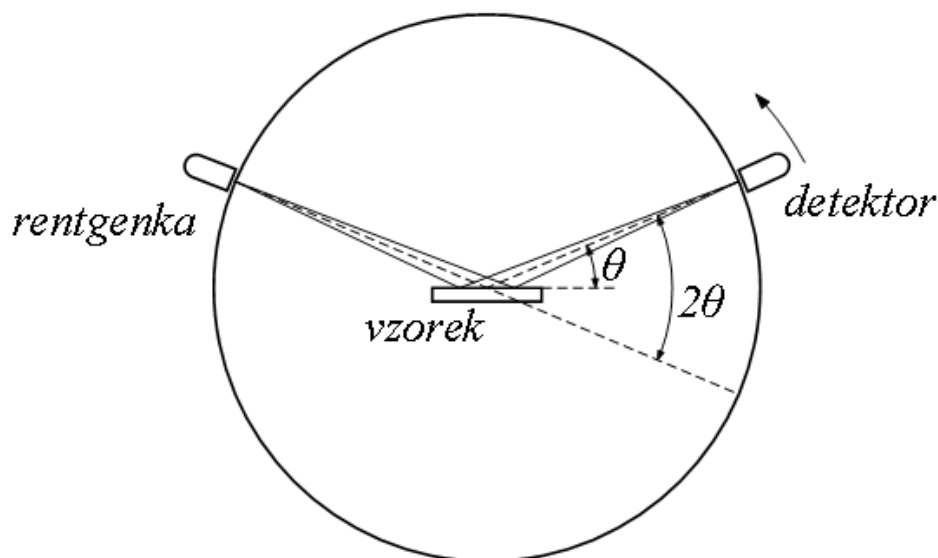
Obr 4.8: Schématické znázornění reflexe RTG záření na rovinách krystalu.

Tato podmínka je vyjádřena tzv. Braggovou rovnicí:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad , \quad (4.10)$$

kde λ představuje vlnovou délku dopadajícího záření, n je tzv. řád reflexe (resp. řád difrakce), d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost a Θ tzv. Braggův úhel (tj. úhel mezi rovinou krystalu a směrem šíření dopadajícího paprsku).

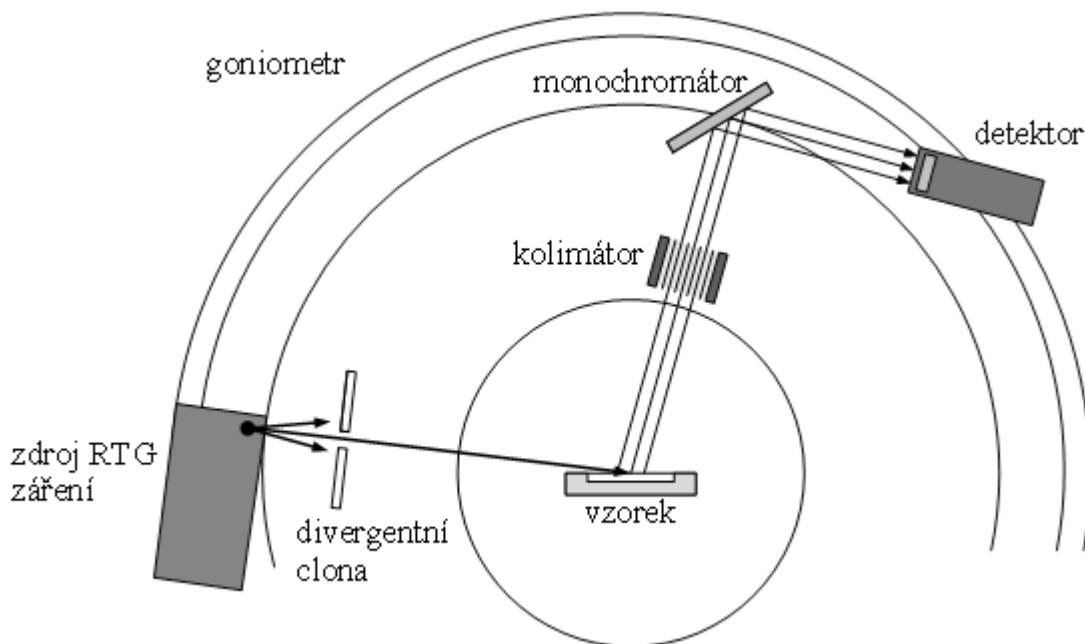
Symetrické uspořádání při kterém je úhel dopadu stejný jako úhel difrakce (viz obr. 4.9) je tzv. Bragg-Brentanovo parafookusační uspořádání. Při tomto uspořádání jsou zaznamenány pouze difrakce dopadajícího svazku pouze na rovinách, které jsou rovnoběžné s povrchem substrátu [22].



Obr. 4.9: Bragg-Brentanovo uspořádání pro rentgenovou difrakci.

Při analýze tenkých vrstev je nutné uvažovat hloubku, do které rentgenové záření proniká. Při využití klasické metody rentgenové difrakce (XRD) může být hloubka, ve které dochází k difrakci, větší než tloušťka tenké vrstvy. Ve vzniklém difraktogramu tak mohou některé reflexe od tenké vrstvy být překryty reflexemi od substrátu, popřípadě může být jejich intenzita natolik slabá, že je není možné odlišit od přítomného šumu [23].

Dopadá-li RTG záření na povrch vzorku pod malými úhly ($0,5^\circ - 5^\circ$), dochází k významnému prodloužení dráhy, po které rentgenové paprsky prochází tenkou vrstvou. Tím dochází k zvýšení intenzity difrakčních píků od analyzované tenké vrstvy a současně s klesajícím úhlem dopadu záření je zeslabován nežádoucí efekt reflexe záření od substrátu (klesá hloubka, do které záření proniká). Výsledný difraktogram má tak vyšší poměr signálu (od tenké vrstvy) k šumu (nižší intenzita nežádoucí reflexe od substrátu), což může usnadnit stanovení fázového složení tenké vrstvy [23].



Obr. 4.10: Schéma uspořádání systému pro difrakci pod malými uhly [23].

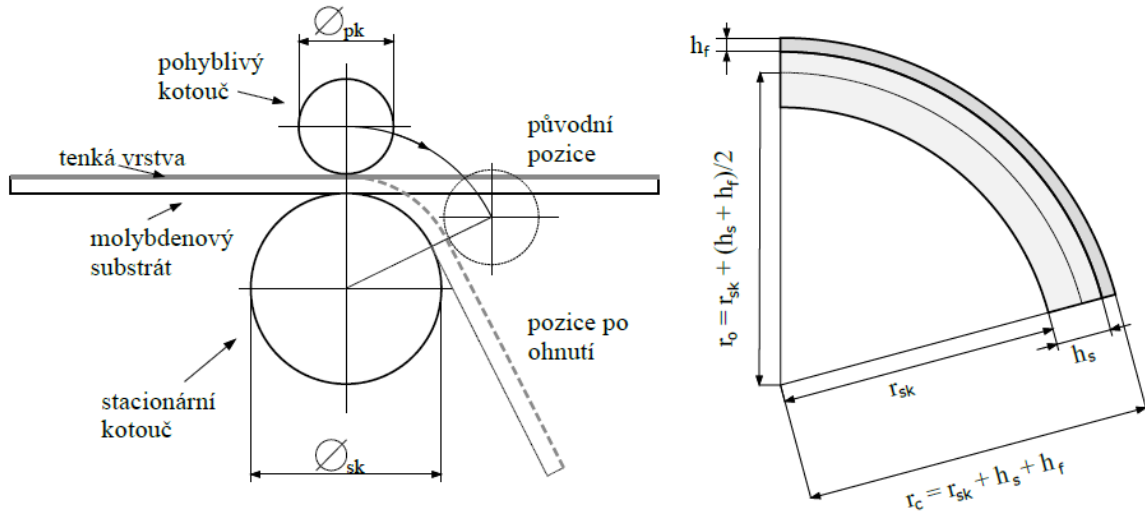
4.2.5 Měření tribologických vlastností

Tribologické vlastnosti tenkých vrstev byly měřeny na pin-on-disc tribometru firmy CSM instruments. Měřený vzorek je umístěn na otočném stolku. Konstantní silou $L_{tr} = 2 \text{ N}$ je na vzorek přitlačována wolfram karbidová kulička, která se pohybuje konstantní rychlostí $v = 2 \text{ cm/s}$. Dochází k otáčení vzorku a je zaznamenávána vzniklá třecí síla. Výstupem měření je závislost koeficientu tření μ , na délce třecí stopy l . Koeficient otěru vrstvy k lze stanovit z analýzy tvaru a hloubky třecí stopy.

4.2.6 Odolnost proti vzniku trhlin

Odolnost vrstvy vůči vzniku trhlin byla v této práci zkoumána pomocí ohybového testu na zařízení, které bylo vyvinuto na katedře fyziky (FAV, ZČU). Princip ohybového testu spočívá v tom, že molybdenový substrát s tenkou vrstvou (vzorkem) je upevněn mezi dva kotouče (viz obrázek 4.11). Následně je pohyblivý kotouč přetažen kolem stacionárního kotouče a dojde k ohybu vzorku. Relativní prodloužení tenké vrstvy je tím větší čím je průměr stacionárního kotouče menší. V rámci této diplomové

práce byly ohybové testy prováděny pro následující průměry stacionárního kotouče: $\varnothing_{sk} = 25 \text{ mm}, 20 \text{ mm}, 15 \text{ mm}, 10 \text{ mm}$.



Obr. 4.11: a) Schématické znázornění ohybového testu, \varnothing_{sk} je průměr stacionárního kotouče, \varnothing_{pk} je průměr pohyblivého kotouče. b) Detailní znázornění geometrie vzorku po ohybu, r_{sk} je poloměr stacionárního kotouče, r_c je celková vzdálenost od středu stacionárního kotouče k povrchu vzorku, r_o je vzdálenost od středu stacionárního kotouče k ose vzorku, h_s je tloušťka substrátu a h_f je tloušťka tenkého filmu.

Poměrné prodloužení tenké vrstvy ε je dáno následujícím vztahem:

$$\varepsilon = \frac{|r_o - r_c|}{r_o}, \quad (4.11)$$

kde r_o je vzdálenost od středu stacionárního kotouče k ose vzorku a r_c je celková vzdálenost od středu stacionárního kotouče k povrchu vzorku (viz 4.11 b)). Po příslušných úpravách dostáváme následující vztah:

$$\varepsilon = \frac{h_s + h_f}{\varnothing_{sk} + h_s + h_f}, \quad (4.12)$$

kde h_s je tloušťka substrátu a h_f je tloušťka tenkého filmu. Uvážíme-li, že tloušťka substrátu je mnohonásobně větší ($h_s = 0,2 \text{ mm}$) než tloušťka tenké vrstvy ($h_f \approx 2,5 \mu\text{m}$),

pak lze h_f ve vzorci (4.12) zanedbat. Jednotlivá prodloužení ε příslušná průměrům stacionárního kotouče \varnothing_{sk} jsou zobrazena v tabulce 4.1.

Tab. 4.1: Poměrné prodloužení pro jednotlivé průměry stacionárních kotoučů.

průměr stacionárního kotouče \varnothing_{sk} [mm]	25	20	15	10
poměrné prodloužení ε [%]	0,79	0,99	1,32	1,96

4.3 Příprava vzorků

Pro přípravu tenkých vrstev Ti-Ni-N byly použity křemíkové a molybdenové substráty.

