

**Reaktivní magnetronová depozice  
Al-Si-N  
a charakterizace jejich vlastností**

Diplomová práce

Předkládám k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Rád bych chtěl s úctou poděkovat svému školiteli prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc., za vedení, cenné rady, zkušenosti a hlavně trpělivost v průběhu vykonávání této práce. Dále chci poděkovat doktorandovi Ing. Janu Procházkovi, za proškolení v ovládnání depozičního systému, a za cenné rady, zkušenosti a poznámky při přípravě vrstev Al-Si-N a při zpracování diplomové práce. V neposlední řadě patří největší poděkování mým rodičům za veškerou podporu a zázemí, které mi poskytli, a mohl jsem se díky tomu plně věnovat studiu.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, jež je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne 6.8 2015

.....  
Daniel Javdošňák

# Abstrakt

Tato diplomová práce pojednává o mechanických vlastnostech nanokompozitních vrstev Al-Si-N připravených nevyváženým magnetronovým naprašováním ze slitinového terče Al-Si (90 hm.% Al, 10 hm.% Si) a jejich odolnosti proti vzniku trhlin při namáhání ohybem a indentací s vysokým zatížením (až 1 N). Zabývá se hledáním depozičních podmínek, při kterých bude možné připravit vrstvy systému Al-Si-N se zvýšenou odolností proti vzniku trhlin. Vrstvy by měly vykazovat (i) parametr vyjadřující elasticitu  $H/E^* \geq 0.13$ , (ii) vysokou elastickou vratnost  $W_e \geq 80 \%$ , (iii) makropnutí  $\sigma \leq -1$  GPa a (iv) střední potenciál substrátu v době pulzu  $U_{sap} \leq |-50|$  V, pro zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin.

# Abstract

This diploma thesis deals with the mechanical properties of nanocomposite thin films Al-Si-N (Al:Si = 90:10 hm. %) deposited by unbalanced magnetron sputtering, their resistance to cracking in bending test and indentation test with high load until 1 N. This work is mainly focused on seeking appropriate deposition conditions where could be possible to prepare thin films of Al-Si-N system, with enhanced resistance to creation cracks. This films should exhibit (i) a parameter expressing the elasticity of layer  $H/E^* \geq 0.13$ , (ii) high elastic recovery  $W_e \geq 80 \%$ , (iii) macrostress  $\sigma \leq -1$  GPa and (iv) average negative bias in pulse  $U_{sap} \leq |-50|$  V, for enhanced resistance to cracking.

# Přehled použitého značení

$a_D$	depoziční rychlost [nm/min],
$d$	hloubka vpichu indentoru [nm],
$d_{s-t}$	vzdálenost terč - substrát [mm],
$e$	elementární náboj $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C,
$E^*$	efektivní Youngův modul pružnosti [GPa],
$E_{fn}$	energie rychlých neutrálnů $E_{fn} \sim (p_d \cdot d_{s-t})^{-1}$ [Pa <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ],
$h$	tloušťka vrstvy [μm],
$H$	mikrotvrdost [GPa],
$i_s$	hustota iontového toku [mA/cm <sup>2</sup> ],
$I_{da}$	střední hodnota výbojového proudu (na zdroji DORA) [A],
$I_{dap}$	„discharge average pulse“ - střední hodnota výbojového proudu v pulzu [A],
$I_{sap}$	střední hodnota proudu tekoucího na substrát, v době pulzu [A],
$L$	zatěžovací síla indentoru [mN, N],
$p_{Ar}$	parciální tlak argonu [Pa],
$p_{N_2}$	parciální tlak dusíku [Pa],
$p_T$	celkový tlak [Pa],
$R_a$	drsnost povrchu [nm],
$t_D$	depoziční doba [min],
$T$	celková perioda zdroje [ms],
$T_s$	teplota substrátu [°C],
$U_{da}$	střední hodnota výbojového napětí [V],
$U_s$	předpětí substrátu [V],
$U_{sap}$	střední hodnota předpětí substrátu v pulzu [V],
$W_{da}$	střední hodnota výkonu dodaného terči na jednotku plochy [W · cm <sup>-1</sup> ],
$W_e$	elastická vratnost [%],
$\lambda$	vlnová délka záření [nm],
$\sigma$	makropnutí ve vrstvách [GPa],
$\tau_2$	doba jednoho pulzu (zdroje DORA) [μs],
$\tau_{on}$	doba pulzu [μs],
$\tau_{rev}$	doba reverzního pulzu [μs],
$\Phi$	celkový průtok plynů do komory [scm],

# Obsah

<b>Obsah.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Úvod.....</b>	<b>7</b>
<b>2 Současný stav problematiky.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Tenké vrstvy.....</b>	<b>8</b>
2.1.1 Tvrdé nanokompozitní tenké vrstvy .....	9
2.1.2 Vliv energie na růst tenkých vrstev .....	12
2.1.3 Makropnutí v tenkých vrstvách .....	14
2.1.4 Mikrostruktura tenkých vrstev .....	15
2.1.5 Mikrostruktura tvrdých nanokompozitních vrstev.....	17
<b>2.2 Tvrdé nanokompozitní vrstvy se zvýšenou houževnatostí.....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Tvrdé vrstvy se zvýšenou odolností proti vzniku trhlin.....	19
2.2.2 Houževnaté nanostrukturní vrstvy .....	20
<b>2.3 Vrstvy na bázi Al-N .....</b>	<b>21</b>
<b>2.4 Vrstvy na bázi Si-N.....</b>	<b>22</b>
<b>2.5 Vrstvy na bázi Al-Si-N .....</b>	<b>22</b>
2.5.1 Nanokompozitní systém Al-Si-N.....	23
<b>2.6 Vytváření tenkých vrstev naprašováním.....</b>	<b>26</b>
2.6.1 Konvenční diodové (DC) naprašování.....	26
2.6.2 Magnetronové naprašování .....	28
2.6.3 Konvenční vyvážený magnetron.....	30
2.6.4 Reaktivní magnetronové naprašování.....	32
2.6.5 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování .....	34
<b>2.7 Další metody vytváření tenkých vrstev.....</b>	<b>37</b>
2.7.1 Depozice z plynné fáze .....	37
2.7.2 Obloukové naprašování .....	38
<b>3 Cíle diplomové práce .....</b>	<b>40</b>
<b>4 Zvolené metody zpracování .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Zařízení pro přípravu vrstev Al-Si-N.....</b>	<b>41</b>
4.1.1 Zdroje napětí .....	42
4.1.2 Složení terče.....	44
4.1.3 Substráty a jejich příprava před depozicí.....	44

<b>4.2</b>	<b>Charakterizace připravených vrstev .....</b>	<b>44</b>
4.2.1	Tloušťka a vnitřní pnutí vrstev.....	44
4.2.2	Hodnocení povrchu a mikrostruktura vrstev.....	45
4.2.3	Fázové složení a mikrostruktura vrstev .....	46
4.2.4	Transmitance vrstev .....	47
4.2.5	Mechanické vlastnosti vrstev .....	47
4.2.6	Ohybové zkoušky vrstev .....	50
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>51</b>
<b>5.1</b>	<b>Závislost na teplotě .....</b>	<b>52</b>
5.1.1	Mechanické vlastnosti.....	52
5.1.2	Struktura vrstev .....	53
5.1.3	Zkouška odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin.....	54
<b>5.2</b>	<b>Závislost na energii dopadajících částic .....</b>	<b>55</b>
5.2.1	Mechanické vlastnosti.....	55
5.2.2	Struktura vrstev .....	59
5.2.3	Zkoušky odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin .....	60
5.2.4	Transmitance.....	62
<b>5.3</b>	<b>Závislost na předpětí substrátu .....</b>	<b>63</b>
5.3.1	Struktura vrstev .....	67
5.3.2	Indentační zkouška.....	67
<b>5.4</b>	<b>Závislost na parciálním tlaku dusíku.....</b>	<b>68</b>
5.4.1	Mechanické vlastnosti.....	68
5.4.2	Struktura vrstev .....	71
5.4.3	Zkoušky odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin .....	72
5.4.4	Transmitance.....	74
<b>6</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>Literatura.....</b>	<b>77</b>

# 1 Úvod

Jak se postupem času vyvíjí a zdokonalují technologie a zařízení, jež nás obklopují, zvyšují se i požadavky na fyzikální a mechanické vlastnosti použitých materiálů. Jedním z takových zařízení jsou např. displeje chytrých telefonů a hodinek, tabletů, televizorů, notebooků, apod. Zvyšují se u nich současně požadavky na mechanickou odolnost, tvrdost povrchu a flexibilitu, tedy i odolnost vůči vzniku trhlin při namáhání ohybem. Samozřejmě u optických aplikací musí být zachována maximální transparentnost ve viditelném světle. Takových požadavků je téměř nemožné dosáhnout u běžně známých transparentních materiálů na bázi plastů nebo skla, jelikož s rostoucími požadavky na vlastnosti roste nárok na složení a strukturu, které jsou s tím silně spojeny. Aby materiál splňoval vysokou tvrdost a flexibilitu zároveň, musí být struktura přesně definovaná s co nejmenším množstvím defektů, rovněž chemické složení by mělo být homogenní s pokud možno co nejmenším počtem nežádoucích příměsí. Dosáhnout takových výsledků u materiálů makroskopického měřítka (o velikosti od jednotek mm) je velmi složité, jelikož to klade vysoké požadavky na použitou výrobní technologii, která musí být schopna řídit vytváření takto komplexního materiálu. Navíc takový proces by byl příliš zdlouhavý a nákladný.

S příchodem nového druhu modifikace povrchů systému tenkých vrstev, se postupem času zjistilo, že při vhodném složení a při vhodné struktuře je možné dosáhnout takových mechanických a fyzikálních vlastností, jež jsou u běžně známých materiálů nedosažitelné. Významnou roli v mnoha případech hraje tloušťka vrstvy a izolované podmínky přípravy od vnějších nežádoucích vlivů, které by mohly ovlivnit její strukturu a složení. O tenkých vrstvách a systému vrstva-substrát pojednává kap. 2.1.

Tento systém tenkých vrstev přináší novou naději pro splnění zvyšujících se nároků na vlastnosti materiálů, a to jak v elektronice (integrované obvody), optoelektronice (zdroje světla - LED, laser, fotosenzory - CCD), optice (inteligentní povrchy), lékařství (antibakteriální, bioinertní, bioaktivní povrchy), ve strojírenství, ve vesmírných technologiích, v energetice (bariéry odolné proti neutronům), v dopravním průmyslu, atd.

Ukázalo se, že právě tenké vrstvy s nanokompozitní strukturou na bázi nitridového ternárního systému Al-Si-N (kap. 2.5) vykazují vlastnosti, které by byly eventuálně vhodné pro použití jako ohebné a ochranné vrstvy povrchů displejů. Jednou z technologií jak tyto vrstvy připravit je depozice naprašováním za vysokého vakua, o které povypráví podrobněji kap. 2.6.

## 2 Současný stav problematiky

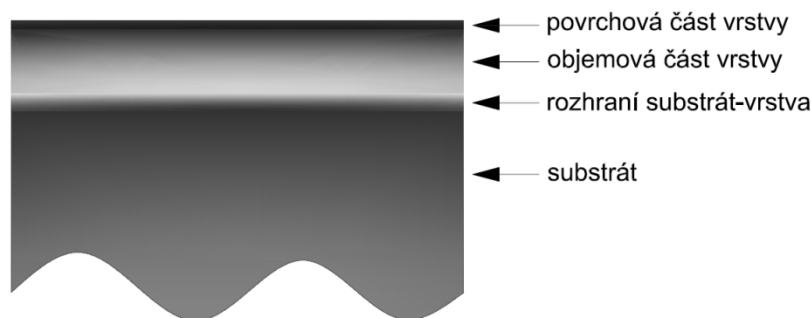
### 2.1 Tenké vrstvy

Jelikož tenké vrstvy nesou ve své tloušťce vlastnosti jinak těžko nebo obtížně dosažitelné u klasických materiálů, mohou se tak kompenzovat náklady a energie na výrobu jinak komplexních „objemových“ materiálů. U tenkých vrstev je vliv fyzikálních a mechanických vlastností v objemové a povrchové části zhruba v rovnováze na rozdíl od klasického materiálu, kde převažují vlastnosti dané právě jeho objemovou částí nad částí povrchovou.

Tenká vrstva [1] je definována jako nízko rozměrový - 2D nano materiál vytvářený tzv. bottom-up depozicí - kondenzací atomů na povrchu materiálu. Její tloušťka v závislosti na aplikaci se pohybuje v rozmezí několika nanometrů až stovky mikrometrů, např. v leteckém průmyslu se tloušťka tepelných bariér pohybuje v rozmezí několika desítek mikrometrů. U vrstev odolné proti otěru a korozi může být tloušťka v řádu jednotek až desítek mikrometrů.

Tenké vrstvy mohou vykazovat unikátní vlastnosti, které nelze pozorovat u běžně známých materiálů, např. vysokou tvrdost, vysokou houževnatost, odolnost proti vzniku trhlin při plastické deformaci, antibakteriální účinky, fotokatalytický jev, hydrofobní, (super) hydrofilní, antioxidační povrchy, termální bariéry, apod. Při vhodně zvoleném prvkovém složení a struktuře vrstev lze vytvořit materiál o požadovaných mechanických a fyzikálních vlastnostech. Na mechanické vlastnosti má vliv např. tloušťka vrstvy, velikost nanočástic, nanostruktura, upřednostněná krystalografická orientace, efekt multi-vrstev, apod. [1].

Systém vrstva-substrát představuje v podstatě kompozitní materiál, jež vytváří synergický efekt, a lze jej rozdělit do čtyř částí Obr. 2.1:



Obr. 2.1: Systém tenká vrstva - substrát.



Každá z částí tohoto systému (Obr. 2.1) zajišťuje jinou funkci vrstvy [2]:

- (1) Povrchová část přichází do styku s okolím a zajišťuje vlastnosti vrstvy, jako např. povrchovou mikrotvrdost, odolnost proti opotřebení, odolnost proti korozi, koeficient tření, optickou reflexivitu, atd.
- (2) Objemová část vrstvy rozhoduje o vlastnostech jako je např. křehkost, tvrdost, houževnatost, elektrická a tepelná vodivost, teplotní stabilita a odolnost proti oxidaci. Tyto vlastnosti jsou dány chemickým a fázovým složením objemové části vrstvy, její mikrostrukturou a pnutím. To lze ovlivnit depozičními parametry, jejichž volba vzhledem ke komplexnosti systému není vždy triviální.
- (3) Rozhraní substrát - vrstva rozhoduje o adhezi tenké vrstvy a je tedy velice zásadní pro její aplikace. Adheze vrstvy je přímo spjata s nukleací zárodků, formování rozhraní, a růstem tenké vrstvy. Dobrá adheze se vyznačuje vysokou houževnatostí rozhraní, nižším stupněm koncentrace vad, absencí počátečních trhlin, apod. Zvýšení adheze je možné dosáhnout deponováním mezivrstvy, např. Cr.

### **2.1.1 Tvrdé nanokompozitní tenké vrstvy**

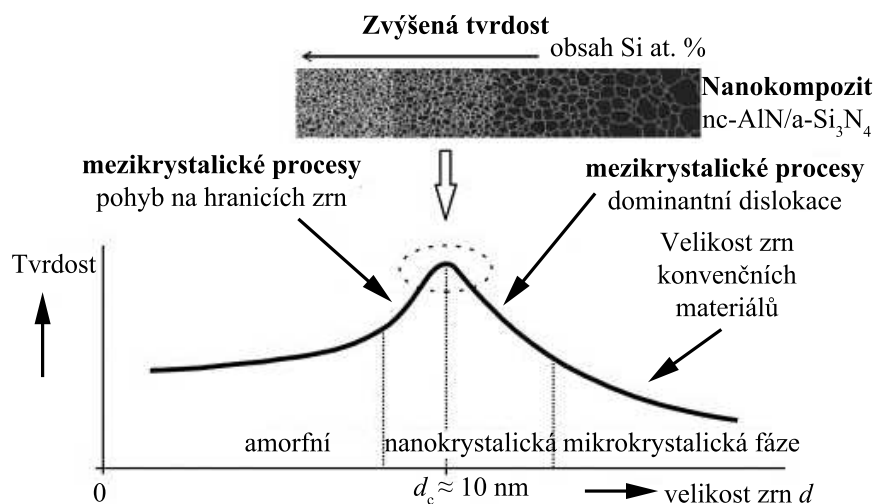
Nanokompozitní tenké vrstvy [3–5] představují novou generaci materiálů, které jsou složeny alespoň ze dvou oddělených fází, s nanokrystalickou (nc-), nebo amorfní (a-) strukturou, popřípadě jejich kombinací. Nanokompozitní vrstvy vznikají např. ze dvou nemísitelných složek nebo ze složek s omezenou rozpustností, které zastavují nebo zpomalují růst zrn a podporují rekrytalizaci. Míšením těchto složek dochází buď k segregaci malých krystalků s ostrým rozhraním (systém Al-Si-N), nebo k samoorganizaci při spinodální dekompozici (rozkladu) tuhého roztoku na dvě oddílné fáze v silně nemísitelném systému [6]. Nanokompozitní a nanostrukturální materiály se vyznačují velmi malým rozměrem zrn ( $\leq 10$  nm) a výrazně vyšším vlivem hraničních oblastí zrn na vlastnosti materiálu než je tomu u konvekčních materiálů. Vykazují zvýšené nebo kompletně nové vlastnosti jako je např. zvýšená tvrdost, zvýšená odolnost proti opotřebení, proti praskání a proti oxidaci, zvýšená houževnatost, nízké tření apod. popřípadě kombinace těchto vlastností. Experimenty ukázaly, že takové vlastnosti vykazují nanokompozitní vrstvy, kde jednotlivá nanozrna jsou uložena v amorfní matici. Tyto materiály vykazují zcela odlišně mechanické a fyzikální vlastnosti než konvenční materiály se zrn o velikosti  $\geq 100$  nm.

Hlavním rysem nanokompozitů je synergický efekt, který se výrazně projevuje na zvýšené tvrdosti  $H$  tenkých vrstev. Tento efekt nepodléhá pravidlu míšení a výsledné vrstvy tak vykazují až dvojnásobně větší tvrdost než jeho nejtvrďší složky.

Hlavní mechanismy vedoucí ke zvýšení tvrdosti vrstev jsou:

- (1) absence dislokací (rozměr zrn je menší, než je délka dislokace),
- (2) vliv nanostruktury materiálu,
- (3) kohezní síly mezi atomy,
- (4) kompresní pnutí  $\sigma$  vzniklé při růstu vrstvy.

Vliv dislokací, které způsobují plastickou deformaci, je dominantní u hrubozrnných materiálů, kde velikost zrn je  $d > 10$  nm. Naproti tomu u jemnozrnných materiálů, při  $d \leq 10$  nm je dominantní nanostruktura. Z toho vyplývá, že zvýšená tvrdost vrstev výrazně závisí na velikosti zrn  $d$  viz. Obr. 2.2.



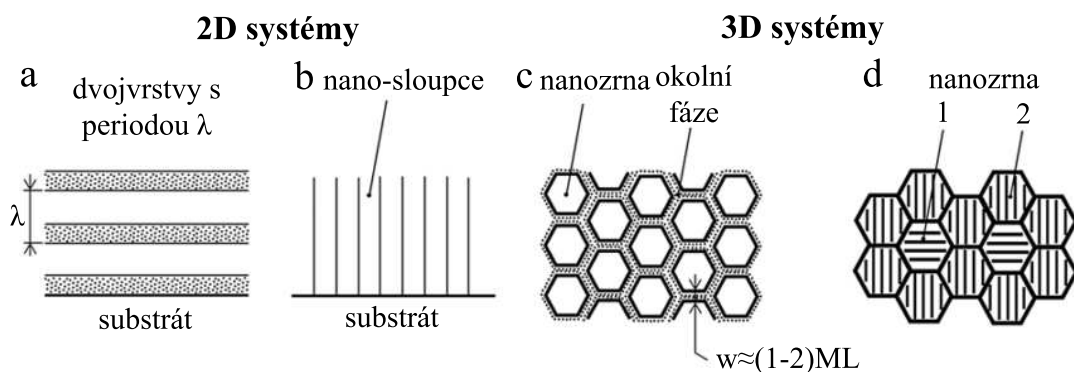
Obr. 2.2: Schematické znázornění tvrdosti vrstvy v závislosti na velikosti zrn [4].

Z Obr. 2.2 je patrné, že kritická velikosti zrna, pro kterou je dosažena nejvyšší tvrdost  $H_{\max}$  tenké vrstvy je  $d_c \approx 10$  nm. Při plynulém přechodu z této oblasti do okolí  $d > d_c$  začínají být významnější mezikrystalické procesy, kde se projevují dislokace popsané podle Hall-Petchova zákona ( $H \sim D^{-1/2}$ ). Naopak při  $d < d_c$  začínají být významnější mezikrystalické procesy, kde se projevují interakce mezi atomy a sousedními zrny a dochází zde vlivem vnějšího napětí k posuvu (kluzu) zrn po jejich hranicích [4,5].

V materiálech s velikostí zrn  $d \leq d_c$  se dislokace nevytvářejí (velikost zrn je menší než je délka dislokací) a významnější roli přebírají procesy na hranicích zrn. Významnost nanostrukturního materiálu se tak řadí před chemické a elektrostatické (Van der Waalsovy)

vazby mezi atomy. Byla zjištěna existence nejméně čtyř typů nanostruktur, které vykazovaly zvýšenou tvrdost (viz. Obr. 2.3): (a) dvojvrstvy (tzv. angl. „bilayers“), (b) sloupcová nanostruktura, (c) nanozrna obklopená velmi tenkou fází a (d) smíšená nanozrna o náhodné krystalické orientaci obklopené jinou strukturou.

Jednotlivé nanostruktury jsou vytvářeny při různých podmínkách s použitím buď postupné depozice jednotlivých vrstev při vytváření dvojvrstev nebo s použitím přechodových oblastí, kde se struktura vrstev mění z krystalické přes nanokrystalickou po amorfni. Jsou známy tři přechodové oblasti Obr. 2.4: (1) přechod z krystalického do amorfniho materiálu, (2) přechod mezi dvěma krystalickými fázemi rozdílných materiálů a (3) přechod mezi dvěma krystalografickými orientacemi zrn stejného materiálu [4].



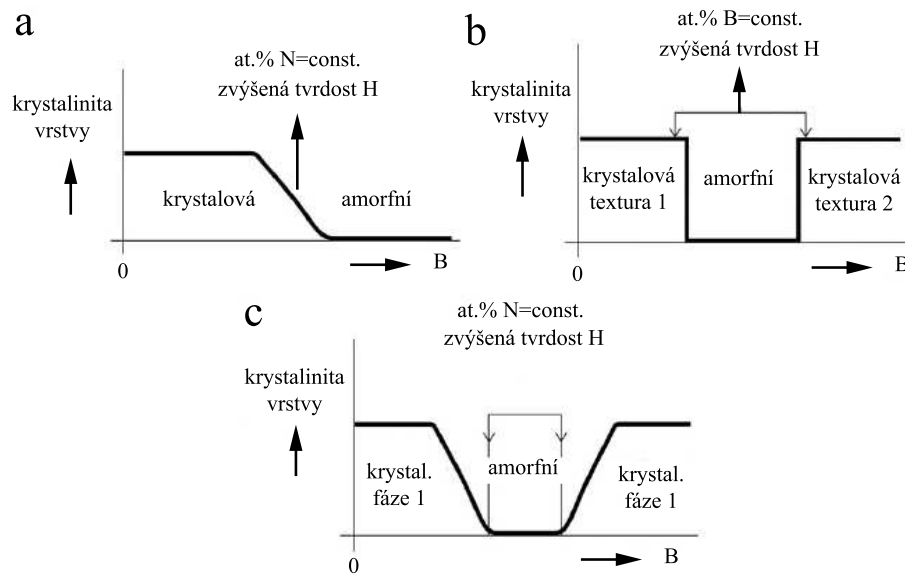
Obr. 2.3: Schematické znázornění čtyř struktur nanokompozitních tenkých vrstev se zvýšenou tvrdostí: (a) dvojvrstvy s periodou řádově nanometrů, (b) sloupcová nanostruktura, (c) nanozrna obklopená okolní fází a (d) směs nanozrn s rozdílnou krystalografickou orientací [4].

kde  $w \approx (1 - 2)$  označuje tloušťku okolní fáze, resp. obálky tzv. „tissue phase“ a ML označuje monovrstvu [4].

Z Obr. 2.4 je patrné, že každá přechodová oblast odpovídá optimálnímu složení, ze kterého může být nc-/a- nebo nc-/nc- nanokompozit vytvořen. Způsob jak vytvořit tvrdé nanokompozitní vrstvy je přidáním dalšího prvku do základního materiálu, např. Si do nitridu přechodového kovu (TM), kde  $TM = Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$ , atd. nebo nanokrystalizací z amorfni fáze.

Podle tvrdosti  $H$ , mohou být nanokompozitní tenké vrstvy rozdělené do tří skupin [4]: (1) tvrdé  $H < 40$  GPa, (2) velmi tvrdé  $H = \sim 40$  až  $\sim 80$  GPa a (3) ultra tvrdé  $H > 80$  GPa. Nanokompozitní vrstvy dvou-fázových systémů lze rozdělit na dvě skupiny:

- (1) „tvrdá / tvrdá“ fáze, např. nc-AlN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [7,8], nc-t-ZrO<sub>2</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9,10] apod.
- (2) „tvrdá / měkká“ fáze, např. nc-h-AlN/Cu [11], nc-ZrN/Ni [11], nc-TiN/Ni [14], nc-ZrN/Cu [15] apod.



Obr. 2.4: Schematické znázornění třech přechodových oblastí složek  $A_{1-x}B_xN$ : (a) přechod z krystalické do amorfní fáze, např.  $Al_{1-x}Si_xN_x$ , (b) přechod mezi zrní stejného materiálu, ale se dvěma upřednostňujícími krystalografickými orientacemi a (c) přechod mezi krystalickými fázemi dvou rozdílných materiálů [4].

