

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Bakalářská práce

**Multikomponentní keramické vrstvy připravené pulzním magnetronovým  
naprašováním**

Tomáš Kubásek

Plzeň 2015

## **Prohlášení**

Předkládám k posouzení bakalářskou práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením a odborným dohledem Ing. Pavla Mareše za použití literatury, jejíž seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 10. srpna 2015

.....

## **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce Ing. Pavlu Marešovi a vedoucímu katedry fyziky panu prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za jejich vlídný přístup, nesmírnou trpělivost a motivaci během studia. Díky patří také všem zaměstnancům katedry fyziky za umožnění absolvování bakalářského studia. Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým přátelům za jejich podporu při studiu.

## Abstrakt

Tato práce se zabývá tvrdými multikomponentními tenkými vrstvami M-B-C-N ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) připravenými pulzním magnetronovým naprašováním. Celkem byly připraveny čtyři vrstvy. Měřena byla jejich prvková a fázová složení, mechanické vlastnosti a elektrická rezistivita.

Cílem práce bylo prozkoumat, jaký má vliv volba přechodového kovu  $M$  na strukturu a vlastnosti materiálu. Bylo zjištěno, že přechod od  $\text{Ti}$  k  $\text{Zr}$  a  $\text{Hf}$  vede k utváření tuhých roztoků  $\text{MB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$  a amorfní struktura  $\text{Ti-B-C-N}$  přechází v nanokrystalické  $\text{Zr-B-C-N}$  a  $\text{Hf-B-C-N}$ . Touto přeměnou se zvyšuje tvrdost, poměr  $H/E^*$  a elastická vratnost vrstev. Vrstvy vykazovaly nízké vnitřní pnutí a vysokou elektrickou vodivost.

**Klíčová slova:** vrstvy M-B-C-N, nanokompozitní materiály, pulzní magnetronové naprašování, tvrdost, vnitřní pnutí

## Abstract

This thesis deals with hard multicomponent thin films M-B-C-N ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) prepared by pulsed magnetron sputtering. Four films in total were created and their elemental and structural compositions, mechanical properties and electrical resistivity were measured.

The focus of this paper was to examine the effect of the choice of transition metal  $M$  on material structure and properties. It was found that the transition from  $\text{Ti}$  to  $\text{Zr}$  and  $\text{Hf}$  leads to forming of solid solutions  $\text{MB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$  and the amorphous  $\text{Ti-B-C-N}$  transforms to nanocrystalline  $\text{Zr-B-C-N}$  and  $\text{Hf-B-C-N}$ . This change in structure leads to increased hardness,  $H/E^*$  ratio and elastic recovery of the films. All materials exhibited low internal stress and high electrical conductivity.

**Keywords:** M-B-C-N films, nanocomposite materials, pulsed magnetron sputtering, hardness, internal stress

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Současný stav problematiky.....</b>	<b>8</b>
2.1	Materiály na bázi M-B <sub>2</sub> .....	8
2.2	Tenkovrstvé materiály na bázi M-B-C-(N) .....	9
2.2.1	Materiály na bázi Ti .....	9
2.2.2	Materiály na bázi Zr .....	12
2.2.3	Materiály na bázi Hf .....	15
2.3	Makropnutí v naprašovaných vrstvách.....	19
<b>3</b>	<b>Cíle bakalářské práce .....</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>Metody zpracování.....</b>	<b>23</b>
4.1	Depoziční procesy .....	23
4.1.1	Napařování .....	23
4.1.2	Naprašování .....	23
4.1.3	Diodové naprašování .....	24
4.1.4	Magnetronové naprašování .....	25
4.1.5	Reaktivní naprašování .....	27
4.1.6	Pulzní reaktivní magnetronové naprašování .....	27
4.2	Depoziční aparatura .....	29
4.2.1	Popis depoziční aparatury .....	29
4.2.2	Použité depoziční parametry .....	31
4.2.3	Složení terčů a rozložení substrátů.....	31
4.3	Měření mechanických vlastností .....	32
4.3.1	Měření tvrdosti .....	32
4.3.2	Měření Youngova modulu .....	34
4.4	Měření depoziční rychlosti a pnutí .....	35
4.4.1	Tloušťka vrstvy .....	35
4.4.2	Pnutí ve vrstvě.....	35
4.5	Určení fázového a prvkového složení .....	36
4.5.1	RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) .....	36
4.5.2	ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) .....	36
4.5.3	XRD (X-Ray Diffraction) .....	36
4.6	Měření rezistivity .....	37
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze.....</b>	<b>39</b>
5.1	Vzorky .....	39
5.2	Prvkové složení.....	39

5.3	Fázové složení .....	40
5.4	Mechanické vlastnosti .....	41
5.5	Elektrická rezistivita .....	43
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>44</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použité literatury .....</b>	<b>45</b>

# 1 Úvod

Technologie tenkých vrstev sahají velmi daleko do naší historie. Údajně první knižní zmínka o problematice tenkých vrstev pochází už z padesátých let, avšak Michael Faraday vytvářel povlaky fyzikální depozicí z plynné fáze již v roce 1838. Od těchto dob do současnosti došlo samozřejmě k obrovským pokrokům v oblasti fyziky pevných látek a vakua. Došlo například k objevení a popsání plazmatu (1879), byl vynalezen elektronový mikroskop (1928), turbomolekulární vývěva (1958), magnetron (1974) a mikroskopie atomárních sil (1986).

V současné době jsou vrstvy vytvářeny na základě teoretických výpočtů, pomocí kterých se určí, jaké vlastnosti by měl daný materiál mít. Ke dnešnímu datu bylo vytvořeno nesmírné množství tenkých vrstev s rozmanitými vlastnostmi od antibakteriálních přes hydrofobní až po fotokatalyzační vrstvy pohlcující UV záření.

Tato bakalářská práce se zabývá supertvrdými vrstvami M-B-C-N ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ), které vykazují nízké vnitřní pnutí. Na katedře fyziky ZČU jsou tyto vrstvy vytvářeny pomocí pulzního magnetronového naprašování a následně podrobeny řadě strukturních a mechanických testů, které nám umožní co nejpřesněji vyhodnotit jejich vlastnosti.

I přes široké použití tenkých vrstev je tato technologie relativně nová a mnohé jevy, které ve vrstvách nastávají, stále nejsou úplně objasněny. Pokrok však stále míří kupředu a každý den jsou vytvářeny a zkoumány naprosto nové materiály. Je tedy jen otázkou času, kdy nalezneme odpovědi na ty správné otázky.

## 2 Současný stav problematiky

### 2.1 Materiály na bázi M-B<sub>2</sub>

Diboridy přechodových (tranzitních) kovů (Ti, Cr, Ta, V, Hf, atd.) patří do skupiny vysokoteplotních keramických materiálů (angl. Ultra-High-Temperature Ceramics - UHTC). Tyto materiály disponují vysokou oxidační odolností a stabilitou při teplotách vyšších než 2000 °C. Řadí se sem mimochodem i karbidy, nitridy a oxidy přechodových kovů, v porovnání s nimi však mají diboridy vyšší tepelnou vodivost [1], čímž se stávají ideálními pro mnoho vysokoteplotních aplikací.

Diborid zirkonia je jedním z nejkoumanějších vysokoteplotních keramických materiálů především díky jeho zajímavým kombinacím fyzikálně-chemických a mechanických vlastností.

Článek [2] se zabývá strukturou a vlastnostmi multikompozitních materiálů na bázi ZrB<sub>2</sub>-SiC, které kromě vysokého bodu tání a oxidační odolnosti vykazují také výbornou pevnost v tahu. Tyto materiály se tak staly výchozím bodem pro aplikaci ve vysokoteplotních ochranných systémech nebo nadzvukovém letectví. Pro další zdokonalení vlastností (zejména odolnosti proti popraskání a tepelnému šoku) byl do těchto materiálů přidán nitrid boru BN.

Výsledné kompozity ZrB<sub>2</sub>-SiC-BN byly vytvořeny z práškové směsi ZrH<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a B<sub>4</sub>C pomocí lisování za tepla nebo reaktivního plazmového slinování. Ve výsledku bylo ukázáno, že materiály vytvořené slinováním vykazovaly kvalitnější mechanické vlastnosti (pevnost, odolnost proti popraskání) než ty, které byly vytvořené lisováním. Horší vlastnosti lisovaných materiálů byly způsobeny nižší hustotou, nehomogenním rozložením fází a vysokým obsahem oxidových nečistot (ZrO<sub>2</sub> a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Autoři článku [3] sledovali účinek silicidů přechodových kovů na oxidační vlastnosti materiálů na bázi ZrB<sub>2</sub> a ZrB<sub>2</sub>-SiC. Bylo například zjištěno, že přidáním WSi<sub>2</sub> nebo ZrSi<sub>2</sub> lze výrazně zvýšit oxidační chování ZrB<sub>2</sub> materiálů až do 1650 °C. Nejlepší vliv na oxidační odolnost měl MoSi<sub>2</sub> (oxidační vrstva při 1800 °C byla tenčí než u ostatních materiálů při 1650 °C).

Diborid hafnia je jedním z nejslibnějších materiálů pro výrobu ochranných vrstev díky jeho výborným fyzikálně-mechanickým vlastnostem. Zároveň oproti ZrB<sub>2</sub> vykazují



materiály na bázi diboridu hafnia vyšší odolnost proti oxidaci a tepelnou vodivost, což je činí vhodnými kandidáty pro aplikaci ve vysokoteplotních prostředích.

Při velkých teplotách ve vzduchu se na povrchu  $\text{HfB}_2$  vytváří vrstvy  $\text{HfO}_2$  a  $\text{B}_2\text{O}_3$ , což značně omezuje jeho vysokoteplotní použití (teplota tání  $\text{B}_2\text{O}_3$  je  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ). Proto se pro ochranu při vysokých teplotách často přidává SiC. Díky tomu se za vysokých teplot vytváří  $\text{SiO}_2$ , který reaguje s  $\text{B}_2\text{O}_3$  a vytváří tak borosilikátové sklo. Pro  $\text{HfB}_2$  s 10 - 30 % SiC je v literatuře uvedena maximální teplota  $1630\text{ }^\circ\text{C}$ . Zatím není známo, zda  $\text{SiO}_2$  dokáže poskytnout dostatečnou ochranu při vyšších teplotách, jelikož jeho teplota tání je  $1713\text{ }^\circ\text{C}$  [4].

## 2.2 Tenkovrstvé materiály na bázi M-B-C-(N)

Tenké vrstvy nitridů, boridů a karbidů přechodových kovů připravených pomocí metod PVD a CVD jsou v současnosti intenzivně zkoumány z důvodu jejich dobrých fyzikálních a mechanických vlastností. Jedná se zejména o tvrdost, Youngův modul pružnosti, odolnost proti opotřebení nebo tepelnou a elektrickou vodivost. U tenkých vrstev na bázi  $\text{TiB}_2$  bylo například dosaženo 1,5 - 2 krát větší tvrdosti a snížení Youngova modulu o 20 - 40 % oproti jejich objemovým (bulk) protějškům [5].

### 2.2.1 Materiály na bázi Ti

Článek [6] se zabývá super-tvrdými vrstvami  $\text{TiB}_2$ , připravenými DC magnetronovým naprašováním v čistém argonu. Autoři zde zkoumali vliv depozičních parametrů (předpětí a teplota na substrátu) na mechanické vlastnosti materiálu. Všechny vrstvy  $\text{TiB}_2$  vykazovaly vysokou tvrdost ( $H > 34\text{ GPa}$ ), hodnoty efektivního Youngova modulu ( $E^*$ ) v rozsahu 450 - 600 GPa, elastickou vratnost  $W \approx 80\%$  a různé hodnoty tlakového pnutí.

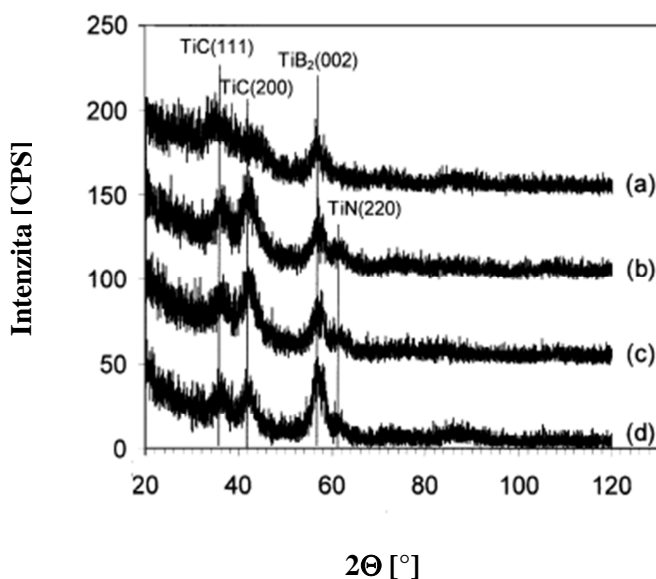
Hodnoty  $H$  a  $E^*$  vzrůstaly se zvyšující se hodnotou záporného předpětí, ovšem společně s nimi narůstalo i tlakové pnutí. Naopak se vzrůstající teplotou substrátu se všechny tyto hodnoty snižovaly. Nejvyšších hodnot tvrdosti ( $H \approx 34\text{ GPa}$ ) a efektivního Youngova modulu ( $E^* \approx 580\text{ GPa}$ ) bylo dosaženo při pokojové teplotě a záporném předpětí - 200 V. Při - 100 V na substrátu však již pnutí dosahovalo hodnoty cca - 5,4 GPa a se vzrůstající zápornou hodnotou předpětí dále stoupalo.