Křemíkové substráty:

Z křemíkového waferu s krystalovou orientací Si(100) byly substráty ručně nařezány na rozměry 20 x 20 x 0,64 mm³ (pro určení mikrotvrdomosti, tloušťky a fázového složení) a 5 x 30 x 0,64 mm³ (pro určení makroprnutí).

Molybdenové substráty:

Pro měření ohybu vrstev byly použity molybdenové substráty o rozměrech 48,8 x 10 x 0,2 mm³. Tyto molybdenové substráty byly ručně leštěny brusným papírem.

Na molybdenových substrátech o rozměrech \varnothing 19,4 x 1,2 mm³ byla měřena mikrotvrdomost, tloušťka a fázové složení. Tyto substráty byly leštěny strojově použitím brusných papírů, přičemž drsnost koncového brusného papíru byla 0,3 μ m.

Před každou depozicí byly všechny vzorky nejprve očištěny acetonem. Následně byly vzorky v acetonové lázni ponořeny na 15 minut do ultrazvukové čističky.

Kapitola 5

Výsledky a diskuze

5.1 Předdepoziční podmínky

V rámci této diplomové práce byly na experimentálním zařízení popsaném v kapitole 4.1 připraveny tři série tenkých vrstev Ti-Ni-N. Před deponováním Ti-Ni-N vrstev bylo nejprve provedeno leptání vzorků a čištění terčů.

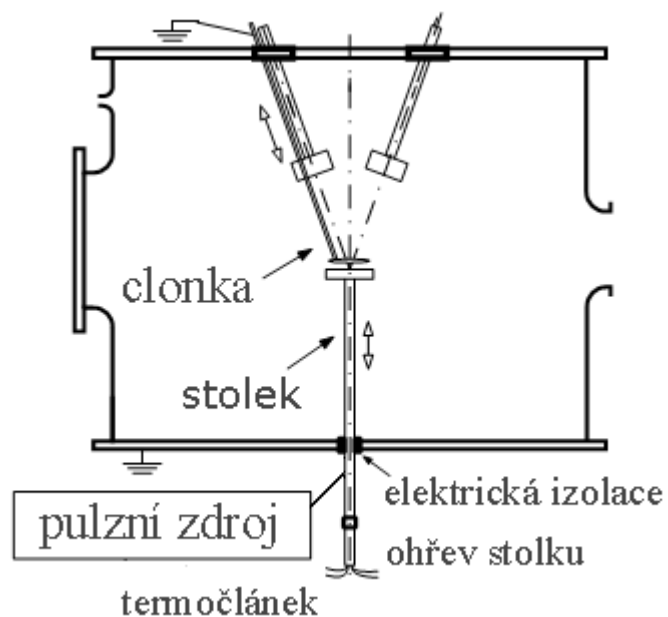
Leptání vzorků

Leptání vzorků v argonové atmosféře bylo provedeno (pro všechny tři série vrstev Ti-Ni-N) při parametrech zobrazených v tabulce 5.1. Při tomto procesu byl použit pulzní výbojový zdroj v asymetrickém režimu s poměrem $\tau / T = 0,5$, kde τ představuje dobu trvání pulzu a T je perioda.

Tab. 5.1: Pracovní parametry leptání vzorků.

doba leptání	$t_{\text{leptání}} = 2 \text{ min.}$
napětí při leptání	$U_{\text{leptání}} = 400 \text{ V}$
teplota na substrátu	$T_s = 500 \text{ °C}$
opakovací frekvence	$f_r = 100 \text{ kHz}$
celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
proud při leptání	$I_{\text{leptání}} \approx 0,56 \text{ A}$

Během leptání vzorků je provedena změna v depozičním systému. Pulzní zdroj není připojen k magnetronům, ale je připojen ke stolku (viz obr. 5.1).



Obr. 5.1: Schématické znázornění zapojení depozičního systému během leptání.

Čištění terčů

Čištění terčů (v argonové atmosféře) bylo provedeno (pro všechny tři série vrstev Ti-Ni-N) při parametrech zobrazených v tabulce 5.2. Při tomto procesu byl použit zdroj ve stejnosměrném režimu.

Tab. 5.2: Pracovní parametry čištění terčů.

doba čištění	$T_{\text{čištění}} = 2 \text{ min.}$
výbojový proud	$I_d = 0,5 \text{ A}$
teplota na substrátu	$T_s = 500 \text{ °C}$
celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
napětí na magnetronu	$U_d \approx 330 \text{ V}$

5.2 Výsledky série 1

5.2.1 Parametry depozice série 1

Při přípravě tenkých vrstev Ti-Ni-N v sérii 1 byl proměnným parametrem opakovací frekvence f_r . Pracovní parametry pro deponování vrstev Ti-Ni-N série 1 jsou uvedeny v tabulce 5.3, popřípadě v tabulce 5.4. Při tomto procesu byl použit pulzní výbojový zdroj s poměrem $\tau / T = 0,5$.

Tab. 5.3: Neměnné pracovní parametry pro depozici Ti-Ni-N série 1.

teplota na substrátu	$T_s = 500 \text{ °C}$
vzdálenost terč - substrát	$d_{s,T} = 60 \text{ mm}$
celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
parciální tlak argonu	$p_{Ar} = 0,2 \text{ Pa}$
parciální tlak dusíku	$p_{N_2} = 0,8 \text{ Pa}$
napětí na substrátu	$U_s = U_{fl}$

pozn.: U_n ... plovoucí potenciál

Tab. 5.4: Proměnné pracovní parametry pro depozici Ti-Ni-N série 1.

název	frekvence zdroje	výbojový proud (v pulzu)	napětí na magnetronu (v periodě)	výkonová hustota na terči (v periodě)
série/vzorek	f_r [kHz]	I_d [A]	U_d [V]	W_t [W/cm ²]
1_01	0	0,5	420	10,7
1_02	100	1	194	9,9
1_03	200	1	193	9,8
1_04	350	1	138	7,0

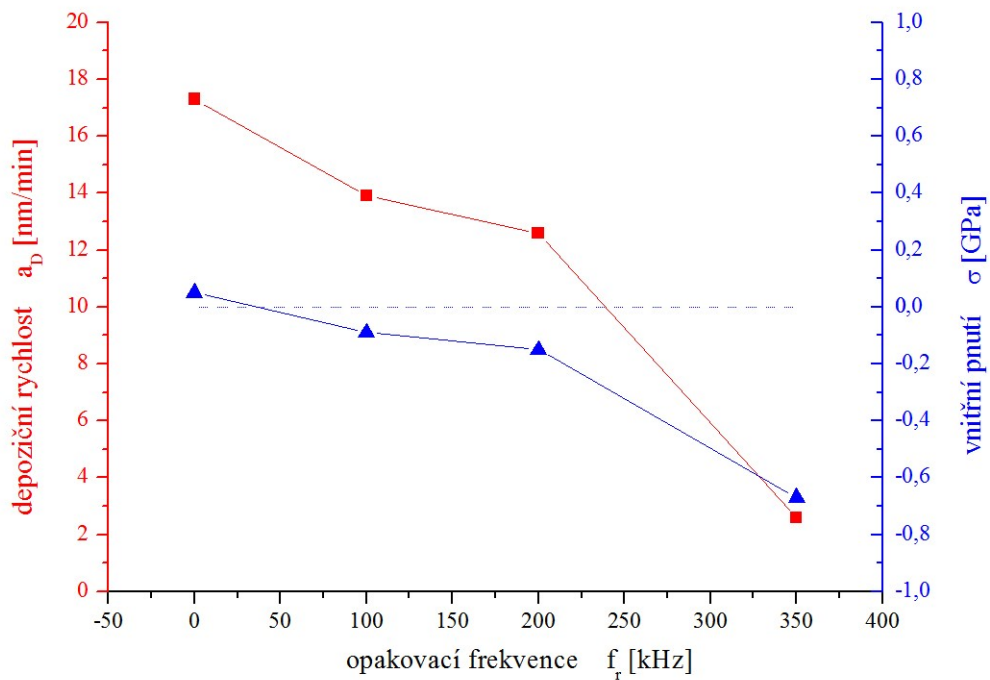
5.2.2 Tloušťka vrstev, depoziční rychlost, makropnutí – série 1

Tabulka 5.5 obsahuje hodnoty tloušťky vrstvy, doby depozice, depoziční rychlosti a vnitřní pnutí pro vrstvy Ti-Ni-N série 1, tedy pro sérii s proměnným parametrem opakovací frekvence f_r . Graficky jsou pak závislosti depoziční rychlosti a vnitřního pnutí na opakovací frekvenci zobrazeny na obrázku 5.2. Z výsledků je patrné, že s nárůstem opakovací frekvence f_r dochází k poklesu depoziční rychlosti a_D a ke zvýšení tlakového vnitřního pnutí.

Tab. 5.5: Hodnoty tloušťky vrstev, depoziční rychlosti a pnutí : Ti-Ni-N série 1.

název	opakovací frekvence	tloušťka vrstvy	doba depozice	depoziční rychlost	vnitřní pnutí
série/vzorek	f_r [kHz]	h [nm]	t [min]	a_D [nm/min]	σ [GPa]
1_01	0	2600	150	17,3	0,05
1_02	100	2300	165	13,9	-0,09
1_03	200	2100	167	12,6	-0,15
1_04	350	470	181	2,6	-0,67

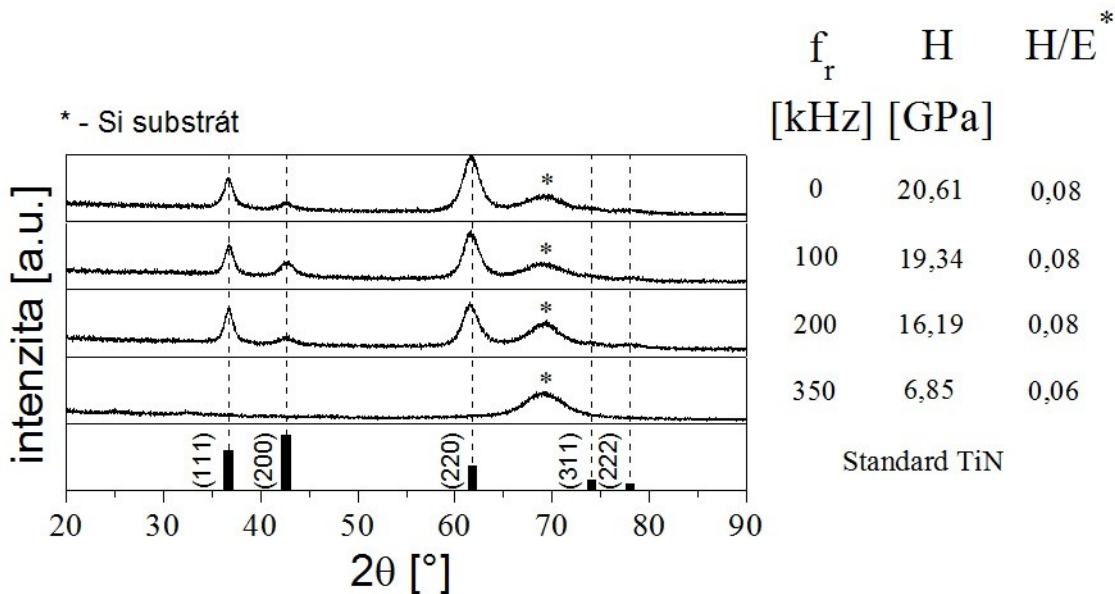
Nejvyšší depoziční rychlost $a_D = 17,3$ nm/min byla určena pro kontinuální výboj ($f_r = 0$ kHz), při tomto výboji byla hodnota vnitřního pnutí $\sigma = 0,05$ GPa. Při navyšování opakovací frekvence až na $f_r = 200$ kHz dochází k poklesu depoziční rychlosti na $a_D = 12,6$ nm/min a současně k mírnému navýšení tlakového vnitřního pnutí $\sigma = -0,15$ GPa. Pro nejvyšší hodnotu opakovací frekvence $f_r = 350$ kHz je patrný výrazný pokles depoziční rychlosti na $a_D = 2,6$ nm/min a značné navýšení tlakového vnitřního pnutí na $\sigma = -0,67$ GPa.