Možnost vytvořit velmi tvrdý materiál (v obou skupinách kompozitních systémů), jasně naznačuje, že zvýšená tvrdost nanokompozitních vrstev je výsledkem změny geometrie krystalitů, vzájemný obsah jednotlivých fází a zejména dramatického snížení velikosti zrn  $d$  [4].

### 2.1.2 Vliv energie na růst tenkých vrstev

Energie dodaná do rostoucí vrstvy musí být pečlivě řízená: pro minimalizaci makropnutí  $\sigma$  vytvářené v průběhu růstu vrstvy bombardujícími částicemi, aby se zabránilo její delaminaci, pro vytvoření hladké vrstvy s vysokou hustotou jako prevence proti změnám ve struktuře a fázového složení nanokompozitu, což by vedlo ke změnám mechanických a fyzikálních vlastností a prevenci vůči přehřátí povrchu vrstvy, aby se zabránilo zničení substrátů citlivých na teplotu [3,4].

Energie může být dodána ve formě (i) ohřevu substrátu  $E_s$ , (ii) přeměnou kinetické energie bombardujících iontů ( $E_{bi}$ ) a rychlých neutrálů ( $E_{fn}$ ) na tepelnou při srážce s povrchem rostoucí tenké vrstvy, tj.  $E_p = E_{bi} + E_{fn}$ , (iii) z tepla ( $E_{ch}$ ) získaného chemickou reakcí (při exotermické reakci), (iv) z tepla z terče  $E_{mt}$ , který není obvykle dobře chlazen anebo (v) z tepelného záření z plazmatu  $E_{rad}$ . Celková energie  $E_T$  dodaná do rostoucí vrstvy, může být vyjádřena jako:

$$E_T = E_s(T_s, t_d) + E_p(U_s, i_s, a_D, p_T, t_d) + E_{ch}(T_s, t_d) \quad (2.1)$$

$$+ E_{mt}(W_d, t_d, d_{s-t}) + E_{rad}(t_d),$$

kde  $T_s$  je teplota substrátu,  $t_d$  je čas depozice,  $p_T$  je celkový tlak plynů v depoziční komoře,  $U_s$  je předpětí na substrátu,  $i_s$  je proudová hustota iontů na substrát,  $W_d = U_d I_d / S$  je hustota výkonu dodaného do terče magnetronu,  $U_d$  a  $I_d$  jsou napětí resp. proud na terči,  $S$  je plocha terče,  $d_{s-t}$  je vzdálenost substrát-terč [4].

V nejjednodušším případě bezsrážkovém plně ionizovaném plazmatu s absencí rychlých neutrálů  $E_{fn} = 0$  je hodnota energie dodané objemu tenké vrstvy dána vztahem:

$$E_p [\text{J}/\text{cm}^3] = E_{bi} \frac{v_i}{v_m} = e(U_p - U_s) \frac{v_i}{v_m} \propto U_s \frac{i_s}{a_D}, \quad \text{pro } T_s = \text{konst.} \quad (2.2)$$

kde  $v_i$  a  $v_m$ , jsou toky iontů, resp. neutrálních atomů bombardující rostoucí vrstvu,  $U_p$  je potenciál plazmatu. Typické hodnoty  $U_s$  se pohybují v rozmezí plovoucího potenciálu  $U_{fl}$  až přibližně do  $-200$  V. Pro efektivní řízení růstu mikrostruktury tenké vrstvy je nezbytné, aby hodnota proudové hustoty iontů na substrát byla  $i_s \geq 1$  mA/cm<sup>2</sup>. Energie  $E_{bi}$  dodaná rostoucí vrstvě vlivem iontového bombardu silně závisí na depoziční rychlosti  $a_D$ , která klesá při růstu  $a_D$ . Depoziční rychlost může být jednoduše spočtena:  $a_D = h/t_d$ , kde  $h$  udává tloušťku vrstvy [4].

V dalším případě s vysokým tlakem  $p_T$  je energie  $E_{bi}$  nižší než v předchozí rovnici, částice plazmatu vykonávají mezi sebou srážky, a tudíž energie dodaná na objem vrstvy je:

$$E_p [\text{J}/\text{cm}^3] = U_s \frac{i_s}{a_D} N_{i \max}, \quad \text{pro } T_s = \text{konst.} \quad (2.3)$$

kde  $N_{i \max} = \exp(-L/\lambda_i)$  je množství iontů dopadlých na substrát s maximální energií  $eU_s$ ,  $e$  je elementární náboj,  $L$  je šířka katodového spádu, a  $\lambda_i$  je střední volná dráha iontů mezi dvěma srážkami. Střední volná dráha iontů je stanovena z Daltonova zákona, jako  $\lambda_i [\text{cm}] \approx 0,4/p_T [\text{Pa}]$ . Tloušťka katodového spádu při vysokém DC předpětí ( $U_s \gg U_{fl}$ ) je stanovena z Child-Langmuirovo rovnice [3,16].

Každý materiál může být charakterizován určitou kritickou hodnotou energie  $E_c$ . Vrstvy vytvářené při  $E_p < E_c$  jsou porézní, měkké, mají matný povrch a vnitřní pnutí tahové ( $\sigma > 0$ ). Naopak vrstvy připravené při  $E_p > E_c$  jsou kompaktnější, mají hladký povrch, vysokou odrazivost a vnitřní pnutí tlakové ( $\sigma < 0$ ). Vrstvy při  $E_p = E_c$  vykazují nulové vnitřní pnutí [5].

Obecně platí, že doutnavé výboje při naprašování nejsou plně ionizované (zejména ionizace naprašovaných atomů je nízká) a že obsahují rychlé neutrální částice s energií o několika eV. Proto při nízkých tlacích ( $p_T \leq 0,1$  Pa) roste vrstva vlivem kombinace energií jak dodané bombardem iontů, tak rychlými neutrálními částicemi (podle Daltonova zákona). Rozprášené atomy při tlaku  $p_T \leq 0,1$  Pa nepodléhají srážkám s atomy pracovního plynu a mají dostatečnou energii na to, aby dolétly na povrch rostoucí vrstvy. Tato energie je většinou totožná s povrchovou energií (1 až 8 eV) většiny materiálů.

Pro přípravu tvrdých vrstev s nízkým kompresním pnutím  $\sigma < 0$  je nezbytné, aby hodnota předpětí substrátu byla nízká ( $|U_s| \leq 50$  V) a vysoké iontové toky byly ( $i_s \geq 1$  mA/cm<sup>2</sup>) [4].

### 2.1.3 Makropnutí v tenkých vrstvách

Zjednodušeně řečeno makropnutí  $\sigma$  je vytvářeno v průběhu růstu tenkých vrstev. Dělí se na tahové (tenzilní)  $\sigma > 0$  a tlakové (kompresivní)  $\sigma < 0$ . Vysoké makropnutí může mít negativní dopad na rostoucí vrstvu i substrát, které se projevuje nejčastěji delaminací tenké vrstvy nebo může vést až prasknutí substrátu. Vysoké kompresní makropnutí  $\ll -1$  GPa vzniklé iontovým bombardem rostoucí vrstvy silně ovlivňuje mechanické vlastnosti, např. mikrotvrdość  $H$ .

Makropnutí  $\sigma$  se skládá ze dvou složek: (1) vnitřní (růstové) pnutí  $\sigma_i$  a (2) tepelné pnutí  $\sigma_{th}$ . Celkové pnutí je dáno součtem obou:  $\sigma = \sigma_i + \sigma_{th}$ . Vnitřní pnutí  $\sigma_i$  vzniká v důsledku hromadění krystalografických defektů, které jsou zabudovány do vrstvy v průběhu depozice a také v důsledku energie dodané rostoucí vrstvě ve formě bombardujících iontů a kondenzujících částic. Tepelné pnutí  $\sigma_{th}$  je způsobeno rozdílným koeficientem délkové tepelné roztažnosti  $\alpha_f$  vrstvy a  $\alpha_s$  substrátu při ohřevu substrátu a je dáno vztahem:

$$\sigma_{th} = \frac{E_c}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T - T_s), \quad (2.4)$$

kde  $E_c/(1 - \nu_f)$  je dvouosý modul pružnosti vrstvy,  $T_s$  a  $T$  jsou teplota substrátu při růstu tenké vrstvy a teplota při které se makropnutí  $\sigma$  měří.

Vnitřní pnutí se nejčastěji projevuje při  $T_s/T_m \leq 0.3$  a tepelné pnutí při  $T_s/T_m \geq 0.3$ .

## 2.1.4 Mikrostruktura tenkých vrstev

Růst vrstvy a její struktury [17–22], spočívá v nukleaci zárodků a může probíhat při vysokých depozičních rychlostech a nízkých teplotách substrátu  $T_s$ , které jsou často menší než 0,2 až 0,3 teploty tání  $T_m$ . Při těchto depozičních podmínkách rostou vrstvy daleko od termodynamické rovnováhy, tudíž se stává kinetický efekt dominantní a tím pádem mohou být syntetizovány metastabilní fáze. Mikrostruktura vrstev jako je krystalografická orientace, velikost zrn, defekty, povrchová a objemová morfologie, je výsledkem specifických depozičních podmínek a vlastností použitého substrátu. Jedním z nejdůležitějších fyzikálních parametrů pro řízení mikrostruktury a růstu tenkých vrstev je povrchová resp. objemová difúze. Další proměnné jako je depoziční tlak  $p_T$ , vzdálenost substrát-terč  $d_{s-t}$ , předpětí na substrátu  $U_s$  a poměr iontů k atomům dopadající na substrát popisují vliv bombardování rostoucí vrstvy energetickými částicemi.

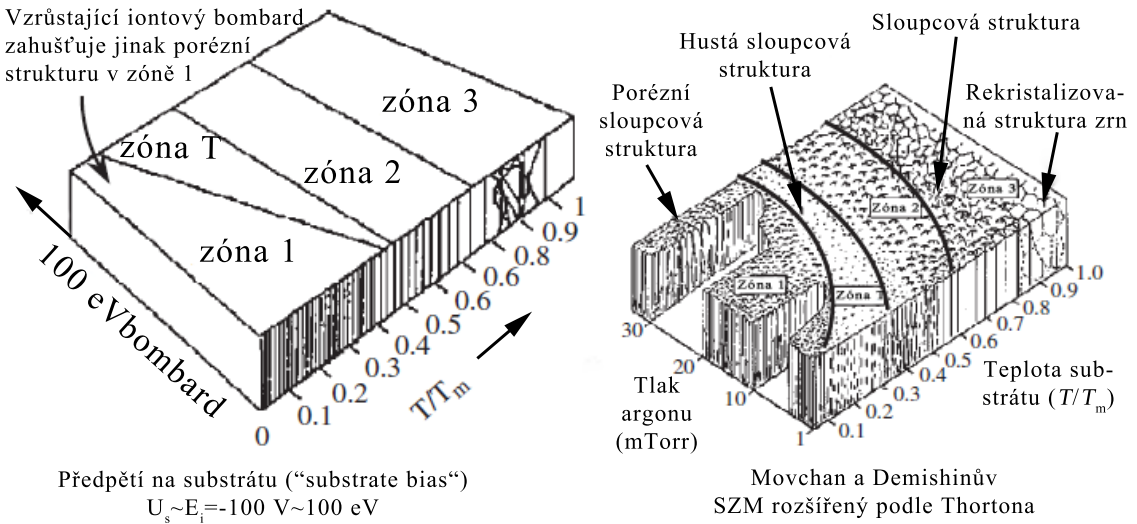
Pro přibližný odhad struktury se už více jak čtyřicet pět let vyvíjejí různé strukturní zónové modely (SZM), které graficky znázorňují vývoj mikrostruktury vrstev v závislosti na depozičních parametrech. O první SZM se postaral Movchan a Demchishin [23] pro velmi silné vrstvy metodou odpařování, dosti propracovaný je model od Thortona [24] (viz. Obr. 2.5), dále Barna a Adamik [25] (viz. Obr. 2.6) zavedl i přechodovou zónu T mezi 1 a 2 zónou a nedávno vytvořený Andersův model [26] pro relativně tenké ( $> 100$  nm) vrstvy.

Hlavními parametry pro popis mikrostruktury vrstvy v SZM podle Thortona [24], je tlak argonu a teplota, kde teplota substrátu  $T_s$  je normalizovaná k bodu tání  $T_m$  nanášené vrstvy:  $T_s/T_m$ . Podle těchto parametrů se diagram dělí na čtyři zóny.

Zóna 1 je charakteristická pro amorfni a (poly) krystalické struktury, kde převládá stínící efekt nad nízkou až téměř nulovou povrchovou pohyblivostí kondenzujících atomů a malou difuzí. To má za následek vytvoření porézní sloupcové struktury se slabě vázanými zrny. Taková struktura je namáhána mírným napětím v tahu ( $\sigma > 0$ ). Dutiny mezi zrny jsou řádově několik nanometrů, jež vedou ke snížení hustoty vrstvy a k absorpci vlhkosti a kyslíku, což způsobuje problémy u optických vrstev. Tyto nečistoty mohou změnit vnitřní pnutí z tahového na tlakové.

Dále byla zavedena přechodová zóna T, mezi 1. a 2. zónou vyznačující se hustou sloupcovou strukturou. V přechodové zóně při nízkých tlacích ( $p_T = 0,5$  Pa), podstupují vysoce energetické ionty menší počet srážek (roste střední volná dráha  $\lambda$ ) s atomy okolního plynu a dopadají na povrch substrátu s vyšší energií. Dochází tak k zhuštění vrstvy

a k silnému nárůstu tahového pnutí ( $\sigma > 0$ ). Dalším zvyšováním iontového bombardu (při vyšším rozprašovacím výkonu nebo předpětím na substrátu) dochází k vymizení dutin a ke konverzi z tahového pnutí na tlakové ( $\sigma < 0$ ). Zvýšení iontového bombardu lze dosáhnout také snížením vzdálenosti  $d_{s-t}$  popřípadě snížením celkového tlaku  $p_T$ .



Obr. 2.5: SZM (podle Thorntona) pro kovové tenké vrstvy deponované magnetronovým napařováním v atmosféře argonu rozšířený o vliv předpětí na substrátu („substrate bias“).  $E_i$  je energie iontů ( $E_i \sim U_s$ ),  $T$  teplota substrátu, a  $T_m$  teplota tavení nanášeného materiálu [17][27].

U zóny 2 ( $T_s/T_m > 0,3$ ) převládá povrchová difuze nad tzv. stínícím efektem, který je potlačován, a je tvořena tenká vrstva s vysokou hustotou. Zrna rostou větší a jsou potlačeny defekty.

Zóna 3 ( $T_s/T_m > 0,5$ ) je daná objemovou difúzí, která vede k rekrytalizaci struktury. Difúzní proces je velmi rychlý díky absenci dutin. Vrstva je žíhána během depozice, díky tomu jsou zrna více izotropní a celková vrstva „ztrácí paměť“.

Struktura se nemění pozvolně, ale změna nastává náhle, kde se např. při jiných depozičních podmínkách změnila struktura mřížky z kubické (bcc) na tetragonální, apod. Tento strukturní diagram byl později rozšířen o depoziční parametry typické pro PVD procesy jako je tlak v systému, popřípadě energie iontů [17,28].

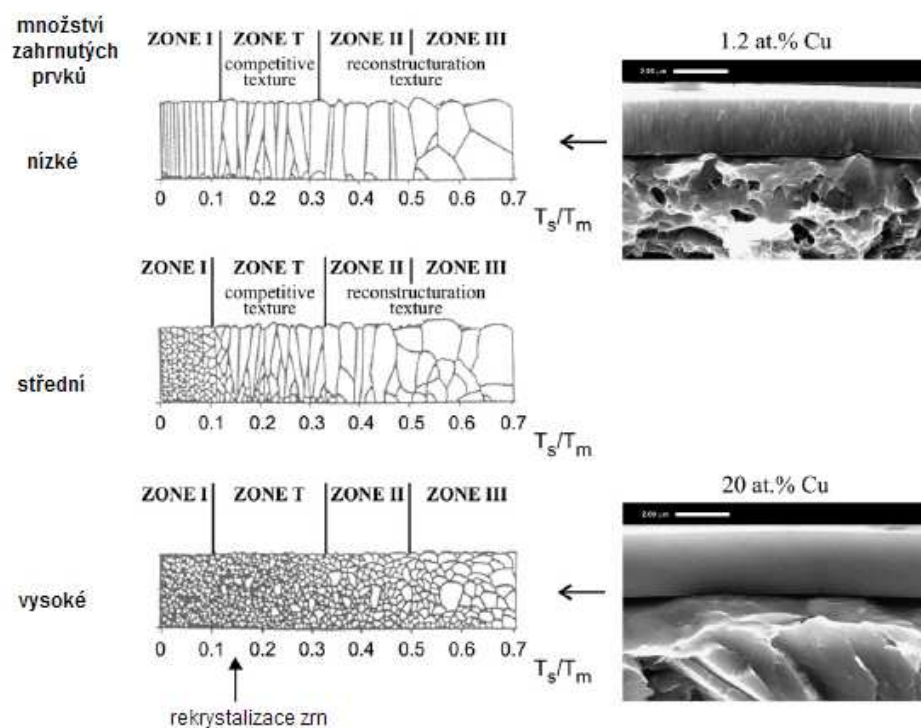
Dalším způsobem, jak zvýšit absorpci a pohyblivost atomů je použití záporného předpětí  $U_s \sim E_i$  přivedeného na substrát (angl. „substrate bias“); kde  $E_i$  je energie iontů. Vliv na strukturu Obr. 2.5 rostoucí vrstvy má obdobný jako při zvyšování teploty. Použitá předpětí bývají většinou v rozmezí od  $-30 \text{ V}$  do  $-200 \text{ V}$ . Při zvyšování předpětí (do záporných hodnot) dojde vlivem zvýšeného iontového bombardu na substrát ke zvýšení oblasti zóny T na úkor 1. zóny a výsledkem toho je, že tenká vrstva je vyšší hustoty s



vyšším stupněm krystalinity. Nicméně při zvýšení energie dopadajících iontů dochází také k deformaci mřížky, zvýšení tlakového pnutí a k začleňování inertního plynu do povrchu substrátu [21]. Naopak kladné předpětí na substrát snižuje tok iontového bombardu a zvyšuje tok elektronů, které způsobuje zahřívání substrátu.

### 2.1.5 Mikrostruktura tvrdých nanokompozitních vrstev

K vytvoření tvrdých vrstev se zvýšenou houževnatostí a odolností proti vzniku trhlin je velmi důležité se vyhnout tvorbě řídké sloupcové mikrostruktury. Mikrostruktura může být ovlivněna: (i) parametry depozice, (ii) poměrem  $T_s/T_m$ , bombardem neutrálních částic daných  $p_T$  a bombardem iontů ( $U_s, i_s, a_D$ ) a (iii) přidáním jednoho nebo více vybraných prvků do základní struktury materiálu (Cu do ZrN Obr. 2.6); kde  $p_T$  je tlak rozprašovacího plynu,  $U_s$  je napětí substrátu,  $i_s$  je proudová hustota iontů,  $a_D$  depoziční rychlost.



Obr. 2.6: Vliv množství přidávaných prvků (nečistot) do jednofázové mikrostruktury vrstvy, popsané podle SZM Barna a Adamika, a jeho srovnání s reálnou mikrostrukturou napařovaného kompozitu Zr-Cu-N s nízkým (1,2 %) a vysokým (20 %) podílem Cu [4].

Na Obr. 2.6 je zobrazen postupný přechod jednofázové mikrostruktury vrstvy (s nízkým množstvím příměsí) do dvoufázové mikrostruktury vrstvy s větším množstvím příměsí. Začleněním nečistot nebo nemísitelných (málo mísitelných) prvků do základního materiálu zastavuje růst zrn a podporuje tak jejich rekrytalizaci. Výsledkem tohoto

procesu je, že s rostoucím množstvím příměsí dojde k vytvoření jemnozrnné struktury, která se nachází v celé škále poměrů  $T_s/T_m$ . Tímto způsobem je možné vytvářet vrstvy o vysoké hustotě a vyhnout se sloupcové struktuře typické pro 1. zónu SZM. To bylo experimentálně potvrzeno na dvoufázovém nanokompozitním systému Zr-Cu-N s nízkým (1,2 %) a vysokým (20 %) podílem Cu [4].

## 2.2 Tvrdé nanokompozitní vrstvy se zvýšenou houževnatostí

Tyto vrstvy vynikají unikátní kombinací vysoké tvrdosti a houževnatostí, jsou velmi elastické, mají nízkou plastickou deformaci, zvýšenou odolnost při nulové plastické deformaci, a především zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin.

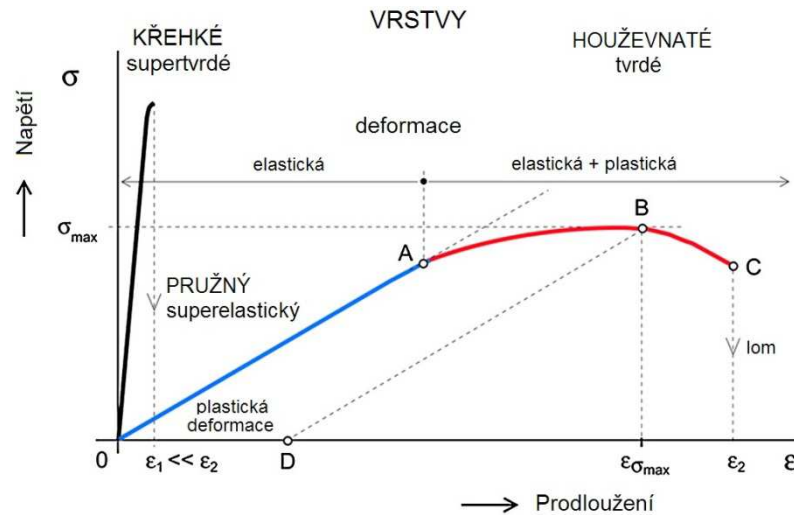
Způsob tvorby tvrdých, houževnatých a odolných vrstev vychází z Hookova zákona:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (2.5)$$

kde  $\sigma$  je napětí (zatížení),  $\varepsilon$  je relativní prodloužení (deformace) a  $E$  je Youngův modul pružnosti. Proto, abychom připravili materiál s vysokou elastickou deformací (vysoké  $\varepsilon$ ) při dané hodnotě  $\sigma$ , je potřeba aby klesala hodnota Youngova modulu  $E$ . Takové materiály s nízkou hodnotou  $E$  při dané tvrdosti  $H$  ( $\sigma = \text{konst.}$ ) jsou v posledních letech středem zájmu [4].

Závislosti napětí  $\sigma$  na deformaci  $\varepsilon$  pro křehké supertvrde a houževnaté tvrdé vrstvy jsou schematicky zobrazeny na Obr. 2.7. Supertvrde jsou velmi křehké bez plastické deformace a mají velmi malé relativní prodloužení  $\varepsilon = \varepsilon_1$ . Tvrdé a houževnaté vrstvy vykazují elastickou a plastickou deformaci. Materiál s vysokým relativním prodloužením  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon \leq \varepsilon_{\text{max}}$  je houževnatý a odolný proti vzniku trhlin. Vrstvy zcela odolné proti vzniku trhlin ve srovnání se supertvrdými materiály vykazují nižší tvrdost  $H$ , nulovou plastickou deformaci (přímka 0A) a vysokou elastickou vratnost  $W_e$ . Pro většinu aplikací v praxi je postačující tvrdost houževnatých a odolných vrstev v rozmezí 15 až 25 GPa.

Cílem tvrdých nanokompozitních vrstev se zvýšenou houževnatostí je vytvořit takové, aby měly (i) nízkou hodnotu efektivního Youngova modulu  $E^*$ , dostatečně vysoký poměr  $H/E^* \geq 0,1$ , (ii) vysokou hodnotu elastické vratnosti  $W_e > 60 \%$  a (iii) vnitřní pnutí tlakové ( $\sigma < 0$ ), nejlépe  $\leq -1$  GPa [4].



Obr. 2.7: Schematické znázornění závislosti napětí  $\sigma$  na  $\epsilon$  deformaci pro křehké a houževnaté tvrdé vrstvy [4].

Příprava vrstev s  $H/E^* \geq 0,1$  není jednoduchou záležitostí, jelikož tvrdost  $H$  a efektivní Youngův modul  $E^*$  jsou vzájemně závislé veličiny.  $H$  a  $E^*$ , závisí na depozičních parametrech, především energii dodané vrstvě (iontovým bombardem). Závisí také na prvkovém a fázovém složení a struktuře. V současnosti není specifikován konkrétní postup, který by umožnil snadnou přípravu vrstev s  $H/E^* > 0,1$  [4].

### 2.2.1 Tvrdé vrstvy se zvýšenou odolností proti vzniku trhlin

V současnosti [4] narůstá počet aplikací, kde je potřeba tenkých vrstev s vysokou houževnatostí, tvrdostí a odolností proti vzniku trhlin. Tato oblast výzkumu je málo prozkoumaná a vyskytuje se zde plno nevyřešených otázek, např. jaká je optimální struktura, prvkové a fázové složení vrstev, pokud je vysoký  $W_e$ , nízký efektivní Youngův modul  $E^*$ , vysoký poměr  $H/E^* > 0,1$  a velikost tlakového pnutí  $\sigma < 0$ .

Bylo experimentálně prokázáno [4], že tenké vrstvy odolné proti vzniku trhlin mají následující vlastnosti: (i) vysoký poměr  $H/E^* > 0,1$ , (ii) vysokou elastickou vratnost  $W_e > 60 \%$  a (iii) tlakové pnutí  $\sigma < 0$  (popřípadě  $\sigma < -1$  GPa) ve vrstvě a hustou sloupcovou nebo nanokompozitní strukturu. Odolnost vrstev proti vzniku trhlin závisí nejen na struktuře, prvkovém a fázovém složení a mechanických vlastnostech, ale i na makropnutí ve vrstvě  $\sigma$  vytvořené v průběhu depozice rostoucí vrstvy.