V článku [7] je popsán vliv depozičních parametrů na vlastnosti vrstev TiN. Vrstvy byly připraveny metodou reaktivního RF magnetronového naprašování z titanového

terče (99,99 % čistota) ve směsi argonu a dusíku. Sledována byla závislost rezistivity a vnitřního pnutí na výkonu  $P$ , předpětí na substrátu  $U$ , tlaku v komoře  $p$  a obsahu  $N_2$  v pracovním plynu. Jako optimální byly zvoleny následující depoziční podmínky:  $P = 350$  W,  $U = -60$  V,  $p = 0,5$  Pa a  $N_2/Ar = 0,18$ . Při těchto podmínkách byly vytvořeny vrstvy s velmi nízkou rezistivitou ( $45 \times 10^{-6}$   $\Omega$ cm) a tlakovým pnutím  $-2,7$  GPa.

Vrstvy Ti-B-C-N získaly v posledních letech rovněž velké množství pozornosti, nejen díky svým mechanickým vlastnostem, ale také díky své nanostruktuře, která kombinuje mnoho fází, jako například  $TiB_2$ , TiN,  $Ti_2N$  TiC a BN. Porozumění a ovládnutí nanoskopických komponent, včetně krystalických a amorfních fází, těchto komplexních materiálů je klíčem k vytváření tenkých vrstev s přesně určenými vlastnostmi [8].

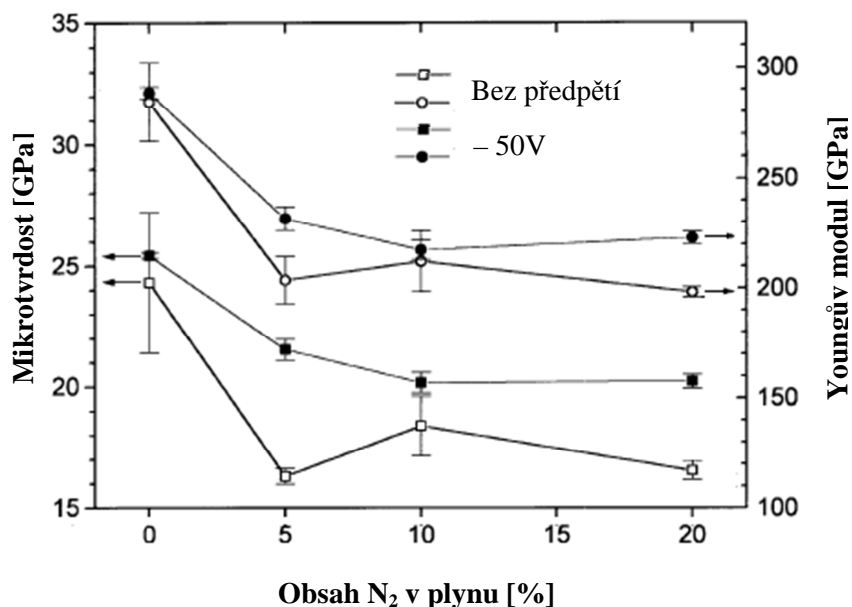
O vlastnostech vrstev Ti-B-C a Ti-B-C-N pojednává článek [9]. Depozice zde byla provedena RF magnetronovým naprašováním ve směsi argonu a dusíku. Terč byl složen z  $TiB_2$  (40 %) a TiC (60 %). Tlak v komoře byl 0,67 Pa. Systém byl napájen střídavým zdrojem s frekvencí 40 kHz a průměrný výkon byl 1,5 kW. Vrstvy Ti-B-C-(N) byly nejprve deponovány bez předpětí na substrátu, poté bylo předpětí nastaveno na  $-50$  V. Pro třetí sadu vrstev Ti-B-C-(N) byla před samotnou depozicí na substrát nanášena 50 nm tlustá mezivrstva čistého Ti.



Obr. 1 : Rentgenová spektra vrstev Ti-B-C-N pro různé složení pracovního plynu: (a) čistý argon, (b) 5 %  $N_2$ , (c) 10 %  $N_2$ , (d) 20 %  $N_2$ . Převzato z [9]

Analýza pomocí XRD ukázala, že vrstvy vytvořené bez předpětí na substrátu byly v podstatě amorfni. Oproti tomu vrstvy připravené s předpětím  $-50$  V obsahovaly velmi jemné krystaly v kvazi-amorfni matici. Na obr. 1 jsou zobrazena rentgenová spektra vytvořených vrstev. Vrstvy Ti-B-C byly charakterizovány velmi slabými reflexemi (111) a (200) kubického TiC a (002) reflexí hexagonálního TiB<sub>2</sub>. Zvýšením obsahu dusíku v pracovním plynu se zvýšila intenzita reflexí TiC a TiB<sub>2</sub> a objevila se velmi slabá reflexe TiN s orientací (220).

Mechanické vlastnosti rovněž korelovaly s depozičními parametry, jak ukazuje obr. 2. Vrstvy Ti-B-C-N vykazovaly zvýšenou tvrdost a Youngův modul při použití předpětí na substrátu. Přidáním N<sub>2</sub> do depoziční atmosféry došlo naopak k jejich snížení. Vnitřní pnutí ve vrstvách Ti-B-C-(N) se výrazně snížilo při použití předpětí  $-50$  V. Přidání mezivrstvy Ti před depozičí rovněž pomohlo snížit pnutí, zatímco obsah N<sub>2</sub> v plynu velký vliv neměl. Hodnoty pnutí pro různé depoziční podmínky jsou v tabulce 1.



Obr. 2: Závislost tvrdosti a Youngova modulu na obsahu N<sub>2</sub> v pracovním plynu a předpětí na substrátu. Převzato z [9]

Tabulka 1: Hodnoty vnitřního pnutí ve vrstvách Ti-B-C-(N) připravených za různých podmínek. Převzato z [9]

Depoziční podmínky		Pnutí ve vrstvách Ti-B-C-(N) [GPa]			
Předpětí [V]	Mezivrstva	0 % N <sub>2</sub>	5 % N <sub>2</sub>	10 % N <sub>2</sub>	20 % N <sub>2</sub>
0	-	- 5,65	- 8,14	- 5,83	- 6,0
- 50	-	- 2,38	- 2,67	- 2,53	- 2,58
- 50	50 nm Ti	- 1,41	- 1,48	- 1,36	- 1,42

### 2.2.2 Materiály na bázi Zr

Oproti vrstvám na bázi Ti se srovnatelnými mechanickými vlastnostmi vykazují boridy Zr lepší oxidační odolnost [10], nitridy Zr pak také vyšší elektrickou vodivost [11]. Karbonitridové vrstvy na bázi Zr vykazují také vysokou tvrdost a lepší korozivzdornost a jsou vhodným materiálem pro implantáty v lékařství [8].

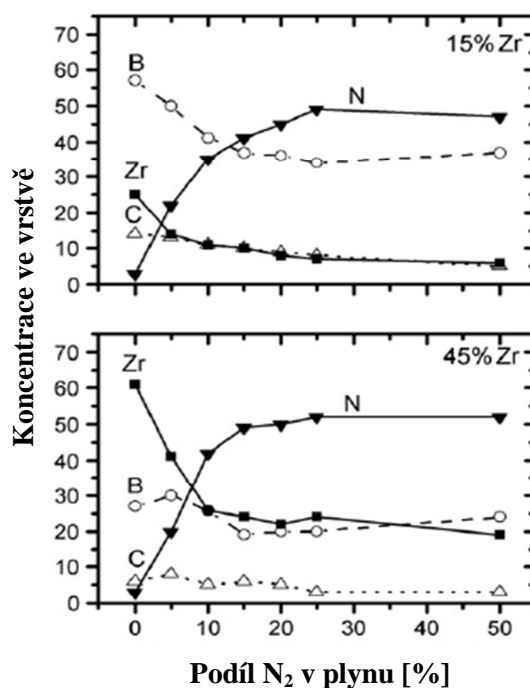
Existuje mnoho článků zabývajících se rezistivitou tenkých vrstev na bázi Zr. Článek [10] popisuje vrstvy ZrB<sub>2</sub> vytvořené metodou HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). Autoři zde sledovali vliv frekvence pulzů, pracovního tlaku a předpětí na rezistivitu vrstvy, avšak žádná zřejmá závislost nebyla nalezena. Hodnoty rezistivity připravených vrstev se pohybovaly v rozsahu 180 - 250 × 10<sup>-6</sup> Ωcm. Ve starším článku [7] vykazovaly vrstvy ZrB<sub>2</sub> připravené DC magnetronovým naprašováním srovnatelnou rezistivitu (175 - 195 × 10<sup>-6</sup> Ωcm). Žíháním těchto vrstev za teplot > 1100 °C se pak může dosáhnout hodnot ~ 25 × 10<sup>-6</sup> Ωcm, což je srovnatelné s tabulkovou hodnotou „bulkového“ ZrB<sub>2</sub> (10 × 10<sup>-6</sup> Ωcm) [10].

Vrstvami ZrN se zabývá článek [12]. Vrstvy zde byly připraveny DC magnetronovým naprašováním, ve směsi argonu a dusíku. Tlak v komoře byl 0,5 Pa a teplota substrátu 320 °C. Rezistivita vrstev se pohybovala v širokém rozsahu od 200 × 10<sup>-6</sup> Ωcm do 15 Ωcm v závislosti na obsahu N<sub>2</sub> v pracovním plynu (viz tabulka 2). V článku [11] byly vrstvy ZrN připraveny iontovým plátováním. Zirkonium bylo z terče odpařováno elektronovým svazkem a kondenzovalo na substrátu, kde bylo současně bombardováno dusíkovými ionty. Touto metodou bylo za optimálních podmínek dosaženo rezistivity vrstvy ZrN až 11,4 × 10<sup>-6</sup> Ωcm.

Tabulka 2: Hodnoty rezistivity vrstev ZrN připravených DC magnetronovým naprašováním na obsahu N<sub>2</sub> v pracovním plynu.

Obsah N <sub>2</sub> v pracovním plynu [%]	Rezistivita [Ωcm]
< 10	200 - 1000 × 10 <sup>-6</sup>
35 - 45	15 - 120 × 10 <sup>-3</sup>
50 - 60	10 - 15

Přípravou vrstev Zr-B-C-N se zabývá článek [8]. Depozice byla provedena na aparatuře Balzers 450 použitím pulzního magnetronového naprašování ve směsi argonu a dusíku. Vrstvy byly vytvářeny na křemíkových a skleněných substrátech. Terč se skládal z plátu B<sub>4</sub>C a proužků Zr, které zakrývaly 15 % nebo 45 % erozní zóny. Magnetron byl řízen pulzním DC zdrojem s opakovací frekvencí 10 kHz, průměrným výkonem 500 W a délkou pulzů 85 μs. Tlak v komoře byl 0,5 Pa a teplota substrátu byla nastavena na 450 °C.

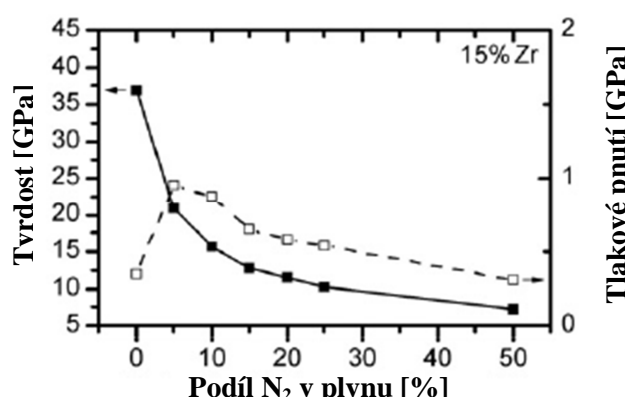


Obr. 3: Prvkové složení vrstev v závislosti na koncentraci N<sub>2</sub> v pracovním plynu s 15 % (horní graf) a 45 % (dolní graf) Zr na terči. Převzato z [8].

Byl sledován účinek obsahu N<sub>2</sub> v pracovní směsi na různé vlastnosti. Na obr. 3 je vidět prvkové složení vrstev pro 0 - 50% koncentraci N<sub>2</sub> v komoře. S rostoucím

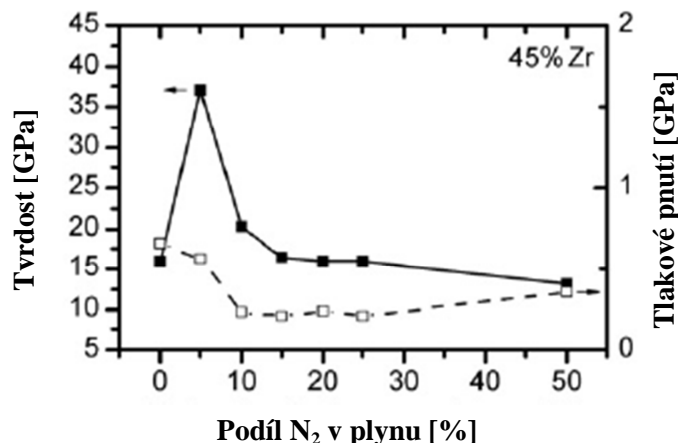
obsahem  $N_2$  klesá obsah zirkonia, boru i uhlíku ve vrstvách. Během procesu naprašování se totiž na terči vytvořily vrstvy nitridů, které oslabily rozprašování samotného terče.