Obr. 5.2: Závislost depoziční rychlosti a_D a vnitřního pnutí σ na opakovací frekvenci f_r .

5.2.3 Fázové složení vrstev – série 1

Na obrázku 5.3 jsou shrnuty získané difraktogramy vrstev série 1. Z obrázku je patrné, že pro vrstvy připravené s opakovací frekvencí $f_r = 0, 100, 200$ kHz mají výrazné píky na pozicích $2\theta \approx 37^\circ, 42^\circ, 62^\circ$. Těmto úhlům odpovídají reflexní roviny (111), (200), (220) standardu TiN. Pro vrstvu připravenou při opakovací frekvenci $f_r = 350$ kHz pak tyto píky zanikají a výsledná struktura se jeví jako amorfnní. Všechny vrstvy navíc vykazují další pík na totožné pozici $2\theta \approx 69^\circ$, což odpovídá reflexi od křemíkového substrátu.



Obr. 5.3: Rentgenová difrakce vrstev Ti-Ni-N série 1 na křemíkovém substrátu.

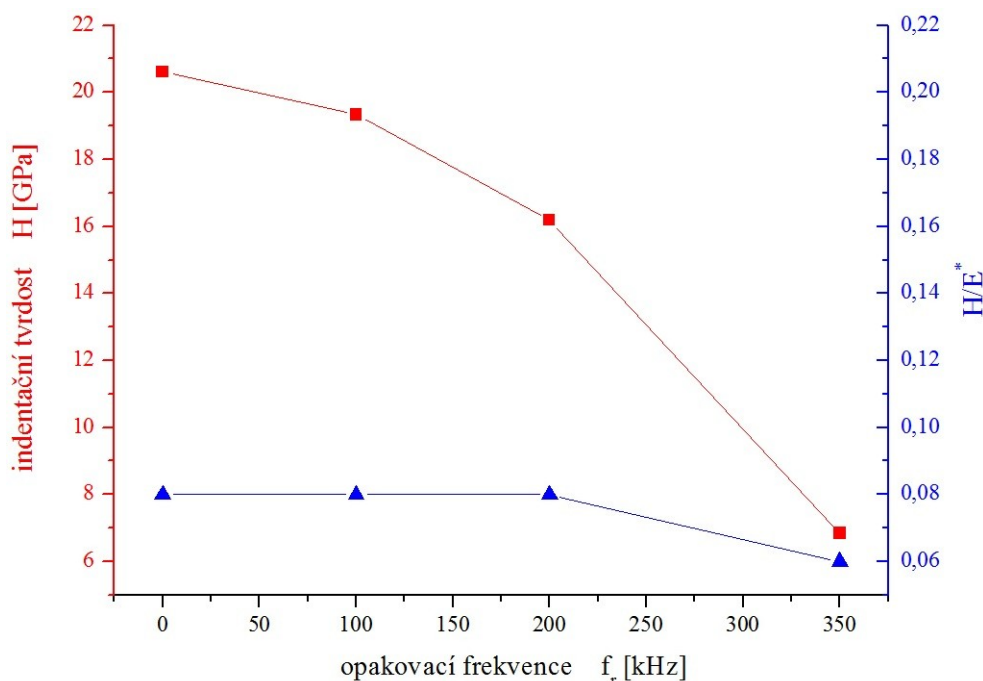
5.2.4 Mechanické vlastnosti vrstev – série 1

Tabulka 5.6 obsahuje hodnoty indentační tvrdosti H [GPa], efektivního Youngova modulu E^* [GPa], elastické vratnosti W_e [%], a poměrů H/E^* a H^3/E^{*2} [GPa] pro vrstvy Ti-Ni-N série 1, tedy pro sérii s proměnným parametrem opakovací frekvence f_r . Graficky jsou pak závislosti indentační tvrdosti a poměru H/E^* na opakovací frekvenci zobrazeny na obrázku 5.4.

Tab. 5.6: Změřené hodnoty mechanických vlastností : Ti-Ni-N série 1.

název	opakovací frekvence	indentační tvrdost	efektivní Yongův modul	elastická vratnost	–	–
série	f_r [kHz]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E*	H^3/E^{*2} [GPa]
1_01	0	20,6	245	58	0,084	0,146
1_02	100	19,3	234	56	0,082	0,131
1_03	200	16,2	210	61	0,077	0,096
1_04	350	6,85	121	46	0,057	0,022

Nejvyšší indentační tvrdosti $H = 20,6$ GPa byla naměřena pro kontinuální výboj ($f_r = 0$ kHz), při tomto výboji byla hodnota poměru $H/E^* = 0,084$. Při navyšování opakovací frekvence na $f_r = 200$ kHz dochází k poklesu indentační tvrdosti na $H = 16,2$ GPa přičemž poměr $H/E^* = 0,162$. Pro nejvyšší hodnotu opakovací frekvence $f_r = 350$ kHz je patrný, jak výrazný pokles indentační tvrdosti na $H = 6,85$ GPa, tak i pokles poměru $H/E^* = 0,057$.



Obr. 5.4: Závislost indentační tvrdosti H a poměru H/E^* na opakovací frekvenci f_r .

Z výsledků série 1 je patrné s zvyšující se hodnotou opakovací frekvence f_r dochází k mírnému, ale kontinuálnímu snižování hodnot depozičních rychlostí a_D a indentačních tvrdostí H . U vrstvy 1_04, tedy u vrstvy připravené při opakovací frekvenci $f_r = 350$ kHz, pak dochází k výraznému snížení depoziční rychlosti a_D a indentační tvrdosti H , ale i poměru H/E^* . Z těchto trendů vyplývá, že nejlepší mechanické vlastnosti (společně i s depoziční rychlostí) má vrstva deponovaná s nejmenší hodnotou opakovací frekvence $f_r = 0$ kHz, tedy při kontinuálním naprašování. Z těchto důvodů jsou další série připravovány právě kontinuálním naprašováním.

5.3 Výsledky série 2

5.3.1 Parametry depozice série 2

Při přípravě tenkých vrstev Ti-Ni-N v sérii 2 byl proměnným parametrem napětí na substrátu U_s . Pracovní parametry pro deponování vrstev Ti-Ni-N sérii 2 jsou uvedeny v tabulce 5.7, popřípadě v tabulce 5.8. Při tomto procesu byl použit zdroj ve stejnosměrném režimu.

Tab. 5.7: Neměnné pracovní parametry pro depozici Ti-Ni-N série 2.

teplota na substrátu	$T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
vzdálenost terč/substrát	$d_{s-T} = 60 \text{ mm}$
celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
parciální tlak argonu	$p_{Ar} = 0,2 \text{ Pa}$
parciální tlak dusíku	$p_{N_2} = 0,8 \text{ Pa}$
výbojový proud	$I_s = 0,5 \text{ A}$

Tab. 5.8: Proměnné pracovní parametry pro depozici Ti-Ni-N série 2.

název	napětí na substrátu	proudová hustota na substrátu	výkonová hustota na substrátu	napětí na magnetronu	výkonová hustota na terči
série/vzorek	$U_s \text{ [V]}$	$I_s \text{ [mA/cm}^2\text{]}$	$W_s \text{ [W/cm}^2\text{]}$	$U_d \text{ [V]}$	$W_t \text{ [W/cm}^2\text{]}$
2_01	U_{fl}	0	0	415	10,6
2_02	-25	0,76	0,02	415	10,6
2_03	-50	1,27	0,06	412	10,5
2_04	-75	1,4	0,11	411	10,5
2_05	-100	1,53	0,15	415	10,6

pozn.: U_{fl} je plovoucí potenciál plazmatu ($U_{fl} = -17 \text{ V}$)

5.3.2 Tloušťka vrstev, depoziční rychlost, makropnutí – série 2

Tabulka 5.9 obsahuje hodnoty tloušťky vrstvy, doby depozice, depoziční rychlosti a vnitřní pnutí pro vrstvy Ti-Ni-N série 2, tedy pro sérii s proměnným parametrem napětí na substrátu U_s [V]. Graficky jsou závislosti depoziční rychlosti a vnitřního pnutí na napětí na substrátu zobrazeny na obrázku 5.5.

Tab. 5.9: Změřené hodnoty tloušťky vrstev, depoziční rychlosti a pnutí : Ti-Ni-N série 2.

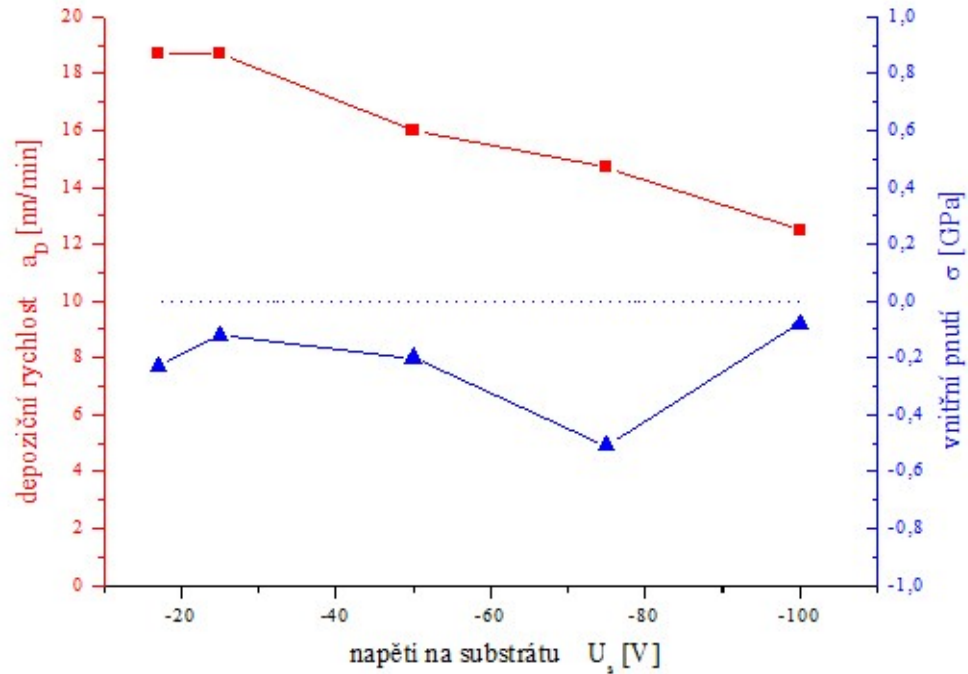
název substrátu	napětí na substrátu	tloušťka vrstvy	doba depozice	depoziční rychlost	vnitřní pnutí
	U_s [V]	h [nm]	t [min]	a_D [nm/min]	σ [GPa]
2_01	U_{fl}	2800	150	18,7	-0,23
2_02	-25	2800	150	18,7	-0,12
2_03	-50	2400	150	16,0	-0,2
2_04	-75	2200	150	14,7	-0,51
2_05	-100	1880	150	12,5	-0,08 *

pozn.: * ... došlo k vytvoření trhlin
 U_{fl} ... plovoucí potenciál

Nejvyšší depoziční rychlost $a_D = 18,7$ nm/min byla určena pro výboj s plovoucím potenciálem na substrátu ($U_s = U_{fl}$ V). Na vrstvě připravené při tomto výboji byla naměřena hodnota vnitřního pnutí $\sigma = -0,23$ GPa. Se snižujícím se napětím na substrátu U_s je patrný mírný, ale kontinuální, pokles depoziční rychlosti a_D , přičemž nejnižší hodnota depoziční rychlosti $a_D = 12,5$ nm/min byla naměřena pro vrstvu připravenou pro hodnotu $U_s = -100$ V.