Ukázalo se [4], že nanokompozit vytvořený z nemísitelných složek např. nitridu amorfni ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) a nitridu nanokrystalické fáze (AlN) (resp. s nízkou rozpustností do 6 at. % Si v AlN) může vykazovat zvýšenou odolnost proti vzniku trhlin. Lze tak učinit zakomponováním vhodného množství nanozrn do základní matrice, např. nanokrystalický

AlN do amorfnní matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . To může vést k vytvoření tvrdého a houževnatého nanokompozitu tvořeného z krystalických nanozrn obklopených amorfnní maticí, nanozrn z odlišných materiálů nebo nanozrn s různou krystalografickou orientací (viz Obr. 2.4). Poměr nanokrystalické (nc-) fáze v amorfnní (a-) matici hraje klíčovou roli v ovlivnění parametrů, jako  $H, E^*, W_e$ , a poměr  $H/E^*$ , které jsou pak důležité pro optimalizaci mechanických vlastností vrstev se zvýšenou houževnatostí a odolností vůči vzniku trhlin.

Odolnost vrstev vůči vzniku trhlin byla v této práci hodnocena: (1) indentačním testem (kap. 4.2.5) a (2) ohybovým testem (kap. 4.2.6). Výpočet kritického napětí ve vrstvě  $\varepsilon$ , je popsán v [11].

V této práci bude demonstrován vliv parametrů depozice tenkých vrstev Al-Si-N na jejich strukturu, mechanické vlastnosti a odolnosti proti vzniku trhlin.

## 2.2.2 Houževnaté nanostrukturní vrstvy

Houževnatost je schopnost materiálu absorbovat energii v průběhu deformace, až do jeho prasknutí. Houževnatost zahrnuje energii potřebnou k vytvoření trhliny a energii vynaloženou proti šíření trhlin, než dojde k lomu [29,30]. Nejčastější metody pro měření houževnatosti tenkých vrstev jsou: ohýbání, vzpěr (buckling), indentační zatížení ( $L = 0,5$  až  $1$  N), scratch test a zkouška tahem. Podrobněji jsou tyto testy popsány v [29].

Zvýšená houževnatost může nastat tehdy, pokud se zabrání vzniku a šíření trhlin nebo zcela zamezí. Toho může být dosaženo: (1) přidáním určitého množství tvárné fáze (kovu) do keramické matrice, (2) nanozrny, kde dochází k odklonu trhliny, větvení po hranicích nanozrn, popřípadě kluzu zrn po jejich hranicích, (3) vícevrstvou strukturou se střídajícími se vrstvami z tvárné a křehké struktury, (4) strukturou z vláken nebo nanotrubiček, která přemostí, popřípadě vychýlí trhliny, (5) fázovou transformací, která absorbuje lomovou energii na změnu fáze (tento fenomén byl pozorován na PSZ), (4) tlakovým vnitřním pnutím, které zabraňuje vzniku trhlin jejím uzavřením. U vícevrstevných materiálů je vhodné, pokud jednotlivé vrstvy mají různé pnutí (kompresní nebo tahové). To pak slouží jako bariéra proti šíření trhlin, resp. samotné energie trhliny, která se absorbuje tím, že se vychýlí nebo rozdvojí [5,31].

Pro zahájení trhliny je nezbytné, aby se efektivní napětí koncentrovalo na hrotu stávající trhliny. Velikost trhliny je obvykle úměrná velikosti zrna, a proto velikost koncentrovaného napětí v trhlíně se drasticky snižuje s velikostí zrna resp. trhliny, jež jsou na úrovni nanometrů. Trhliny se šíří místy s nejnižším odporem, které jsou obvykle na

hranicích zrn. Proto, aby se zamezilo jejich šíření, posilují se hranice zrn a zvyšuje se hraniční složitost [30].

S. Vepřek a kol. [6] navrhli koncept tenkých vrstev s vynikající tvrdostí a vysokou houževnatostí a s omezením defektů, ve kterých by měla být velikost krystalů řádově jednotky nanometrů (3-4 nm), oddělených monovrstvou tloušťky  $< 1$  nm. Pro maximalizaci složitosti rozhraní a posílení hranic zrn byla navržena vícefázová struktura z ternárních resp. kvaternárních systémů se silnou tendencí segregace do binárních sloučenin s cílem vytvořit ostré rozhraní [30].

Dalším způsobem jak zvýšit houževnatost tenkých vrstev, je do určité míry umožnit posuv zrn po jejich hranicích za účelem uvolnění nahromaděného napětí. Voevodin a kol. [32] navrhl koncept nanokompozitních vrstev s krystalky o velikosti 3-10 nm zasazenými do amorfni matrice o tloušťce vyšší než 2 nm. Tato tloušťka amorfni matrice je nutná z důvodu zabránění interakce atomových rovin se sousedními zrny a k usnadnění pohybu zrn po hranicích, avšak zároveň by měla být nižší než 10 nm pro omezení šíření trhliny po hranicích zrn.

## 2.3 Vrstvy na bázi Al-N

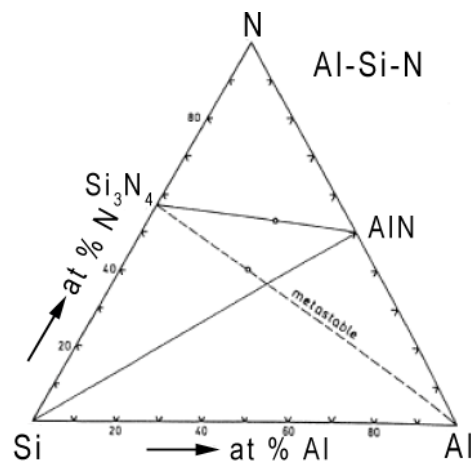
Z III skupiny nitridů má AlN nejširší zakázané pásmo ( $E_g = 6,2$  eV) a tvoří velmi silnou kovalentní vazbu s dusíkem. Vykazuje výborné optické, mechanické a anti-oxidační vlastnosti s indexem lomu kolem  $n_{630} = 2,0$  (při  $\lambda = 630$  nm) [33]. Oxidace AlN způsobuje tvorbu husté ochranné vrstvy  $Al_2O_3$ , která zabraňuje pronikání kyslíku do objemu vrstvy. Dále AlN [34] vykazuje také výborné dielektrické vlastnosti, a proto se dá potenciálně využít jako nevodivé hradlo ve vysokonapěťových elektrických zařízeních. Kromě toho má velmi nízký koeficient tepelné roztažnosti, vysokou dielektrickou pevnost a vysokou chemickou a tepelnou stabilitu. AlN je potenciální kandidát za náhradu  $SiO_2$  „silicon-on-insulator“ (SOI) substrátů. Jelikož má AlN nízkou hodnotu elektronové afinity, která se blíží téměř nule a vysoký odpor, tvoří výborný emitor elektronů. Proto je vhodný pro aplikace plochých displejů. Příměsí Si do čistého AlN vytváří polovodič typu  $n$ , přidáním  $Si_3N_4$  se vytvoří refrakční tvrdý materiál, který poskytuje další odolnost proti oxidaci v důsledku celkové mikrostruktury Al-Si-N kompozitu.

## 2.4 Vrstvy na bázi Si-N

Nitrid křemíku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  patří díky vysokoteplotní stabilitě, tepelným šokům, chemické odolnosti a dobrým dielektrickým vlastnostem k jednomu z nejpoužívanějších materiálů v mikroelektronice. Své využití nalézá např. jako ochranné vrstvy pro solární panely, pro tenkovrstvé tranzistory, jako hradlový izolátor a difuzní bariéra v integrovaných obvodech, a jako ochranná vrstva magnetických úložišť. Má široké zakázané pásmo ( $E_g = \leq 5,5 \text{ eV}$ ), vynikající mechanickou pevnost a odolnost proti korozi. Slouží také jako ochrana kovových částí parních turbín, spalovacích motorů, nástrojů pro obrábění a kuličkových ložisek. [35]

## 2.5 Vrstvy na bázi Al-Si-N

Ternární systém Obr. 2.8 Al-Si-N patří mezi doposud málo prozkoumané. Pro vytvoření směsi AlN a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  je zapotřebí dodat dostatečné množství dusíku [36].



Obr. 2.8: Isotermický systém ternárního fázového diagramu Al-Si-N při 600 °C [36].

Aplikace systému Al-Si-N se odvíjí především od vlastností AlN. Dopováním vrstvy AlN Si vzniká materiál zajímavý pro mnoho praktických aplikací (např. v optice a optoelektronice vyžadující vlastnosti tenkých vrstev), které se dají přizpůsobit na míru, (např. laditelný index lomu, mikrostruktura, vnitřní pnutí, drsnost povrchu, atp.). Tyto vlastnosti jsou použité např. u optických laserů, tenkovrstvých optických vlnodů a čoček. Pro dielektrické aplikace je výhodné, aby tyto vrstvy měly široké zakázané pásmo ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ). Index lomu je různý v závislosti na koncentraci Si. Při nižší koncentraci Si je  $n_{630} = 2,03$  a od 12-15 at. % Si je  $n_{630} = 2,12$ .

Krystalická složka AlN v kombinaci spolu s amorfni matricí Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tvoří novou skupinu materiálů tvrdých transparentních nanokompozitních tenkých vrstev. Tyto nitridy jsou tvořeny silnou kovalentní vazbou, stejnými koordinačními čísly a podobnými mechanickými vlastnostmi [8].

Bylo také zjištěno [8], že začleněním AlN do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vzniká nanokompozitní materiál nc-AlN / a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tenkých vrstev s potenciální aplikací v oblasti zařízení emitující záření (ploché displeje, LED), UV LED, anti-oxidačních povrchů, optických povrchů odolných proti poškrábání, pro vyhřívání zrcátka [37,38] s vysokou reflektancí v IR spektru a vysokou transmisivitou ve viditelném spektru. Mohou být použity jako architektonická skla, solární panely pro ohřev vody, transparentní okénka pro pece, trouby, popřípadě procesu litografické technologie [39].

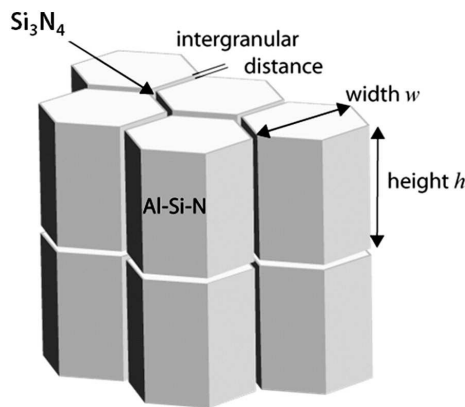
Dále bylo zjištěno, že tvrdost Al-Si-N nanokompozitních vrstev, připravených DC magnetronovým naprašováním terče ze (slitiny) Al-Si, může dosáhnout až 30 GPa [8]. Vrstvy připravené duálním magnetronem s uzavřeným magnetickým polem a s AC pulzním zdrojem mají oxidační odolnost a tepelnou stabilitu při více jak 1000 °C [7]. Transparentní vrstvy připravené [40] vyváženým magnetronem nevykazují žádnou absorpci světla v širokém rozsahu vlnových délek od ~0,3 do 0,9 μm, od UV do IR spektra. Tyto vrstvy vykazují také vysokou tvrdost a oxidační odolnost v závislosti na atomárním poměru Al:Si.

### 2.5.1 Nanokompozitní systém Al-Si-N

Nezbytnou podmínkou pro tvorbu nanokompozitů je nemísitelnost jednotlivých fází. V systému Al-Si-N jsou nemísitelné AlN a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fáze, jak bylo předpovězeno z ternárních fázových diagramů [36]. Depozicí Al-Si-N metodou MOVPE při teplotě 900 °C nebo naprašováním při 200 °C a 500 °C [8] se z XRD měření ukázalo, že rozpustnost Si v mřížce wurtzitu AlN je až do 6 %. Jako důsledek včlenění Si do mřížky wurtzitu došlo ke snížení velikosti mřížkové souřadnice z. Nedávné výsledky ukázaly [41], že spinodální dekompozice na hcp-AlN a β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> je nepravděpodobná vzhledem k nižší energii odmíšení. Vyšší koncentrace Si vedou k fázové separaci Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a Al<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>N. Depoziční podmínky umožňují výskyt vyšších křemíkových frakcí, které mohou být absorbovány v Al<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>N a to nevyhnutelně vede k společné precipitaci Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a Al<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>N. Tato precipitovaná Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fáze se vyskytuje na hranicích zrn a zapouzdří (obklopí) jednotlivé krystalky Al<sub>0,88</sub>Si<sub>0,12</sub>N tenkou obálkou (angl. „tissue phase“) [42]. Počátek precipitace se

dá rozpoznat např. z měření pnutí ve vrstvě, kde maximální hodnota tenzilního pnutí  $\sigma > 0$  odpovídá koncentraci 4 at. % Si a postupně se snižuje a přechází do kompresního pnutí  $\sigma < 0$  při 7 až 8 at. % Si.

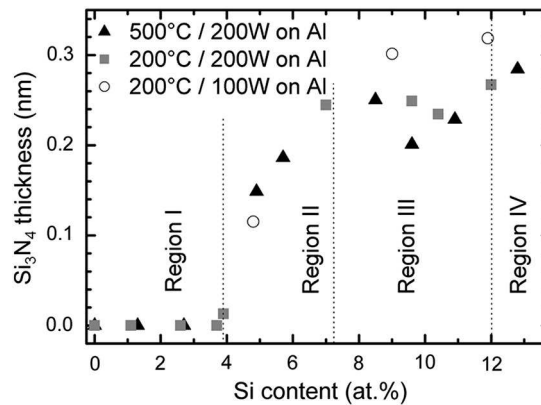
Pro navrhování vlastností tohoto nanokompozitního systému je velmi nezbytné pochopení závislosti materiálových vlastností, zejména závislosti tvrdosti na velikosti krystalků a tloušťce tenké fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Tloušťka tenké fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se dá odhadnout ze strukturního diagramu (SZM). Proto A. Pélisson-Schecker se svým kolektivem [42] přizpůsobil předchozí SZM pro korektní popis systému  $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}\text{N} / \text{Si}_3\text{N}_4$  a vypočetl zde mezikrystalické vzdálenosti zrn  $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}\text{N}$ , které aproximoval hexagonálními hranoly představující krystalky AlN. Na Obr. 2.9 je zobrazena struktura  $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}\text{N}$ , kde vzdálenost mezi hranoly  $w\text{-Al}(\text{Si})\text{N}$  představuje tenká mezivrstva z  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Obr. 2.9: Strukturní model  $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}\text{N} / \text{Si}_3\text{N}_4$  nanokompozitu s hcp soustavou  $w\text{-Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}\text{N}$  oddělenou tenkou mezivrstvou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [42].

Výsledky tohoto výpočtu pro různé koncentrace Si jsou zobrazeny na Obr. 2.10. Mezikrystalová vzdálenost je nulová v případě koncentrace Si pod 4 at. %. Model předpokládá, že mezivrstva se začne tvořit pouze tehdy, pokud se první atomy Si oddělí od krystalků  $w\text{-Al}(\text{Si})\text{N}$ . Se zvyšující se koncentrací Si dojde k náhlému vytvoření tenké mezivrstvy o tloušťce cca. 0,25 nm. Ta je zhruba konstantní do koncentrace 12 at. % Si. Nad tuto hodnotu dochází k dalšímu zvyšování separace  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



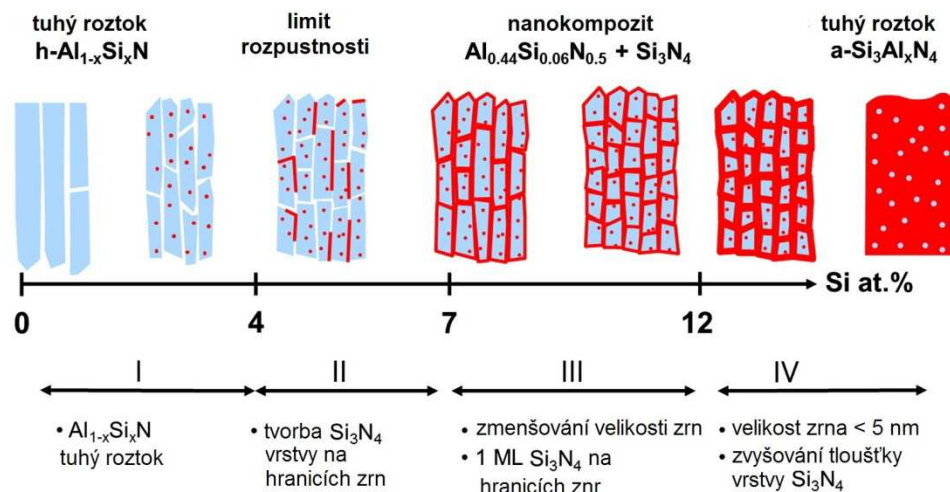


Obr. 2.10: Odhad tloušťky vrstvy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vyplňující mezikrystalický prostor w-Al-Si-N krystalků, jako závislost at. podílu Si ve vrstvě [42].

Z těchto naměřených údajů se mikrostruktura v závislosti na obsahu Si může rozdělit do čtyř růstových zón (regionů):

- (1) Region I (0 - 4 at. % Si): zde je pozorován tuhý roztok Si v w-AlN. Vrstvy vykazují otevřenou sloupcovou mikrostrukturu s velkými podlouhlými zrny se stejnou orientací. Tato mikrostruktura je zodpovědná za tahové pnutí ve vrstvě. Při velmi nízké koncentraci je tvrdost srovnatelná s w-AlN a postupně se zvyšuje s rostoucí koncentrací Si.
- (2) Region II (4 až ~7 at. % Si): zde dochází k precipitaci tenké fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  na hranicích krystalků  $\text{Al}_{0,88}\text{Si}_{0,12}\text{N}$ . Počáteční otevřená mikrostruktura vymizí a sníží hodnotu tahového pnutí.
- (3) Region III (~ 7 až ~ 12 at. % Si): pokles velikosti krystalků z ~ 20 nm na ~ 5 nm. Tloušťka tenké fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (z vypočteného modelu) při rostoucí koncentraci Si zůstává přibližně konstantní 0,25 nm, což odpovídá 1 ML  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (ML = monovrstva; je zde definována jako vzdálenost N od N v  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tj. délka jednoho okraje čtyřstěnu, který je základní stavební jednotkou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Dochází ke zvětšení povrchu zrna na úkor zmenšení jeho objemu. Horní mezní koncentrace Si není jasně definována. V této nanokompozitní struktuře vzniká tlakové pnutí.
- (4) Region IV (nad 12 at. % Si): tloušťka mezikrystalové tenké fáze už není konstantní, zvyšuje se s obsahem Si, jelikož další snižování velikosti zrna nemůže pojmout 1 ML. Velikost krystalků je typicky menší než 3-5 nm. Materiály s vyšším obsahem Si než 15 at. % již nemohou být považovány za nanokompozitní, proto jsou spíše popisovány jako tuhý roztok Al v amorfni  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matici.

Vývoj systému Al-Si-N s různým obsahem Si je schematicky zobrazen na Obr. 2.11.



Obr. 2.11: Mikrostruktura systému Al-Si-N, vytvořená v závislosti na koncentraci Si, dělí se na čtyři regiony [42].

## 2.6 Vytváření tenkých vrstev naprašováním

Jedním ze způsobů, jak připravit tenkovrstvé materiály, je naprašování [1,2,27,43–45]. Naprašování je depoziční proces, při kterém se vytváří ze zdroje materiálu (terče), námi požadovaná vrstva na zvoleném materiálu (substrátu). Tento způsob patří mezi fyzikální depozice z plynné fáze, tzv. PVD techniky (z angl. Physical Vapour Deposition). Klíčové pro naprašování je, že samotný proces probíhá ve vysokém vakuu, což se výrazně projevuje na čistotě vrstev na rozdíl od CVD při atmosférickém tlaku.

Použití této techniky je datováno již od 70. let 20. století. Největší průlom nastal v roce 1974, kdy Chapin [46] objevil planární magnetron. Samotná technika se v průběhu let vyvíjela, především použitím různých zdrojů plazmatu, a rozšiřovala své uplatnění v různých výrobních odvětvích.

### 2.6.1 Konvenční diodové (DC) naprašování

Mezi nejjednodušší PVD techniky patří konvenční diodové naprašování [2,44,47].

Proces probíhá ve vakuové komoře, ve které transport materiálu zprostředkovává výboj plazmatu v interním plynu. Úroveň vakua před depozicí se pohybuje řádově od 10<sup>-3</sup> do 10<sup>-5</sup> Pa. Úroveň vyčerpání komory snižuje podíl nečistot ze vzduchu ve výsledném materiálu. Jako pracovní plyny se používají vzácné plyny, nejčastěji Ar, jelikož má výborný poměr pořizovací ceny vůči rozprašovacímu výtěžku. Pro DC výboj je typický tlak pracovního plynu v rozmezí od 1 Pa do 20 Pa. Po napuštění komory inertním plynem je mezi substrát a terč přivedeno stejnosměrné (DC) napětí. Na terčovou elektrodu (katodu)

rozprašovaného materiálu je přiveden záporný potenciál a na anodu s upravovaným materiálem (substrátem) kladný potenciál. Anoda často bývá připojena na nulový potenciál (zem). Napětí DC výboje se volí od 1 kV do 10 kV. Pro DC výboj (resp. i ostatní modifikace naprašování) je charakteristické částečně ionizované plazma neboli doutnavý výboj, v němž se nachází stejný počet elektronů a iontů pracovního plynu resp. terče (plazma je tzv. kvazineutrální). Jelikož plazma doutnavého výboje není zcela ionizované, tak kromě nabitých částic se v něm vyskytují i neutrální částice pracovního plynu Ar, neutrální částice (atomy, molekuly) deponovaného materiálu terče (v případě DC výboje jsou to kovy) a fotony. Ionty plynu argonu jsou kladně nabitě, a tak dochází k jejich urychlení směrem ke katodě terče, která je na vysokém záporném potenciálu. Tyto kladně nabitě částice vyrazí atomy z povrchu materiálu terče a rozprašují jej. Rozprašené částice prochází výbojem a zachycují (deponují) se na povrchu substrátu a vytváří tenkou vrstvu [2,44,47].

Velkou roli zde hraje tlak pracovního plynu. Při zvýšení tlaku ve vakuové komoře, rozprašené částice materiálu cestou k substrátu podstoupí více srážek s atomy pracovního plynu, tzn. že  $\lambda_e$  (střední volná dráha elektronů) klesá a výboj zaniká a  $U_{pr}$  (průrazné napětí) musí vzrůst, aby elektrony byly schopny ionizovat neutrální atomy a molekuly. Naopak při snížení tlaku plynu  $\lambda_e$  roste, tj. elektrony vykonávají na své cestě k anodě menší počet srážek s neutrálními částicemi -  $U_{pr}$  musí vzrůst, aby došlo ke generaci dostatečného počtu elektronů pro průraz plynu [2,44,47].

Důležitým parametrem je rozprašovací výtěžek, který udává množství terčových atomů vyražených iontovou částicí (nejčastěji iontem Ar), závisí na několika faktorech: (1) kinetické energii přilétávajících atomů, (2) vazebné energii terčových atomů, (3) úhlu dopadu nalétávající částice, a (4) účinnosti přenosu hybnosti mezi rozprašujícím iontem plynu a terčovým atomem.

Kromě vyražení terčového atomu iontem dochází na povrchu terče k další celé kaskádě procesů, jež jsou důležité pro udržení výboje plazmatu. Zásadní význam mají emitované sekundární elektrony z terče, které jsou důležité pro udržení výboje, jelikož kompenzují elektrony výboje ztracené např. při interakci iontů se stěnou komory. Počet emitovaných sekundárních elektronů vyjadřuje koeficient sekundární emise  $\gamma_{SE}$  mající významný vliv na depoziční rychlost. Pokud je koeficient vysoký, výbojový proud vzroste. Při konstantním výkonu dojde k poklesu napětí, ke snížení rozprašovacího výtěžku i depoziční rychlosti [16].

Dopady iontů na terč mají i negativní účinek. Tím je odpadní teplo, které se musí odvádět chlazením katody [16].

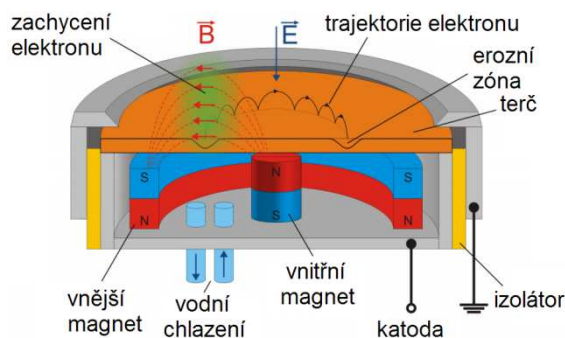
Nevýhody konvenčního DC naprašování [44] jsou: (1) vysoký pracovní tlak, (2) vysoké napětí výboje, (3) velmi nízká ionizace pracovního plynu ( $\ll \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ), (4) nízká depoziční rychlost naprašování  $a_{Ds}$  [ $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ] a nízká rychlost odprašování terče  $a_{De}$ , a (5) katoda terče musí být pouze z (dobře) vodivého materiálu, jinak hrozí vznik oblouků (řešení tohoto problému, viz. 2.6.5), popřípadě výboj nenastane [16,44].

Výhodou je, že výboj plazmatu probíhá v celém objemu mezi terčem a substrátem, a tudíž dochází k rovnoměrné depozici substrátu. Lze tak docílit homogenních tenkých vrstev na nerovných substrátech [16,44].

## 2.6.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování (MS) eliminuje většinu nevýhod konvenčního DC naprašování. Dosáhlo se toho vřazením magnetického pole do prostoru terče, které dalo vznik magnetronů. Magnetrony vytváří na povrchu terče polotoroidální tunel magnetického pole, které slouží k záchytu a zakřivení dráhy pohybujících se emitovaných sekundárních elektronů po spirále, tím se prodlouží jejich doba letu a to vede ke zvýšení ionizace plazmatu. Dochází ke zvětšení hustoty plazmatu v oblasti magnetického pole, nárůstu iontového bombardu terče a následkem toho i ke zvýšení depoziční rychlosti. Větší ionizace plazmatu umožňuje udržet výboj při nižším provozním tlaku ( $> 10^{-2}$  Pa) a nižším provozním napětí (typicky -500 V) než u konvenčního DC naprašování [43].