Vrstvy připravené v čistém argonu s 15 % Zr se složením  $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$  (I) vykazovaly vysokou tvrdost 37 GPa a nízké tlakové pnutí 0,4 GPa. Přidání  $N_2$  do pracovní směsi, vedlo ke značnému snížení tvrdosti (21 GPa) a zvýšení pnutí (0,9 GPa). Další zvyšování koncentrace  $N_2$  vedlo k postupnému snižování obou těchto charakteristik. Na obr. 4 je graf závislosti tvrdosti a tlakového pnutí na obsahu  $N_2$  v plynu.



Obr. 4: Závislost tvrdosti a vnitřního pnutí na obsahu  $N_2$  v pracovním plynu. Převzato z [8].

Použití terče se 45 % Zr v čistém argonu vedlo k vytvoření nanokompozitní vrstvy  $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$  s tvrdostí 16 GPa a nízkým vnitřním tlakovým pnutím 0,7 GPa. Zvýšením obsahu  $N_2$  na 5 % se vytvořila vrstva  $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$  (II) a došlo k rapidnímu nárůstu tvrdosti na 37 GPa a malému snížení pnutí na 0,6 GPa. Při dalším zvyšování koncentrace  $N_2$  (do 50 %) docházelo opět ke snížení tvrdosti z důvodu růstu podílu amorfní fáze (tvořené atomy B, C a N) v materiálu. Hodnoty tvrdosti a tlakového pnutí jsou na obr. 5.



Obr. 5: Závislost tvrdosti a vnitřního pnutí na obsahu N<sub>2</sub> v pracovním plynu. Převzato z [8].

Dále byla sledována elektrická vodivost vrstev Zr-B-C-N. Pro vrstvy připravené v čistém argonu bylo dosaženo velmi nízkých hodnot rezistivity ( $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  pro 15 % Zr a  $2,2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$  pro 45 % Zr). Zvýšením obsahu N<sub>2</sub> v pracovním plynu došlo k rapidnímu zvýšení rezistivity v důsledku růstu amorfni fáze obsahující vysoké množství dusíku. Už při 20% koncentraci se rezistivita vrstev pohybovala v řádu  $10^6 - 10^7 \Omega\text{m}$ . Za zmínku stojí, že při zvýšení obsahu N<sub>2</sub> na 5 % u vrstev připravených se 45 % Zr na terči došlo k překvapivému snížení rezistivity na  $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ .

Díky vysoké tvrdosti a elektrické vodivosti byly vrstvy (I) a (II) podrobeny oxidačním testům v syntetickém vzduchu do teploty 800 °C. U vrstev (I) nebyla zaznamenána žádná změna hmotnosti až do teploty 650 °C, u vrstev (II) pak do teploty 550 °C. Lepší oxidační odolnost vrstev (I) byla způsobena nižším obsahem Zr. Téměř veškeré Zr totiž v této vrstvě vytváří nanokrystalickou fázi ZrB<sub>2</sub>. Oxidační vrstva je pak tvořena převážně B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oproti vrstvám (II), kde dominuje těžší ZrO<sub>2</sub>. Zvýšený obsah dusíku ve vrstvách způsobil vyšší oxidační odolnost, zároveň však zapříčinil pokles jejich tvrdosti a elektrické vodivosti, jak bylo popsáno v předchozích odstavcích.

### 2.2.3 Materiály na bázi Hf

Vrstvám HfB<sub>2</sub> a jejím vlastnostem se věnuje článek [13]. Vrstvy byly vytvořeny RF magnetronovým naprašováním v čistém argonu. Depoziční parametry (tlak, teplota substrátu a výkon systému) byly proměnné a byl zkoumán jejich vliv na rezistivitu a vnitřní pnutí vrstev. Teplota byla v rozsahu od pokojové teploty do cca 350 °C, výkon systému v rozsahu 0,3 - 0,6 kW a tlak nabýval hodnot od 0,3 - 2 Pa.

Bylo zjištěno, že zvyšováním teploty nebo snižováním tlaku argonu se docílí snížení rezistivity, která se pohybovala v rozsahu ( $225 - 315 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ ). Nebyl zde zjištěn žádný značný vliv výkonu na rezistivitu. Depoziční podmínky také měly velký účinek na pnutí ve vrstvách. Se zvýšením teploty substrátu a výkonu byl pozorován nárůst tlakového pnutí až do  $-2,1$  GPa. Při zvyšování tlaku argonu se naopak tlakové pnutí snižovalo a při tlaku  $\sim 2$  Pa bylo ve vrstvách již pozorováno tahové pnutí  $\sim 0,2$  GPa [13].

V práci [14] byly pozorovány účinky předpětí a teploty substrátu na strukturu, tvrdost a Youngův modul pružnosti vrstev  $\text{HfB}_2$ . Depoziční metoda byla stejná jako v [13], tlak zde byl cca  $0,6$  Pa a výkon byl nastaven na konstantní hodnotu  $0,5$  kW. Bylo zjištěno, že depoziční parametry mají na sledované vlastnosti rozhodující vliv. Pokud není rostoucí vrstvě dodávána dostatečná energie (např. při předpětí  $-25$  V a bez zahřívání substrátu), vytváří se amorfni vrstvy s nízkou tvrdostí a modulem pružnosti. Se zvýšením dodané energie (např. zahřátím substrátu) začíná proces krystalizace, což vede k vyšší tvrdosti a modulu pružnosti. V tabulce 3 jsou hodnoty těchto mechanických vlastností při zvolených depozičních podmínkách.

*Tabulka 3: Hodnoty tvrdosti a Youngova modulu pružnosti vrstev  $\text{HfB}_2$  pro různé depoziční podmínky.*

Předpětí [V]	Teplota substrátu [°C]	Tvrdost [GPa]	Youngův modul [GPa]
50	< 100	$44,0 \pm 0,8$	$469 \pm 18$
- 50	500	$41,2 \pm 2,4$	$469 \pm 18$
0	300	$35,9 \pm 5,4$	$340 \pm 78$
- 25	300	$26,1 \pm 5,0$	$254 \pm 40$
- 50	< 100	$12,6 \pm 2,6$	$177 \pm 26$

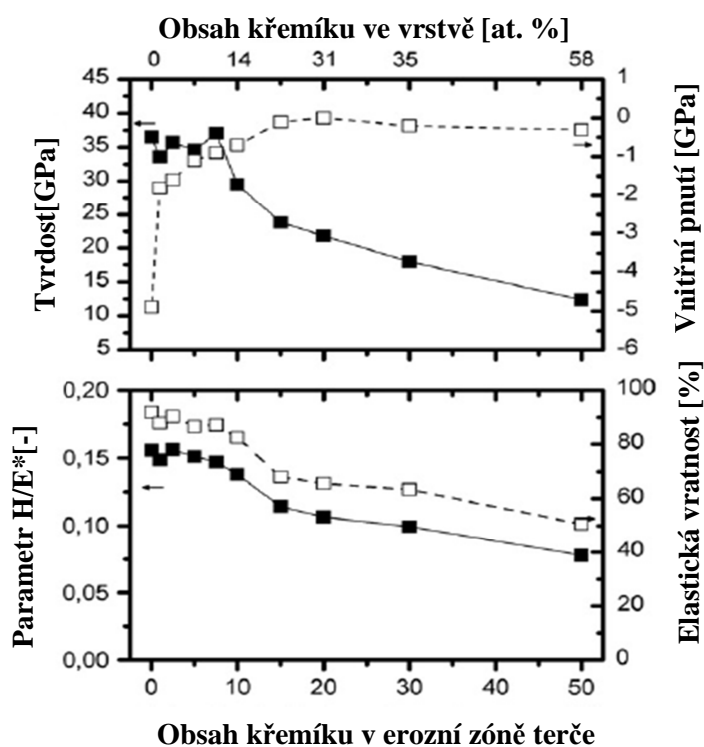
Kromě vrstev  $\text{HfB}_2$  se článek [14] zabývá také vrstvami Hf-B-N. Ty byly deponovány rovněž RF magnetronovým naprašováním, tentokrát však v reaktivní směsi  $\text{N}_2 + \text{Ar}$ . Na substrátu se tak vytváří kompozitní vrstvy, skládající se ze zrn krystalické fáze  $\text{HfB}_2$  a amorfního BN, vyplňujícího mezery mezi nimi. S rostoucím obsahem  $\text{N}_2$  v plynu roste podíl BN v materiálu, čímž se zhoršují některé mechanické vlastnosti.



Při 10% koncentraci  $N_2$  v argonu byly naměřeny hodnoty tvrdosti  $\sim 10$  GPa a Youngova modulu  $\sim 180$  MPa.

Článek [15] se zabývá vlastnostmi a strukturou vrstev Hf-B-Si-C a zaměřuje se na účinek obsahu křemíku v těchto vrstvách. Depozice byla provedena pulzním magnetronovým naprašováním v čistém argonu na aparatuře Balzers BAS 450. Jako substrát byl použit křemík a sklo. Terč byl složen z plátu  $B_4C$  a z proužků Hf a Si, které zakrývaly část erozní zóny (15 % pro Hf, 0 - 50 % pro Si). Magnetron byl napájen pulzním stejnosměrným zdrojem s opakovací frekvencí 10 kHz, průměrným výkonem 500 W a střídou 85 %. Pracovní tlak byl 0,5 Pa, teplota substrátu byla nastavena na 450 °C pomocí infračerveného ohřívače.

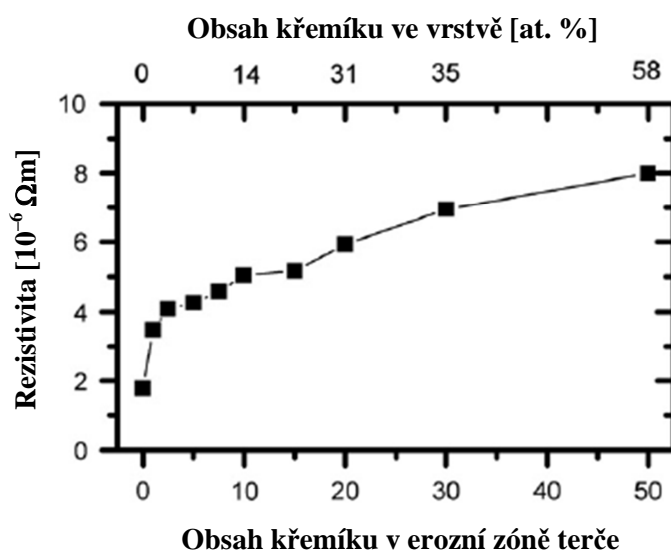
Vrstvy nanokolumnárního Hf-B-C (bez Si) vykazují vysokou tvrdost (37 GPa), ale zároveň vysoké tlakové pnutí (4,9 GPa), mnohem větší než u materiálů na bázi Zr připravených za stejných podmínek. Vysoké pnutí může být vysvětleno vyšší energií předanou vrstvě atomy Ar odraženými od atomů Hf na terči. Atomy Ar se při dopadu na vrstvu mohou buďto samy implantovat do vrstvy nebo předat energii povrchovým atomům (např. B a C) a zatlačit je hlouběji do vrstvy, což je jednou z příčin pnutí.



Obr. 6: Závislost tvrdosti, pnutí (horní graf), parametru  $H/E^*$  a elastické vratnosti (dolní graf) na obsahu křemíku na terči. Převzato z [15]

Při zvýšení obsahu Si na terči na 1 % dojde k podstatnému snížení vnitřního pnutí na 1,8 GPa a pouze malému snížení tvrdosti na 34 GPa. Zvýšením obsahu Si na 7,5 % lze dosáhnout dalšího snížení pnutí na 0,9 GPa při zachování přibližně stejné tvrdosti. Zvýšení obsahu Si nad 7,5 % již má za následek postupný pokles tvrdosti v důsledku růstu amorfni fáze materiálu. Na obr. 6 je závislost mechanických vlastností na obsahu křemíku.

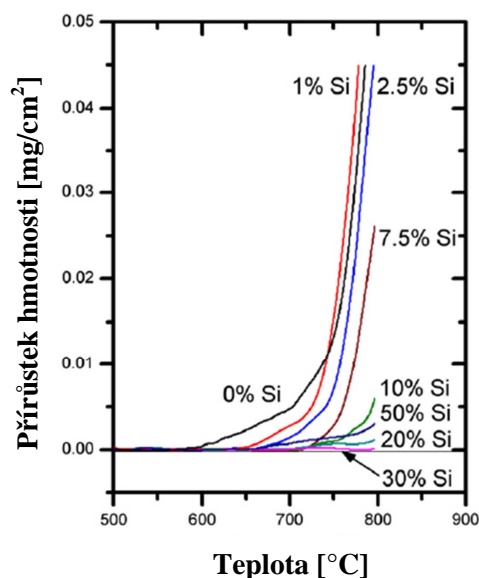
Práce [15] také sledovala elektrickou vodivost vrstev. Vrstvy bez křemíku dosáhly velmi velké vodivosti (rezistivita  $1,8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ ). S rostoucím obsahem křemíku rezistivita postupně roste. To může být opět vysvětleno rostoucím podílem amorfni fáze v materiálu. Avšak i při 50 % obsahu křemíku na terči je elektrická rezistivita vrstvy  $8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ , což je pro keramické materiály poměrně nízká hodnota. Závislost rezistivity na obsahu křemíku na terči je na obr. 7.