S přibývajícím záporným přepětím na substrátu U_s dochází také k navyšování tlakového vnitřního pnutí, které nabývá svého maxima $\sigma = -0,51$ GPa pro vrstvu 2_04, tedy pro vrstvu připravenou s hodnotou napětí na substrátu $U_s = -75$ V. U vrstvy připravené při napětí na substrátu $U_s = -100$ V je velikost vnitřního pnutí výrazně nižší

($\sigma = -0,08$ GPa). Důvod tohoto poklesu je fakt, že vrstva 2_05 popraskala a tím došlo k její relaxaci, tedy ke snížení vnitřního pnutí.

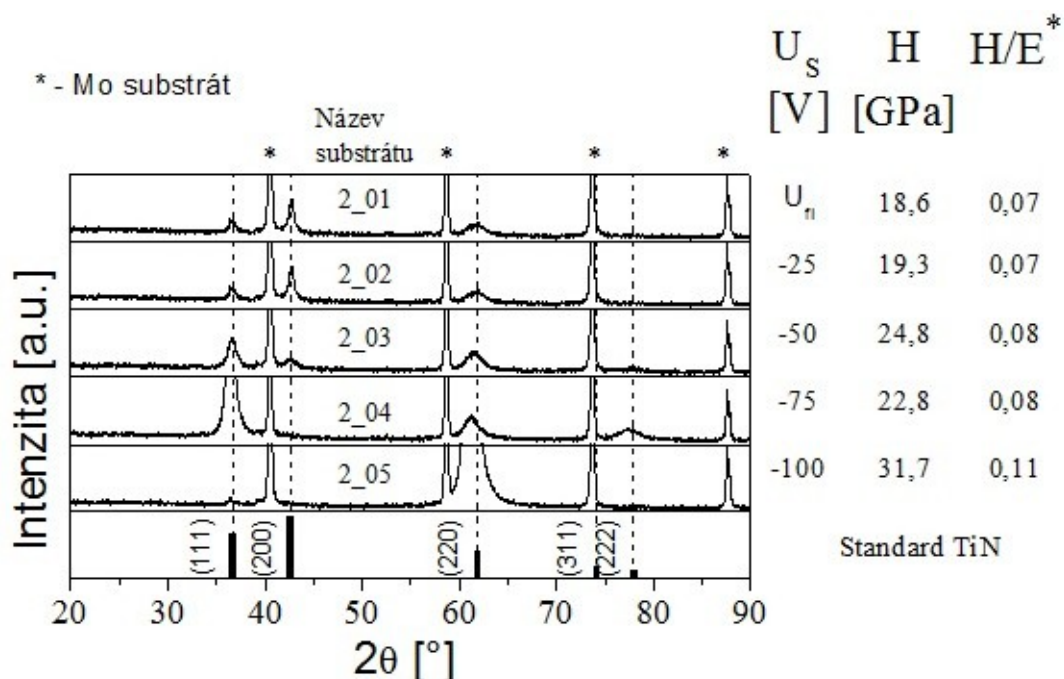


Obr. 5.5: Závislost depoziční rychlosti a_D a vnitřního pnutí σ na napětí na substrátu U_s [V].

5.3.3 Fázové složení vrstev – série 2

Na obrázku 5.6 jsou shrnuty získané difraktogramy vrstev série 2. Z nich je patrné, že s přibývajícím záporným napětím na substrátu U_s dochází u vzorků série 2 k postupným změnám ve struktuře tenkých vrstev. Pro pík na pozici $2\theta \approx 37^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (111) standardu TiN) je patrný postupný nárůst intenzity. Maximum této intenzity je dosaženo u vrstvy připravené při $U_s = -75$ V, přičemž pro vrstvu připravenou při $U_s = -100$ V pak dochází k zániku tohoto píku. Intenzita píku na pozici $2\theta \approx 42^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (200) standardu TiN) se s přibývajícím

záporným napětím na substrátu U_s zeslabuje. Největší intenzita tohoto píku je pozorována u vrstev 2_01, popřípadě 2_02, tedy u vrstev připravených za podmínek $U_s = U_n$, popřípadě $U_s = -25\text{V}$. U vrstev 2_04, popřípadě 2_05 (vrstvy připravené za podmínek $U_s = -75\text{V}$, popřípadě $U_s = -100\text{V}$) již tento pík zaniká.



Obr. 5.6: Rentgenová difrakce vrstev Ti-Ni-N série 2 na molybdenovém substrátu.
pozn.: U_n ... plovoucí potenciál

Naopak u pro pík na pozici $2\theta \approx 62^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (220) standardu TiN) dochází k postupnému nárůstu jeho intenzity a maximum pak dosahuje u vrstvy 2_05. Velice zajímavý je přechod mezi vrstvami připravenými za podmínek $U_s = -75\text{V}$, a $U_s = -100\text{V}$ (2_04 a 2_05). Lze pozorovat, že v při tomto přechodu zcela zaniká reflexe od roviny (111) a naopak výrazně zesiluje reflexe od roviny (220). Z výše uvedeného vyplývá, že změnou napětí na substrátu U_s při depozici tenké vrstvy může dojít k ovlivnění výsledné struktury.

5.3.4 Mechanické vlastnosti vrstev – série 2

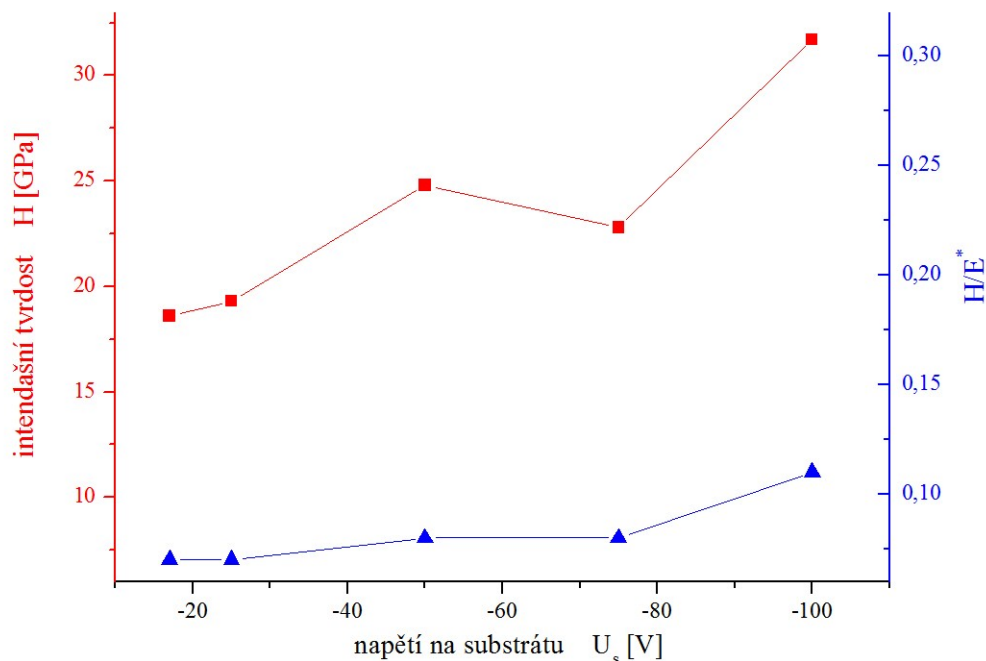
Tabulka 5.10 obsahuje hodnoty indentační tvrdosti H [GPa], efektivního Youngova modulu E^* [GPa], elastické vratnosti W_e [%], a poměrů H/E^* a H^3/E^{*2} [GPa] pro vrstvy Ti-Ni-N série 2, tedy pro sérii s proměnným parametrem napětí na substrátu U_s [V]. Graficky jsou pak závislosti indentační tvrdosti a poměru H/E^* na napětí na substrátu zobrazeny na obrázku 5.7.

Tab. 5.10: Změřené hodnoty mechanických vlastností : Ti-Ni-N série 2.

název substrátu	napětí na substrátu U_s [V]	indentační	efektivní	elastická	–	–
		tvrdost H [GPa]	Yongův modul E^* [GPa]	vratnost W_e [%]	H/E^*	H^3/E^{*2} [GPa]
2_01	U_n	18,6	265	53	0,070	0,092
2_02	-25	19,3	269	55	0,072	0,099
2_03	-50	24,8	299	62	0,083	0,171
2_04	-75	22,8	277	68	0,082	0,154
2_05	-100	31,7	282	74	0,112	0,401

pozn.: U_n ... plovoucí potenciál

Nejnižší indentační tvrdost $H = 18,6$ GPa byla naměřena pro výboj připravený na plovoucím potenciálu ($U_s = U_n$), při tomto výboji byla hodnota poměru $H/E^* = 0,070$. Při navyšování záporného napětí na substrátu U_s dochází jak k navyšování indentační tvrdosti H , tak i k mírnému zvyšování poměru H/E^* . Maximální hodnoty $H = 31,7$ GPa a $H/E^* = 0,112$ jsou dosaženy u vrstvy 2_05.

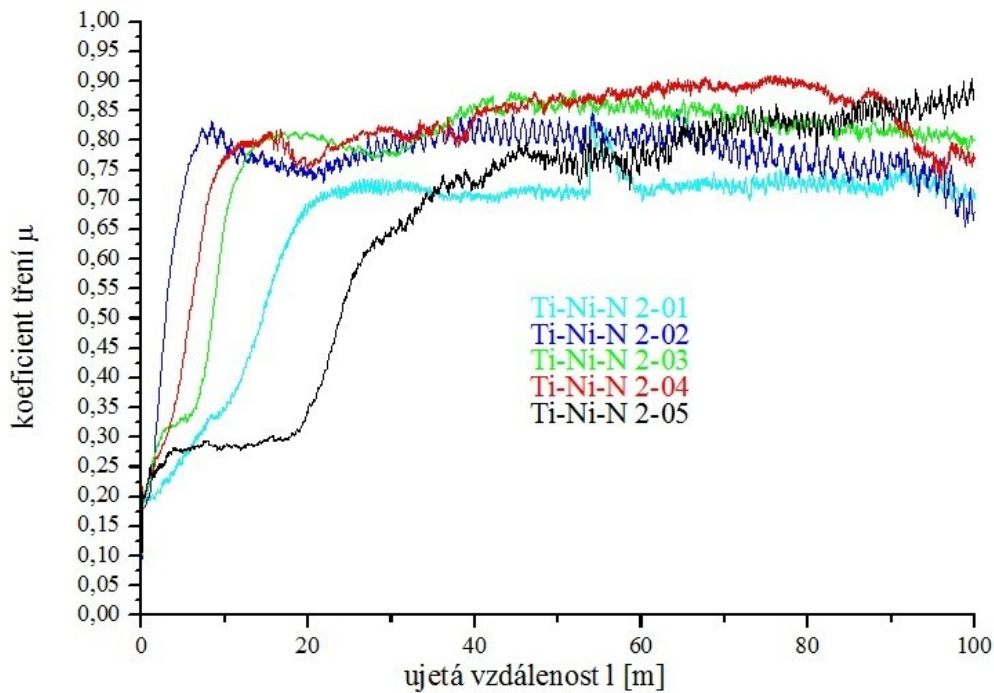


Obr. 5.7: Závislost indentační tvrdosti H a poměru H/E^* na napětí na substrátu U_s [V].