U nejčastěji používaných kruhových magnetronů Obr. 2.12 je magnetické pole uzavřeno mezi středovým magnetem (v ose terče) a okrajovým magnetem opačné orientace (po obvodu vnějšího okraje terče). Mezi těmito magnety dochází k uzavření siločar magnetického pole.



Obr. 2.12: Řez planárním magnetronem [48].

V povrchové konfiguraci plazmatu u magnetronu, slouží elektrické ( $\vec{E}$ ) a magnetické ( $\vec{B}$ ) pole k udržení pohybu elektronu v blízkosti terče (jež je zdrojem těchto elektronů), jak je zobrazeno na Obr. 2.12. Vlivem magnetického pole  $\vec{B}$  je elektron zachycen působením Lorenzovy síly  $\vec{F}$  a pohybuje se po polokruhových drahách Obr. 2.12.

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \mathbf{v} \times \vec{B}), \quad (2.6)$$

kde  $v$  je rychlost elektronu,  $e$  je elementární náboj. Velikost rychlosti elektronu je úměrná její energii, která je daná napětím terče  $U_d$ . Síla je přímo úměrná energii elektronu a velikosti  $\vec{B}$ , kde  $\vec{B}$  je kolmý na směr elektrického pole. Vektor  $\vec{B}$  se dělí na dvě složky, na horizontální (paralelní s povrchem terče) a na vertikální (kolmou k terči). Horizontální složka poskytuje magnetické zachytávání. Vertikální složka zabraňuje úniku elektronů z magnetického pole „tunelu“. Velikost magnetického pole bývá často přibližně 300-400 gauss (0,03-0,04 T). Napětí na terči není konstantní, snižuje se vlivem srážek elektronů s atomy Ar za vzniku iontu  $\text{Ar}^+$  a elektron ztratí energii 15,75 eV [49].

Vlivem působení Lorenzovy síly je poloměr zakřivení dráhy letu elektronu přibližně:

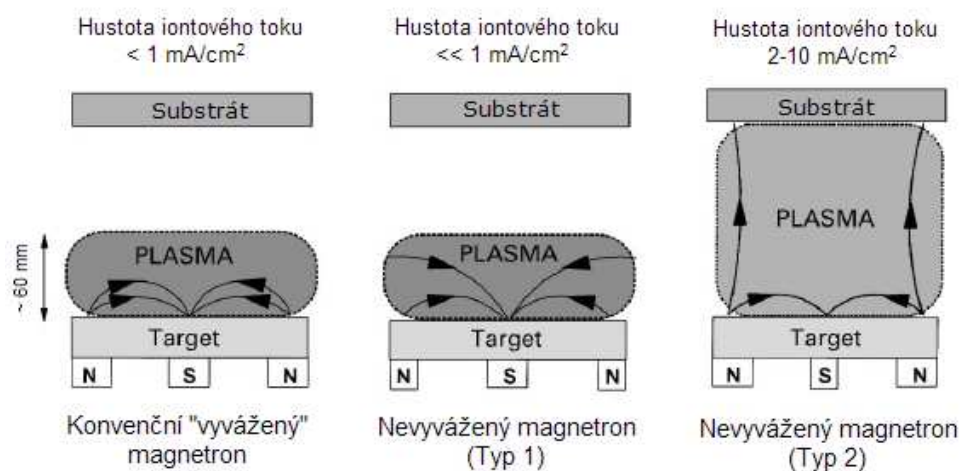
$$r_e = (2m_e/e)^{1/2} U_T^{1/2} / \vec{B}, \quad (2.7)$$

kde  $m_e$  je hmotnost elektronu [49]. Pohyb elektronu nad terčem vytváří cirkulační proud (Hallův proud), který je větší než výbojový proud  $I_d$ , a to až sedmkrát. Tento faktor závisí na tlaku plynu v depoziční komoře. Elektron tak vykonává pohyb po uzavřených spirálovitých siločarách. Frekvence tohoto spirálovitého pohybu a poloměru spirály je dána velikostí  $\vec{B}$ . Výsledný pohyb elektronu se tak dá vyjádřit vektorovým součinem  $\vec{E} \times \vec{B}$ . Elektron tak vykonává tzv. driftový pohyb, „hopsá po povrchu“. Pohyb elektronů má za následek vytvoření erozní zóny (místo vyššího úbytku materiálu) na povrchu terče v oblasti mezi magnety, označované také angl. „race track“. Interakce elektronu s elektrickým a magnetickým polem závisí na velikosti a orientaci vektoru pole ( $\vec{E} \times \vec{B}$ ) [2,49].

Magnetické pole může být vytvářeno permanentními magnety, např. neodymovými (NdFeB), nebo elektromagnety. Permanentní magnety mají tu výhodu, že mohou být umístěny tak, aby jejich siločáry probíhaly žádoucím směrem. To je u některých konfigurací elektromagnetů složitější. Elektromagnety lze použít v konfiguraci s dvěma cívkami pro vytvoření prostoru s téměř paralelními magnetickými siločárami [2,44].

### 2.6.3 Konvenční vyvážený magnetron

Rozdíly v konstrukci vyváženého a nevyváženého magnetronu jsou minimální. Avšak rozdíly v jejich účinnosti depozice jsou významné. U konvenčního magnetronu Obr. 2.13 je plazma silně vázáno na oblast u terče. Především jeho největší hustota je přibližně do 60 mm od povrchu terče. Substráty umístěné v této vzdálenosti budou podrobeny silnému iontovému bombardu, jež má silný vliv na depoziční rychlost, strukturu a vlastnosti vrstvy. Lze tak připravit tenké vrstvy o vysoké objemové hustotě. Vysokohustotní plazma má nižší impedanci, a tudíž dojde i výrazně ke snížení napětí výboje  $U_d$  (typicky - 500 V). Vrstvy mimo tuto oblast jsou naopak vystaveny plazmatu s nízkou hustotou iontového toku (typicky  $i_s > 1 \text{ mA/cm}^2$ ), jež nepostačuje pro tvorbu hustých vrstev. energii bombardujících iontů je možné zvýšit přivedením záporného předpětí na substrát. Ovšem to může vést k (i) vytvoření defektů vrstvy, (ii) ke zvýšení jejího pnutí, nebo k celé řadě negativních dopadů na vrstvu [43,44].



Obr. 2.13: Schematické znázornění oblastí výboje plazmatu u vyváženého a nevyváženého magnetronu [43].

#### 2.6.3.1 Nevyvážený magnetron

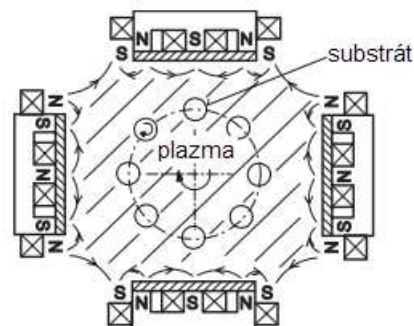
V případě nevyváženého magnetronu lze deponovat vrstvy o velké objemové hustotě, aniž by došlo ke tvorbě vnitřního pnutí, a to především vysokou hustotou iontového toku  $i_s > 2 \text{ mA/cm}^2$  a relativně nízkou energií iontů ( $< 100 \text{ eV}$ ) [43].

Nevyvážený magnetron Obr. 2.13 se vyznačuje tím, že nedochází k uzavření magnetického pole mezi centrálním a vnějším magnetem, a to vlivem rozdílné velikosti magnetických polí  $\vec{B}$ . Magnetron typu 2 má silnější magnetické pole u vnějšího magnetu, tzn., že magnetické siločáry jsou protažené až do oblasti substrátu, k němuž směřuje tok (sekundárních) elektronů. To má za následek generování plazmatu v celé oblasti mezi

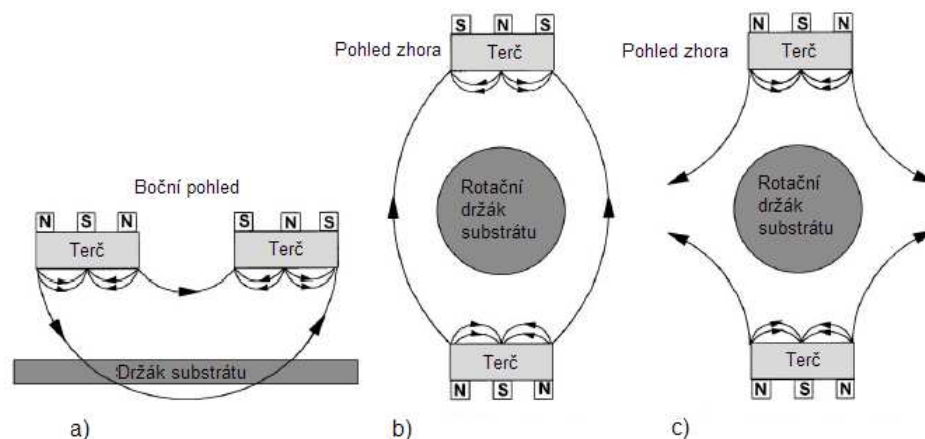
terčem a substrátem (viz. Obr. 2.13), z čehož plyne vyšší tok iontů ( $i_s > 5 \text{ mA/cm}^2$ , zhruba o řád vyšší než je u konvenčního vyváženého magnetronu [50]) na substrát. To může v některých případech nahradit nutnost záporného předpětí na substrátu (jako v případě vyváženého magnetronu). U magnetronu typu 1 má centrální magnet mnohem silnější magnetické pole než u vnějšího magnetu, a tudíž jsou siločáry magnetického pole vychýleny do stran směrem ke stěnám depoziční komory. V tomto případě je hustota plazmatu resp. hustota iontového toku na substrát nízká. Tato konfigurace magnetů není běžná a užívá se většinou v případech, kdy je cílené dosáhnout vysoké poréznosti tenkých vrstev. Dosahovalo se až 1000 násobné poréznosti než u klasického materiálu. Tyto materiály mají uplatnění jako katalyzátory, samozápalné materiály nebo nereflexivní povlaky [43].

Nevyvážený magnetron může být vybaven namísto permanentních magnetů elektromagnety. Výhodou je plynulá regulace velikosti magnetického pole  $\vec{B}$  v průběhu depozice, tím i přechod mezi vyváženými a nevyváženými magnetrony, regulování výbojového napětí  $U_d$  a kompenzace snižované tloušťky terče v místech erozivní zóny [44].

I přes mnoho výhod magnetronu je triviální konfigurace planární magnetron - terč nedostatečná pro složitější aplikace, např. vytváření vrstev na komplikovaných a rozlehlých površích komponentů (s členitým profilem). Proto, aby bylo možné komerčně využívat tuto technologii, byly zavedeny vícenásobné magnetronové systémy, např. duální magnetrony [51] Obr. 2.15 a). U vícenásobných magnetronových systémů může být magnetické pole magnetronů nakonfigurováno jako „uzavřené“ nebo „otevřené“. Tyto konfigurace jsou uvedeny na Obr. 2.14 a Obr. 2.15. Výhodou takového uspořádání je především rovnoměrná depozice vrstev, kterou umožňuje také navíc rotační držák substrátu [43].



Obr. 2.14: Schematické znázornění naprašovacího zařízení se čtyřmi magnetrony v uzavřeném magnetickém poli [44].



Obr. 2.15: Konfigurace nevyvážených magnetronů v duálním režimu, a) planární s uzavřeným magnetickým polem, b) s uzavřeným a c) otevřeným magnetickým polem [43].

## 2.6.4 Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní magnetronové naprašování (RMS) může být definováno jako rozprašování terče za přítomnosti chemicky reaktivního plynu (RG) ve směsi s inertním pracovním plynem. Materiál terče může být čistý kov, slitina kovů (mísitelných nebo nemísitelných). Reaktivní plyn reaguje jak s rozprašeným materiálem, tak i s ostatními povrchy jako terčem, substrátem a vnitřkem depoziční komory. Jedná se o nejpoužívanější techniku naprašování, kterou je možno vytvořit širokou škálu sloučenin tenkých vrstev na bázi oxidů, nitridů, karbidů, fluoridů, arsenidů, [52] popřípadě jejich kombinací, jako např. směsi nemísitelných sloučenin, nanokrystalických látek a dielektrických vrstev.

Proces reaktivního magnetronového naprašování může být podle množství reaktivního plynu rozdělen na tři režimy: (i) metalický, (ii) přechodový a (iii) reaktivní. Charakteristické pro reaktivní magnetronové naprašování (kovových nebo slitinových terčů) v reaktivním režimu je nízká rychlost depozice  $a_{D\text{com}}$  ve srovnání s depoziční rychlostí  $a_{D\text{Me}}$  v metalickém režimu (Obr. 2.16 a). Poměr depozičních rychlostí  $a_{D\text{Me}}/a_{D\text{com}}$  je pro nitridy poměrně nízký (3 - 4), kdežto u oxidů bývá vyšší (10 - 15) [44,45].

Pokles  $a_D$  při deponování v reaktivním režimu je způsoben reakcí RG s povrchem rozprašovaného terče tzv. jeho „otrávením“ a přeměnou složky, např. Al při použití dusíku jako RG na AlN. Důsledkem naprašování v reaktivním režimu může být snížení rozprašovacího výtěžku ( $\gamma_{\text{Me}} > \gamma_{\text{com}}$ , resp.  $\gamma_{\text{Al}} > \gamma_{\text{AlN}}$ ), snížení výbojového napětí  $U_d$  magnetronu (vlivem zvýšení emise sekundárních elektronů) a vznik hysterezního jevu (Obr. 2.16 b). Tento pokles depoziční rychlosti je především závislý na materiálu

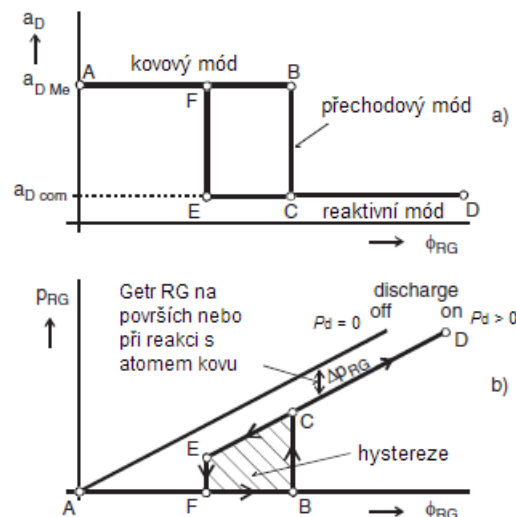


rozprašovaného terče a na druhu RG. Pokud je produktem reaktivního naprašování dielektrický materiál, mohou nastat tyto problémy [44,45]:

- (1) Povrch terče mimo erozní zónu je pokryt dielektrickou vrstvou, která se nabíjí a pokud tento náboj dosáhne průrazného napětí, vznikne mikrooblouk.
- (2) „Mizení anody“, neboli pokrytí jejího povrchu dielektrickou vrstvou. To je jedna z nevýhod DC reaktivního naprašování. Problém se dá obejít užitím např. duálních magnetronů, nebo čištěním komory.

#### 2.6.4.1 Hystereze

Efekt hystereze (Obr. 2.16) nastává v důsledku dvou protichůdných procesů, a to rozprašování povrchu terče a pokrývání jeho povrchu reakčním plynem tzv. „otravování“ terče. Obr. 2.16 b) znázorňuje závislost parciálního tlaku RG  $p_{RG}$  na průtoku RG  $\phi_{RG}$  vstupujícího do depoziční komory v době výboje (discharge on), resp. ve vypnutém režimu (discharge off).



Obr. 2.16: Schematické zobrazení hysterezní smyčky (a) depoziční rychlosti  $a_D$  a (b) parciálního tlaku RG  $p_{RG}$  jako funkce průtoku RG  $\phi_{RG}$  [45].

Pro malé hodnoty průtoku RG  $\phi_{RG}$  (interval A-B) všechen RG reaguje s rozprašeným kovem. Tento interval je označován jako kovový režim. V bodě B je maximální průtok  $\phi_{RG}$ , který getruje s rozprašovaným kovem beze změny celkového tlaku plynu. Každý malý nárůst průtoku  $\phi_{RG}$  má za následek skokové zvýšení tlaku RG  $p_{RG}$  v depoziční komoře a skokové snížení depoziční rychlosti  $a_D$ . Tento jev nastane v důsledku nespotřebovaného RG, dochází k otrávení povrchu terče a tím k poklesu rozprašovacího výtěžku. Interval (B-C) se označuje jako přechodový režim, kde výsledný

materiál má strukturální vlastnosti jak z kovového, tak i z reaktivního režimu. Vyznačuje se vyšší  $\alpha_D$  narozdíl od reaktivního režimu. Další zvyšování  $\phi_{RG}$  v C-D vede k lineárnímu zvyšování  $p_{RG}$  s téměř konstantní hodnotou depoziční rychlosti, která je typická pro reaktivní režim naprašování. Při snižování průtoku  $\phi_{RG}$  dochází v C-E k odprašování reaktivní složky z povrchu terče. Po očištění terče, vzroste v E-F rozprašovací výtěžek, dojde k prudkému poklesu  $p_{RG}$  a k návratu do kovového režimu. Tímto způsobem je tvořena hysterezní smyčka [44,45].

Prudký nárůst tlaku  $p_{RG}$  z B do C (viz. Obr. 2.16 b) je nežádoucí jev, jelikož zabraňuje vzniku tenkých vrstev v přechodovém režimu, se stechiometrií odpovídající tlaku  $p_{RG}$  a intervalu B-C. V těsné blízkosti tohoto intervalu způsobuje hysterezní jev nestabilitu naprašování. Experimenty však ukazují, že právě v tomto intervalu se mohou vytvářet jak stechiometrické vrstvy, tak i podstechiometrické vrstvy s novými zajímavými vlastnostmi. Výhodou je, že stechiometrické vrstvy, vytvořené v přechodovém režimu jsou deponovány při podstatě vyšších depozičních rychlostech ve srovnání s jejich depozicí v reaktivním režimu [45]. Proto se vynakládá snaha k nalezení způsobů depozice vrstev v přechodovém režimu pro využití v průmyslových aplikacích. Jednotlivé způsoby jak omezit hysterezi jsou popsány v [44,45,53].

Jeden ze způsobů jak potlačit hysterezi je založen na principu zvýšení čerpací rychlosti. Při naprašování se tak sníží adsorpce RG na površích terče a stěnách komory a sníží se přebytek RG plynu v depoziční komoře [45].

### 2.6.5 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování

Při reaktivním magnetronovém naprašování nevodivých vrstev může vznikat na terči mimo erozní zónu dielektrická vrstva, které se postupně nabíjí. Při překročení jeho dielektrické pevnosti dojde k průrazu, který se projeví vznikem elektrického oblouku na povrchu terče. Doba nabíjení dielektrické vrstvy je dána vztahem:

$$t = C \frac{U_d}{I_d} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S E_B d}{J_i S} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_B}{J_i}, \quad (2.8)$$

kde  $C$  je kapacita dielektrika,  $U_d$  napětí na terči resp. výboje,  $I_d$  je proud výboje,  $E_B$  je intenzita elektrického pole pro průraz dielektrika,  $\varepsilon_r$  je dielektrická konstanta vrstvy (relativní permitivita),  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $J_i$  označuje hustotu výbojového proudu,  $S$  vyjadřuje plochu dielektrika (kondenzátoru), resp. plochu terče, a  $d$  je aktuální tloušťka vrstvy na terči. Řešením je použití pulzního magnetronového naprašování.

Proto, aby nedocházelo k tvorbě oblouků na povrchu terče, musí frekvence výboje  $f_r$  být vyšší než kritická frekvence  $f_{cr}$ , která je daná závislostí [45,53]:

$$f_r > f_{cr} = \left( \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_B}{J_i} \right)^{-1} . \quad (2.9)$$

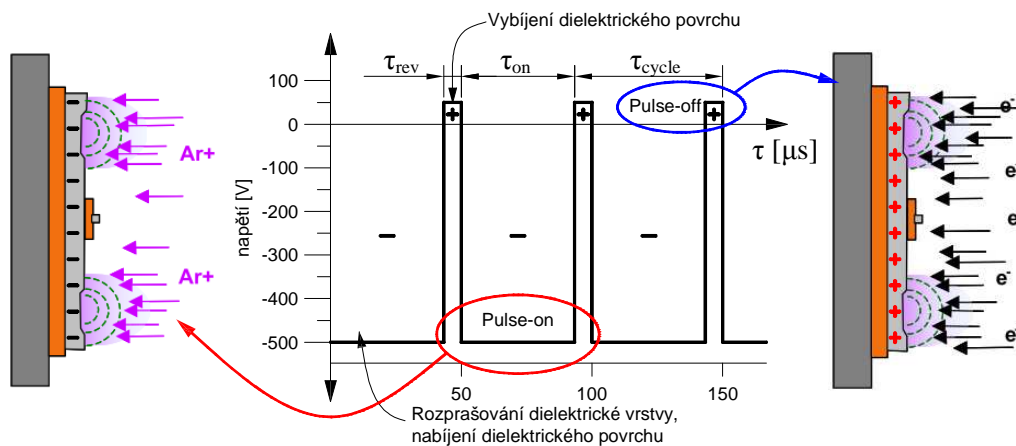
Vznik těchto oblouků je nežádoucí jev a má za následek celou řadu nepříznivých událostí jako: (i) zhasnutí doutnavého výboje, (ii) lokální přehřátí terče, (iii) změnu procesu z odprašování na odpařování terče, (iv) vyražení makročástic resp. klastrů z povrchu terče (o průměru v rozmezí 1  $\mu\text{m}$  až 50  $\mu\text{m}$ ), (v) krátkodobý přechod z reaktivního módu do módu metalického (v závislosti na složení plazmatu) [53]. Podstatný význam z těchto událostí mají vyražené makročástice z terče, které mohou mít negativní dopad na růst vrstvy, zejména např. pro optické nebo antikorozní vrstvy. Takto poškozený povrch terče může být zdrojem dalších oblouků (jelikož se opět v jeho dutinách kumuluje náboj), vedoucích k lavinovému zvyšování frekvence vytváření dalších. Dochází také k lokálnímu přehřátí terče, a u křehkých materiálů terče může dojít až k jeho popraskání a tedy k jeho úplnému zničení. Proto proces reaktivního magnetronového naprašování bývá v průmyslovém odvětví kontrolován zpětnou vazbou, která zajišťuje stabilní průběh depozice a omezuje výkyvy v depozičních parametrech, jako např.  $T_s$ ,  $I_d$ ,  $U_d$ ,  $p_T$ , apod. Tyto výkyvy zpravidla ovlivňují strukturu a stechiometrii vrstvy nežádoucím způsobem. Kromě toho přítomnost elektrických oblouků vede k silným výkyvům výkonnostních parametrů zdroje magnetronu, které jej mohou poškodit až nenávratně zničit [43].

Pulzní (DC) magnetronové naprašování (PMS) překonává mnohé problémy, na které se dá narazit při reaktivním magnetronovém naprašování, jako zmiňované vytváření oblouku. K zabránění vzniku oblouků se využívá způsobu periodického vybíjení náboje na povrchu té dielektrické vrstvy. Jako zdroje periodických signálů se nejčastěji využívají AC nebo DC pulzní zdroje středních frekvencí (MF - z angl. „Medium-Frequency“), o frekvenčním rozsahu nejčastěji 10 až 250 kHz. Bylo zjištěno, že použitím pulzního DC zdroje při naprašování nevodivých vrstev a při správně zvolených frekvencích, dochází k potlačení výskytu oblouků a v důsledku toho i ke snížení počtu defektů a nečistot vytvářených v průběhu depozice [43,54].

I přes dostupnost a možnost volby AC pulzních napájecích zdrojů jsou často pro aplikace PMS využívány DC zdroje. V případě DC pulzních zdrojů je terč v době pulzu  $\tau_{on}$  (pulse-on) rozprašován napětím katody typicky  $U_d = -400$  až  $-500$  V. Doba pulzu  $\tau_{on}$  je kratší než doba nabití dielektrika a jeho průrazu. K vybíjení dielektrické vrstvy

dochází v druhé půlce periody v době  $\tau_{\text{off}}$  (pulse-off), při které se katoda vystaví na zlomek sekundy např. nulovému potenciálu (zemi). K dispozici jsou dva režimy DC výbojů: unipolární a bipolární. V unipolárním režimu naprašování klesá napětí při  $\tau_{\text{off}}$  na hodnoty  $U_d = 0 \text{ V}$ . V bipolárním režimu (viz. Obr. 2.17) při  $\tau_{\text{off}}$ , který se také označuje jako reverzní pulz, roste napětí naopak do kladných hodnot, např.  $U_d = +50 \text{ V}$ . Kladné napětí  $U_d$  se využívá pro rychlejší vybíjení náboje na povrchu terče, kde přivedené elektrony z plazmatu rychleji neutralizují náboj na povrchu terče, který se nabíjí kladnými ionty pracovního plynu. Nevýhodou toho je, že přivedené elektrony z plazmatu mají vysokou teplotu (tisíce °C) a tepelně zatěžují terč. Proto musí být doba  $\tau_{\text{off}}$  pokud možno co nejkratší. Hodnota reverzního pulsu se často stanovuje na 10 % až 20 % napětí výboje  $U_d$ . Pokud reverzní pulz tvoří desítky % napětí výboje  $U_d$ , hovoříme o asymetrickém bipolárním DC pulzu. V opačném případě, pokud je reverzní puls 100 %  $U_d$ , hovoříme o symetrickém bipolárním DC pulzu Obr. 2.17 [43].

Při zvýšení reverzního pulsu z 10 % na 20 % (někdy i více) z napětí katody  $U_d$  a při současném zachování všech depozičních parametrů, může dojít ke zvýšení depoziční rychlosti až o 50 %. To je způsobeno tzv. samočisticím efektem terče během reverzního pulsu, kdy je na terči kladné napětí [43].



Obr. 2.17: Znárodnění asymetrického bipolárního pulsu pro DC zdroj pulzního naprašování. Frekvence pulsu 20 kHz (45  $\mu\text{s}$ ) a doba vybíjení terče je 5  $\mu\text{s}$  [43,55].