Obr. 7: Závislost rezistivity vrstev Hf-B-Si-C na obsahu křemíku na terči. Převzato z [15]

Jako další byla sledována oxidační odolnost. Vrstvy Hf-B-(Si)-C byly po depozici žíhány v syntetickém vzduchu při teplotě do 800 °C. Na obr. 8 je vidět změna hmotnosti v závislosti na teplotě pro různé obsahy křemíku na terči. Je zde vidět, že vrstva bez křemíku začíná oxidovat již při 600 °C a přírůstek hmotnosti po žíhání je více než  $0,05 \text{ mg/cm}^2$ . Přírůstek hmotnosti je způsoben oxidací B a Hf ve vrstvě, na povrchu se vytvoří oxidační vrstva tlustá zhruba 1100 nm složená z krystalického  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  a amorfniho  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Zvyšováním obsahu křemíku na terči se získávaly vrstvy s větší odolností proti oxidaci. Při zvyšování obsahu křemíku na 2,5 % zůstával celkový přírůstek hmotnosti prakticky stejný jako u vrstvy Hf-B-C, teplota, při které vrstva začala oxidovat, byla však zvýšena až na 660 °C. Zvýšením na 7,5 % se snížil celkový přírůstek na 0,03 mg/cm<sup>2</sup> a oxidační teplota se dále zvýšila na 700 °C. Při dalším zvyšování obsahu



Obr. 8: Termogravimetrická analýza vrstev Hf-B-Si-C v syntetickém vzduchu. Převzato z [15]

křemíku se oxidační parametry vrstev dále zlepšují. Při 30% obsahu křemíku vykazovala vrstva prakticky nulovou změnu hmotnosti při žíhání a také nebyla detekována žádná oxidová vrstva. Při příliš vysokém obsahu křemíku (50 %) má již opět vrstva horší oxidační odolnost.

### 2.3 Makropnutí v naprašovaných vrstvách

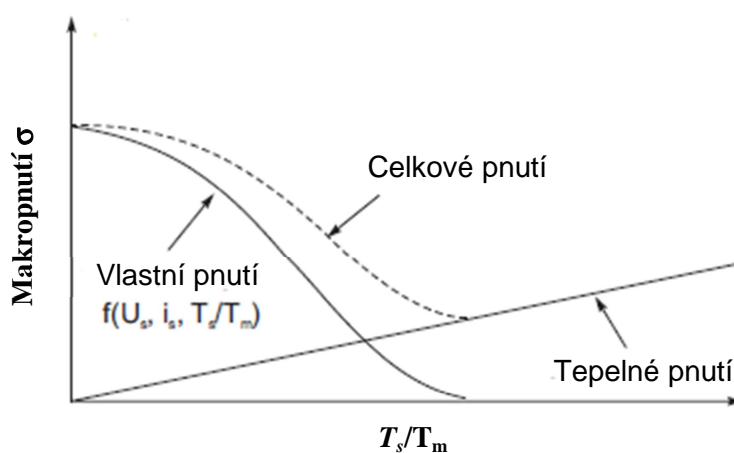
V současné době se ve velké míře diskutuje o supertvrdých vrstvách připravených naprašováním, o tom, jestli je jejich velká tvrdost důsledkem vysokého tlakového pnutí vytvořeného iontovým bombardem rostoucí vrstvy a zdali je vůbec možné vytvořit supertvrdé ( $H > 40$  GPa), tenké ( $h \sim 4$  μm) vrstvy s nízkým pnutím ( $\sigma \leq 0,5$  GPa) [16].

Je známo, že vrstvy vytvořené za asistence plazmatu vykazují po depozici pnutí, které silně ovlivňuje jejich fyzikální vlastnosti. Nadměrné pnutí pak může vést

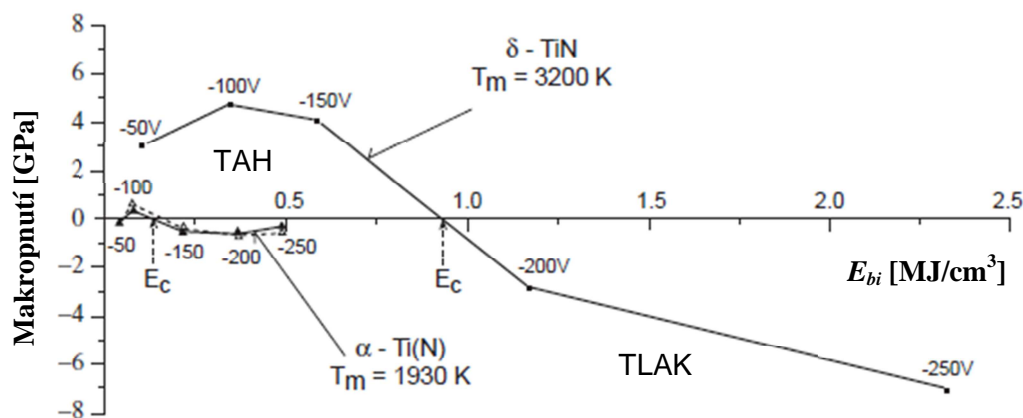
k vážným poruchám, například popraskání vrstvy a substrátu v důsledku tahového pnutí ( $\sigma > 0$ ) nebo odlomení vrstvy způsobenému tlakovým pnutím ( $\sigma < 0$ ).

Toto tzv. makropnutí  $\sigma$  se skládá ze dvou složek: (1) intrinzní (vlastní) pnutí materiálu a (2) tepelné pnutí. Intrinzní pnutí vzniká v důsledku nahromadění krystalografických poruch během depozice a je spojeno s celkovou energií dodanou rostoucí vrstvě. Tepelné pnutí je důsledkem rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti vrstvy a substrátu [16].

V předchozích kapitolách bylo zmíněno několik způsobů, jak lze ovlivnit makropnutí ve vrstvách, například změnou složení rozprašovaného terče [15], použitím vhodné mezivrstvy před depozicí samotné vrstvy [9] nebo podepozičním žháním [13]. Možná největší vliv na vnitřní pnutí však má již zmíněná energie dodaná vrstvě během její depozice. Tato energie je závislá na depozičních parametrech, což jsou zejména teplota substrátu  $T_s$ , předpětí na substrátu  $U_s$ , depoziční rychlost  $a_d$ , pracovní tlak  $p$ , nebo tloušťka vrstvy  $h$  [16,17]. Na obr. 9 je závislost pnutí na teplotě substrátu.



Obr. 9 : Závislost pnutí a jeho složek na poměru  $T_s/T_m$ , kde  $T_s$  je teplota substrátu,  $T_m$  je teplota tání materiálu,  $U_s$  je předpětí na substrátu a  $i_s$  je iontový proud na substrát. Převzato z [16].



Obr. 10: Závislost makropnutí vrstev  $\alpha$ -TiN a  $\delta$ -TiN na energii bombardujících iontů  $E_{bi} = f(U_s, i_s, a_d)$  při tlaku  $p_t = 5 \text{ Pa}$  a teplotě substrátu  $T_s = 350 \text{ °C}$ . Převzato z [16].

Na obr. 10 je zobrazeno makropnutí vrstev TiN jako funkce energie bombardujících iontů  $E_{bi}$ . Je zde vidět, že při energii dopadajících iontů  $E_c$  je makropnutí vytvořených vrstev nulové. Tato hodnota je závislá na teplotě tání  $T_m$  daného materiálu. Vrstvy bombardované ionty s nižší energií vykazují tahové pnutí a ty připravené při  $E_{bi} > E_c$  vykazují pnutí tlakové.

Možnost ovlivňovat makropnutí vrstev změnou dodané energie je velmi důležitým poznatkem. Výsledky některých prací ukazují, že zvolením vhodných depozičních podmínek lze naprašováním vytvořit vrstvy nejen s velmi nízkým pnutím ( $\sigma < 1 \text{ GPa}$ ) [15], ale i vrstvy nevykazující téměř žádné pnutí ( $\sigma \approx 0$ ) [13].

### **3 Cíle bakalářské práce**

1. Prostudovat současný stav problematiky v oblastech přípravy a vlastností multikomponentních materiálů
2. Zvládnout přípravu vrstev M-B-C-N (M = Hf, Zr, Ti) na depoziční aparatuře Balzers BAS 450
3. Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky, vnitřního pnutí a elektrické rezistivity vrstev.
4. Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

## 4 Metody zpracování

### 4.1 Depoziční procesy

Procesy vytváření tenkých vrstev se zpravidla dělí na dva základní druhy:

- a) chemické metody (CVD - Chemical vapour deposition),
- b) fyzikální metody (PVD - Physical vapour deposition).

U CVD jsou reakční plynné složky přiváděny za vysokých teplot (900 - 1100 °C) a heterogenní reakcí vytváří na povrchu substrátu vrstvu. Různými modifikacemi pak můžeme snížit pracovní teplotu CVD až na cca 300 °C. Toho můžeme dosáhnout např. s asistencí plazmatu (PCVD - Plasma CVD).

PVD se od CVD liší zejména způsobem vzniku vrstvy. U PVD se částice vrstvy získávají z pevného terče, který je tvořen například Si, Hf, Ti apod. Vzniklá vrstva má velmi malou tloušťku, kterou můžeme přesně řídit. Proces probíhá zpravidla za teplot nižších než u CVD. Podle způsobu získávání materiálu z terče můžeme dále tuto metodu dělit na: napařování (vypařování materiálu tepelnou energií) a naprašování (rozprašování terče dopadem urychlených částic). [18,19]

#### 4.1.1 Napařování

Jedná se o nejstarší metodu vytváření tenkých vrstev. Rychlost odpařování (resp. sublimace) pevné látky stoupá s její teplotou, pro účinné vypařování musíme tedy materiál zahřát. Vzniklé páry se poté transportují k substrátu, kde kondenzují a vytváří tak tenkou vrstvu. K vypařování terče jsou používány zejména elektronový svazek, oblouk nebo laser [19].

#### 4.1.2 Naprašování

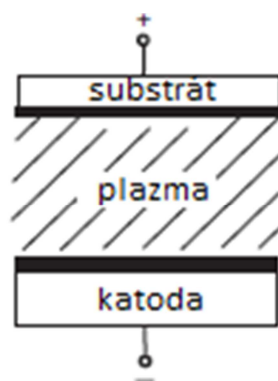
Proces naprašování je založen na rozprášení materiálu terče energetickými ionty a jeho následnou kondenzací na substrátu. Mezi terčem tvořícím katodu a substrátem hoří doutnavý výboj neboli plazma.

Depozice může probíhat ve dvou prostředích: v inertním plynu (chemicky nereagující plyn, obvykle argon), kterého se používá při tvorbě vrstev ze stejných prvků jako terč, nebo ve směsi inertního a reaktivního plynu (tzv. reaktivní depozice), kde se do vrstvy dostávají i atomy použitého reaktivního plynu. V obou případech se tlak pohybuje v intervalu od  $10^{-2}$  do několika Pa.

Kladné ionty pracovního plynu jsou v depoziční komoře urychleny elektrickým polem. Při nárazu na terč předají svou hybnost jeho atomům, které posléze dopadnou a z kondenzují na substrátu, čímž vytvoří tenkou vrstvu [18,19].

Metody depozice naprašováním můžeme v podstatě rozdělit na dvě hlavní:

- a) diodové (triodové) naprašování,
- b) magnetronové naprašování [19].



Obr. 11: Schéma diodového systému. Převzato a upraveno z [20].

#### 4.1.3 Diodové naprašování

Schéma pro diodový naprašovací systém je na obr. 11. Zde substrát tvoří anodu a je zcela obklopen plazmatem. Je tedy vystaven proudům sekundárních elektronů. Napětí na anodě je v rozsahu 1 - 5 kV [19,20].

Podle způsobu napájení systému dělíme diodové naprašování na DC (stejnoseměrným napětím) a RF (střídavým napětím) [18].

##### 4.1.3.1 DC naprašování

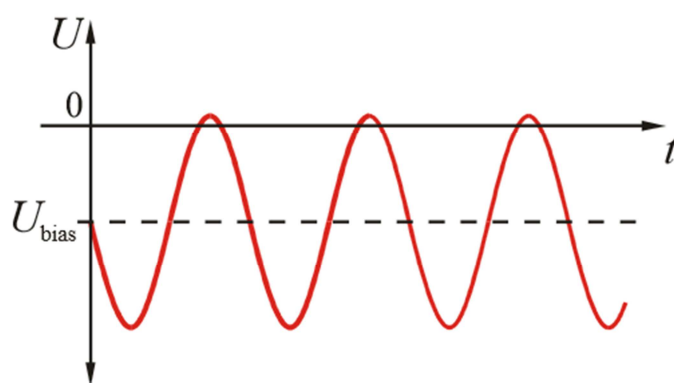
Vůbec nejstarší metodou depozice je DC naprašování, tzv. katodové. Na terč, tedy katodu, je přivedeno napětí v řádu několika kV. Velkou nevýhodou DC naprašování je jeho závislost na tlaku. Pro udržení doutnavého výboje v argonu je zapotřebí tlak vyšší než cca 1,3 Pa. Za vysokých tlaků však roste počet srážek za sekundu a účinnost depozice klesá.

Další nevýhodou je, že katodou musí být vodič. Izolační materiál by vytvořil povrchový náboj, který by zabránil iontovému bombardování povrchu. Tato nevýhoda vedla ke vzniku RF naprašování [18,21].



#### 4.1.3.2 Radio-frekvenční (RF) naprašování

Na elektrody je v tomto případě přiveden střídavý signál s frekvencí v rozsahu 0,5 - 30 MHz, typickou hodnotou RF je 13,56 MHz. Během kladné půlperrody teče velký proud elektronů a terč se nabíjí záporně. V záporné půlce perrody teče menší proud iontů (při frekvencích  $> 50$  kHz mají ionty menší pohyblivost než elektrony) a záporný náboj na elektrodě se nestačí neutralizovat. Terč se tak nabíjí stále více záporně, dokud se elektronový a iontový proud nevyrovnají. Na obr. 12 je průběh napětí na terči. Díky nepoměru pohyblivostí je tedy na povrchu záporný náboj téměř celou periodu (kladný náboj je zde zhruba 1/100 perrody) a terč je tak bombardován kladnými ionty prakticky nepřetržitě.