5.3.5 Koeficient tření – série 2

Koeficient tření byl měřen proti kuličce, která působila kolmo na vrstvu silou $L_{tr} = 2$ N. Tření bylo měřeno na vzdálenosti $l = 100$ m, což odpovídá 5305 otáčkám. Rychlost pohybu kuličky byla nastavena na $v = 5$ cm/s. Doba jednoho testu byla přibližně $t = 0,5$ hodiny. Relativní vlhkost okolního prostředí se pohybovala v rozmezí 24 - 28 %.

Z výsledků znázorněných na obrázku 5.8 je patrné, že pro všechny tenké vrstvy série, se koeficient tření pohybuje v rozmezí $\mu \approx 0,7 - 0,85$. Lze tedy říci, že koeficient tření se pohybuje ve vyšších hodnotách bez ohledu s jakým napětím na substrátu U_s byla vrstva vytvořena.



Obr. 5.8: Vývoj koeficientu tření s ujetou vzdáleností při tribologickém testu série 2.

5.3.6 Odolnost proti vzniku trhlin – série 2

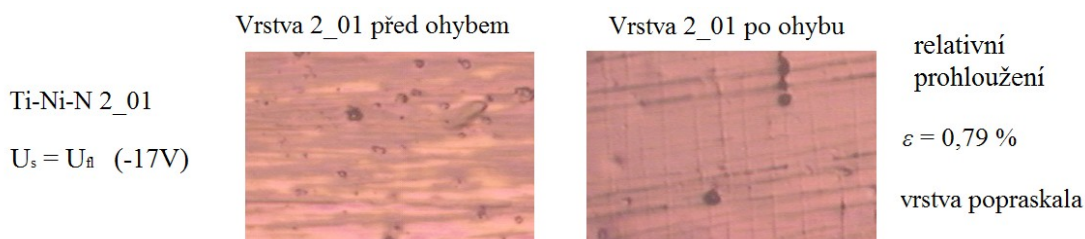
Tabulka 5.11 obsahuje výsledky ohybového testu (viz 4.2.6 Odolnost proti vzniku trhlin) tenkých vrstev Ti-Ni-N série 2. Z výsledků je patrné, že u vrstev 2_01 a 2_02 došlo ke vzniku trhlin již při ohybu přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 25$ mm, tedy při relativním prodloužení $\varepsilon = 0,79$ %. Vrstva 2_03 ohyb přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 25$ mm vydržela bez poškození a ke vzniku trhlin došlo až při ohybu přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 20$ mm, tedy při relativním prodloužení $\varepsilon = 0,99$ %. Vrstva 2_04 byla postupně ohýbána přes všechny stacionární kotouče a ani při ohybu vzorku přes nejmenší stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 10$ mm, tedy pro relativní prodloužení $\varepsilon = 1,96$ % nedošlo u této vrstvy (2_04) ke vzniku trhlin. Maximální relativní prodloužení u vrstvy 2_04 tedy není limitované vznikem trhlin, ale nemožností způsobit větší relativní prodloužení. U vrstvy 2_05 došlo ke vzniku trhlin při ohybu přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 15$ mm, tedy pro relativní prodloužení $\varepsilon = 1,32$ %.

Pro názornost je na obrázku 5.9 zobrazena tenká vrstva 2_01 bez poškození a při vzniku trhlin pro relativní prodloužení $\varepsilon = 0,79\%$.

Tab. 5.11: Hodnoty maximálních relativních prodloužení Ti-Ni-N série 2.

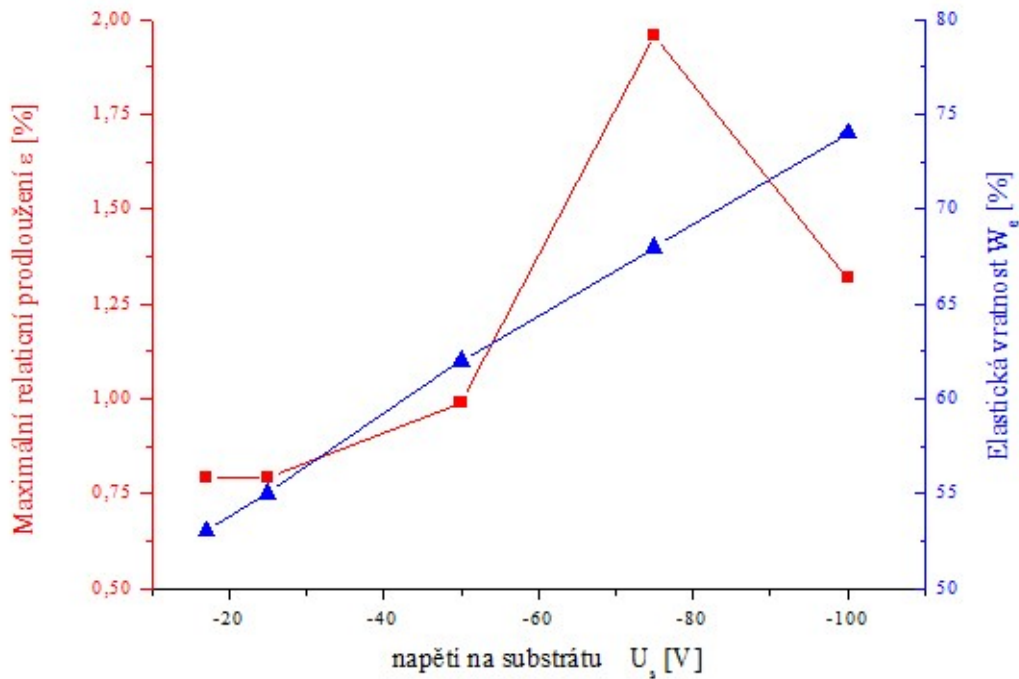
název substrátu	napětí na substrátu U_s [V]	maximální relativní prodloužení vrstvy ε [%]	elastická vratnost W_e [%]	– H/E*
2_01	U_{fl}	0,79	53	0,070
2_02	-25	0,79	55	0,072
2_03	-50	0,99	62	0,083
2_04	-75	1,96	68	0,082
2_05	-100	1,32	74	0,112

U_{fl} ... plovoucí potenciál



Obr. 5.9: Odolnost vrstvy 2_01 proti vzniku trhlin.

Na obrázku 5.10 jsou zachyceny závislosti maximálního relativního prodloužení ε [%] a elastické vratnosti W_e [%] na napětí na substrátu U_s vrstev Ti-Ni-N série 2. Z obrázku 5.10 je patrné, že s přibývajícím záporným napětím na substrátu U_s dochází k nárůstu hodnot elastické vratnosti, kdy nejvyšší hodnoty $W_e = 74\%$ byly naměřeny pro vrstvu připravenou při $U_s = -100$ V. Současně také dochází ke zvyšování odolnosti vrstev proti vzniku trhlin. Dochází tedy k zvyšování maximálního relativního prodloužení, kdy nejvyšší hodnoty $\varepsilon = 1,96\%$ byly naměřeny pro vrstvu připravenou při $U_s = -75$ V.



Obr. 5.10: Závislost maximálního relativního prodloužení ε [%] a elastické vratnosti W_e [%] vrstev série 2 na napětí na substrátu U_s [V].

Z výsledků série 2 je patrná korelace mezi proměnným parametrem při kterém byly vrstvy Ti-Ni-N připraveny, tj. napětí na substrátu U_s , mezi mechanickými vlastnostmi tenkých vrstev Ti-Ni-N a mezi jejich odolností proti vzniku trhlin.

Lze tedy konstatovat, že vrstvy připravené při vyšším záporném napětí na substrátu U_s dosahují vyšších indentačních tvrdostí H , současně však dosahují i vyšších poměrů H/E^* a vyšších elastických vratností W_e . S nárůstem těchto mechanických vlastností je patrný i nárůst odolnosti vrstev proti vzniku trhlin.

Společně s tlakovým vnitřním pnutím ($\sigma < 0$) pak tvoří tyto mechanické vlastnosti nutnou podmínku pro vytvoření tenkých vrstev, které jsou odolné proti vzniku trhlin [24].

I přes to, že u vrstvy 2_05 byl naměřen vyšší poměr H/E^* a vyšší elastická vratnost W_e (než u vrstvy 2_04), vykazuje vrstva 2_05 nižší odolnost proti vzniku trhlin. Možným zdůvodněním tohoto jevu by mohl být přechod struktury tenkého filmu Ti-Ni-N z (111)TiN (vrstva 2_04) na (220)TiN (vrstva 2_05).

Vzhledem k tomu, že u vrstvy 2_05 deponované na křemíkovém substrátu došlo k vytvoření trhlin, nelze s jistotou stanovit velikost vnitřního pnutí této vrstvy deponované na molybdenovém substrátu. Právě velikost vnitřního pnutí výrazně ovlivňuje odolnost proti vzniku trhlin, kdy vrstvy se srovnatelným poměrem H/E^* a srovnatelnou elastickou vratností W_e vykazují při vyšších hodnotách tlakového vnitřního pnutí výrazně vyšší odolnost proti vzniku trhlin [24]. Současně je v článku [24] přechod struktury Ti-Ni-N z (111)TiN na (220)TiN spojen se skokovým snížením vnitřního pnutí. Právě tento přechod je pozorovatelný mezi vrstvami 2_04 a 2_05.

U vrstvy 2_05 může přechodem na strukturu (220)TiN dojít ke snížení vnitřního pnutí což je spojené s nižší odolností vrstvy Ti-Ni-N proti vzniku trhlin.

Pro statistické potvrzení této hypotézy by bylo potřeba více údajů.

5.4 Výsledky série 3

5.4.1 Parametry depozice série 3

Při přípravě tenkých vrstev Ti-Ni-N v sérii 3 byl proměnným parametrem napětí na substrátu U_s . Rozdíl mezi sériemi 2 a 3 spočívá v tom, že v sérii 3 byla mezi křemíkový substrát a tenkou vrstvou Ti-Ni-N deponována kovová mezivrstva Ti-Ni (v argonové atmosféře).

Pracovní parametry depozice mezivrstvy Ti-Ni jsou zobrazeny v tabulce 5.12. Při tomto procesu byl použit zdroj ve stejnosměrném režimu.

Tab. 5.12: Neměnné pracovní parametry pro depozici kovové mezivrstvy Ti-Ni.

doba depozice mezivrstvy	$T = 3 \text{ min.}$
vzdálenost terč/substrát	$d_{s-T} = 60 \text{ mm}$
výbojový proud	$I_d = 0,5 \text{ A}$
teplota na substrátu	$T_s = 500 \text{ °C}$
celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
napětí na substrátu	$U_s = 0 \text{ V}$
napětí na magnetronu	$U_d \approx 330 \text{ V}$

Pracovní parametry pro deponování vrstev Ti-Ni-N sérii 3 jsou uvedeny v tabulce 5.13, popřípadě v tabulce 5.14. Při tomto procesu byl použit pulzní výbojový zdroj v asymetrickém proudovém řízeném režimu.