Důležitým parametrem periodických obdélkových signálů u pulzních zdrojů je tzv. střída (angl. - „duty cycle“), která udává procentuální dobu trvání pulzu  $\tau_{\text{on}}$  vůči celkové periodě  $T$  ( $\tau_{\text{cycle}}$ ) a je dána vztahem:

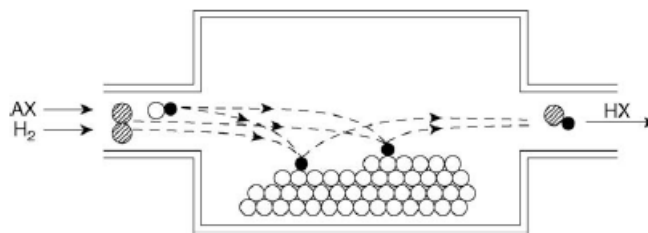
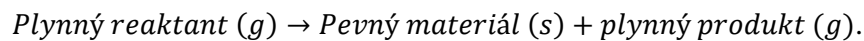
$$DCL = \frac{\tau_{\text{on}}}{T} 100 [\%]. \quad (2.10)$$

## 2.7 Další metody vytváření tenkých vrstev

Mezi další metody přípravy tenkých vrstev systému Al-Si-N patří [56,57]:

### 2.7.1 Depozice z plynné fáze

Nejrozšířenější způsob přípravy tenkých vrstev je chemická depozice z plynné fáze CVD (angl. „Chemical Vapour Deposition“). Neboli proces, při kterém těkavá sloučenina materiálu (prekurzoru), který má být deponován, chemicky reaguje s dalšími plyny, čímž vzniká netěkavá sloučenina, která je atomárním způsobem deponována na vhodně umístěném substrátu [58]. Tedy plynný prekursor vstupuje do reakční komory (reaktoru) Obr. 2.18, ve které v blízkosti povrchu substrátu reaguje chemickou reakcí, zapsanou ve tvaru:



Obr. 2.18: Princip CVD procesu [59].

Jako prekursor se nejčastěji používají halové prvky např.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GeI}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ , atp. Pro to, aby prekursor reagoval s povrchem substrátu, je nezbytná jeho tepelná aktivace. Podle teploty aktivace prekursoru se proces CVD dělí na nízkoteplotní a vysokoteplotní. U nízkoteplotní depozice se teplota pohybuje v rozsahu 325 až 450 °C a u vysokoteplotní je rozsah teplot 800 až 1100 °C v reakční zóně a v depoziční 600 až 700 °C. Dále se vysokoteplotní depoziční procesy rozlišují podle způsobu zahřívání reaktorů: (i) s horkou stěnou (kde dochází i k pokrývání povrchu stěn) a (ii) se studenou stěnou, přičemž se ohřívá přímo substrát (výhodou je možnost vytvářet epitaxních vrstev). Podle tlaku v depoziční komoře se dělí na atmosférické (nízkoteplotní) a nízkotlaké, APCVD (angl. „atmospheric pressure“ CVD), resp. LPCVD (angl. „low pressure“ CVD) nebo UHVCVD (angl. „ultra high vacuum“ CVD). Nízkotlaké depozice mají oproti atmosférickým vyšší depoziční rychlost, lepší rovnoměrnost pokrytí vrstev a nižší hustotu částic.

Tepelná aktivace prekursoru může být také vyvolána např. asistencí laseru LECVD (angl. „laser-enhanced CVD“), popřípadě plazmatem doutnavého výboje PACVD resp.

PECVD (angl. „plasma-assisted“ resp. „plasma-enhanced CVD“). Výhodou PECVD je nízká teplota depozice  $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nízká teplota depozice ( $300\text{ až }800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) může být dosažena i použitím metody MOCVD (angl. „metal-organic CVD“) s prekurzory např. z trimetyl-india (TMIn) nebo trimetyl-galia (TMGa) [58,60,61].

CVD technika je známa svou univerzálností, vytvářením materiálů o různých vlastnostech a s různými aplikacemi, jako např.: mikroelektronika, polovodičové lasery, optická vlákna, solární články, uhlíkové nanotrubičky, tenké vrstvy, vysokoteplotní supravodiče, vlákna (z Si, B-C, Si-C), dekorativní vrstvy, vodivé vrstvy (displeje), apod. [59].

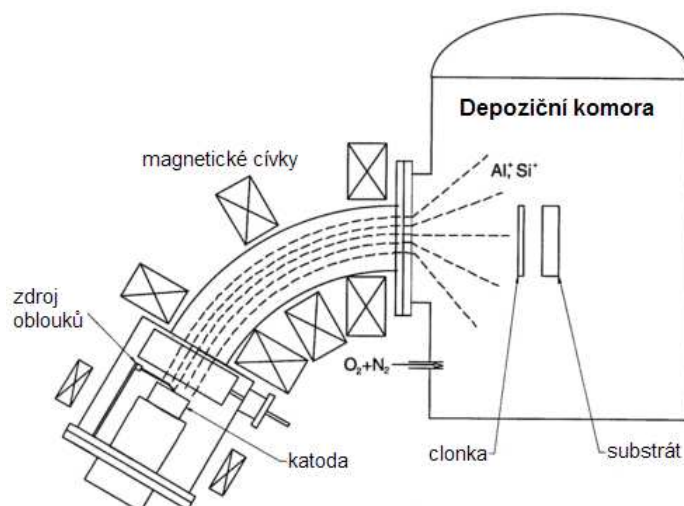
Výhody CVD [61]: (i) depozice nezávisí na pozici (směrnosti) zdroje, to umožňuje deponovat na různě členité povrchy v prohlubních a děrách, (ii) rychlost depozice je velmi vysoká (někdy vyšší než u PVD), (iii) není podmínka ultra vysokého vakua. Disponuje vysokou flexibilitou a umožňuje změny depozičních parametrů během procesu.

CVD má mnoho modifikací, které se snaží potlačit jeho nevýhody vůči ostatním metodám, jako je např. PVD. Avšak obecně lze říci, že mezi nejčastější nevýhody CVD metod patří vysoká depoziční teplota  $> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , při které není mnoho substrátů tepelně stabilních, a toxicita prekurzorů a jejich produktů (silné kyseliny, hořlaviny, samozápalné a vysoce korozní látky) [61].

## 2.7.2 Obloukové napařování

Katodová oblouková depozice (angl. „Cathodic Arc Deposition“, nebo Arc-PVD) je jedna z metod PVD napařování, kde elektrický oblouk odpařuje materiál katody (terče), který následně kondenzuje na povrchu substrátu a vytváří tenkou vrstvu. Výhodou je vysoká depoziční rychlost až  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Odpařování katody obloukem probíhá ve vakuu při nízkém napětí ( $15\text{--}100\text{ V}$ ) plazmatu o vysoké proudové hustotě ( $10^4\text{--}10^6\text{ A}/\text{cm}^2$ ). Na povrchu elektrod katody vznikají malé (řádově mikrometry velké), vysokoenergetické emitující oblasti - body (spoty). Lokální teplota ve spotu se pohybuje extrémně vysoko (až  $15000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), následkem čehož dojde k vypařování materiálu katody vysokou rychlostí ( $250\text{--}350\text{ m}/\text{s}$ ) a vzniku „kráteru“ v daném místě. Katodový spot je aktivní pouze krátkou dobu, poté samovolně zhasne a znovu se zažehne v těsné blízkosti předchozího. Jelikož oblouk tvoří elektrony, může být jeho pohyb řízen použitím elektromagnetického pole, čehož se v praxi využívá k jeho přesouvání, aby došlo k rovnoměrnému rozprašení celého povrchu terče [2,57].



Obr. 2.19: Schematické znázornění systému filtrovaného obloukového napařování [57].

Oblouk má extrémně vysokou hustotu energie, což vede k vysoké úrovni ionizace (30-100 %). Obsahuje vícenásobně nabitě ionty, neutrální částice, klastry a makročástice (droplety). Nevýhodou je, pokud spot oblouku zůstane na terči příliš dlouhou dobu, vypaří se z jeho povrchu velké množství makroskopických částic (dropletů) a ty pak škodí rostoucí vrstvě a její adhezi k substrátu. Proto byl vytvořen tzv. filtr z ohnutého tubusu a magnetického pole, které ohýbá tok iontů (depozitu) a tím magneticky odděluje nevodivé makroskopické částice a droplety. Filtrovaná oblouková depozice (angl. „Filtred Arc deposition“ - FAD) Obr. 2.19, patří mezi nové depoziční techniky, vyznačující se vysokým stupněm ionizace, a kde energie nalétávajících částic je větší než u PVD technik jako jsou tepelné napařování a magnetronové napařování [57].

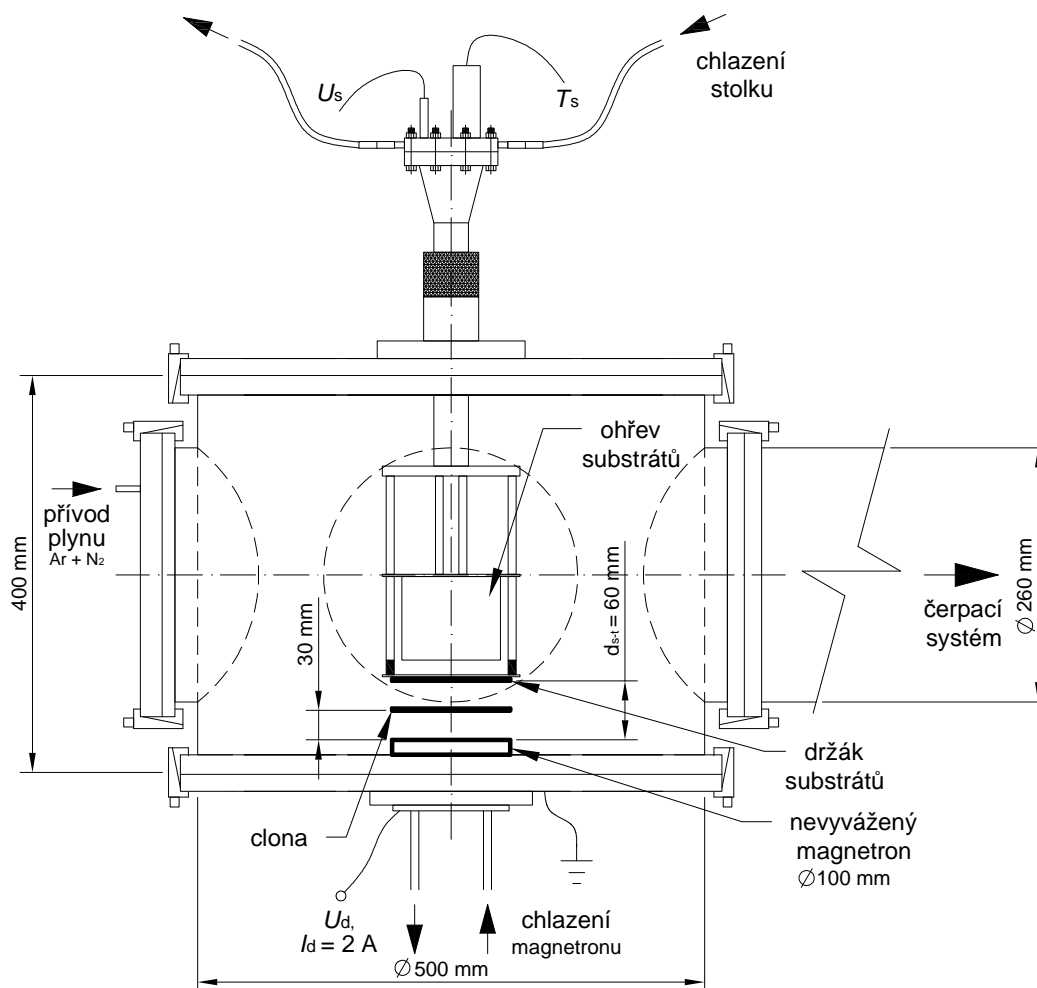
## 3 Cíle diplomové práce

- (1) Prostudovat současný stav problematiky magnetronového naprašování nitridových vrstev materiálů a vyšetřování jejich mechanických vlastností.
- (2) Seznámit se s procesem reaktivního magnetronového naprašování a metodami charakterizace tenkých vrstev.
- (3) Najít podmínky, při nichž se vytváří Al-Si-N vrstvy odolné proti vzniku trhlin a tyto vrstvy reprodukovatelně připravit.



# 4 Zvolené metody zpracování

## 4.1 Zařízení pro přípravu vrstev Al-Si-N



Obr. 4.1: Schematické znázornění depoziční komory s jedním magnetronem.

Vakuová komora (Obr. 4.1) se skládá z válce tvořeného nerezovou ocelí  $\varnothing 500$  mm o výšce 400 mm. V horní přírubě je umístěn vyhřívaný držák substrátů (stolek) kruhového tvaru o průměru 80 mm (116 mm průměr prstence) a celkové ploše  $50 \text{ cm}^2$  (včetně úchytného kroužku). Pod ním v jedné ose ve spodní přírubě je umístěn nevyvážený magnetron typu 2 (kap. 2.6.3.1) o vnějším průměru 116 mm a celkové ploše  $106 \text{ cm}^2$ , který je přímo chlazený vodou. Vzdálenost terč-substrát  $d_{s-t}$  je plynule volitelná v rozsahu 60 až 100 mm. Ohřev stolku je zajištěn sáláním odporového drátu a lze tak dosáhnout teplot až  $T_s = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Těleso nosoucí topnou spirálu je chlazeno vodou. Teplota substrátu  $T_s$  je

snímána termočlánkem typu K (chromel-alumel) přímo z držáku substrátu. Držák substrátu je elektricky odizolován od zbývajících částí stolku, které jsou uzemněny společně s depoziční komorou. Na stolek je možné přivést předpětí  $U_s = U_b$ , popřípadě jej nechat na plovoucím potenciálu  $U_s = U_{fl}$ . Mezi terčem a substráty je uzemněná clona, která brání depozičnímu toku během čištění terče, čištění substrátů (etchingu) a během nastavení depozičních parametrů.

Mezi čerpacím systémem a depoziční komorou se nachází škrtící clona, která umožňuje plynulou regulaci čerpací rychlosti.

Vakua v depozičním systému je dosaženo dvoustupňovým systémem vývěv, kdy se nejprve rotační vývěvou dosáhne primárního vakua ( $\sim 0,5$  Pa) a vysokého vakua se dosáhne difúzní vývěvou ( $\sim 10^{-4}$  Pa). Před depoziční komorou byla vakuová komora vyčerpána na tlak  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa.

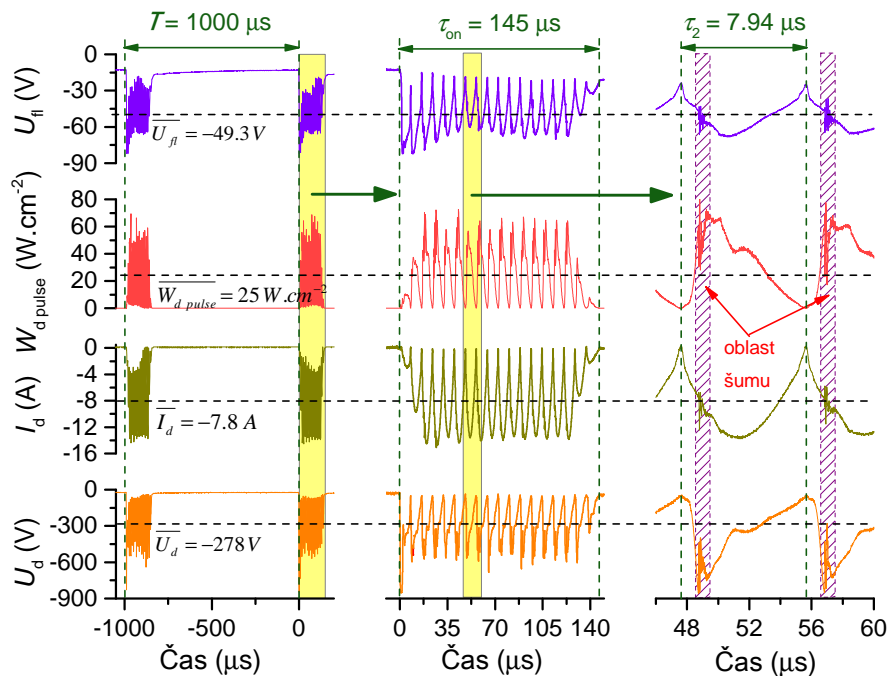
Pro měření tlaků středního a vysokého vakua v komoře, na výstupu difúzní vývěvy a před vstupem do rotační vývěvy se používají Piraniho měrky. Základní tlak v komoře před depoziční komorou je měřen pomocí ionizační Penningovy měrky a tlak během depoziční komory membránovou kapacitní měrkou.

Výbojové plyny (argon a dusík) jsou distribuovány ze společného rozvodu a jejich průtok je regulován průtokoměry MKS 1479A s řídicí jednotkou MKS 647C.

#### 4.1.1 Zdroje napětí

Pro depoziční vrstev Al-Si-N na systému s jedním magnetronem byl použit AC pulzní zdroj DORA 900 V / 63 kHz s pulzní šířkovou modulací (PWM). Základní frekvence je  $f_r = 1$  kHz, resp. perioda  $T = 1$  ms. Frekvence uvnitř pulzu v AC režimu je  $f_{r1} = 63$  kHz. Pro zapojení s jedním magnetronem je ve zdroji výstup obousměrně usměrněn Graetzovým můstkem, tj. na výstupu je  $f_{r2} = 126$  kHz ( $\tau_2 = 7,94$   $\mu$ s). Maximální napětí naprázdno je  $U_{0\max} = 900$  V, skutečné hodnoty  $U_{\max}$  a  $I_{\max}$  jsou dány zejména impedancí plazmatu a nelze je řídit. Při dané impedanci plazmatu zdroj operoval s konstantním maximálním výstupním proudem uvnitř pulzu  $I_{\max}$ , pohybujícím se v rozmezí  $I_{\max} \approx 13 \div 16$  A. Střední hodnota proudu  $I_{da}$  je řízena pomocí PWM volbou střídy  $\tau_{on}/T$  na potenciometru zdroje, kde  $\tau_{on}$  je celková doba pulzu, resp. „šířka balíku pulzů  $\tau_2$ “ (viz. Obr. 4.2). Nominální hodnota proudu je měřena obvodem sestávajícím z usměrňovacího Graetzova můstku, vyhlazovacích kondenzátorů a A/D převodníku. Výpočet této hodnoty lze popsat vztahem:  $I_{da} = I_{\max} \tau_{on}/T$ , jež se zobrazuje na ampérmetru zdroje. Výpočet střední

hodnoty proudu v pulzu lze popsat vztahem:  $\bar{I}_{da} = 2/\pi \cdot I_{max}$  za předpokladu usměrněného sinusového průběhu. Časové průběhy výbojového proudu  $I_d$  a napětí  $U_d$  zdroje, potenciálu na substrátu  $U_s$  a proudu tekoucí substrátem  $I_s$ , byly zaznamenávány při každé depozici osciloskopem Tektronix TPS 2024 proudovou sondou Tektronix TCPA 300. Výbojové charakteristiky středních hodnot  $\bar{U}_d, \bar{I}_d, \bar{W}_d, \bar{U}_s$ , resp.  $\bar{U}_{fl}$  byly vypočteny numerickou integrací v době pulzu  $\tau_{on}$  takto znázorněných průběhů. Z těchto hodnot byl vypočítáván výkon  $P_{d\ pulse}$  [kW] a výkon vztažený na jednotku plochy terče  $W_{d\ pulse}$  [W · cm<sup>-2</sup>]. Typický průběh je znázorněn na Obr. 4.2, který je patrný právě při depozici v reaktivním režimu. Za povšimnutí stojí vysokofrekvenční šum (znázorněný šrafováním), daný zdrojem DORA.



Obr. 4.2: Typické časové průběhy plovoucího potenciálu  $U_{fl}$ , napětí a proudu výboje  $U_d$  resp.  $I_d$ , a výkonu v pulzu  $W_{d\ pulse}$  dodaný jednotce ploše, pro vrstvu (# 011), při depozičních podmínkách:  $I_{da} = 2\text{ A}$ ,  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $d_{s-t} = 80\text{ mm}$ ,  $U_s = U_{fl}$ ,  $p_T = 0,5\text{ Pa}$ ,  $p_{N_2}/p_T = 0,2$ .

Jako zdroj k čištění substrátů (angl. „etching“) a předpětí  $U_s$  na substrátu byl použit DC zdroj MDX 1K s možností regulace výstupního napětí, proudu nebo výkonu. K němu je napojena pulzní jednotka SPARC-LE V s aktivním sledováním výboje a možností potlačení výskytu (mikro) oblouků. Oba zdroje vyrábí firma Advanced Energy. Výhodou této pulzní jednotky je možnost nastavení základní frekvence  $f = 1 \div 40\text{ kHz}$ , nastavení doby vybíjení terče, tzv. kladného reverzního pulzu  $\tau_{rev} = 1 \div 10\ \mu\text{s}$  a velikost reverzního napětí  $U_{rev}$ , tj. 10 nebo 20 % z  $U_s$ .

### 4.1.2 Složení terče

Pro depozici vrstev Al-Si-N byl použit slitinový terč Al-Si s 10 hm. % Si o rozměrech  $\varnothing 100 \times 8$  mm.

### 4.1.3 Substráty a jejich příprava před depozicí

Vrstvy byly deponovány na substráty typu P z monokrystalického Si (100) pro měření mechanických vlastností, tribologických vlastností, indentační zkoušky a XRD o rozměru  $20 \times 20 \times 0,63$  mm<sup>3</sup>, a pro měření vnitřního pnutí ve vrstvách a průřezů v SEM, o rozměru  $5 \times 30 \times 0,63$  mm<sup>3</sup>, Mo plech pro ohybové zkoušky o rozměru  $50 \times 13 \times 0,1$  mm<sup>3</sup>, a sodnovápenaté sklo pro měření optických vlastností o rozměru  $10 \times 15 \times 1$  mm<sup>3</sup>.

Povrch substrátů byl před depozicí zbaven hrubých nečistot v ultrazvukové čističce ponořené v acetonové lázni. Pro zajištění maximální čistoty povrchu byly substráty před depozicí ve vakuové komoře podrobeny čištění plazmatem, resp. odprašováním v argonovém výboji při tlaku  $p_T = 2$  Pa po dobu 10 min. Parametry zdroje pro čištění plazmatem jsou k dispozici v Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Parametry zdroje pro čištění plazmatem MDX s pulzní jednotkou Advanced Energy SPARC-LE V.

$I_e$ [A]	$U_e$ [V]	$f_r$ [kHz]	$T$ [μs]	$\tau_{on}$ [μs]	$\tau_{rev}$ [μs]	$\tau_{on}/T$ [%]	reverzní pulz [%]	$U_{rev}$ [V]
0,95	-400	40	25	15	10	60	10	+40

## 4.2 Charakterizace připravených vrstev

### 4.2.1 Tloušťka a vnitřní pnutí vrstev

Pro měření tloušťky  $h$ , depoziční rychlosti  $a_D = h/t_D$  (kde  $t_D$  je doba depozice), drsnosti  $R_a$  a pnutí vrstev  $\sigma$  byl použit dotkový profilometr Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Měřícím prvkem je diamantový hrot, který se při dané přítláčné síle posunuje po povrchu vzorku. Určení tloušťky vrstvy spočívá v proměření profilu rozhraní, které vytvoří uchycení (ocelovým přítláčným plechem ke stolku) nebo zakrytí části substrátu během depozice.

Hodnoty vnitřního pnutí ve vrstvách je možné určit na základě Stoneyho vzorce [17] z měření průhybu substrátu před a po depozici vrstvy.

## **4.2.2 Hodnocení povrchu a mikrostruktura vrstev**

### **4.2.2.1 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)**

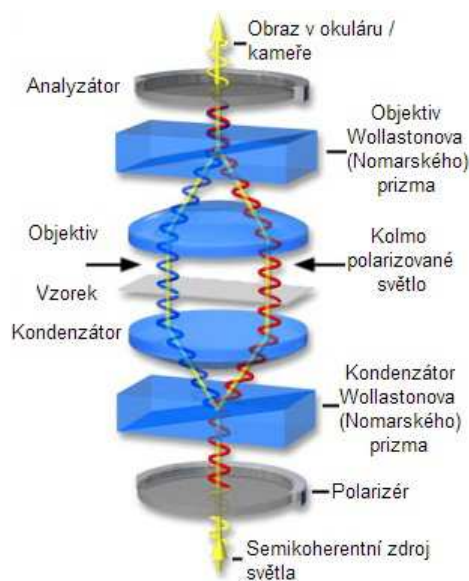
Jednou ze základních technik hodnocení povrchů nebo průřezu (tzv. „cross section“) vrstev je SEM. Základem tohoto mikroskopu je tubus s vysokým vakuem ( $10^{-3}$  Pa), elektronová tryska (Wehneltův válec) se žhavenou W katodou, elektromagnetické čočky a clonky, vychylovací cívky (které slouží pro sken vzorku) a detektory sekundárních elektronů (SE), zpětně odražených elektronů (BSE), charakteristického RTG záření (EDS, WDS), Augerových elektronů (AE) a katodoluminiscence. Elektronová tryska produkuje vysoce energetický urychlený primární svazek elektronů o energii jednotky až desítky keV.

Při dopadu primárního svazku elektronů na povrch elektricky vodivého vzorku dochází k interakci s atomy, resp. s jejich elektronovými obaly k rozptylu (pružně, nepružně) popřípadě k difrakci elektronů. Část primárních elektronů rozptýlených pružně nese informaci především o povrchu hmotnosti atomů. Kdežto elektrony rozptýlené nepružně vedou atom k jeho excitaci nebo ionizaci a udávají informaci o povrchu (reliéfu) materiálu (jako, SE, BSE, AE, apod.) nebo generují RTG záření, resp. charakteristické záření, které nese informaci o prvkovém složení.

Nevýhodou SEM je to, že zkoumaný vzorek musí být z vodivého materiálu. Jinak se povrch nabíjí elektrony a přesevřtluje se. Proto se u nevodivých vrstev na povrch nanášela tenká vrstvička uhlíku a vzorky byly pozorovány při nízkém urychlovacím napětí  $1 \div 5$  keV. Vrstvy Al-Si-N byly pozorovány řádkovacím elektronovým mikroskopem Hitachi TU70.