Obr. 12: Průběh napětí na povrchu terče. Převzato z [22]

Na rozdíl od DC tedy může být RF použito pro elektricky nevodivé materiály. RF výboj je navíc oproti DC výboji udržitelný i za nižších tlaků ( $< 1$  mTorr) [21, 22]. Obecně mají diodové systémy řadu nevýhod. Kromě malé depoziční rychlosti (zhruba 10 krát pomalejší než napařování) dochází také k silnému ohřevu substrátu a bombardování vrstvy sekundárními elektrony může vést k jejímu poškození. Ke změně došlo v roce 1974, kdy byl sestrojen první magnetron, který tyto nedostatky odstranil [17].

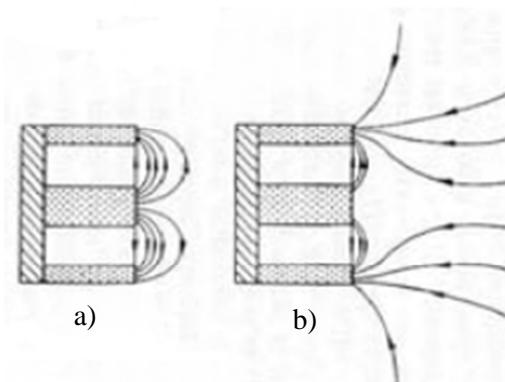
#### 4.1.4 Magnetronové naprašování

Nejpoužívanější metodou vytváření tenkých vrstev je magnetronové naprašování. Stejně jako diodové naprašování spočívá v rozprašování pevného terče urychlenými ionty pracovního plynu. Rozdílem je zde magnetický obvod umístěný pod terčem, který je konfigurován tak, aby vytvořil uzavřenou oblast siločar magnetického pole. V tomto „tunelu“ se zachytávají elektrony a driftují po uzavřené dráze u povrchu

terče, tím dochází k většímu množství srážek, což způsobí vytvoření hustého plazmatu. To vede k intenzivnějšímu bombardování terče v této oblasti, což zvyšuje depoziční rychlost [18, 21, 23].

#### 4.1.4.1 Magnetronové naprašování DC magnetronem

Nejjednodušší metodou magnetronového naprašování je DC naprašování. Zde je na vodivý terč přivedeno stejnosměrné napětí. V klasické konfiguraci je výboj magnetronového systému rozložen velmi blízko terče. To nám dovoluje substrát umístit do oblasti méně hustého plazmatu nebo úplně mimo něj. Díky velké hustotě plazmatu u



Obr. 13: Schéma vyváženého (a) a nevyváženého (b) magnetronu.  
Převzato z [23]

terče drasticky vzrůstá depoziční rychlost až na několik desítek  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Tomuto systému se říká vyvážený (konvenční) magnetron (Conventional magnetron - CM, obr. 13 a) [20].

Při použití magnetu se silnějším vnějším prstencem může dojít k tomu, že ne všechny siločáry pole budou uzavřené. Plazma tak není omezeno pouze do oblasti terče, ale může se dostat až do oblasti substrátu [24]. Výsledkem je vysoká proudová hustota iontů a tím i vysoká depoziční rychlost. Tento systém se nazývá nevyvážený magnetron (Unbalanced magnetron - UM, obr. 13 b) a je vhodný pro výrobu vrstev s velkou hustotou a nízkým vnitřním pnutím [18].

Stejně jako u diodového naprašování je DC magnetron nepoužitelný pro materiály elektricky nevodivé. Řešení tohoto problému je dvojí: použití kovového terče v reaktivním prostředí nebo použití rychle oscilujícího napětí.

#### 4.1.5 Reaktivní naprašování

Výše popsané procesy depozice probíhají v inertním prostředí. Při reaktivním naprašování je do inertního plynu přidán plyn reaktivní (např. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>). Změnou parciálního tlaku reaktivní složky plynu můžeme měnit fyzikální vlastnosti vrstvy a přesně definovat její složení [18, 19].

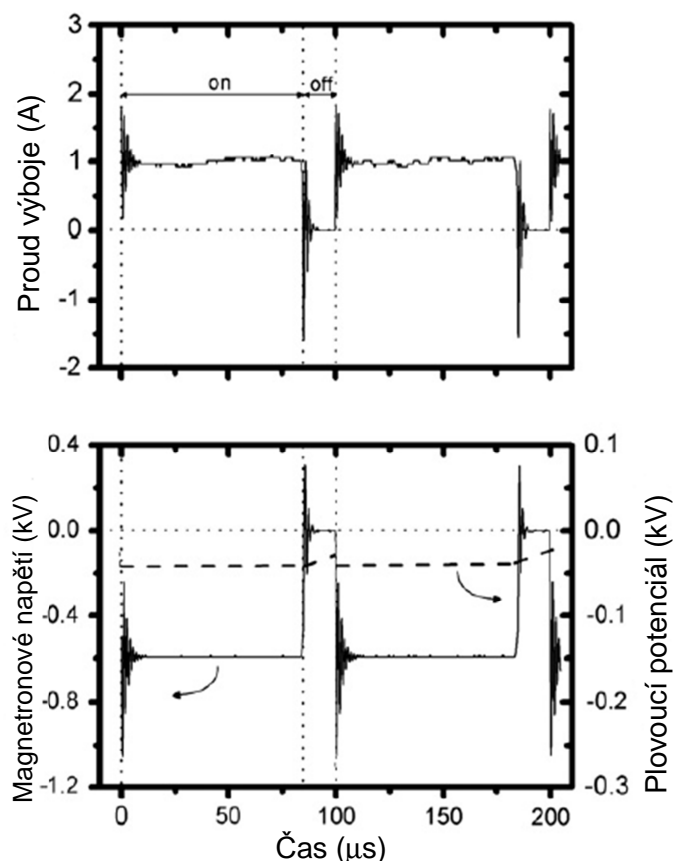
#### 4.1.6 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování

Při depozici nevodivých materiálů pomocí reaktivního DC naprašování, se na povrchu rozprašovaného terče vytváří vrstvy stejného nevodivého materiálu (v případě použití složeného terče se může vytvářet více různých materiálů). V důsledku toho se na povrchu těchto vrstev akumuluje kladný náboj a vytváří tak silné elektrické pole. To může vést k elektrickému průrazu. Obloukové výboje a extrémní lokální ohřev související s průrazem mají za následek emisi makročásteček (typicky několik µm velké), které mohou zhoršit kvalitu vrstvy [25].

Použitím pulzního DC magnetronového naprašování lze zabránit obloukovým výbojům na terči. Pulzy záporného napětí na rozprašovaném terči však musí být kratší než kritická doba pro elektrický průraz vytvořených dielektrických vrstev,  $t_b$ . Hodnota  $t_b$  může být přibližně určena jako:

$$t_b = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_b}{J_i} \quad (1)$$

kde  $\varepsilon_r$  je relativní permitivita vrstvy,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $E_b$  je elektrická pevnost vrstvy a  $J_i$  je proudová hustota iontů na terči [25].



Obr. 14: Průběh magnetronového napětí, proudu výboje a plovoucího potenciálu na substrátu. Převzato a upraveno z [25].

Na obr. 14 můžeme vidět krátkodobý překmit napětí do kladných hodnot (až 300 V). Vysoký kladný potenciál na terči způsobí okamžitý nárůst potenciálu plazmatu (lehce nad 300 V). Následkem toho jsou rostoucí vrstvy v krátkém čase bombardovány ionty s vysokou kinetickou energií, jelikož plovoucí potenciál substrátu je stále záporný. Tento efekt může být prospěšný nebo škodlivý v závislosti na toku a energii iontů. Ačkoli může znovu dojít k rozprášení, většina energie je přenesena do vrstvy. Dopadající ionty zarážejí atomy vrstvy hlouběji, kde mohou zaplnit mikroskopické mezery. Pokud je však energie iontů moc velká, dojde k poškození vrstvy [26]. Překmit do kladného napětí také způsobí krátkodobé přitahování elektronů k terči, což vede k neutralizování kladného náboje nahromaděného na dielektrické vrstvě během pulzu.

## 4.2 Depoziční aparatura

### 4.2.1 Popis depoziční aparatury

Všechny vzorky vrstev M-B-C-N (M = Hf, Zr, Ti) byly vytvořeny pomocí depoziční aparatury Balzers BAS 450 s modifikovaným držákem substrátů. Konstrukční parametry systému jsou následující:

#### **Vakuová komora:**

- Průměr: 445 mm
- Výška: 500 mm
- Vnitřní povrch uzemněné stěny: cca 1 m<sup>2</sup>
- Objem: cca 75 l

#### **Rozprašovaný terč:**

- Umístěn nad planárním nevyváženým pulzním magnetronem
- Společně s magnetronem chlazen vodou během depozice
- Rozměry 254 × 127 mm<sup>2</sup>
- Plocha 323 cm<sup>2</sup>, erozní zóna 170 cm<sup>2</sup>
- Materiál B<sub>4</sub>C překrytý plíšky kovu (Hf, Zr, Ti)

#### **Modifikovaný kruhový držák substrátů:**

- Průměr: 70 mm
- Infračerveně vyhřívaný do 1000 °C
- Měření teplot termočlánkem typu J
- Vzdálenost terč - substrát: 100 mm

#### **Pulzní zdroj pro magnetron:**

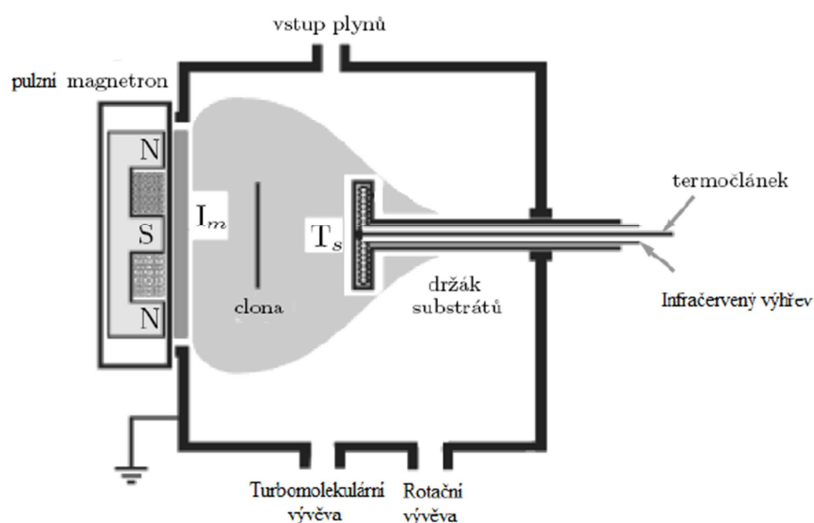
- Frekvence: 0,5 - 50 kHz
- Maximální napětí: 1000 V
- Maximální proud: 120 A

### Čerpací systém:

- Rotační olejová vývěva ALCATEL 2033C2 pro dosažení primárního vakua; čerpací rychlost 30 m<sup>3</sup>/hod pro vzduch
- Turbomolekulární vývěva Pfeiffer THM 1600 MP pro dosažení vysokého vakua. Mezní tlak < 10<sup>-8</sup> mbar. Čerpací rychlost pro N<sub>2</sub> 1400 l/s. Předčerpávána membránovou vývěvou Pfeiffer Vakuum MVP 160-3, s čerpací rychlostí pro vzduch 10 m<sup>3</sup>/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<sup>-3</sup> Pa)
- Velmi přesný kapacitron MKS 600 pro měření tlaku během depozice (0,5 Pa)



Obr. 15: Schéma aparatury Balzers. Převzato z [18].

Argon a dusík byly přiváděny přímo z talkových lahví. Průtoky plynů byly regulovány řídicí jednotkou MKS Multi Gas Controller 647C.

Schéma aparatury Balzers je na obr. 15.

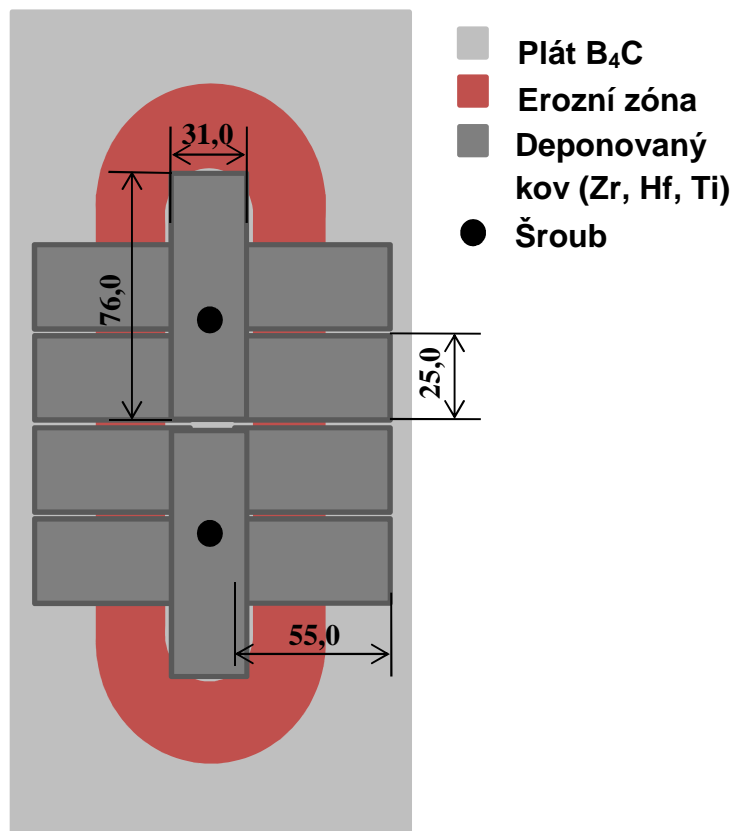
#### 4.2.2 Použité depoziční parametry

- Terč:  $B_4C$  + 45 % kovu (Ti, Zr, Hf)
- Průměrný výkon v periodě: 500 W
- Délka pulzu: 85  $\mu$ s
- Frekvence: 10 kHz
- Střída: 85%
- Pracovní plyn: 95% Ar + 5%  $N_2$
- Tlak: 0,5 Pa pro Ti a Zr, 1,2 - 1,7 pro Hf
- Teplota substrátu: 450 °C
- Vzdálenost substrátu: 100 mm
- Plovoucí potenciál na substrátu:  $\approx -40$  V

#### 4.2.3 Složení terčů a rozložení substrátů

Pro depozici byl použit terč tvořený plátem  $B_4C$ , který byl pokryt destičkami jednoho z použitých kovů tak, aby zaujímaly 45 % erozní zóny. Destičky byly připevněny pomocí kovových proužků, které byly k desce přišroubovány. Šrouby byly umístěny mimo erozní zónu. Model terče je na obr. 16.