Tab. 5.13: Neměnné pracovní parametry pro depozici Ti-Ni-N série 3.

teplota na substrátu	$T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
vzdálenost terč/substrát	$d_{s-T} = 60 \text{ mm}$
celkový tlak	$p_T = 1 \text{ Pa}$
parciální tlak argonu	$p_{Ar} = 0,2 \text{ Pa}$
parciální tlak dusíku	$p_{N_2} = 0,8 \text{ Pa}$
výbojový proud	$I_s = 0,5 \text{ A}$

Tab. 5.14 Proměnné pracovní parametry pro depozici Ti-Ni-N série 3.

název	napětí na substrátu	proudová hustota na substrátu	výkonová hustota na substrátu	napětí na magnetronu	výkonová hustota na terči
série/vzorek	$U_s \text{ [V]}$	$I_s \text{ [mA/cm}^2\text{]}$	$W_s \text{ [W/cm}^2\text{]}$	$U_d \text{ [V]}$	$W_t \text{ [W/cm}^2\text{]}$
3_01	U_{fl}	0	0	406	10,4
3_02	-25	0,83	0,02	409	10,4
3_03	-50	1,27	0,06	410	10,5
3_04	-75	1,4	0,11	406	10,4
3_05	-100	1,54	0,15	404	10,3

5.4.2 Tloušťka vrstev, depoziční rychlost, makropnutí – série 3

Tabulka 5.15 obsahuje hodnoty tloušťky vrstvy, doby depozice, depoziční rychlosti a vnitřní pnutí pro vrstvy Ti-Ni-N série 3, tedy pro sérii s proměnným parametrem napětí na substrátu $U_s \text{ [V]}$. Graficky jsou závislosti depoziční rychlosti a vnitřního pnutí na napětí na substrátu jsou zobrazeny na obrázku 5.11.

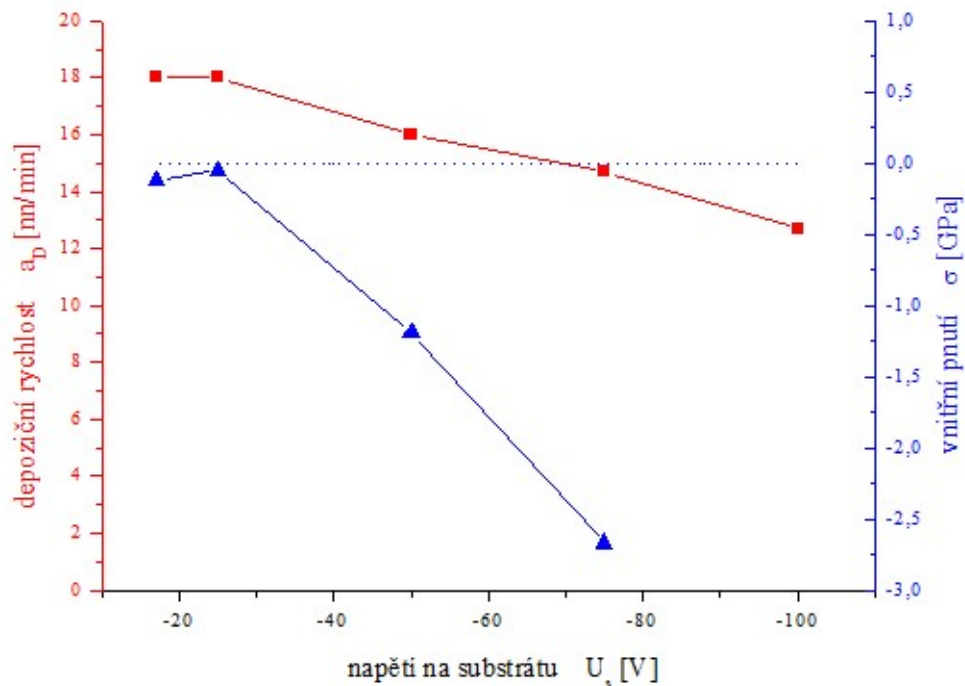
Tab. 5.15: Změřené hodnoty tloušťky vrstev, depoziční rychlosti a pnutí : Ti-Ni-N série 3.

název série/vzorek	napětí na substrátu	tloušťka vrstvy	doba depozice	depoziční rychlost	vnitřní pnutí
	U_s [V]	h [nm]	t [min]	a_D [nm/min]	σ [GPa]
3_01	U_{fl}	2700	150	18,0	-0,12
3_02	-25	2700	150	18,0	-0,05
3_03	-50	2400	150	16,0	-1,19
3_04	-75	2200	150	14,7	-2,67
3_05	-100	1900	150	12,7	xxx

xxx ... pnutí nebylo možné změřit

Nejvyšší depoziční rychlost $a_D = 18,0$ nm/min byla určena u vrstev 3_01 a 3_02. U těchto vrstev nepřesahuje tlakové vnitřní pnutí hodnotu $\sigma = -0,12$ GPa. Se snižujícím se napětím na substrátu U_s je patrný mírný, ale kontinuální, pokles depoziční rychlosti a_D , přičemž nejnižší hodnota depoziční rychlosti $a_D = 12,7$ nm/min byla naměřena pro vrstvu připravenou pro hodnotu $U_s = -100$ V.

S přibývajícím záporným přepětím na substrátu U_s dochází také k navyšování tlakového vnitřního pnutí, které nabývá svého maxima $\sigma = -2,67$ GPa pro vrstvu 3_04, tedy pro vrstvu připravenou s hodnotou napětí na substrátu $U_s = -75$ V. Z důvodu vysoké drsnosti nebylo u vrstvy 3_05 možné změřit velikost vnitřního pnutí.



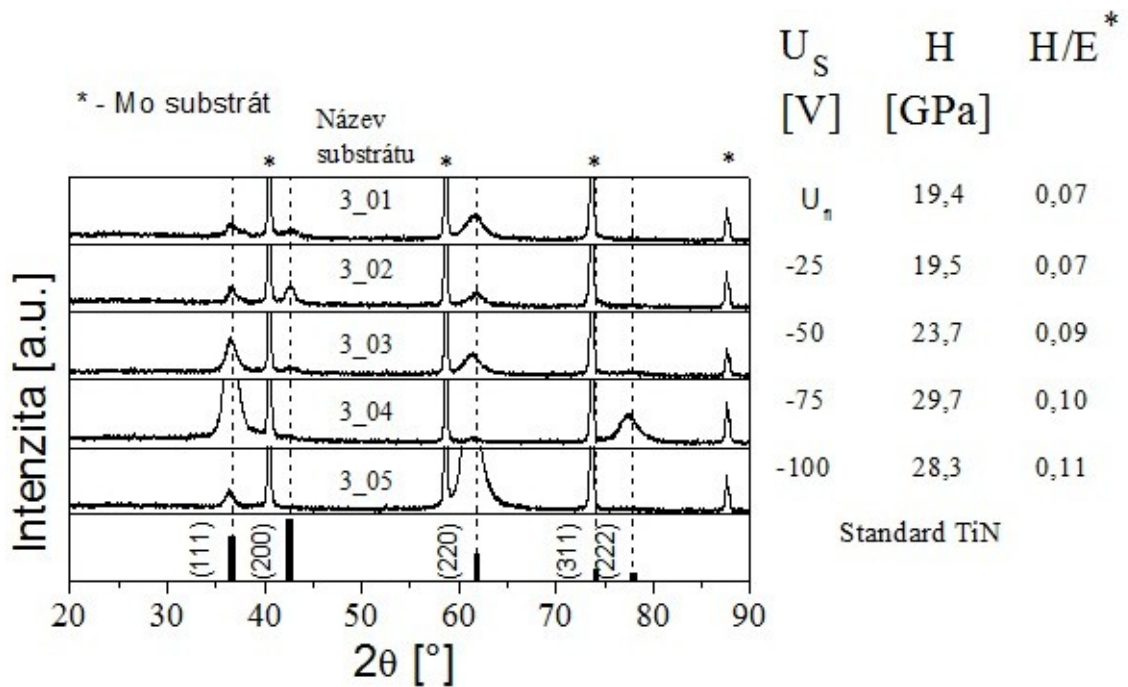
Obr. 5.11: Závislost depoziční rychlosti a_D a vnitřního pnutí σ na napětí na substrátu U_s [V].

5.4.3 Fázové složení vrstev – série 3

Na obrázku 5.12. jsou shrnuty získané difraktogramy vrstev série 3. Z nich je patrné, že s přibývajícím záporným napětím na substrátu U_s dochází u vzorků série 3 k postupným změnám ve struktuře tenkých vrstev, obdobně jako u vrstev série 2.

Pro pík na pozici $2\theta \approx 37^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (111) standardu TiN) je patrný postupný nárůst intenzity. Maximum této intenzity je dosaženo u vrstvy 3_04 připravené při $U_s = -75$ V, přičemž pro vrstvu 3_05 připravenou při $U_s = -100$ V pak nedochází k úplnému zániku tohoto píku (jak je tomu u vzorku 2_05), ale dochází ke značnému útlumu této intenzity.

Reflexe od roviny (200) standardu TiN (na pozici $2\theta \approx 42^\circ$) je pozorována u vrstev 3_01, popřípadě 3_02, tedy u vrstev připravených za podmínek $U_s = U_n$, popřípadě $U_s = -25$ V. U vrstev 3_03, 3_04, popřípadě 3_05 se již tato reflexe nevyskytuje.



Obr. 5.12: Rentgenová difrakce vrstev Ti-Ni-N série 3 na molybdenovém substrátu.
 pozn.: U_n ... plovoucí potenciál

Pík na pozici $2\theta \approx 62^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (220) standardu TiN) může být nalezen ve vrstvách 3_01, 3_02 a 3_03, ne však ve vzorku 3_04. Opačná situace nastává pro pík na pozici $2\theta \approx 78^\circ$ (odpovídající reflexi od roviny (222) standardu TiN), který se nachází jen ve vzorku 3_04.

Obdobně jako u série 2 je změna mezi vrstvou 3_04 a 3_05 velmi výrazná. Na rozdíl od série 2 při tomto přechodu reflexe od roviny (111) zcela nezaniká, ale dochází k jejímu značnému útlumu. Současně se objevuje reflexe od (220) standardu TiN.

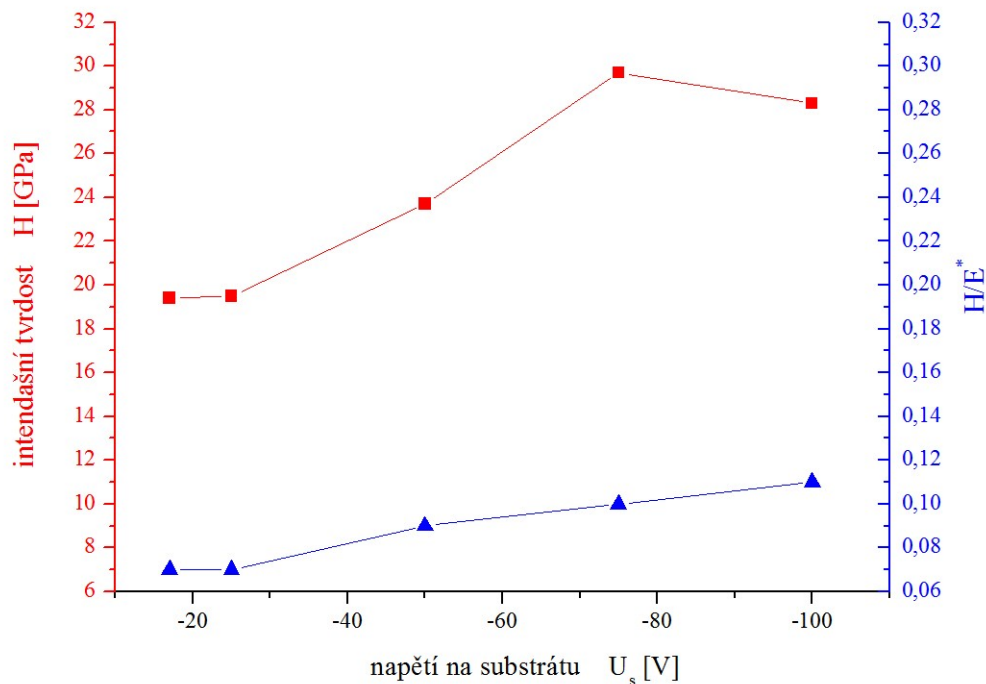
5.4.4 Mechanické vlastnosti vrstev – série 3

Tabulka 5.16 obsahuje hodnoty indentační tvrdosti H [GPa], efektivního Yongova modulu E^* [GPa], elastické vratnosti W_e [%], a poměrů H/E^* a H^3/E^{*2} [GPa] pro vrstvy Ti-Ni-N série 3, tedy pro sérii s proměnným parametrem napětí na substrátu U_s [V] a kovovou mezivrstvou. Graficky jsou pak závislosti indentační tvrdosti a poměru H/E^* na napětí na substrátu zobrazeny na obrázku 5.13.