### **4.2.2.2 Optická mikroskopie**

Pro vyhodnocování povrchu při zkoušce odolnosti proti vzniku trhlin indentačním testem byl použit optický mikroskop Axio Imager.Z2m. Vzorky byly pozorovány při celkovém zvětšení 1000x. Jako metoda zvyšující kontrast ve světelném mikroskopu byl zvolen Nomarského diferenciální interferenční kontrast (DIC) Obr. 4.3 [62,63]. Výsledkem je optický reliéf, který je obdobný reálnému prostorovému reliéfu.



Obr. 4.3: Nomarského diferenciální interferenční kontrast (DIC) [64].

### 4.2.3 Fázové složení a mikrostruktura vrstev

Určení mikrostruktury a fázového složení vrstev bylo provedeno pomocí rentgenové difrakční analýzy. Metoda vychází z pravidelného uspořádání atomů v krystalických látkách. Dopadá-li svazek RTG paprsků na krystalickou mřížku, dojde vlivem pružného rozptylu k rozkmitání elektronů ve valenčních slupkách atomů, které jsou zdrojem sekundárního RTG záření o stejné vlnové délce jako dopadající. RTG difrakci si můžeme představit jako konstruktivní interferenci sekundárních vln po ohybu primárního rentgenového záření na elektronovém obalu atomu. K difrakci na krystalových mřížkách dochází, pokud jsou splněny podmínky dané Braggovou rovnicí:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta, \quad (4.1)$$

kde  $n$  je řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka RTG záření,  $d$  je mezirovinná vzdálenost a  $\Theta$  je úhel, který svírá rovina s dopadajícím a odraženým paprskem. Výsledkem difrakce je záznam (difraktogram), ze kterého lze na základě polohy difrakčních linií stanovit, jaké krystalické fáze jsou v daném vzorku zastoupeny.

Rentgenová difrakční metoda byla provedena na difraktometru PANalytical X'Pert PRO pracující v Bragg-Brentanově uspořádání. Toto uspořádání umožňuje zaznamenat difrakci dopadajícího svazku pouze na krystalových rovinách rovnoběžných s povrchem substrátu. Zdroj RTG záření tvoří měděná výbojka generující záření Cu-K $\alpha$  o vlnové délce  $\lambda = 0,154187$  nm. Záření Cu-K $\alpha$  bylo filtrováno použitím niklového filtru. Pro snímání RTG záření byl použit polovodičový detektor X'Celerator.

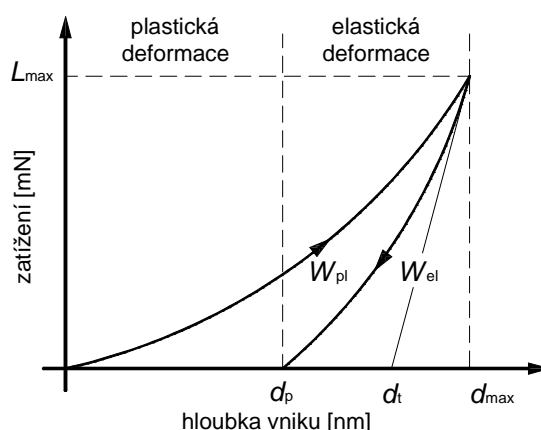
## 4.2.4 Transmittance vrstev

Pro měření transmittance vrstev deponovaných na skleněný substrát byl použit dvoupaprskový spektrofotometr CARY 7000 (Agilent Technologies). Přístroj umožňuje měřit transmittanci a reflektanci. Parametry vlastního přístroje (zejména pro měření transmittance) zahrnují rozsah vlnových délek 175-3300 nm (0.38-7.1 eV), rozlišení 0.05 nm (UV a viditelná oblast) - 0.2 nm (NIR oblast) a fotometrický rozsah 10 absorbancí (tj. citlivost až 10<sup>-10</sup>).

## 4.2.5 Mechanické vlastnosti vrstev

Měření mechanických vlastností jako jsou tvrdost  $H$ , efektivní Youngův modul  $E^*$ , elastická vratnost  $W_e$  a poměr  $H/E^*$  bylo prováděno na základě indentační zkoušky. Zkouška spočívá ve vtláčení diamantového hrotu (indentoru) do povrchu tenké vrstvy. Jako indentor v této zkoušce byl použit Vickersův čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°.

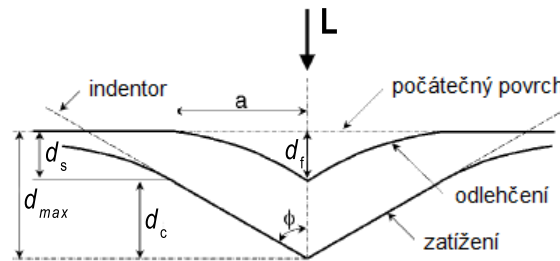
Při zatěžování a odlehčování vzorku po dobu  $t$ , vznikne tzv. indentační křivka Obr. 4.4, neboli závislost hloubky vniku  $d$  na působící síle  $F$ , resp. zatížení  $L$ . Podstatou křivky je, že zobrazuje průběh průniku hrotu vrstvou, tedy jestli vrstva prasklá nebo ne (náhlou změnou průběhu) a průběh zatěžovací a odlehčovací, který ukazuje podíl plastické deformace. Plocha pod zatěžovací křivkou  $W_{tot}$  označuje celkovou práci potřebnou pro vytvoření vtisku a plocha pod odlehčovací křivkou  $W_{el}$  je rovna elastické práci. Rozdíl mezi celkovou prací a elastickou prací udává plastickou práci  $W_{pl} = W_{tot} - W_{el}$ .



Obr. 4.4: Indentační (zatěžovací, resp. odlehčovací) křivka.

## (1) Tvrdost vrstev:

Tvrdost je jedna ze základních hodnot charakterizující mechanické vlastnosti materiálu. Definuje se jako odpor materiálu proti lokální plastické deformaci, která je vyvolána zatěžováním indentoru  $L$ . Hlavní rozdíl měření mikrotvrdosti spočívá ve velikosti maximální zátěže  $L_{\max}$ . Ta se pohybuje v rozmezí 5 až 100 mN v závislosti na tloušťce vrstvy, resp. hloubce průniku indentoru Obr. 4.5.



Obr. 4.5: Znárodnění průniku indentoru do materiálu a jejich parametry při zatížení a odlehčení, kde  $d_p$  udává plastickou hloubku.

Tvrdost materiálu můžeme obecně definovat jako:

$$H = \frac{L_{\max}}{A(d)}, \quad (4.2)$$

kde  $L_{\max}$  je maximální aplikovaná síla při zatěžování a  $A(d)$  je plocha otisku zanechaná indentorem, která je funkcí hloubky  $d$ .

Pro měření tvrdosti vrstev Al-Si-N byla použita tzv. indentační tvrdost, která je definovaná normou ISO 14577-1:2002 jako:

$$H_{IT} = \frac{L_{\max}}{A_p} = \frac{L_{\max}}{24,50 \cdot d_c^2}, \quad (4.3)$$

kde  $A_p$  označuje průmět kontaktní plochy indentoru do korigované hloubky vtisku  $d_c$  (v případě indentoru Vickers).

Korigovaná hloubka vniku Obr. 4.5 se vypočte jako:

$$d_c = d_{\max} - \epsilon(d_{\max} - d_p), \quad (4.4)$$

kde  $d_{\max}$  je maximální hloubka vniku,  $d_p$  je tzv. plastická hloubka (průsečík tečny horní části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku) a  $\epsilon$  je korelační faktor tvaru hrotu (jehlan:  $\epsilon = 0,75$ , válec  $\epsilon = 1$ ).

Výhodou měření mikrotvrdosti je to, že nám poskytuje informace o elastickém i plastickém chování materiálu v lokálním objemu tj. v objemu tenké vrstvy.



## (2) Youngův modul pružnosti:

Další velmi důležitou hodnotou je indentační Youngův modul  $E_{IT}$ , jehož hodnota zahrnuje informaci o elastickém chování tenké vrstvy.  $E_{IT}$  není korigován na Poissonovo číslo  $\nu$ , které není u vrstev většinou známo, a proto měříme efektivní Youngův modul  $E^*$ , který vypočteme jako:

$$E_{IT} = E^* = \frac{E}{(1 - \nu^2)}, \quad (4.5)$$

kde  $E$  je Youngův modul pružnosti v tahu.

## (3) Elastická vratnost:

Dalším důležitým parametrem pro hodnocení houževnatých vrstev odolných proti praskání je elastická vratnost  $W_e$ . Ta se vypočte jako poměr elastické k/ke celkové práci:

$$W_e = \frac{W_{el}}{W_{tot}}, \quad (4.1)$$

Elastická vratnost udává elasticitu materiálu, tedy schopnost vrátit se do původního stavu.

Při měření mechanických vlastností tenkých vrstev je nutné dodržet několik základních pravidel kvůli důvěryhodnosti naměřených hodnot:

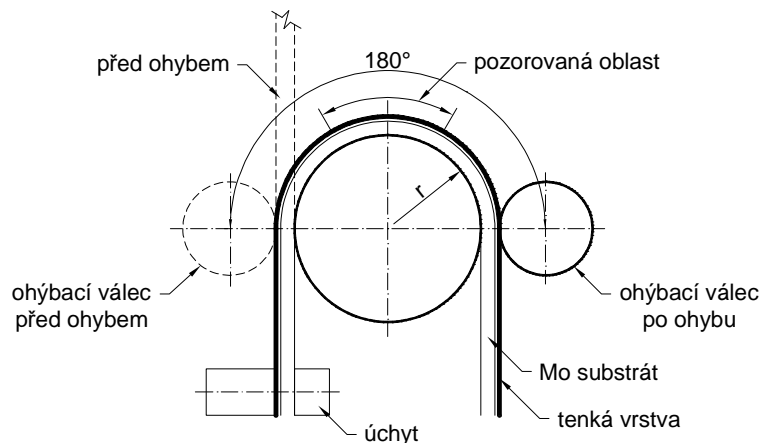
- maximální hloubka vtisku  $d$  nesmí překročit 10 % tloušťky vrstvy  $h$ , tedy musí platit  $d/h < 0,1$ ,
- minimální hloubka vtisku by měla být větší jak 200 nm, aby měření nebylo ovlivněno nedokonalostí povrchu a jeho rozhraním,
- jednotlivé vtisky musí být dostatečně vzdáleny od sebe a zároveň by měly být dostatečně daleko od kraje,
- zatěžovací doba by měla být alespoň 20 s z důvodu dosažení plastické rovnováhy.

Pro měření mechanických vlastností vrstev Al-Si-N, byl použit mikrotvrdoměr Fisherscope H100 s rozsahem zatížení od 1 mN do 1 N. Součástí měřicího přístroje je i optický systém - metalografický mikroskop. Systém je plně programovatelný. Pro kvalitativní hodnocení mechanických vlastností a vzhledem k defektům na povrchu bylo měření prováděno maticí vpichů o velikosti  $7 \times 7$ , a maximálním zatížení 20 mN, kde se maximální hloubka vpichu pohybovala kolem  $d_{max} = 0,26 \mu\text{m}$ .

Pro hodnocení odolnosti vrstev proti vzniku trhlin byla použita tato zatížení:  
 $L = 200, 400, 600, 800$  a  $1000$  mN.

#### 4.2.6 Ohybové zkoušky vrstev

Vyhodnocení odolnosti materiálu vůči vzniku trhlin bylo prováděno pomocí ohybového testu zobrazeného na Obr. 4.6.



Obr. 4.6: Schematické znázornění zkoušky ohybem.

Pro zkoušku ohybem se jako substrát využíval molybdenový tenký plech nařezaný na proužky o rozměrech  $50 \times 13 \times 0,1$  mm<sup>3</sup>. Molybden se využívá z důvodu jeho vynikajícího poměru tloušťce substrátu k jeho elastickým vlastnostem. Správnost metody je založena na předpokladu, že adheze vrstvy k Mo plechu je vynikající. Před ohybem byl Mo proužek upnut do svěrného úchytu. Ohyb byl prováděn o 180° kolem válečků o průměru  $D$ , který byl volen od nejvyššího po nejnižší, dokud se na povrchu neobjevily trhliny. Byly použity tyto průměry válečku:  $D = 30, 25, 20, 15, 10$  mm. Hodnocení trhlin bylo prováděno in-situ pod metalografickým mikroskopem.

## 5 Výsledky a diskuze

V této kapitole diplomové práce budeme hodnotit připravené tenké vrstvy Al-Si-N z rozprašovaného terče o složení Al:Si = 90:10 hm. % v atmosféře  $N_2 + Ar$  za podmínek uvedených v Tab. 5.1. Tyto vrstvy se vyznačují optickou transparentností ve viditelném světle a výbornými mechanickými vlastnostmi, jako je vysoká tvrdost (až 30 GPa), vysoký parametr  $H/E^*$  (až 0,130), elastická vratnost (80 až 90 %). To naznačuje, že při správně zvolených depozičních parametrech a výsledné vhodné struktuře a složení budou tyto vrstvy elastické a můžou vykazovat zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin. Cílem této práce je tyto depoziční parametry najít.

V následujících podkapitolách budeme hodnotit vliv zvolených parametrů - teploty substrátu  $T_s$ , energie rychlých neutrálních částic  $E_{fn} \sim (p_d \cdot d_{s-t})^{-1}$  dodané rostoucí vrstvě, parciálního tlaku dusíku  $p_{N_2}$  a předpětí substrátu  $U_s$  na mechanické vlastnosti, strukturní charakter, transmitanci a odolnost vrstev vůči vzniku trhlin.

Celkový tlak  $p_T = p_{Ar} + p_{N_2}$  výbojové směsi dusík-argon byl během depozice udržován na konstantní hodnotě. Celkový průtok pracovního a reaktivního plynu byl přibližně nastaven clonou na  $\Phi = 25$  sccm a jemnější doladění se provádělo přes průtoky.

Střední hodnota výbojového proudu  $I_{da}$ , byla na zdroji nastavena na  $I_{da} = 2$  A. Střední hodnota („discharge average pulse“) proudu v pulzu se pohybovala v rozmezí  $I_{dap} \approx 6.5 \div 8$  A a střední hodnota výbojového napětí v pulzu byla  $U_{dap} \approx -260 \div -370$  V. Délka pulzů výboje byla v rozmezí  $\tau_{on} = 138 \div 158$   $\mu s$  a střída  $\tau_{on}/T = 13,8 \% \div 15,8 \%$ . Konkrétní zvolené depoziční parametry budou dále specifikovány u každého experimentu.

Tab. 5.1: Parametry depozic vrstev Al-Si-N.  $I_d$  průměrný proud v periodě,  $U_s$  napětí měřené na substrátu,  $U_{fl}$  napětí plovoucího potenciálu a  $U_b$  přivedené napětí na substrát (bias),  $T_s$  teplota substrátu,  $d_{s-t}$  vzdálenost terč substrát,  $p_T$  celkový tlak.

$p_T$ [Pa]	$p_{N_2}/p_T$ [%]	$d_{s-t}$ [mm]	$T_s$ [°C]	$I_{da}$ [A]	$U_s$ [V]
0.5, 1.0, 1.5, 2.0	10, 20, 30, 40, 50	60, 80, 100	300 a 500	2	fl, -30, -80

## 5.1 Závislost na teplotě

Na základě předchozích experimentů (nepublikováno) byly zvoleny výchozí podmínky: celkový tlak v depoziční komoře  $p_T = 1.0$  Pa, poměr parciálního tlaku dusíku vůči celkovému tlaku  $p_{N_2}/p_T = 20$  %, vzdálenost substrát-terč  $d_{s-t} = 100$  mm, teplota na substrátu  $T_s = 300$  a  $500$  °C a byl zvolen plovoucí potenciál substrátu  $U_s = U_{fl}$ . Následující experimenty byly provedeny při  $T_s = 300$  a  $500$  °C a při snížené vzdálenosti  $d_{s-t} = 60$  mm. Sledován byl vliv  $T_s$  a  $d_{s-t}$  na mechanické vlastnosti, strukturu a odolnost vůči vzniku trhlin.

### 5.1.1 Mechanické vlastnosti

Srovnáním mechanických vlastností (viz. Tab. 5.2) těchto vrstev bylo zjištěno, že při aplikovaných teplotách substrátu se jejich změny výrazně neprojevují. Proto byla zvolena pro následující depozice teplota  $T_s = 300$  °C. Poměr  $d/h$  ukazuje, že hloubka vtisku indentoru  $d$  nepřekračuje 10 % tloušťky vrstvy  $h$ , a tudíž nedochází k ovlivnění měření tvrdosti substrátem. Při hodnocení mechanických vlastností je třeba brát v úvahu drsnost povrchu, která se pohybovala v rozmezí  $R_a \cong 180 \div 280$  nm, což bylo mnohdy více než hloubka vpichu indentoru  $d \cong 180 \div 190$  nm při zatížení  $L = 10$  mN.

Tab. 5.2: Mechanické vlastnosti vrstev Al-Si-N a jejich závislost na teplotě. Kde  $h$  označuje tloušťku vrstvy,  $R_a$  povrchovou drsnost,  $a_D$  depoziční rychlost,  $\sigma$  pnutí ve vrstvě. Poměr  $d/h$  označuje hloubku vtisku indentoru  $d$  vzhledem k tloušťce vrstvy. Zatížení indentoru bylo  $L = 10$  mN.

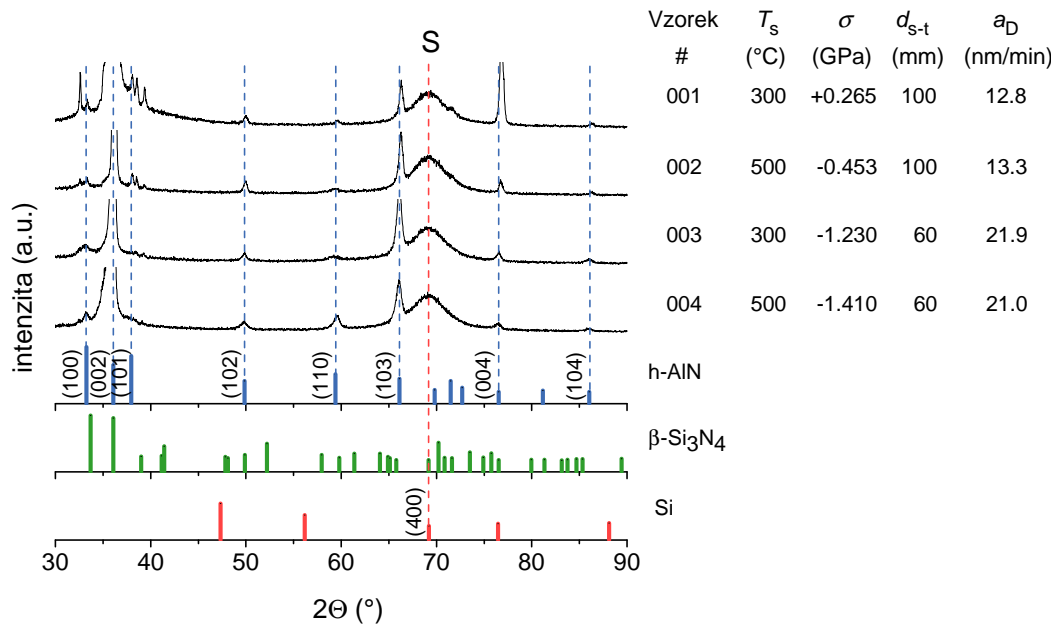
vz. #	$T_s$ [°C]	$d_{s-t}$ [mm]	$h$ [μm]	$R_a$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H/E^*$ [-]	$W_e$ [%]	$d/h$ [-]
001	300	100	6.15	281	12.8	+0.265	25.8	220	0.117	81	0.030
002	500	100	3.18	242	13.3	-0.453	26.0	220	0.118	82	0.058
003	300	60	3.94	154	21.9	-1.230	24.8	201	0.123	85	0.048
004	500	60	3.15	179	21.0	-1.410	24.2	203	0.119	82	0.061

Při zvolené teplotě  $T_s$  a vzdálenosti  $d_{s-t}$  nedochází k výrazným změnám v mechanických vlastnostech, pouze při  $d_{s-t} = 60$  mm došlo ke zvýšení vnitřního kompresního pnutí  $\sigma < -1$  GPa.. Větší teplota  $T_s$  může způsobit tepelné pnutí, kdy substrát v ohřátém stavu se tepelně roztahuje, při následném ochlazení se smršťuje a roste významě vnitřní pnutí.

### 5.1.2 Struktura vrstev

Srovnáním difraktogramů (viz. Obr. 5.1) je patrné, že vliv na strukturu a přednostní orientaci krystalů při zvolených teplotách substrátu  $T_s = 300$  a  $500$  °C je zanedbatelný. Všechny vrstvy jsou polykrystalické. Jsou zde patrné reflexe převážně od AlN, jelikož množství Al je ve složení terče dominantní (90 %), tudíž i ve složení vrstvy budou dominovat fáze AlN. Významná je zde přednostní orientace krystalografických rovin (002), která reprezentuje hexagonální AlN (wurtzit). Další reflexe od AlN, které se u všech čtyřech vzorků objevují, jsou od roviny (103). U vz. # 001 nabývá významnosti také reflexe roviny (004). Ostatní jsou zanedbatelné. Amorfní halo v rovině Si (400) je způsobené reflexí Si (100) substrátu.

V tomto ternárním systému Al-Si-N je obsaženo pouze 10 at. % Si, a tudíž množství Al v těchto vrstvách je dominantní. Je známo, že rozpustnost Si v AlN je 6 % [8][42]. Zbylé množství (4 %) Si segreguje na hranicích zrn w-Al(Si)N a tvoří pravděpodobně amorfní fázi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [42]. Toto se děje, pokud je množství Si do 12 at. % a dostatečné množství  $\text{N}_2$  v atmosféře. Z těchto poznatků lze usoudit, že výsledné fázové složení lze vyjádřit jako w-Al(Si)N +  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Obr. 5.1: Difraktogramy struktury připravených vrstev Al-Si-N na Si (100), připravených ve výbojové směsi 20 %  $\text{N}_2$  a 80 % Ar při celkovém tlaku  $p_T = 1,0$  Pa se substrátem umístěným na plovoucím potenciálu  $U_s = U_{fl}$  a jejich závislost na teplotě  $T_s = 300$  a  $500$  °C.

Jelikož je celkové fáze  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ve struktuře velmi malé množství a z předchozích tvrzení se vyskytuje do 6 % intersticiálně v  $\text{Al}(\text{Si})\text{N}$  a zbylých 4 % tvoří amorfni tenkou fázi obklopující jednotlivá zrna  $\text{Al}(\text{Si})\text{N}$ , nejsou proto v difraktogramech patrné reflexe.

Z pohledu termodynamiky na systém  $\text{Al-Si-N}$  je standardní molární entalpie  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\Delta_f H_{\text{Si}_3\text{N}_4}^0 = -745,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  nižší než entalpie  $\text{AlN}$   $\Delta_f H_{\text{AlN}}^0 = -318,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Z toho lze usoudit, že se N bude preferenčně vázat na Si, a tudíž bude tvorba fáze  $\text{Si}_3\text{N}_4$  preferována před vznikem fáze  $\text{AlN}$ .

### 5.1.3 Zkouška odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin

Odolnost vrstev proti vzniku trhlin byla zkoumána pouze indentační zkouškou.

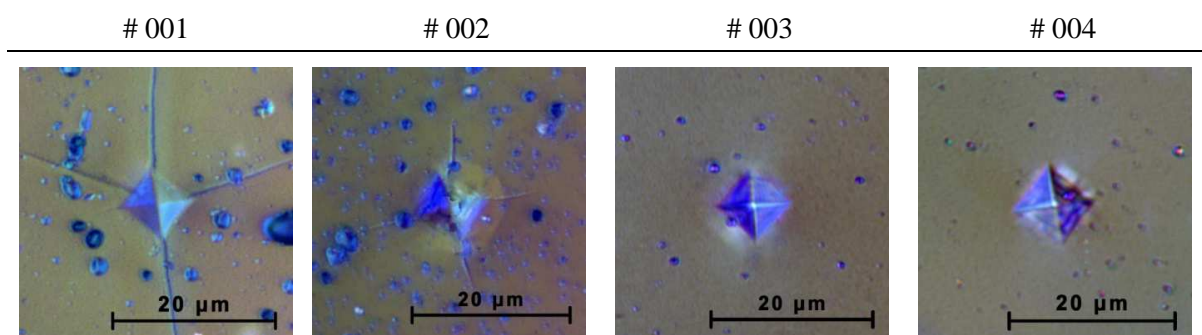
V Tab. 5.3 jsou shrnuty výsledky indentačních zkoušek a jejich srovnání s teplotou substrátu a pnutím ve vrstvě. Při každém zatížení  $L = 0.2 \div 1.0 \text{ N}$  byl hodnocen vznik trhlin „Ano/Ne“. V Tab. 5.4 jsou zobrazeny snímky indentací ( $L = 1 \text{ N}$ ) pořízené z optického mikroskopu. Podle parametru  $d/h$  který udává poměr hloubky vniku indentoru vůči tloušťce vrstvy lze stanovit do jaké poměrné hloubky byla vrstva ovlivněna indentorem.

Tab. 5.3: Výsledky indentačních zkoušek vybraných vrstev se zátěží  $L = 0,2$  až  $1,0 \text{ N}$  s hodnocením vzniku trhlin „Ano/Ne“. Parametr  $d/h$  udává poměr hloubky  $d$  vniku indentoru vůči tloušťce vrstvy  $h$ .