Jako substrát byl pro většinu měření použit čistý křemík, pro měření rezistivity bylo použito sklo, aby nedošlo k ovlivnění rezistivity substrátem. Pro měření mechanických vlastností byly použity substráty o rozměrech  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Pro měření pnutí byly rozměry substrátu  $5 \times 35 \text{ mm}^2$  a pro měření tloušťky vrstvy  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ . Substráty byly připevněny pomocí kovových plíšků na kruhový držák.



Obr. 16: Schematické rozvržení terče

### 4.3 Měření mechanických vlastností

V této kapitole stručně popíšeme měření mechanických vlastností připravených vrstev. Nejdůležitějšími jsou tvrdost, vnitřní pnutí, efektivní Youngův modul, elastická vratnost a parametr  $H/E^*$  [27].

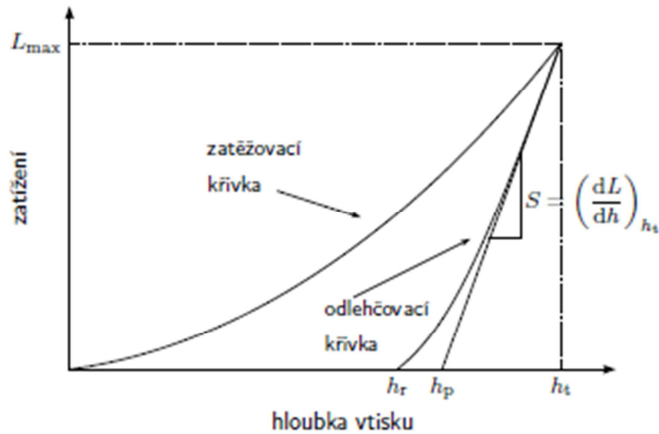
#### 4.3.1 Měření tvrdosti

Tvrdost můžeme definovat jako odpor, který materiál klade proti vniku cizího tělesa přesně definovaných geometrických tvarů (tzv. indentor). Z důvodu malé tloušťky vrstvy je třeba dbát na velikost zatížení, neboť při větším zatížení může měření ovlivnit substrát.

Proto se provádí měření mikrotvrdosti, tedy tvrdosti určené použitím zcela malých zatížení. Zařízení Fischerscope H100, na kterém bylo měření prováděno, dokáže zobrazit indentační křivky jednotlivých měření (ukázka indentační křivky je na obr. 17) a na jejich základě vypočítat indentační tvrdost. Zatěžovací sílu volíme



v rozsahu cca 0,4 - 1000 mN. V našem případě bylo zatížení 20 mN. Mikrotvrdost byla měřena metodou podle Vickerse, která používá jako indentor čtyřstranný diamantový jehlan s vrcholovým úhlem 136°. [18, 28]



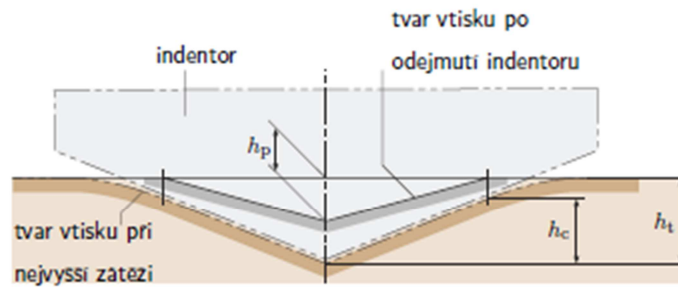
Obr. 17: Zatěžovací a odlehčovací křivka,  $h_t$  je maximální hloubka vpichu,  $h_r$  je hloubka po odlehčení,  $h_p$  je plastická hloubka a  $S$  je kontaktní tuhost. Převzato z [29]

Indentační tvrdost: 
$$H = \frac{L_{max}}{A_p}, \quad (2)$$

kde  $L_{max}$  je maximální zátěž a  $A_p$  je průmět kontaktní plochy mezi indentorem a vzorkem při maximální zátěži. Pro Vickersův indentor platí  $A_p = 24,5 \cdot h_c^2$ , kde  $h_c^2$  je tzv. kontaktní hloubka, tedy výška té části indentoru, která je v kontaktu s materiálem (viz obr. 18). Podle normy je určena vztahem:

$$h_c = h_t - \varepsilon(h_t - h_r), \quad (3)$$

kde  $\varepsilon$  je korekce na tvar hrotu, která má pro Vickersův indentor hodnotu 0,75.



Obr. 18: Schematické znázornění vnikání indentoru do materiálu. Převzato z [29]

Plocha pod zatěžovací křivkou je rovna celkové práci vykonané indentorem  $W_t$ , která je rozdělena odlehčovací křivkou na plastickou ( $W_p$ ) a elastickou složku ( $W_e$ ), kde elastická část je plocha pod odlehčovací křivkou. Poměr  $W_e/W_t$  se pak nazývá elastická vratnost a udává míru elasticity daného materiálu [29].

#### 4.3.2 Měření Youngova modulu

Další důležitou materiálovou konstantou je Youngův modul, který vyjadřuje vztah mezi napětím a deformací materiálu. Z Hookova zákona vyplývá [29]:

$$E = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (4)$$

kde  $\nu_f$  je Poissonovo číslo měřené vrstvy,  $E_i$  je Youngův modul a  $\nu_i$  Poissonovo číslo indentoru a  $E_r$  je redukovaný modul indentačního kontaktu, pro který platí vztah [29]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2,024} \frac{S}{\sqrt{24,5 \cdot h_c^2}} \quad (5)$$

Protože u tenkých vrstev často neznáme Poissonovo číslo, používá se v praxi tzv. efektivní Youngův modul  $E^*$  [29]:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu_f^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (6)$$

Tuto hodnotu opět změří mikroindentor. Nyní můžeme spočítat koeficient  $H/E^*$ , který udává odolnost tvrdých materiálů proti plastické deformaci. Materiály s vysokými hodnotami  $H/E^*$  vykazují elastické vlastnosti, naopak nízké hodnoty souvisejí s plastickým chováním [18, 29].

#### 4.4 Měření depoziční rychlosti a pnutí

Rychlost depozice se stanoví pomocí tloušťky vrstvy a pnutí ve vrstvě určíme pomocí prohnutí vzorku. Měření jsou prováděna na přístroji Detak 8 od firmy Veeco. Přístroj je položen na vzduchových polštářích, aby měření nebylo ovlivněno otřesy.

##### 4.4.1 Tloušťka vrstvy

Při deponování byl vzorek uchycen na držáku pomocí malého plíšku, čímž vznikla část nepokrytá vrstvou. Na vzorku je tedy schod, jehož výška je tloušťka vrstvy. Při měření přejíždí přes tento schod diamantový hrot zatížený určitou silou a kopíruje tak povrch. Přístroj vyhodnotí dráhu hrotu a vytvoří graf odpovídající profilu povrchu vzorku. Z tohoto grafu se dá odečíst výška schodu, tedy tloušťka vrstvy.

##### 4.4.2 Pnutí ve vrstvě

Vnitřní pnutí je nedílnou součástí kompozitních materiálů. Při přípravě tenkých vrstev vzniká pnutí například kvůli růstu zrn během depozice, poruchám krystalové mřížky během růstu vrstvy, fázovým přechodům nebo různým chemickým reakcím měnícím objem. Dále se v materiálu může při ochlazení z pracovní teploty vyvinout tepelné pnutí v důsledku rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti [30].

Pnutí vrstev bylo měřeno na vzorcích s rozměry  $35 \times 5 \text{ mm}^2$ . Před depozicí je změřen průhyb samotného substrátu a data uložena. Po depozici je měření zopakováno. Vnitřní pnutí  $\sigma^*$  pak může být určeno ze Stoneyho formule [31]:

$$\sigma^* = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{h_s}{h_v \cdot R} \quad (7)$$

kde  $E_s$  je Youngův modul substrátu,  $h_s$  tloušťka substrátu,  $\nu_s$  Poissonovo číslo substrátu,  $h_v$  tloušťka vrstvy a  $R$  je poloměr křivosti vzorku. Pro poloměr křivosti  $R$  pak navíc platí:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{po}} - \frac{1}{R_{před}} \quad (8)$$

kde  $R_{před}$  je poloměr křivosti substrátu před depozicí a  $R_{po}$  poloměr křivosti vzorku po depozici [29].

#### 4.5 Určení fázového a prvkového složení

U všech vrstev je důležité znát jejich přesné prvkové a fázové složení, neboť silně ovlivňuje jejich vlastnosti. Prvkové složení bylo určeno metodou RBS a ERDA. Fázové složení bude v našem případě určeno pomocí rentgenové difrakce (XRD).

##### 4.5.1 RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

RBS je široce používanou metodou pro povrchovou analýzu pevných látek. Vzorek je vystaven proudu lehkých iontů (obvykle  $\alpha$  částice) s vysokou energií (0,5 - 4 MeV), které se elasticky rozptylují od atomů vzorku. V případě, že nedojde k odrazu na povrchu, prostupuje částice do hloubky a ztrácí energii při kontaktu s dalšími atomy. Z energie těchto odražených částic lze zjistit s vysokou přesností hmotnost a koncentraci atomů, ze kterých se vzorek skládá. Nevýhodou RBS je malá citlivost na lehké prvky [32].

##### 4.5.2 ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Princip této metody je podobný jako u RBS. V ERDA jsou projektily vystřeleny na terč a při nárazu vyráží atomy vzorku v dopředném směru, kde jsou zachyceny vhodným detektorem. Jako projektily se obvykle v ERDA používají těžké ionty (těžší než  $\alpha$  částice). Metoda se používá tam, kde RBS není vhodná, tedy pro detekci lehkých prvků, například vodíku [33].

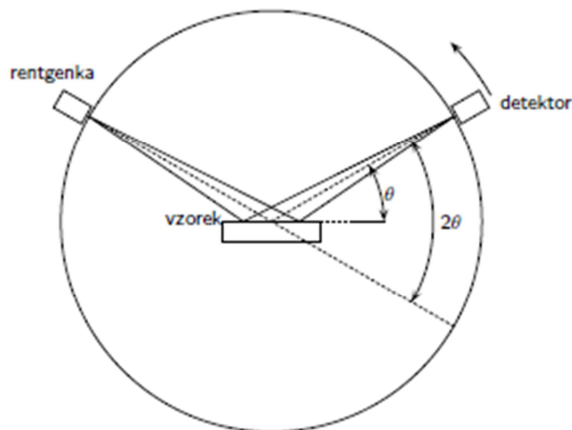
##### 4.5.3 XRD (X-Ray Diffraction)

Pomocí XRD analyzujeme látky, jejichž molekuly (resp. atomy) jsou uspořádány pravidelně v krystalické mřížce. Při dopadu rentgenového záření na krystal se elektrony v atomech rozkmitají se stejnou frekvencí, jako má dopadající vlna, a stávají se tak sami zdrojem rentgenového záření stejné frekvence a vlnové délky. Tyto nové paprsky spolu interferují a díky pravidelné mřížce se v určitých směrech zesilují. Zesílení nastane tehdy, je-li splněna Braggova rovnice:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (9)$$

kde  $n$  je řád reflexe,  $\lambda$  je vlnová délka RTG záření,  $d$  je mezirovinná vzdálenost a  $\theta$  je úhel, pod kterým záření dopadá na systém rovin. Na obr. 19 je nejčastěji používané Bragg - Brentanovo uspořádání difraktometru.

Výsledkem XRD je rentgenové spektrum. Z něj můžeme podle polohy jednotlivých spektrálních čar určit, jaká fáze se ve vzorku nachází (kvalitativní analýza), a podle jejich intenzity lze určit procentuální zastoupení dané fáze (kvantitativní analýza).