Tab. 5.16.: Změřené hodnoty mechanických vlastností : Ti-Ni-N série 3.

název substrátu	napětí na substrátu U_s [V]	indentační tvrdost	efektivní Yongův modul	elastická vratnost	–	–
		H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*	H^3/E^{*2} [GPa]
3_01	U_n	19,4	266	58	0,073	0,103
3_02	-25	19,5	266	54	0,073	0,105
3_03	-50	23,7	277	66	0,086	0,173
3_04	-75	29,7	301	72	0,099	0,289
3_05	-100	28,3	266	76	0,106	0,320

Nejnižší indentační tvrdost $H = 19,4$ GPa byla naměřena pro výboj připravený na plovoucím potenciálu ($U_s = U_n$), při tomto výboji byla hodnota poměru $H/E^* = 0,073$. Při navyšování záporného napětí na substrátu U_s dochází jak k navyšování indentační tvrdosti H , tak i k mírnému zvyšování poměru H/E^* . Maximální hodnota indentační tvrdosti $H = 29,7$ GPa je dosažena u vrstvy 3_04. Pro vrstvu 3_05 pak dojde k mírnému poklesu indentační tvrdosti na $H = 28,3$ GPa. I přes tento pokles indentační tvrdosti nabývá poměr H/E^* (pro vrstvu 3_05) své maximální hodnoty $H/E^* = 0,106$.

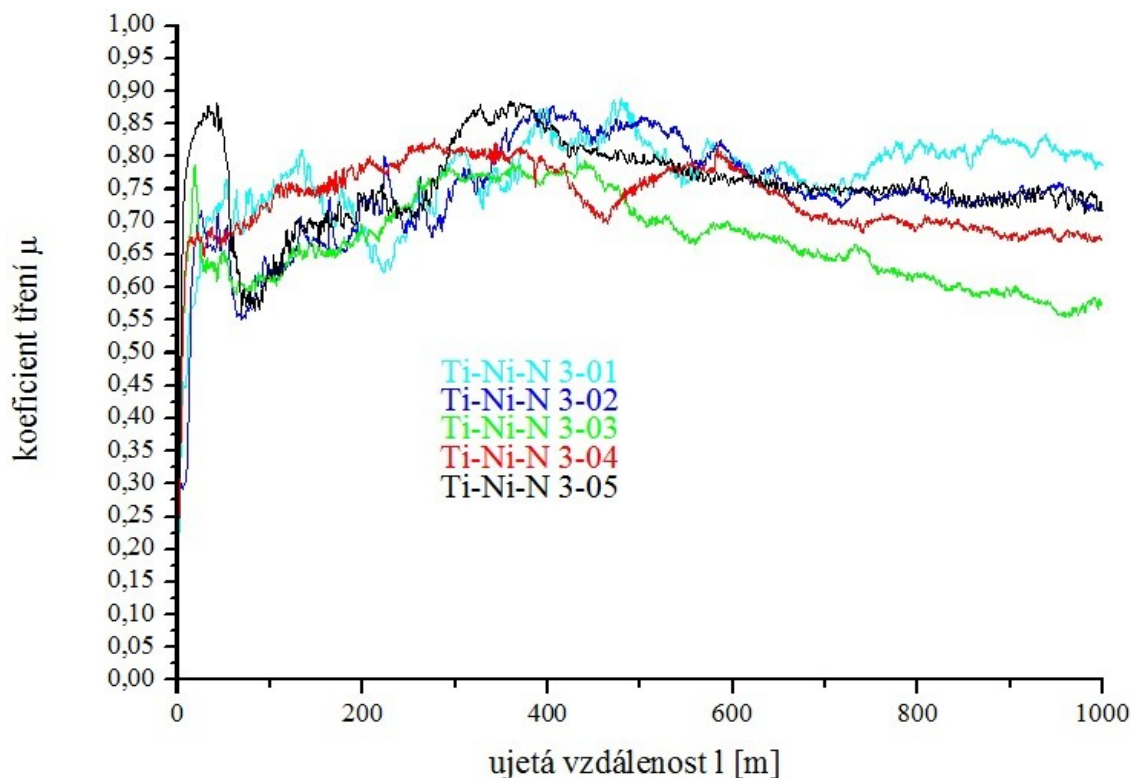


Obr. 5.13: Závislost indentační tvrdosti H a poměru H/E^* na napětí na substrátu U_s [V].

5.4.5 Koeficient tření – série 3

Koeficient tření byl měřen proti kuličce, která působila kolmo na vrstvu silou $L_{tr} = 2$ N. Tření bylo měřeno na vzdálenosti $l = 1000$ m, což odpovídá 53050 otáčkám. Rychlost pohybu kuličky byla nastavena na $v = 5$ cm/s. Doba jednoho testu byla přibližně $t = 5,5$ hodiny. Relativní vlhkost okolního prostředí se pohybovala v rozmezí 29 - 42 %.

Z výsledků znázorněných na obrázku 5.14 je patrné, že pro všechny tenké vrstvy série 3 se koeficient tření pohybuje v rozmezí $\mu \approx 0,6 - 0,85$. Lze tedy říci, že koeficient tření se pohybuje ve vyšších hodnotách bez ohledu s jakým napětím na substrátu U_s byla vrstva vytvořena – obdobně jako u série 2.



Obr. 5.14: Vývoj koeficientu tření s ujetou vzdáleností při tribologickém testu série 3.

5.4.6 Odolnost proti vzniku trhlin – série 3

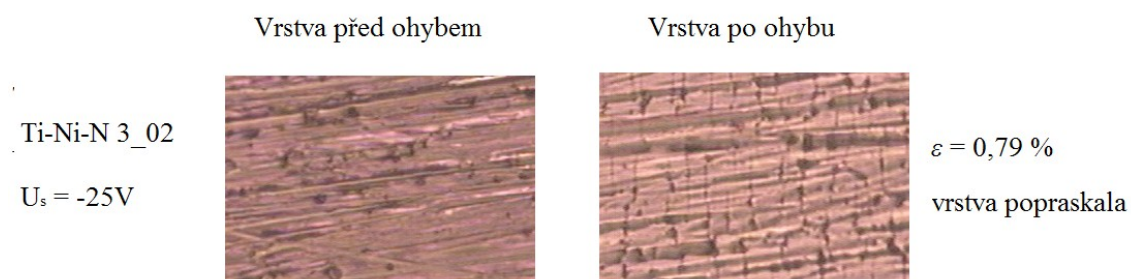
Tabulka 5.17 obsahuje výsledky ohybového testu tenkých vrstev Ti-Ni-N série 3. Z výsledků je patrné, že vrstvy 3_01, 3_02 a 3_03 popraskaly již při ohybu přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 25$ mm, tedy při relativním prodloužení $\varepsilon = 0,79$ %. Vzorek 3_04 ohyb přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 25$ mm vydržel bez poškození ale k popraskání vzorku došlo při ohybu přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 20$ mm, tedy při relativním prodloužení $\varepsilon = 0,99$ %. U vzorku 3_05 došlo k popraskání při ohybu přes stacionární kotouč $\varnothing_{sk} = 10$ mm, tedy pro relativní prodloužení $\varepsilon = 1,96$ %.

Pro názornost je na obrázku 5.15 zobrazena tenká vrstva 3_02 bez poškození a při vzniku trhlin pro relativní prodloužení $\varepsilon = 0,79$ %.

Tabulka 5.17 obsahuje výsledky ohybového testu tenkých vrstev Ti-Ni-N série 3.

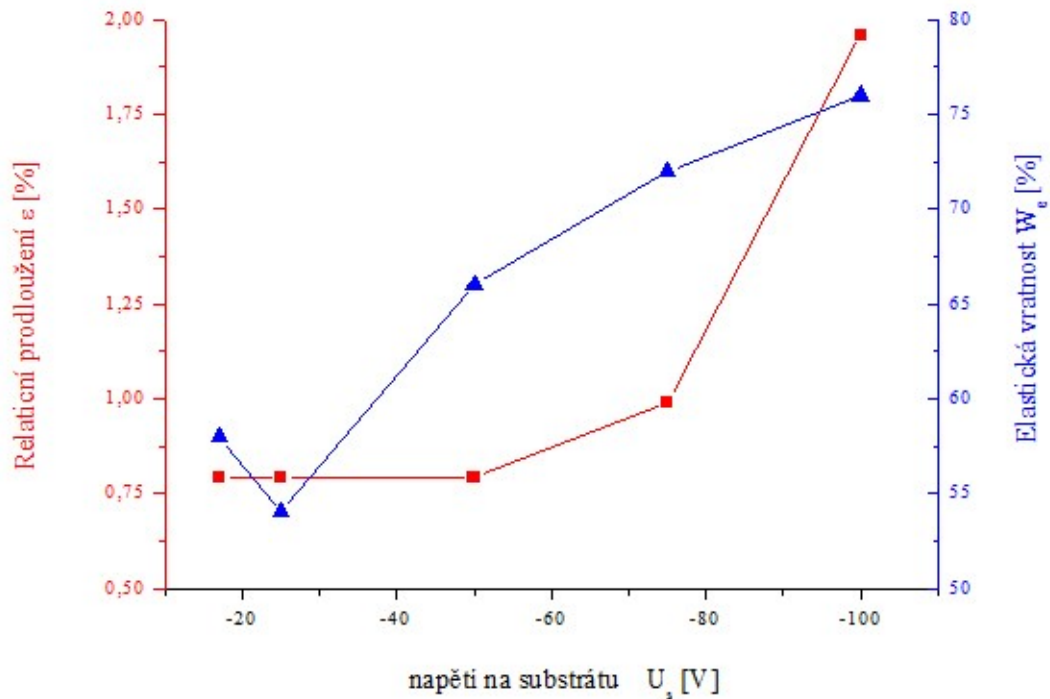
název substrátu	napětí na substrátu U_s [V]	maximální relativní prodloužení vrstvy ε [%]	elastická vratnost W_e [%]	– H/E*
3_01	U_{fl}	0,79	58	0,073
3_02	-25	0,79	54	0,073
3_03	-50	0,79	66	0,086
3_04	-75	0,99	72	0,990
3_05	-100	1,96	76	0,106

U_{fl} ... plovoucí potenciál



Obr. 5.15: Odolnost vrstvy 3_02 proti vzniku trhlin.