Vz. #	$T_s$ [°C]	$\sigma$ [GPa]	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vznik trhlin - indentace $L$ [N]									
				0.2	$d/h$	0.4	$d/h$	0.6	$d/h$	0.8	$d/h$	1.0	$d/h$
001	300	+0.265	6.15	Ano	0.130	Ano	0.189	Ano	0.236	Ano	0.273	Ano	0.309
002	500	-0.453	3.18	-	0.267	Ano	0.396	Ano	0.500	Ano	0.594	Ano	0.682
003	300	-1.123	3.94	Ne	0.213	Ne	0.259	Ne	0.386	Ne	0.457	Ne	0.525
004	500	-1.410	3.15	Ne	0.263	Ne	0.390	Ne	0.492	Ne	0.587	Ne	0.667

Z Tab. 5.3 a Tab. 5.4 je patrné, že vrstvy # 003 a # 004 vykazují oproti vrstvám # 001 a # 002 vyšší odolnost proti vzniku trhlin. Ukázalo se, že deponování při různé teplotě substrátu nemá vliv na měřenou odolnost vrstev vůči vzniku trhlin. Aby byla zaručena vyšší odolnost (i při maximální aplikované zátěži  $L = 1 \text{ N}$ ), pnutí by mělo být kompresní  $\leq -1 \text{ GPa}$ .

Tab. 5.4: Snímky indentačních zkoušek z optického mikroskopu, s použitou zátěží  $L = 1 \text{ N}$ .



## 5.2 Závislost na energii dopadajících částic

Při plovoucím potenciálu na substrátu  $U_s = U_{fl}$ , je energie dopadajících částic na substrát závislá na střední volné dráze nalétávajících částic, která vychází z Daltonova zákona. Tato energie  $E_{fn}$  daná tedy pouze rychlými neutrálními částicemi, je nepřímo úměrná  $p_T$  a  $d_{s-t}$ . Převrácená hodnota parametru  $p_T \cdot d_{s-t}$  reprezentuje tedy energii rychlých neutrálnů, kterou lze definovat přibližně jako  $E_{fn} \sim 1/(p_T \cdot d_{s-t})$ .

Bylo nutné najít takovou optimální energii, resp. parametr  $p_T \cdot d_{s-t}$ , při kterém vznikají tenké vrstvy Al-Si-N s výbornými mechanickými vlastnostmi, s vysokou mikrotvrdotí  $H$  a s co nejmenším Youngovým modulem pružnosti  $E^*$  a také s co nejvyšší depoziční rychlostí  $a_D$ . Dále bylo nutné najít takovou energii, aby pnutí ve vrstvách nebylo příliš vysoké, jelikož při vysokém kompresním pnutí  $\sigma < -4 \text{ GPa}$  může docházet k delaminaci vrstvy, a dokonce i ke zničení samotného Si substrátu.

### 5.2.1 Mechanické vlastnosti

V Tab. 5.5 jsou depoziční podmínky vybraných vrstev Al-Si-N a jejich naměřené hodnoty mechanických vlastností, reprezentující množství dodané energie substrátu. Ty jsou seřazeny sestupně podle parametru  $p_T \cdot d_{s-t}$ . Při hodnocení mechanických vlastností je potřeba brát v úvahu vysoké hodnoty naměřené drsnosti povrchu, které mnohdy přesahovaly  $R_a > 200 \text{ nm}$ . Tudíž je možné, že mohlo dojít k ovlivnění měření, jelikož hloubka vpichu indentoru při zátěži  $L = 20 \text{ mN}$  se pohybovala v rozmezí  $d = 180 \div 250 \text{ nm}$ . Střední hodnota plovoucího potenciálu na substrátu se pohybovala přibližně v rozmezí  $\bar{U}_{fl} \cong -38 \div -52 \text{ V}$ . Největší potenciál  $\bar{U}_{fl} \cong -49 \div -52 \text{ V}$  byl

u vrstev s  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 6$ , který se snižoval  $p_T \cdot d_{s-t} \geq 9$  na  $\bar{U}_{fl} \cong -38 \div -41$  V. Vrstvy # 002 a # 007 byly připraveny při  $T_s = 500$  °C.

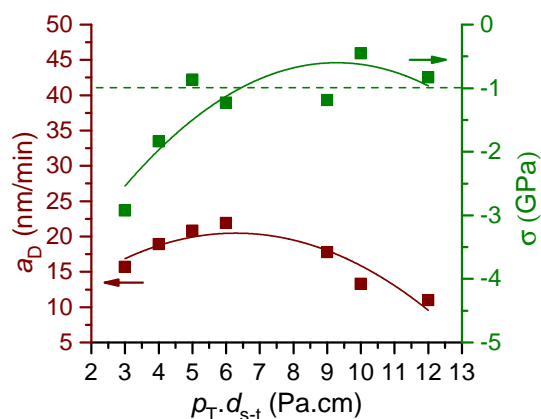
Tab. 5.5: Mechanické vlastnosti vrstev Al-Si-N a jejich závislost na dodané energii vyjádřené převrácenou hodnotou parametru  $p_T \cdot d_{s-t}$ . Depozice byly připraveny při  $I_{da} = 2$  A,  $U_s = U_{fl}$ , a  $p_{N_2}/p_T = 20$  %. Poměr  $d/h$  označuje hloubku vtisku indentoru  $d$  vzhledem k tloušťce vrstvy. Zatížení indentoru  $L = 20$  mN.

Vz. #	$p_T \cdot d_{s-t}$ [Pa.cm]	$p_T$ [Pa]	$d_{s-t}$ [mm]	$h$ [μm]	$R_a$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H/E^*$ [-]	$W_e$ [%]	$d/h$ [-]
005	12	2.0	60	2.98	140	11.0	-0.830	25.1	195	0.129	84	0.064
002	10	1.0	100	3.18	242	13.3	-0.453	26.0	220	0.118	82	0.058
006	9	1.5	60	3.03	170	17.8	-1.186	24.4	210	0.116	76	0.088
007	6	1.0	60	2.16	-	8.0	-3.700	26.0	181	0.144	90	0.091
003	6	1.0	60	3.94	154	21.9	-1.230	24.8	201	0.123	83	0.048
008	5	0.5	100	3.74	220	20.8	-0.866	30.0	237	0.127	79	0.040
009	5	0.5	100	1.89	120	9.2	-1.768	27.7	187	0.148	90	0.101
010	4	0.5	80	3.53	206	17.6	-1.465	30.7	235	0.131	80	0.070
011	4	0.5	80	3.21	209	18.9	-1.839	28.6	225	0.127	80	0.079
012	3	0.5	60	2.83	96	15.7	-2.925	29.8	203	0.147	92	0.065

Bylo zjištěno, že s klesajícím parametrem  $p_T \cdot d_{s-t}$ , tedy s rostoucí energií roste  $a_D$  přibližně až do  $p_T \cdot d_{s-t} = 6$ . Dalším snižováním  $p_T \cdot d_{s-t} < 6$  nepatrně klesá  $a_D$  a roste pnutí  $\sigma$ . Při snížení  $p_T \cdot d_{s-t} < 4$  klesá  $a_D$  a prudce roste pnutí  $\sigma \cong -3$  GPa. Pokles depoziční rychlosti pravděpodobně způsobuje vysoká energie dodaná rostoucí vrstvě, resp. vysoký bombard substrátu neutrálními částicemi, který má za následek růst kompresního pnutí. Bylo zjištěno, že pnutí prudce roste do  $\sigma \cong -4$  GPa a při použitých Si (100) substrátech, docházelo k delaminaci nanesené vrstvy společně s částí Si substrátu. Vysoký bombard neutrálních částic vede k jejich implantaci do vrstvy, to může způsobovat růst vrstvy směrem do objemu, který je provázán zvýšením vnitřního pnutí, a proto se může zdát, že s rostoucí energií depoziční rychlost klesá. Vlivem vysoké teploty  $T_s = 500$  °C u vzorku # 007 došlo k tepelnému vnitřnímu pnutí  $\sigma = -3.700$  GPa, které má pravděpodobně za následek i snížení depoziční rychlosti  $a_D = 8.0$  nm/min a nárůstu  $H/E^* = 0.144$  GPa a  $W_e = 90$  %.

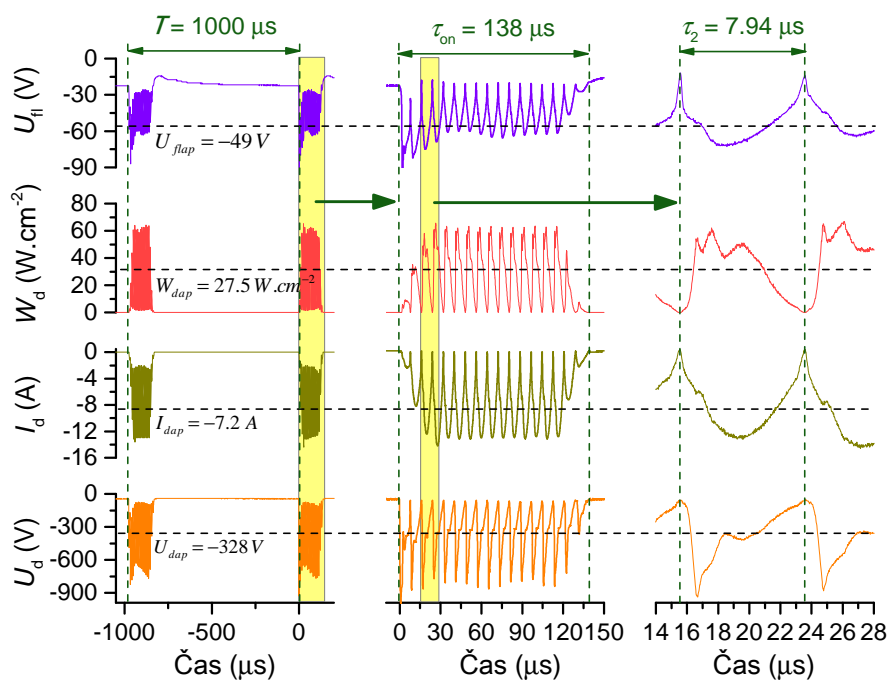
Z Obr. 5.2 je patrné, že při daném uspořádání depozičního systému terč - substrát, jsou nejvýhodnější podmínky depozice při parametru  $p_T \cdot d_{s-t} = 4$ , tedy při  $p_T = 0,5$  Pa a  $d_{s-t} = 80$  mm. Při volbě tohoto parametru došlo ke kompromisu mezi výbornými mechanickými vlastnostmi, depoziční rychlostí a co možná nejnižším kompresním pnutím ve vrstvě. Proto při dalších experimentech byly voleny tyto parametry jako fixní.



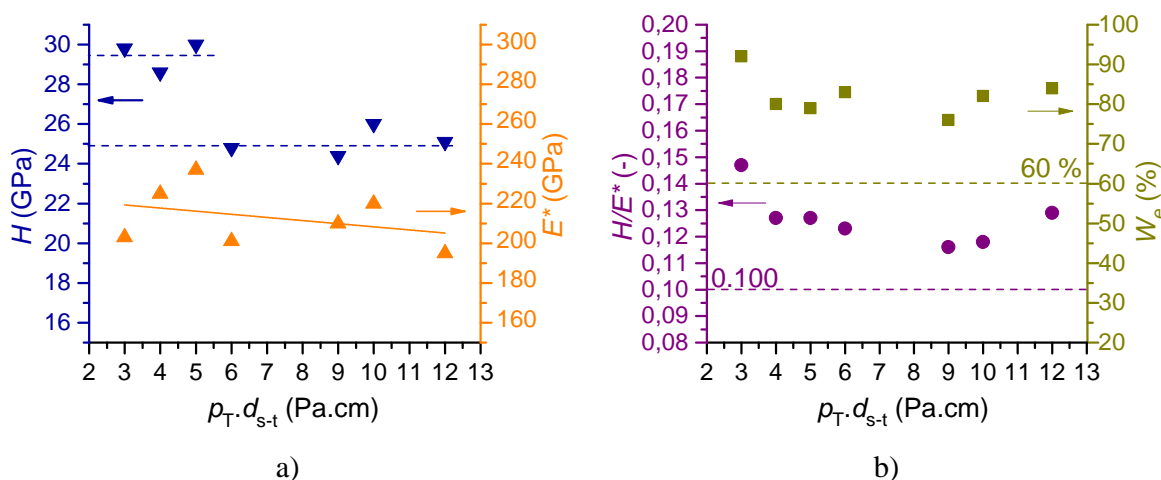


Obr. 5.2: Schematické znázornění závislosti depoziční rychlosti a pnutí ve vrstvách na dodané energii substrátu vyjádřenou parametrem  $p_T \cdot d_{s-t}$ .

Závislost tvrdosti a efektivního Youngova modulu pružnosti na dodané energii rostoucí vrstvě, je zobrazena na Obr. 5.4. Vrstvy připravené s parametrem  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 6$  vykazují nejvyšší depoziční rychlost  $a_D = 21.9$  nm/min (při  $T_s = 300$  °C), poměrně nízké kompresní pnutí  $\sigma = -1.230$  GPa a nízkou tvrdost  $H = 24.8$  GPa. Nejvyšší tvrdost vrstev se projevovovala u depozic, kde byl parametr  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 5$ . Zde se hodnota tvrdosti pohybovala v rozmezí  $H = 27,7 \div 30,7$  GPa. Při snížení parametru  $p_T \cdot d_{s-t} = 3$  vrstvy vykazují vysokou tvrdost, ale také vysoké pnutí ve vrstvě. Nevýhodou vysokého vnitřního pnutí bývá výrazný nárůst tvrdosti, a také samotné měření může být značně ovlivněné konkávním průhybem vrstvy a substrátu. Vysoká tvrdost a depoziční rychlost u vrstvy # 008 oproti vrstvě # 009 je pravděpodobně způsobená tím, že depozice probíhala v přechodovém režimu. Tento přechod byl způsoben tím, že v průběhu depozice vrstvy # 008 došlo k mírnému poklesu parciálního tlaku dusíku (na  $p_{N_2}/p_T \cong 16$  %). Ukázalo se také, že výhodou přechodového režimu je snížení vnitřního pnutí a nárůstu tvrdosti  $H = 30$  GPa na úkor snížení elastických vlastností  $H/E^* = 0.127$  a  $W_e = 79$  %. Vrstva # 009 deponovaná v reaktivním režimu vykazuje výborné elastické vlastnosti  $H/E^* = 0.148$  a  $W_e = 90$  %. Změna režimu depozice byla pozorována na osciloskopu, kde jednotlivé průběhy byly vyhlazené a bez vysokofrekvenčního šumu, který je typický při reaktivní depozici Al-Si-N se zdrojem DORA. Časové průběhy pro vrstvu # 008 jsou zobrazeny na Obr. 5.3.



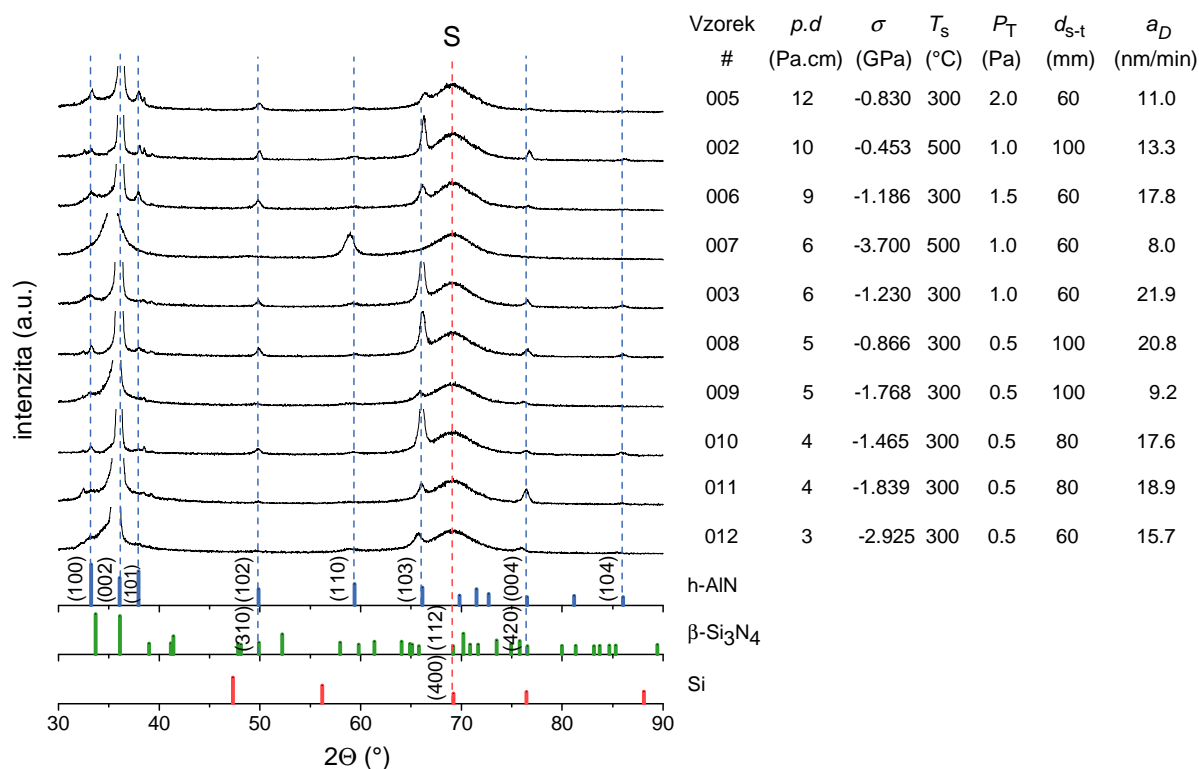
Obr. 5.3: Časové průběhy  $U_{dap}$ ,  $I_{dap}$ ,  $W_{dap}$ ,  $U_{flap}$  při deposici vrstvy # 008, při deposičních podmínkách:  $I_{da} = 2 \text{ A}$ ,  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $d_{s-t} = 100 \text{ mm}$ ,  $U_s = U_{fl}$ ,  $p_T = 0,5 \text{ Pa}$ ,  $p_{N2}/p_T = 0,2$ .



Obr. 5.4: Schematické znázornění závislosti (a)  $H$  a  $E^*$ , a (b)  $H/E^*$  a  $W_e$  na dodané energii rostoucí vrstvě vyjádřenou parametrem  $p_T \cdot d_{s-t}$ .

Na Obr. 5.4 b) je vynesena závislost parametru  $H/E^*$  a elastické vratnosti  $W_e$  na dodané energii substrátu. Zde je patrné, že hodnoty parametru  $H/E^*$  jsou větší než 0,118 a při zvoleném parametru  $p_T \cdot d_{s-t} = 4$  je  $H/E^* > 0,127$ . Hodnota  $W_e$  se pohybuje v mnoha případech nad 80 %. Oba tyto parametry svědčí o tom, že připravené vrstvy by měly být dosti elastické a ve většině případů odolné vůči vzniku trhlin.

## 5.2.2 Struktura vrstev

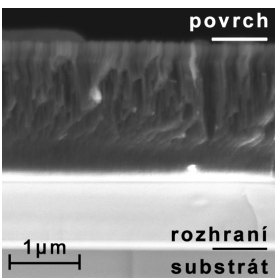
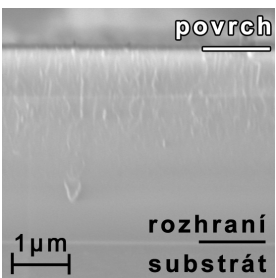
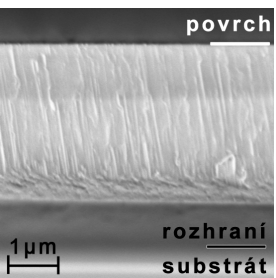
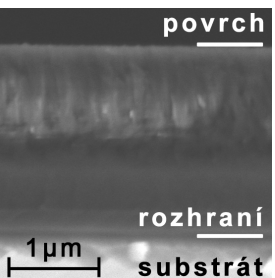


Obr. 5.5: Rentgenogramy struktury připravených vrstev Al-Si-N, připravených ve výbojové směsi 20 %  $N_2$  a 80 % Ar, a substrátem umístěným na plovoucím potenciálu  $U_s = U_{fl}$ , které se pohybovalo v rozmezí  $U_{fl} = -38 \div -52$  V. Výbojový proud byl  $I_{da} = 2$  A.

Z difraktogramů na Obr. 5.5 je patrné, že připravené vrstvy jsou polykrystalické a s přednostní orientací krystalografických rovin h-AlN (002). Zde byly zaznamenány nejsilnější reflexe. Byly zaznamenány také méně výrazné reflexe od krystalografických rovin h-AlN (103). Závislost struktury na dodané energii vrstvě není z difraktogramů patrná. Stojí zde za povšimnutí posunutí difrakčních píků vrstvy # 007 směrem k nižším úhlům. Je to dáno tím, že s rostoucím kompresním pnutím dochází ke zvýšení mezirovinné vzdálenosti a tím i k posuvu difrakčních píků směrem k nižším úhlům. Amorfni halo v rovině Si (400) je způsobené reflexí Si (100) substrátu.

Ze snímků řezů (cross-section) Tab. 5.6 pořízených pomocí SEM lze pozorovat převážně sloupcovou mikrostrukturu. Patrně u všech depozic docházelo k vytvoření rozhraní tloušťky přibližně 1  $\mu\text{m}$  mezi substrátem a vrstvou. Struktura tohoto rozhraní je pravděpodobně amorfni. Pro podrobnější informace o struktuře (velikost sloupců, zrn, apod.) by bylo potřeba vytvořit snímky z TEM, popřípadě HRTEM.

Tab. 5.6: Řezy vrstev Al-Si-N pomocí SEM, připravené při různých energiích ( $p_T \cdot d_{s-t}$ ) dopadajících rychlých neutrálních částic, ve výbojové směsi 20 %  $N_2$  a 80 % Ar.

# 005	# 006	# 003	# 009
			
$h = 2.98 \mu\text{m}$	$h = 3.03 \mu\text{m}$	$h = 3.94 \mu\text{m}$	$h = 1.89 \mu\text{m}$
$p_T \cdot d_{s-t} = 12$	$p_T \cdot d_{s-t} = 9$	$p_T \cdot d_{s-t} = 6$	$p_T \cdot d_{s-t} = 5$

### 5.2.3 Zkoušky odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin

Za účelem vyhodnocení vrstev Al-Si-N z hlediska jejich odolnosti vůči vzniku trhlin při mechanickém namáhání se prováděla indentační zkouška pod vysokou zátěží (až  $L = 1 \text{ N}$ ) a ohybový test. Při výběru vhodného parametru  $p_T \cdot d_{s-t}$  byl indentační test a mechanické vlastnosti rozhodujícím vodítkem.

#### 5.2.3.1 Indentační zkouška

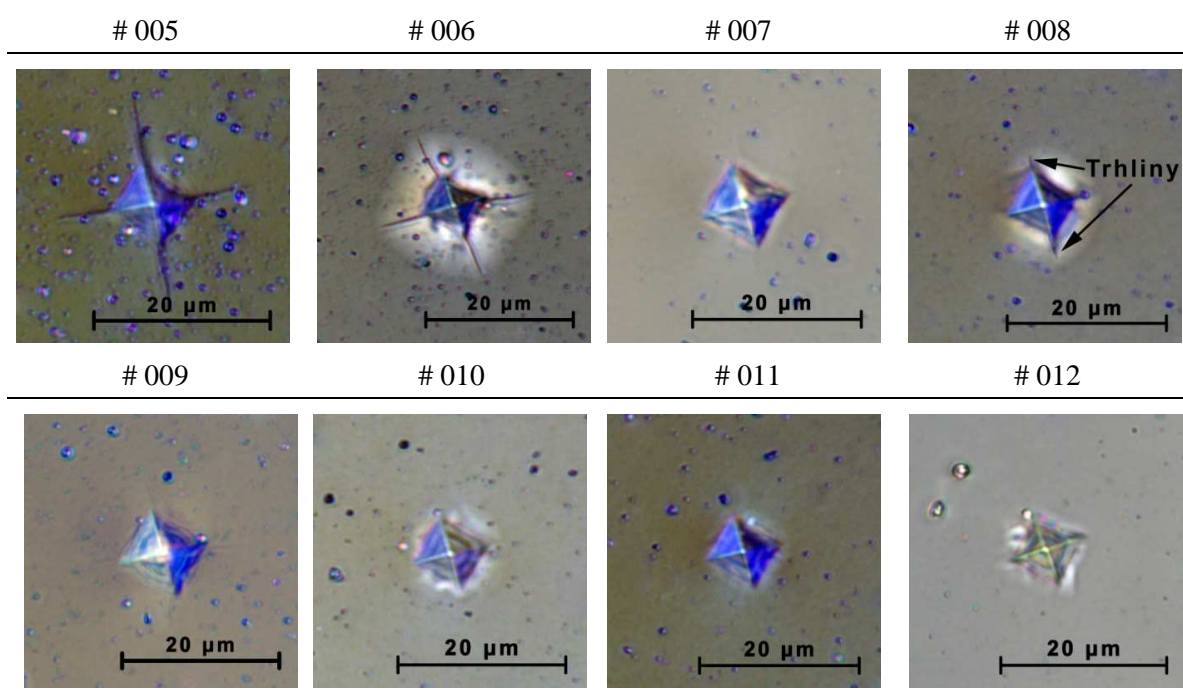
V Tab. 5.7 jsou shrnuty výsledky indentačních zkoušek vybraných vrstev, jejich srovnání s dodanou energií rychlými neutrály rostoucí vrstvě a s pnutím ve vrstvě vzniklé při depozici. Z toho je patrné, že vrstvy připravené při parametru  $p_T \cdot d_{s-t} \geq 9$  jsou méně odolné a křehké. Vrstvy (# 007 a # 003) s parametrem  $p_T \cdot d_{s-t} = 6$  jsou odolné proti vzniku trhlin při maximálním zatížení  $L = 1 \text{ N}$ , ale nevykazují vysoké hodnoty tvrdosti  $H = 24.8 \text{ GPa}$  jako vrstvy s parametrem  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 5$ , kde  $H \geq 27.7 \text{ GPa}$ . Aby byly vrstvy při zátěži  $L = 1 \text{ N}$  odolné proti vzniku trhlin, musí platit podmínka plynoucí z Tab. 5.7, že minimální kompresní pnutí musí být  $\sigma \leq -1 \text{ GPa}$ . Při parametru  $p_T \cdot d_{s-t} = 5$  vrstva # 008 oproti vrstvě # 009 vykazovala nižší pnutí  $\sigma = -0.866 \text{ GPa}$  oproti  $\sigma = -1.768 \text{ GPa}$ , a to může vést ke snížené odolnosti vůči vzniku trhlin. V případě vrstvy # 008 byla naměřena maximální indentační odolnost při zátěži  $L = 0.8 \text{ N}$ , při zátěži  $L = 1 \text{ N}$  se objevily malé praskliny. Pro přehled byly indentace se zatížením  $L = 1 \text{ N}$  všech vzorků nasnímány optickým mikroskopem, a zobrazeny v Tab. 5.8.