Obr. 19: Bragg - Brentanovo uspořádání pro rentgenovou difrakci. Převzato z [29]

#### 4.6 Měření rezistivity

Jednou z nejdůležitějších veličin pro popis těchto vlastností je měrná elektrická vodivost neboli konduktivita  $\gamma$ . Je definována jako konstanta úměrnosti mezi proudovou hustotou  $j$  a intenzitou elektrického pole  $E$ , tedy:

$$j = \gamma \cdot E \quad [\text{A}\cdot\text{m}^{-2}; \text{S}\cdot\text{m}^{-1}; \text{V}\cdot\text{m}^{-1}] \quad (10)$$

Rezistivitu pak vyjádříme jako převrácenou hodnotu konduktivity:

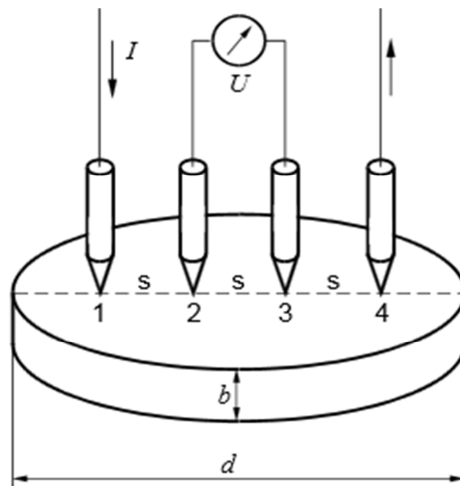
$$\rho = \frac{1}{\gamma} \quad (11)$$

Pro měření rezistivity existuje mnoho metod (přímá, můstková, V-A), z nichž je pro tenké vrstvy nejvhodnější čtyřbodová metoda. Čtyři ostré kovové hroty jsou přitisknuty na povrch vzorku přesně daným tlakem. Hroty jsou postaveny vedle sebe ve stejné vzdálenosti. Ke krajním dvěma je připojen zdroj stejnosměrného proudu. Na zbylých dvou vnitřních je voltmetrem měřen rozdíl potenciálů. Pro rezistivitu pak platí poloempirický vzorec:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot b \cdot F \cdot C \cdot K_s \cdot K_t \quad (12)$$

Kde  $U$  je rozdíl potenciálů,  $I$  je proud protékající vzorkem,  $b$  je tloušťka vrstvy,  $F$  je korekce na tloušťku,  $C$  je korekce na plošný rozměr vzorku,  $K_s$  je korekce geometrických rozměrů hlavice,  $K_t$  je korekce na okolní teplotu. Na obr. 20 je schéma čtyřbodové metody.

Pro tenké vrstvy má tato metoda tu výhodu, že stačí znát pouze tloušťku vzorku, pokud je mnohem menší než ostatní rozměry. Další výhodou metody je její jednoduchost [34].



Obr. 20: Princip čtyřbodové metody

## 5 Výsledky a diskuze

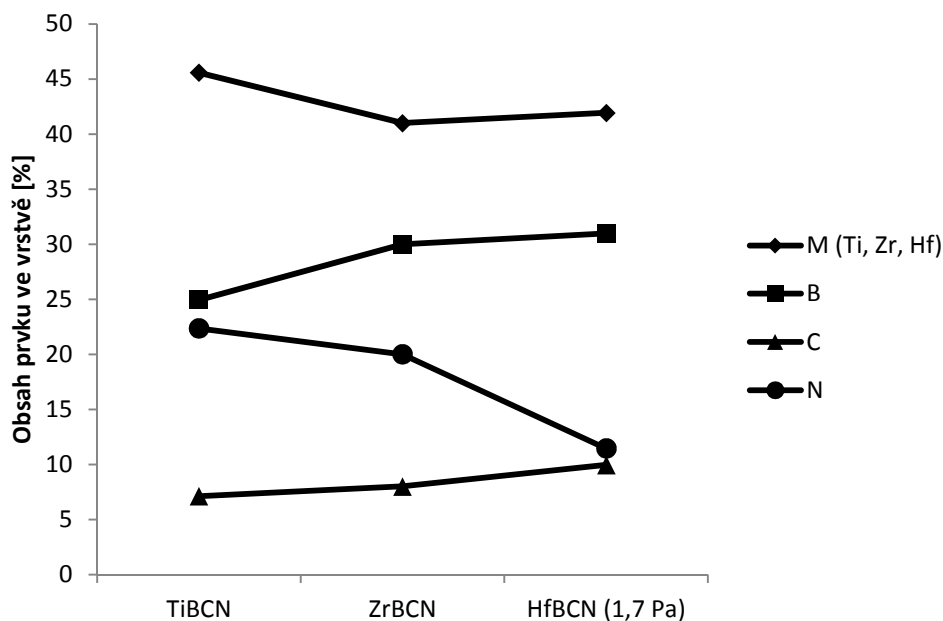
### 5.1 Vzorky

Pro účely této práce byly pulzním magnetronovým naprašováním vytvořeny čtyři série vrstev typu M-B-C-N (M = Ti, Zr, Hf), každá o pěti vzorcích. Všechny vrstvy byly vytvořeny ve směsi 95 % Ar a 5 % N<sub>2</sub> za použití terče složeného z B<sub>4</sub>C se 45% pokrytím erozní zóny zvoleným kovem M. Vrstvy na bázi Ti a Zr byly deponovány při tlaku 0,5 Pa, vrstvy Hf pak při tlacích 1,2 Pa a 1,7 Pa.

Substráty byly před depozicí vyčištěny acetonem v ultrazvukové čističce. Pro měření rezistivity bylo jako substrát použito sklo, pro ostatní měření byl použit čistý křemík s orientací (100).

### 5.2 Prvkové složení

Pro určení prvkového složení byla použita metoda RBS. Na obr. 21 je zobrazeno složení vrstev M-B-C-N. Je vidět, že při přechodu od Ti k Zr klesá obsah kovu M (cca o 5 %) a dusíku (cca 2 %) a vzrůstá obsah B a C. Při přechodu k Hf pak klesá pouze obsah N o téměř 10 %. Výsledné naměřené prvkové složení vrstev bylo Ti<sub>46</sub>B<sub>25</sub>C<sub>7</sub>N<sub>22</sub>, Zr<sub>41</sub>B<sub>30</sub>C<sub>8</sub>N<sub>20</sub> a Hf<sub>42</sub>B<sub>31</sub>C<sub>10</sub>N<sub>14</sub>. Celkově nedochází k rapidním změnám v prvkovém složení. V případě těžkého Hf dochází k vícečetným srážkám, což vede ke zkreslení signálu RBS.

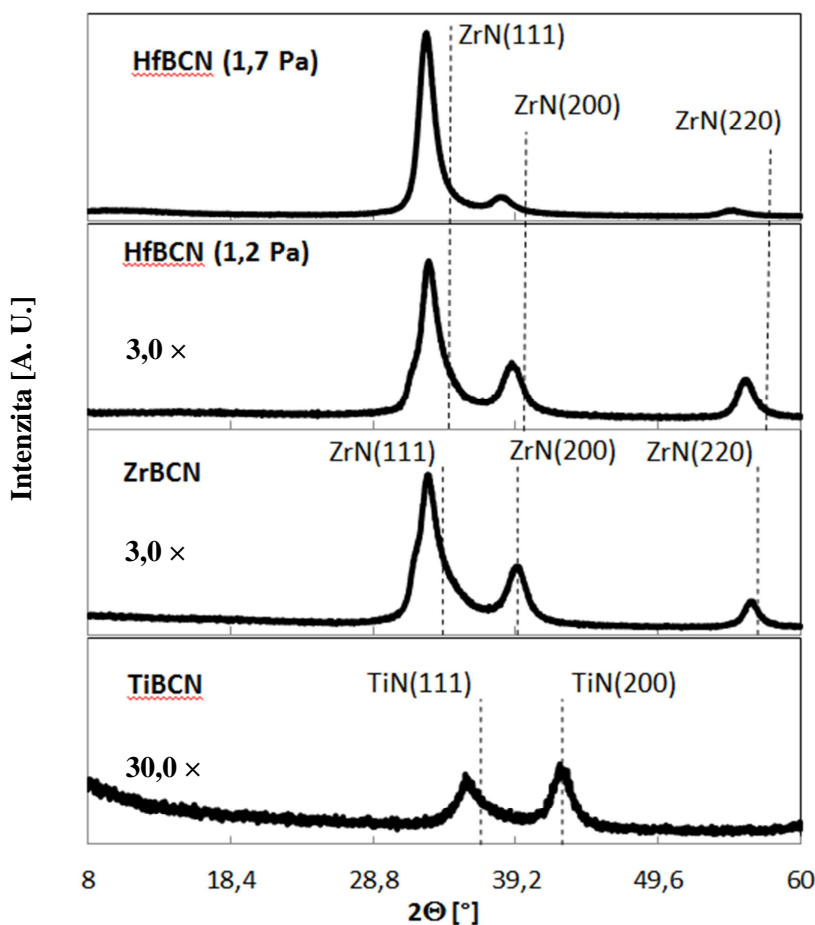


Obr. 21: Prvkové složení v závislosti na použitém kovu.

### 5.3 Fázové složení

Na obr. 22 je záznam rentgenové difrakční analýzy vrstev M-B-C-N. Vzorek Ti-B-C-N je prakticky amorfní, objevily se zde pouze dvě velmi slabé reflexe odpovídající TiN (111) a (200). Vzorek Zr-B-C-N je nanokrystalický. Zatímco reflexe (200) a (220) odpovídají teoretickým polohám ZrN je reflexe s největší intenzitou ( $2\Theta_{\text{exp}} = 32,79^\circ$ ) lehce posunuta oproti teoretické pozici ZrN (111) ( $2\Theta_{\text{ZrN}} = 36,66^\circ$ ). To indikuje, že většina krystalů ve vrstvě nejsou ZrN, nýbrž tuhé roztoky složení  $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$ .

Oba vzorky Hf-B-C-N jsou rovněž nanokrystalické. Oproti Zr-B-C-N se však v několika aspektech liší. Reflexe (111) je zde ještě více dominantní, zejména pro tlak 1,7 Pa a současně s (200) a (220) je i tato reflexe mírně posunuta oproti teoretické poloze HfN. To naznačuje, že zde existuje pouze jediná krystalická fáze složení  $\text{HfB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$  (bez fáze HfN).



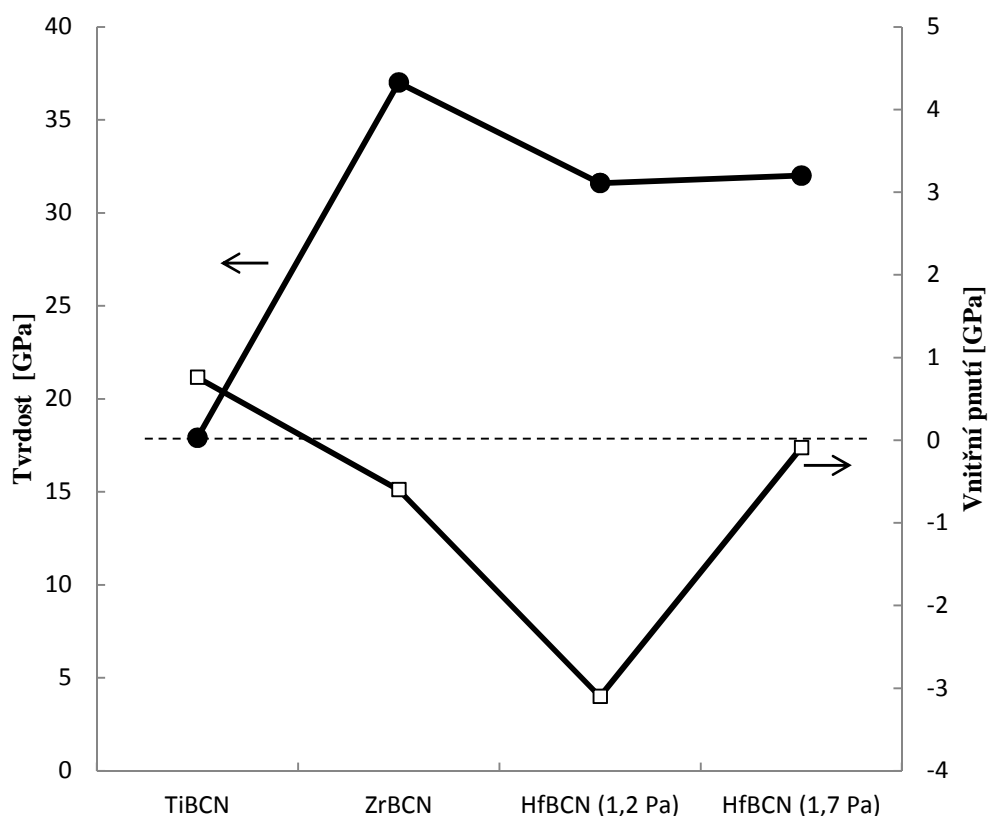
Obr. 22: XRD analýza vrstev M-B-C-N s vyznačenými teoretickými pozicemi reflexí TiN, ZrN a HfN.



Při tlaku 1,7 Pa byla krystalická struktura Hf-B-C-N výraznější než při 1,2 Pa. Při vyšším tlaku dochází k většímu množství srážek a ionty dopadající na rostoucí vrstvu mají nižší energii a nemají tak tendenci poškozovat krystalickou strukturu. Současně vrstvy vytvořené při tlaku 1,7 Pa vykazovaly téměř nulové vnitřní pnutí, což indikuje strukturu téměř úplně bez jakýchkoliv defektů. Můžeme říci, že tlak 1,7 je pro přípravu vrstev Hf-B-C-N ideální.

#### 5.4 Mechanické vlastnosti

Všechny vrstvy byly podrobeny stejným zkouškám mechanických vlastností. Jednalo se o tvrdost, vnitřní pnutí, elastickou vratnost a parametr  $H/E^*$ , který popisuje odolnost materiálu proti vzniku a šíření trhlin. Výsledky jsou na obrázcích 23 a 24.