Na obrázku 5.16 jsou zachyceny závislosti maximálního relativního prodloužení ε [%] a elastické vratnosti W_e [%] na napětí na substrátu U_s vrstev Ti-Ni-N série 3. Obdobně jako u série 2 je z obrázku 5.16 je patrné, že s přibývajícím záporným napětím na substrátu U_s dochází k nárůstu hodnot elastické vratnosti, kdy nejvyšší hodnota $W_e = 76 \%$ byla naměřena pro vrstvu připravenou při $U_s = -100$ V. Současně také dochází ke zvyšování odolnosti vrstev proti vzniku trhlin. Dochází tedy k zvyšování maximálního relativního prodloužení, kdy nejvyšší hodnota $\varepsilon = 1,96 \%$ byla naměřena pro vrstvu připravenou při $U_s = -100$ V.



Obr. 5.16: Závislost maximálního relativního prodloužení ε [%] a elastické vratnosti W_e [%] vrstev série 2 na napětí na substrátu U_s [V].

Z výsledků série 3 je opět patrná korelace mezi proměnným parametrem při kterém byly vrstvy Ti-Ni-N připraveny, tj. napětí na substrátu U_s , mezi mechanickými vlastnostmi tenkých vrstev Ti-Ni-N a mezi jejich odolností proti vzniku trhlin – obdobně jako u série 2.

Vrstvy připravené při vyšším záporném napětí na substrátu U_s dosahují vyšších indentačních tvrdostí H , současně však dosahují i vyšších poměrů H/E^* a vyšších elastických vratností W_e . S nárůstem těchto mechanických vlastností je patrný i nárůst odolnosti vrstev proti vzniku trhlin.

Při srovnání jednotlivých vrstev sérií 2 s 3 zjistíme, že u tenkých vrstev série 3 dochází k mírnému navýšení elastických vratností W_e a poměrů H/E^* . Současně také dochází k výraznému navýšení vnitřního tlakového pnutí σ . Z výsledků publikovaných ve [24] vyplývá, že takto připravené vrstvy by měly vykazovat vyšší odolnost proti vzniku trhlin. Vrstvy série 3 ale naopak vykazují nižší odolnost proti vzniku trhlin, než vrstvy série 2.

Možným zdůvodněním tohoto rozporu by mohla být vložená kovová Ti-Ni mezivrstva. Při vložení kovové mezivrstvy vzniká nové rozhraní. Místo rozhraní substrát/vrstva Ti-Ni-N (série 2) vznikají dvě rozhraní substrát/kovová mezivrstva Ti-Ni a rozhraní kovová mezivrstva Ti-Ni/vrstva Ti-Ni-N (série 3). Tato rozhraní mohou být místy, kde dojde k narušení materiálu (vzniku trhliny) a tím mohou přispívat ke snížení celkové odolnosti tenké vrstvy vůči vzniku trhlin.

Pro ověření vlivu vložené mezivrstvy na mechanické vlastnosti připravených vrstev a jejich odolností proti vzniku trhlin a by bylo nutné více údajů.

Kapitola 6

Závěr

V rámci této diplomové práce byly zpracovány tři cíle:

Prvním cílem bylo prostudovat současný stav problematiky naprašování tenkých nitridových vrstev s příměsí niklu, charakterizace jejich vlastností a získané poznatky shrnout v teoretické části diplomové práce. Tento cíl je rozebrán v kapitole 2 Současný stav problematiky, kde je v první části kapitoly stručně popsáno magnetronové naprašování a druhá část kapitoly je věnována nitridovým materiálům s příměsí niklu. Na konci kapitoly je pak podrobněji rozebírán materiál Ti-Ni-N.

Dalším cílem bylo seznámit se s experimentálním zařízením pro depozici tenkých vrstev materiálu na bázi Ti-Ni-N a vybranými přístroji pro analýzu jejich vlastností. Experimentální zařízení, ve kterém byly vzorky připraveny, společně s měřicími přístroji použitými pro analýzu vlastností jednotlivých vrstev, je popsáno v kapitole 4 Metody zpracování.

Hlavním cílem byla příprava tří sérií vrstev Ti-Ni-N reaktivním naprašováním a prozkoumání vlivu depozičních podmínek na jejich strukturu a vlastnosti. Z výsledků, které jsou uvedeny v kapitole 5, může být konstatováno, že u série 1 dochází, se zvyšující se hodnotou opakovací frekvence f_r , ke snižování indentační tvrdosti H . To znamená, že nejlepší mechanické vlastnosti vykazuje vrstva připravená při kontinuálním výboji $H = 20,6$ GPa; $H/E^* = 0,084$. Z tohoto důvodu jsou série 2 a 3 připraveny při DC výboji.

Z výsledků série 2 je patrná korelace mezi proměnným parametrem při kterém byly vrstvy Ti-Ni-N připraveny, tj. napětí na substrátu U_s , mezi mechanickými vlastnostmi tenkých vrstev Ti-Ni-N a mezi jejich odolností proti vzniku trhlin. Lze konstatovat, že vrstvy připravené při vyšším záporném napětí na substrátu U_s dosahují vyšších indentačních tvrdostí H , současně však dosahují i vyšších poměrů H/E^* a vyšších elastických vratností W_e . S nárůstem těchto mechanických vlastností je patrný i

nárůst odolnosti vrstev proti vzniku trhlin.

U série 3 je opět patrná korelace mezi proměnným parametrem při kterém byly vrstvy Ti-Ni-N připraveny, tj. napětí na substrátu U_s , mezi mechanickými vlastnostmi tenkých vrstev Ti-Ni-N a mezi jejich odolností proti vzniku trhlin. Obdobně jako u série 2 vrstvy připravené vrstvy při vyšším záporném napětí na substrátu U_s dosahují vyšších indentačních tvrdostí H , současně však dosahují i vyšších poměrů H/E^* a vyšších elastických vratností W_e . S nárůstem těchto mechanických vlastností je pak opět patrný i nárůst odolnosti vrstev proti vzniku trhlin.

Série 2 a 3 se liší tím, že u série 3 je na křemíkový a molybdenový substrát nejprve deponována kovová Ti-Ni mezivrstva. Při srovnání jednotlivých vrstev série 2 s vrstvami série 3 zjistíme, že u tenkých vrstev série 3 dochází k mírnému navýšení elastických vratností W_e a poměrů H/E^* (oproti sérii 2). Současně také dochází k výraznému navýšení vnitřního tlakového pnutí σ . I přes tyto lepší mechanické vlastnosti vrstvy série 3 naopak vykazují nižší odolnost proti vzniku trhlin, než vrstvy série 2

Možným zdůvodněním tohoto rozporu by mohla být kovová Ti-Ni mezivrstva. Při vložení kovové mezivrstvy vzniká nové rozhraní. Místo rozhraní substrát/vrstva Ti-Ni-N (série 2) vznikají dvě rozhraní substrát/kovová mezivrstva Ti-Ni a rozhraní kovová mezivrstva Ti-Ni/vrstva Ti-Ni-N (série 3). Tato rozhraní mohou být místy, kde dojde k narušení materiálu (vzniku trhliny) a tím mohou přispívat ke snížení celkové odolnosti tenké vrstvy vůči vzniku trhlin.

Vrstvy Ti-Ni-N série 2 i 3 vykazují téměř konstantní hodnotu koeficientem tření μ ve vyšších hodnotách $\mu \approx 0,6 - 0,85$.

V rámci této diplomové práce byly vytvořeny Ti-Ni-N vrstvy, které při vhodně zvolených depozičních podmínkách, vykazují vyšší odolnost proti vzniku trhlin a současně jejich tvrdost přesahuje hodnotu $H > 25$ GPa.

Kapitola 7

Literatura

- [1] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, kapitola v knize: Material Surface Processing by Directed Energy Techniques, Y. Pauleau, European Materials Research Society Series, 2006, ISBN-13: 978-0080444963
- [2] K. Rusňák, skripta z předmětu Aplikovaná fyzika vyučovaný na ZČU v roce 2011/12 v Plzni.
- [3] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, Vacuum 56(3) (2000), 159-172, DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X
- [4] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček a kolektiv, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, Thin Solid Films 475(1-2) (2005), 208-218, DOI: 10.1016/j.tsf.2004.07.041
- [5] J. Musil, J. Vlček, Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, Surface and Coatings Technology 142 – 144 (2001), 557 – 566, DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01139-2
- [6] J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering, kapitola v knize: Nanostructured hard coatings, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004
- [7] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, Deposition and characterization of fine-grained W–Ni–C/N ternary films, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999), 944–948, DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00276-5
- [8] Christopher M.A. Brett, Crina-Maria Nimigean, Corrosion of sputtered W–Ni–N hard coatings in chloride media, Thin Solid Films 311 (1997), 1–6, DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00294-0
- [9] F. Regent, J. Musil, Magnetron sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N films:

- comparison of mechanical properties, *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001), 146–151, DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01250-6
- [10] J. Musil, P. Karvánková, Hard and superhard Zr–Ni–N nanocomposite films, *Surface and Coatings Technology* 139 (2001), 101–109, DOI: 10.1016/S0257-8972(01)00989-6
- [11] K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Progress in Materials Science* 50 (2005), 511–678, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- [12] P. Šesták, Strukturní a mechanické charakteristiky slitiny NiTi stanovené AB-INITIO metodami, disertační práce, Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2009, 98, vedoucí disertační práce J. Pokluda
- [13] Youssef S. Al Jabbari, J. Fehrman a kolektiv, Titanium Nitride and Nitrogen Ion Implanted Coated Dental Materials, *Coatings* 2 (2012), 160-178, DOI: 10.3390/coatings2030160
- [14] Structural and mechanical properties of IBAD deposited nanocomposite Ti-Ni-N coatings, A. Akbari, J. P. Riviere a kolektiv, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006), 6298–6302, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.046
- [15] Ion beam assisted deposition of TiN–Ni nanocomposite coatings, A. Akbari, C. Templier a kolektiv, *Surface & Coatings Technology* 206 (2011), 972–975, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.102
- [16] Investigation of the nitrogen-nickel-titanium system: The isothermal section at 900 °C, Yannick Le Fricc, Peter Rogl, Josef Bauer, *Journal of Phase Equilibria* 19 (1998), 112-123, DOI: 10.1361/105497198770342571
- [17] Effect of Ar:N₂ ratio on structure and properties of Ni–TiN nanocomposite thin films processed by reactive RF/DC magnetron sputtering, M. Kumar, S. Mishra, R. Mitra, *Surface & Coatings Technology* 228 (2013), 100–114, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.014
- [18] The microstructure and mechanical properties of TiN-Ni nanocomposite thin films, A.M. Pagon, E.D. Doyle, D.G. McCulloch, *Surface & Coatings Technology* 235 (2013), 394–400, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.051

- [19] Veeco Instruments Inc., Tuscon, AZ. Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual, 2005.
- [20] P. Doležal, B. Pacal, Hodnocení mikrotvrdosti struktur materiálů, VUT v Brně Fakulta strojního inženýrství Ústav materiálových věd a inženýrství (2007)
- [21] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, Springer Handbook of Materials Measurement Methods, kapitola v knize: Mechanical Properties, Springer (2006), ISBN: 978-3-540-20785-6
- [22] Ivo Kraus, Úvod do strukturní rentgenografie, Academia, Praha 1985, 235, ISBN:21-014-85
- [23] Bruker AXS. Introduction to Grazing Incidence Diffraction, 2004. Dostupné z [www:<http://mmlab.dlut.edu.cn/training/gid.pdf>](http://mmlab.dlut.edu.cn/training/gid.pdf).
- [24] Flexible Ti-Ni-N Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, J. Musil, R. Jílek, R. Čerstvý, Journal of Materials Science and Engineering 4 (2014), 27-33, ISSN: 2161-6213