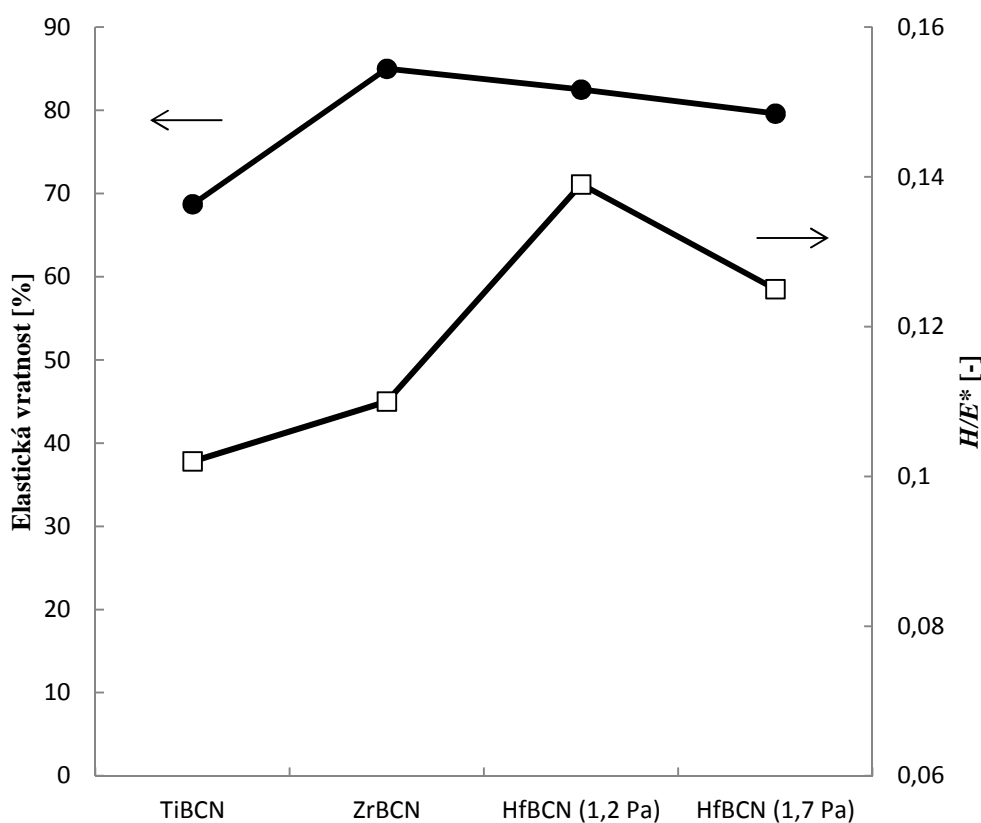


Obr. 23: Závislost tvrdosti a vnitřního pnutí na volbě přechodového kovu M. Čárkovaná čára rozděluje vnitřní pnutí na tahové a tlakové.

Na obr. 23 je vidět tvrdost a vnitřní pnutí vrstev M-B-C-N. Přechod z téměř amorfního Ti-B-C-N k nanokompozitním Zr-B-C-N a Hf-B-C-N výrazně zvýší tvrdost materiálů, z 18 GPa (Ti) na 32 (Hf) - 37 (Zr) GPa. Vrstva Ti-B-C-N jako jediná

vykazuje tahové pnutí (0,76 GPa), což je způsobeno nízkou energií dodanou do rostoucí vrstvy. Naopak u vrstev Hf-B-C-N byla energie bombardujících iontů při tlaku 0,5 Pa tak vysoká, že generovala obrovské pnutí, které způsobilo popraskání vrstvy. Proto byla energie snížena zvýšením tlaku na 1,2 a 1,7 Pa, podobně jako bylo popsáno v článku [13].

Můžeme si také všimnout, že vrstvy Hf-B-C-N mají téměř stejnou tvrdost (31,6 GPa a 32 GPa), ale velmi rozdílná vnitřní pnutí (-3,1 GPa a -0,09 GPa). Zvýšená tvrdost vrstvy vytvořené při tlaku 1,7 Pa je pravděpodobně důsledkem velmi husté mikrostruktury, která je utvořena z malých zrn  $\text{HfB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$  krystalografických orientací (111) a (200).

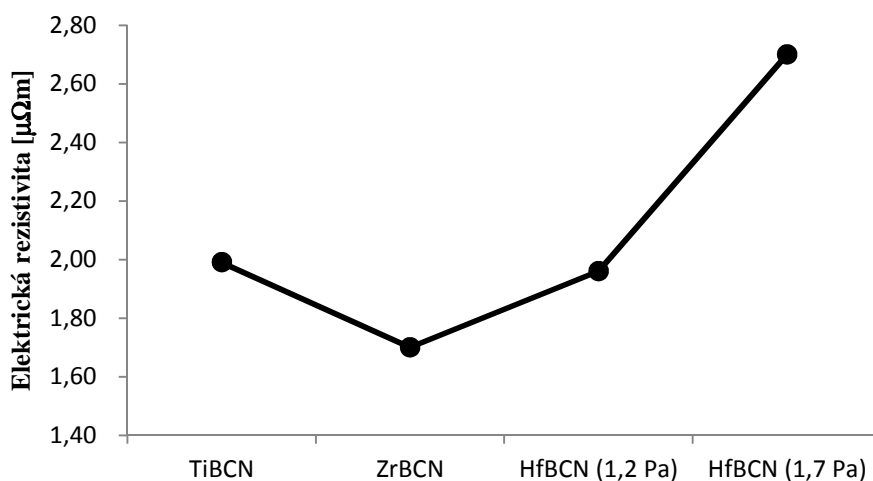


Na obr. 24 je elastická vratnost a poměr  $H/E^*$  vrstev M-B-C-N. Při přechodu z Ti na Zr je vidět velký nárůst elastické vratnosti (69 % → 85 %). Použitím Hf pak elastická vratnost lehce klesá na 82,5 % a při zvýšení tlaku na 1,7 Pa klesá ještě více (79,6 %). Parametr  $H/E^*$  s přechodem od Ti (1,02) k Zr a Hf stoupá (0,11 pro Zr, 0,139 Hf) a při zvýšení tlaku na 1,7 Pa naopak klesá.

Všechny vrstvy vykazovaly poměrně vysokou elastickou vratnost ( $> 69\%$ ), poměr  $H/E^* > 0,1$  a kromě Ti-B-C-N také tlakové pnutí. Všechny tyto vlastnosti jsou předpokladem k dobré odolnosti vrstev proti popraskání [35].

### 5.5 Elektrická rezistivita

Na obr. 25 je závislost rezistivity vrstev na volbě přechodového kovu. Jak je zde vidět, všechny hodnoty jsou v řádu  $\mu\Omega\text{m}$  a liší se maximálně o  $1\ \mu\Omega\text{m}$ , což je zanedbatelná hodnota. Pro srovnání jsou v tabulce 4 hodnoty rezistivity některých „bulkových“ materiálů. V práci [36] byl zkoumán vliv dusíku na tyto materiály a bylo ukázáno, že rezistivita vrstev se začíná znatelně lišit až při obsahu  $\text{N}_2$  v plynu vyšším než  $5\%$ .



Obr. 25: Závislost rezistivity vrstev M-B-C-N na volbě kovu M.

Tabulka 4: Hodnoty elektrické rezistivity pro několik objemových („bulkových“) materiálů. [37, 10]

Materiál	Rezistivita [ $\mu\Omega\text{m}$ ]
Ti	0,420
Zr	0,421
Hf	0,331
ZrB <sub>2</sub>	0,1
TiN	$1,3 \times 10^9$

## 6 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala přípravou tenkých vrstev M-B-C-N (M = Ti, Zr, Hf) pomocí pulzního magnetronového naprašování.

Ve druhé kapitole byl stručně popsán současný stav v oblasti vysokoteplotních keramických materiálů a tenkých vrstev na jejich bázi M-B-C-(N).

Čtvrtá kapitola byla věnována metodám přípravy tenkých vrstev a jejich materiálové analýze.

V páté kapitole byly popsány čtyři tenké vrstvy M-B-C-N a jejich vlastnosti. Hlavním cílem bylo prozkoumání vlivu použitého kovu M na strukturu a mechanické a elektrické vlastnosti.

Byla připravena téměř amorfnní vrstva Ti-B-C-N s nevýraznými krystalickými fázemi TiN s orientacemi (200) a (220). Vrstva vykazovala nízkou tvrdost (17,9 GPa), malé tahové pnutí (0,76 GPa), poměrně vysokou elastickou vratnost (68,7 %) s faktorem  $H/E^* = 0,102$ .

Dále byla vytvořena nanokrystalická vrstva Zr-B-C-N s majoritním složením ve formě  $ZrB_xC_yN_{1-x-y}$  s orientací (111). Tato vrstvy vykazovala nejvyšší tvrdost ze všech námi zkoumaných vrstev (37 GPa), velmi nízké vnitřní pnutí (-0,6 GPa), vysokou elastickou vratnost (85 %) a poměr  $H/E^* = 0,11$ .

Jako poslední byly připraveny dvě nanokrystalické vrstvy Hf-B-C-N. Tyto vrstvy byly tvořeny jednou krystalickou fází  $HfB_xC_yN_{1-x-y}$  s orientacemi (200), (220) a dominantní (111). Obě vrstvy vykazovaly podobně poměrně vysoké tvrdosti (31,6 GPa a 32 GPa), elastické vratnosti (79,6 % a 82,5 %) a hodnoty faktoru  $H/E^*$  0,125 a 0,139. Při tlaku 1,7 Pa byla vytvořena vrstva s mnohem nižším pnutím (-0,09 GPa) než při tlaku 1,2 Pa (-3,1 GPa), což je způsobeno nižší energií dodanou vrstvě během depozice.

Rezistivita připravených vrstev se pohybovala v rozsahu 1,7 - 2,7  $\mu\Omega\text{m}$ . Tyto hodnoty jsou zhruba 5 krát vyšší než uvádí literatura pro čisté kovy, což je dobrý výsledek pro keramické materiály.

## 7 Seznam použité literatury

- [1] J. W. Lawson, M. S. Daw, C. W. Bauschlicher, J. Appl. Phys. 110 (2011)
- [2] W.-W. Wu, W.-L. Xiao, M. Estili, G.-J. Zhang, Y. Sakka, Scripta Materialia 68 (2013) 889 - 892
- [3] L. Silvestroni, G. Meriggi, D. Sciti, Corrosion Science 83 (2014) 281 - 291
- [4] C. M. Carney, J. Mater. Sci. (2009) 44:5673 - 5681
- [5] A. A. Goncharov, The Physics of Metals and Metallography, Vol. 111 (2011) 314 - 324
- [6] M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš, Vacuum 82 (2008) 278 - 281
- [7] M. Guziewicz, A. Piotrowska, E. Kamińska, K. Golaszewska, A. Turos, E. Mizera, A. Winiarski, J. Szade, Solid State Electronics 43 (1999) 1055 - 1061
- [8] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, Surface & Coatings Technology 215 (2013) 186 - 191
- [9] D. Zhong, E. Sutter, J. J. Moore, G. G. W. Mustoe, E. A. Levashov, J. Disam, Thin Solid Films 398 - 399 (2001) 320 - 325
- [10] M. Samuelsson, J. Jensen, U. Helmersson, L. Hultman, H. Högberg, Thin Solid Films 526 (2012) 163 - 167
- [11] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, Surface & Coatings Technology 66 (1994) 318 - 322
- [12] D. Wu, Z. Zhang, W. Fu, X. Fan, H. Guo, Appl. Phys. A 64 (1997) 593 - 595
- [13] D. S. Wu, M. L. Lee, T. Y. Lin, R. H. Horng, Materials Chemistry and Physics 45 (1996) 163 - 166
- [14] A. A. Goncharov, The Physics of Metals and Metallography, Vol. 114 (2013) 95 - 101
- [15] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, Š. Zuzajková, Surface & Coatings Technology 257 (2014) 301 - 307

- [16]J. Musil, Nanostructured Hard Coatings, Chapter 10 (2005)
- [17]G. Abadias, L. E. Koutsokeras, Ph. Guerin, P. Patsalas, Thin Solid Films 518 (2009) 1532 - 1537
- [18]P. Mareš, Diplomová práce (2011)
- [19]I. Štěpánek, Tenké vrstvy - vytváření, vlastnosti (1994)
- [20]J. Musil, Materials Surface Processing by Direct Energy Techniques, Chapter 3 (2006) 67 - 110
- [21]D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing (1998)
- [22]K. Rusňák, Aplikovaná fyzika, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň
- [23]J. Böhlmark, Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering (2006)
- [24]P. J. Kelly, Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications (1999)
- [25]J. Vlček, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Houška, J. Kohout, Surface & Coatings Technology 226 (2013) 34 - 39
- [26]J. W. Cho, Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering of Aluminum Nitride Thin Films (2002)
- [27]A. Leyland, A. Matthews, Wear 246(2000) 1 - 11
- [28]J. Skálová, Základní zkoušky kovových materiálů (2000)
- [29]P. Stupka, Diplomová práce (2010)
- [30]J. Gunnars, U. Wiklund, Materials Science and Engineering A336 (2002) 7 - 21
- [31]J. Gunnars, Materials Science and Engineering A336 (2002) 7 - 21
- [32]M. Mayer, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) (2003)
- [33]H. R. Verma, Atomic and Nuclear Analytical Methods (2007)
- [34]T. Tölg a kol., Fyzikální praktikum, ZČU, Plzeň (2002)

- [35]J. Musil, J. Sklenka, J. Prochazka, Surface & Coatings Technology 240 (2014) 275  
- 280
- [36]J. Houska, J. Kohout, P Mares, R. Cerstvy, J. Vlcek, Thin Solid Films 586 (2015)  
22 - 27
- [37]D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, (2003)