Tab. 5.7: Výsledky indentačních zkoušek vybraných vrstev se zátěží  $L = 0,2$  až  $1,0$  N. Parametr  $d/h$  udává poměr hloubky  $d$  vniku indentoru vůči tloušťce vrstvy  $h$ .

Vz. #	$p_T \cdot d_{s-t}$ [Pa.cm]	$\sigma$ [GPa]	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vznik trhlin - indentace $L$ [N]									
				0.2	$d/h$	0.4	$d/h$	0.6	$d/h$	0.8	$d/h$	1.0	$d/h$
005	12	-0.830	2.98	Ne	0.289	Ano	0.423	Ano	0.537	Ano	0.631	Ano	0.728
002	10	-0.453	3.18	Ano	0.267	Ano	0.396	Ano	0.500	Ano	0.594	Ano	0.682
006	9	-1.186	3.03	Ne	0.281	Ano	0.416	Ano	-	Ano	-	Ano	0.729
007	6	-3.700	2.16	Ne	0.398	Ne	0.602	Ne	0.764	Ne	0.898	Ne	1.042
003	6	-1.230	3.94	Ne	0.213	Ne	0.305	Ne	0.386	Ne	0.457	Ne	0.525
008	5	-0.866	3.74	Ne	0.217	Ne	0.321	Ne	0.406	Ne	0.476	Ano	0.537
009	5	-1.768	1.89	Ne	0.503	Ne	-	Ne	-	Ne	1.095	Ne	1.238
010	4	-1.465	3.53	Ne	0.232	Ne	0.334	Ne	0.431	Ne	0.521	Ne	0.589
011	4	-1.839	3.21	Ne	0.255	Ne	0.383	Ne	0.489	Ne	0.586	Ne	0.667
012	3	-2.925	2.83	Ne	0.300	Ne	0.449	Ne	0.572	Ne	0.678	Ne	0.774

Shrnutím poznatků z Tab. 5.7 lze říci, že odolnost vrstev proti vzniku trhlin indentační zkouškou spočívá ve volbě parametru  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 6$  a ve velikosti pnutí ve vrstvě, které by mělo být kompresní a  $\sigma \leq -1$  GPa (při  $L \leq 1$  N).

Tab. 5.8: Snímky indentací pořízené optickým mikroskopem. Aplikované zatížení  $L = 1$  N.

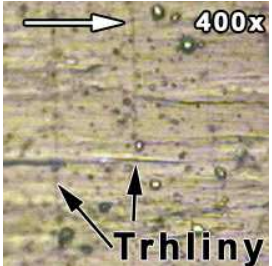
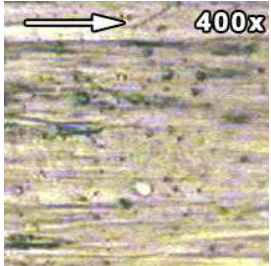
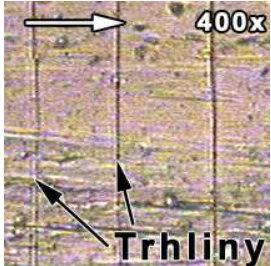


### 5.2.3.2 Ohybová zkouška

Další metoda ověřující odolnost vrstev Al-Si-N vůči vzniku trhlin je ohybový test vrstev nanesených na Mo tenký plech kolem válečků různých průměrů. Postup

a podrobnější informace jsou obsaženy v kap. 4.2.6. V Tab. 5.9 jsou zobrazené vybrané vrstvy deponované při různých energiích rychlých neutrálních částic ( $p_T \cdot d_{s-t}$ ).

Tab. 5.9: Snímky z ohybového testu vrstev Al-Si-N na Mo substrátech. Šipka znázorňuje směr ohybu i směr válcování Mo plechu. D je průměr ohybového válce

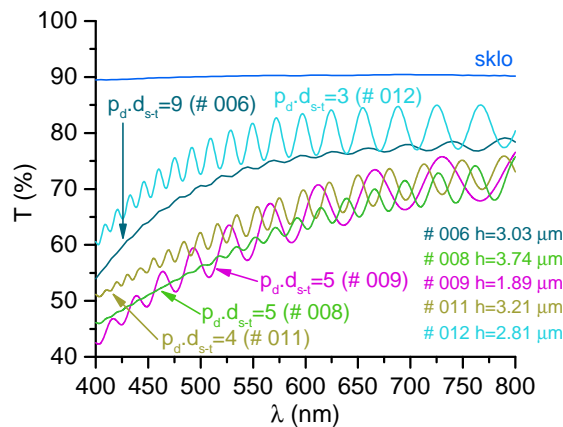
# 005	# 009	# 010
$p_T \cdot d_{s-t} = 12$	$p_T \cdot d_{s-t} = 5$	$p_T \cdot d_{s-t} = 4$
		
$D = 25 \text{ mm}$	$D = 10 \text{ mm}$	$D = 15 \text{ mm}$
$\sigma = -0.830 \text{ GPa}$	$\sigma = -1.768 \text{ GPa}$	$\sigma = -1.465 \text{ GPa}$
$H/E^* = 0.129$	$H/E^* = 0.148$	$H/E^* = 0.131$
$W_e = 84 \%$	$W_e = 90 \%$	$W_e = 80 \%$

Vrstvy připravené při  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 5$  vykazují vyšší odolnost vůči vzniku trhlin (viz Tab. 5.9). Ukázalo se, že vzorek # 009 připravený při  $p_T \cdot d_{s-t} = 5$  s hodnotami popisující elastické vlastnosti vrstvy  $H/E^* = 0.148$  a  $W_e = 90 \%$  vykazuje vyšší odolnost vůči vzniku trhlin i při ohybu o nejmenší válec průměru  $D = 10 \text{ mm}$ . To může být způsobeno jednak strukturou, ve které je na rozdíl od ostatních vrstev minimální podíl krystalografické roviny h-AlN (103) a dominuje h-AlN (002), a také nízkou tloušťkou vrstvy  $h = 1.89 \mu\text{m}$ .

## 5.2.4 Transmittance

Na Obr. 5.6 jsou zobrazeny vzorky v závislosti transmittance  $T$  na vlnové délce  $\lambda$  od UV až po viditelné spektrum ( $\lambda = 400 \div 800 \text{ nm}$ ), které byly připraveny při různé energii dodané vrstvě formou neutrálních částic a vyjádřenou jako  $E_{fn} \sim 1/(p_T \cdot d_{s-t})$ . Všechny pozorované vzorky jsou opticky transparentní s lehkým zbarvením do hněda. Z průběhů je patrné, že množství dodané energie nemá příliš vliv na absorpci záření. Na povrchu a rozhraní vrstvy dochází k interferenčnímu jevu, který způsobuje rušivé efekty při průchodu záření a projevuje se na transmittanci oscilacemi. Vzorky # 008, # 009 a # 011 mají v oblasti  $\lambda = 400 \div 500 \text{ nm}$  téměř stejnou hodnotu transmittance. Vzorky # 006

a # 012 mají nejvyšší hodnotu transmitance. Přesto zde nebyla přímo pozorovaná závislost transmitance na energii dodané rostoucí vrstvě rychlými neutrály.



Obr. 5.6: Transmittance  $T$  vrstev Al-Si-N při UV-vis spektru, připravených s rozdílnou energií dodanou do vrstvy, vyjádřenou parametrem  $p_T \cdot d_{s-t}$ .

Silně závislá měřená veličina ovlivňující absorpci je drsnost povrchu  $R_a$ , která v mnoha případech přesahovala  $R_a > 200$  nm.

### 5.3 Závislost na předpětí substrátu

Energie dodaná rostoucí vrstvě rychlými neutrály byla v následujících experimentech fixní  $E_{fn} \sim 1/(p_T \cdot d_{s-t})$ , kde  $p_T \cdot d_{s-t} = 4$ , tj. při  $p_T = 0,5$  Pa a  $d_{s-t} = 80$  mm. Vrstvy byly připraveny ve výbojové směsi 30 %  $N_2$  + 70 % Ar s teplotou substrátu  $T_s = 300$  °C. Tyto parametry budou dále neměnné. Zbývající proměnné depoziční podmínky spolu s mechanickými vlastnostmi jsou zobrazeny v Tab. 5.10.

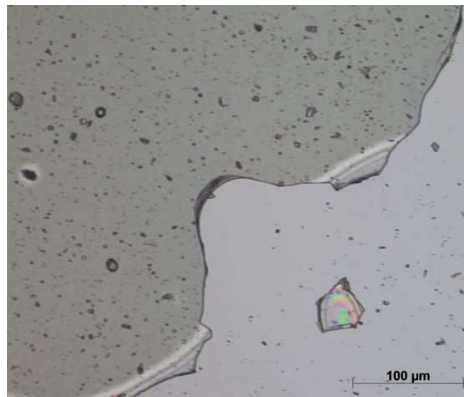
V následujících odstavcích je popsána volba potenciálu substrátu  $U_s$  a aplikace pulzního předpětí na substrát.

Tab. 5.10: Mechanické vlastnosti vrstev Al-Si-N a jejich závislost na přivedeném potenciálu na substrátu  $U_s$ . Hodnota  $U_{pulse}$  vyjadřuje střední hodnotu potenciálu na substrátu, naměřenou v době pulzu a minimální a maximální hodnoty potenciálu odečtené z oscilogramu.

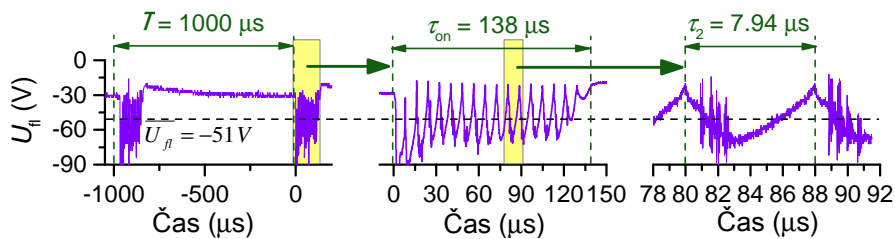
Vz. #	$U_s$ [V]	$U_{max}$ [V]	$U_{min}$ [V]	$U_{s,pulse}$ [V]	$h$ [μm]	$R_a$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H/E^*$ [-]	$W_e$ [%]	$d/h$ [-]
013	fl	-28	-106	-51	2.44	123	8.1	-2.670	-	-	-	-	-
014	-80	-22	-128	-85	2.76	919	7.7	-4.100	-	-	-	-	-
015	-30	-14	-76	-41	2.90	121	7.6	-2.747	30.6	220	0.139	84	0.087

Bylo zjištěno, že právě při zvyšování parciálního tlaku dusíku  $p_{N_2}/p_T > 20\%$  výrazně dochází k růstu pnutí  $\sigma$  ve vrstvách Al-Si-N, které má nepříznivý vliv na jejich celistvost a adhezi. Ukázalo se, že významný dopad má právě velikost potenciálu  $U_s$  na substrátu. Ten se dá poměrně dobře řídit přivedením např. vnějšího předpětí z pulzního zdroje. Cílem tohoto experimentu bylo nalezení takového potenciálu  $U_s$ , při kterém by nedocházelo k delaminaci vrstvy.

V prvním experimentu (vzorek # 013) po depozici s plovoucím potenciálem  $U_s = U_{fl}$  docházelo k částečnému odlupování vrstvy (viz. Obr. 5.7) a k poklesu celkové adheze vrstvy. Tudíž nebylo možné změřit mechanické vlastnosti. Časový průběh plovoucího potenciálu v době pulzu výboje je zobrazen na Obr. 5.8. Hodnota plovoucího potenciálu se pohybovala v rozmezí (min. - max.)  $U_s = -106 \div -28\text{ V}$  a střední hodnota v pulzu  $\bar{U}_{fl} = -51\text{ V}$ .



Obr. 5.7: Odlupování vrstvy # 013 po depozici s plovoucím potenciálem  $U_s = U_{fl}$ .

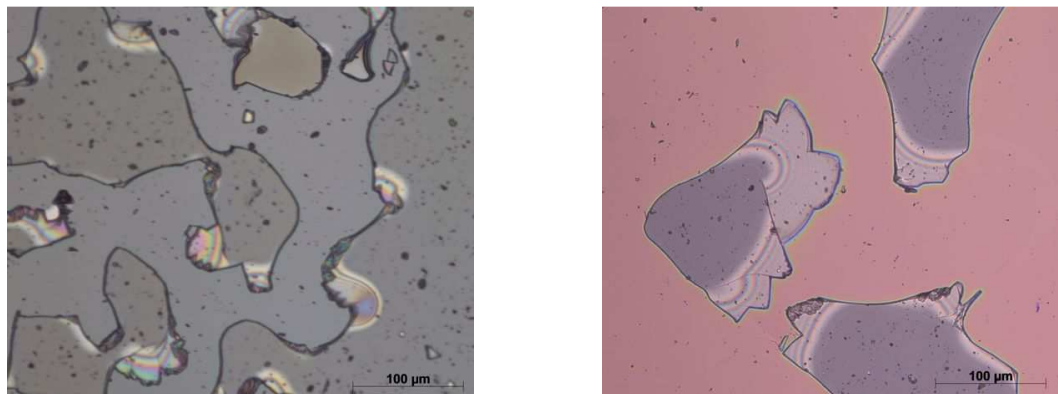


Obr. 5.8: Časové průběhy naměřeného plovoucího potenciálu  $U_s = U_{fl}$  při výboji (# 013).

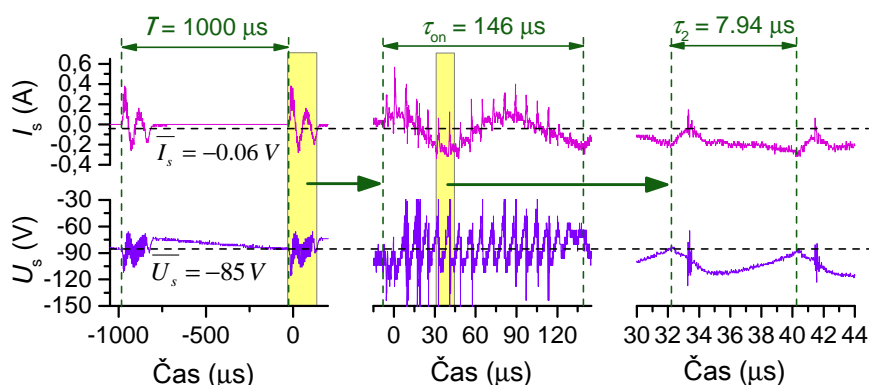
Dále následoval experiment s předpětím  $U_s = -80\text{ V}$  (vzorek # 014). Parametry pulzní jednotky byly nastaveny následovně: reverzní napětí  $U_{rev} = +8\text{ V}$ , opakovací frekvence  $f_r = 4\text{ kHz}$ , perioda  $T = 250\text{ μs}$ , trvání reverzního pulzu  $\tau_{rev} = 2\text{ μs}$ , střída reverzního pulzu  $\tau_{rev}/T = 0,8\%$ , tj. doba trvání pulzu  $\tau_{on} = 248\text{ μs}$  a jeho střída



$\tau_{\text{on}}/T = 99,2 \%$ . Toto předpětí bylo voleno přibližně z maximální hodnoty  $U_{\text{fl}}$  (při zanedbání vysokofrekvenčních pulzů) v době pulzu zdroje (vzorku # 013). Zde byla adheze nejhorší a došlo k úplné delaminaci vrstvy (viz. Obr. 5.9) vysokým kompresním pnutím. To z výpočtu podle Stonyho formule dosahovalo  $\sigma = -4.100 \text{ GPa}$ . Časové průběhy pulzního předpětíového zdroje jsou zobrazeny na Obr. 5.10. Naměřená hodnota plovoucího potenciálu se zde pohybovala v rozmezí (min. - max.)  $U_s = -128 \div -22 \text{ V}$  a střední hodnota v pulzu  $\bar{U}_s = -85 \text{ V}$ .



Obr. 5.9: Odlupování vrstvy # 014 po depozici s přivedeným předpětím  $U_s = -80 \text{ V}$  na substrát.

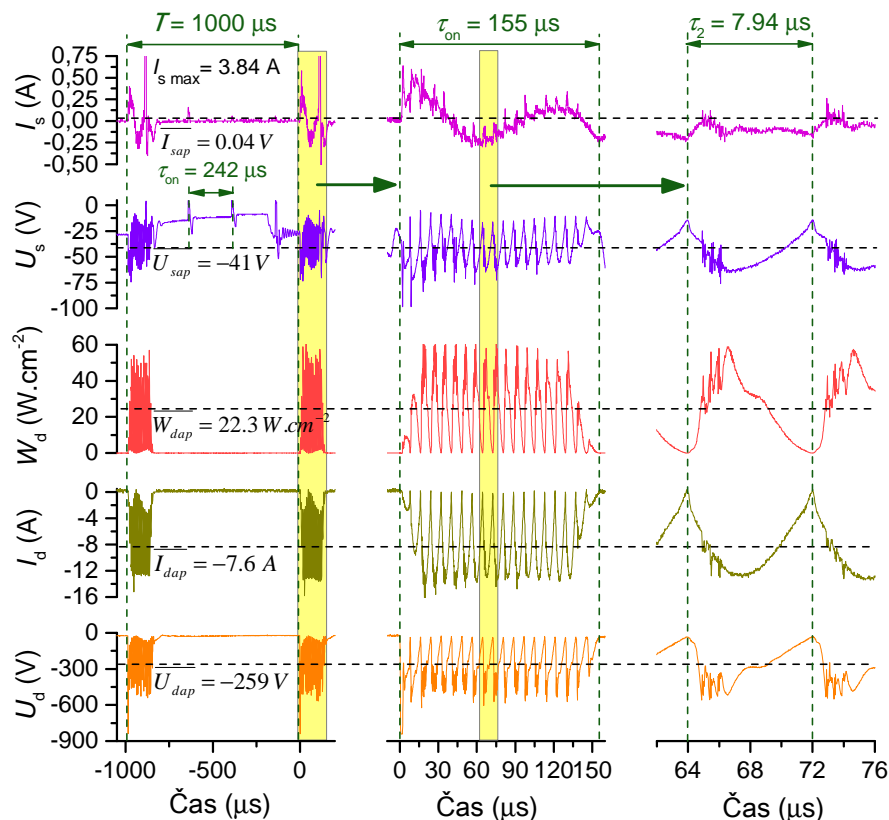


Obr. 5.10: Oscilogramy zobrazující časové průběhy předpětíového zdroje v době výboje (# 014). Zdroj MDX s pulzní jednotkou SPARC-LE V:  $U_s$  je napětí na substrátu a  $I_s$  je proud tekoucí na substrát. Při depozičních podmínkách:  $I_d = 2 \text{ A}$ ,  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $d_{s-t} = 80 \text{ mm}$ ,  $U_s = -80 \text{ V}$ ,  $p_T = 0,5 \text{ Pa}$ ,  $p_{N2}/p_T = 0,3$ .

Jako cíl bylo tedy stanoveno udržet střední hodnotu  $\bar{U}_s$  v době pulzu pod hranicí  $\bar{U}_s \geq -50 \text{ V}$ . Toho bylo dosaženo v depozici (vzorek # 015) použitím pulzního zdroje, jehož napětí na substrátu bylo nastaveno na  $U_s = -30 \text{ V}$  s reverzním napětím  $U_{\text{rev}} = +3 \text{ V}$ , opakovací frekvence  $f_r = 4 \text{ kHz}$ , perioda  $T = 250 \mu\text{s}$ , trvání reverzního pulzu  $\tau_{\text{rev}} = 8 \mu\text{s}$ , střída reverzního pulzu  $\tau_{\text{rev}}/T = 3,2 \%$ , tj. doba trvání pulzu  $\tau_{\text{on}} = 242 \mu\text{s}$  a jeho střída  $\tau_{\text{on}}/T = 96,8 \%$ . Výhodou reverzního pulzu může být možnost snížit hodnotu potenciálu  $U_s$  pod hodnotu  $U_{\text{fl}}$  měřenou v době pulzu. Časové

průběhy výboje (pro vzorek #018 totožné s #015) zaznamenané v době pulzu osciloskopem jsou zobrazeny na Obr. 5.11. Hodnota naměřeného potenciálu na substrátu v době pulzu se pohybovala v rozmezí (min. - max.)  $U_s = -76 \div -14$  V a jeho střední hodnota je  $\bar{U}_s = -41$  V, která je nižší než stanovená hodnota v pulzu  $\bar{U}_s \geq -50$  V. Výsledkem této depozice byla celistvá vrstva #015 s pozitivní adhezí, kde nebyla pozorovaná delaminace a ani jiné vady v systému vrstva-substrát. Naměřené mechanické vlastnosti jsou velmi výborné, vysoká tvrdost  $H = 30.6$  GPa, vysoká hodnota parametru popisující elasticitu vrstvy  $H/E^* = 0.139$ , vysoká elastická vratnost  $W_e = 84$  % a uspokojivé pnutí  $\sigma = -2.747$  GPa.

Pro úplnost je na oscilogramech na Obr. 5.11 zobrazen časový průběh výbojového zdroje DORA, napětí výboje  $U_d$ , proud výboje  $I_d$  a výkon zdroje v pulzu  $W_d$  přivedený na jednotku plochy terče.



Obr. 5.11: Časové průběhy v době výboje (# 018). Kde napětí a proudu výboje  $U_d$  resp.  $I_d$  zdroje DORA, a výkon v pulzu  $W_d$  dodaný jednotce ploše terče, předpětiový zdroj MDX s pulzní jednotkou SPARC-LE V  $U_s$  je přivedené napětí na substrát a  $I_s$  je proudová hustota tekoucí na substrát. Při depozičních podmínkách:

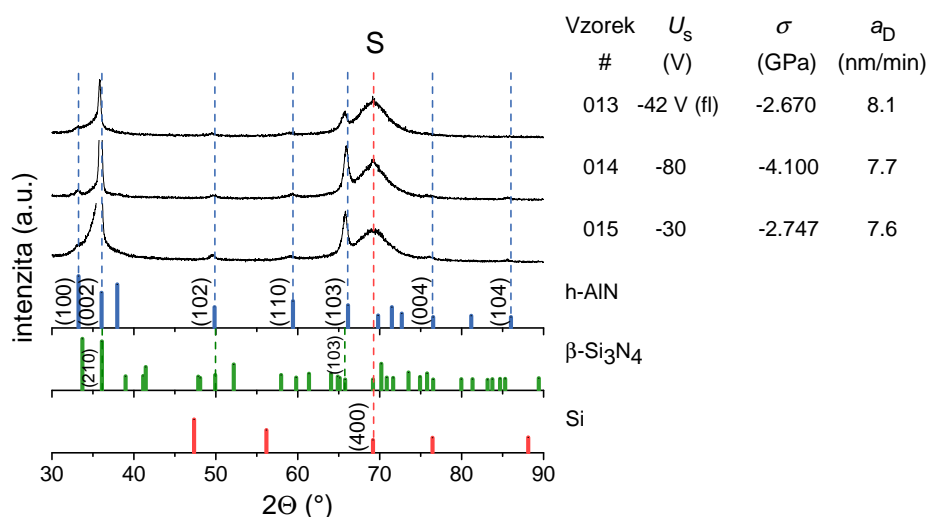
$$I_{da} = 2 \text{ A}, T_s = 300^\circ\text{C}, d_{s-t} = 80 \text{ mm}, U_s = -41 \text{ V}, p_T = 0,5 \text{ Pa}, p_{N2}/p_T = 0,3.$$

U všech depozic v reaktivním režimu jsou patrné vysokofrekvenční pulzy (rušení), které mohou nabývat limitních hodnot (min.- max.) a zkreslovat tak průběh měření

osciloskopem. Tyto pulzy vznikají rozprašováním terče v reaktivním režimu; jelikož při vysoké koncentraci  $N_2$  vznikají nitridy ( $AlN_x$  a  $SiN_x$ ) na povrchu terče a ty mají nižší rozprašovací výtěžek než terč v kovovém režimu. Vznik vysokofrekvenčních pulzů by se dal vysvětlit jako opakované rozprašování otráveného a neotráveného terče v době  $\tau_2$ . Jelikož  $AlN$  a  $SiN_x$  jsou nevodivé vrstvy a vytvářejí na povrchu terče dielektrickou vrstvu. Při otravování terče dielektrikem dochází k poklesu napětí a k prudkému růstu proudu až může dojít k jeho průrazu. V případě neotráveného terče je napětí výrazně vyšší a proud výrazně nižší. Odstranění těchto pulzů se dá dosáhnout např. depozicí v přechodovém režimu Obr. 5.3, tím dojde ke snížení pnutí a zvýšení depoziční rychlosti.

### 5.3.1 Struktura vrstev

Difraktogramy na Obr. 5.12 zobrazují strukturu vrstev připravených při různém potenciálu na substrátu. U vrstev je opět patrná polykrystalická struktura s dominantní orientací krystalografických rovin h- $AlN$  (002) a méně dominantní orientací rovin h- $AlN$  (103). Vliv potenciálu na difrakční spektra je vidět ve tvaru  $AlN$  (002) píků. Pro  $-80 V$  jasně odděleny reflexe od (002) a stopové množství (100), pro  $-42 V$  (fl) se tyto píky slévají a pro  $-30 V$  je pík (100) schovaný do píku (002).



Obr. 5.12: Rentgenogramy vrstev Al-Si-N, připravených ve výbojové směsi 30 %  $N_2$  + 70 % Ar a při depozičních parametrech:  $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{s-t} = 80\text{ mm}$ ,  $p_T = 0,5\text{ Pa}$ ,  $I_d = 2\text{ A}$ .

### 5.3.2 Indentační zkouška

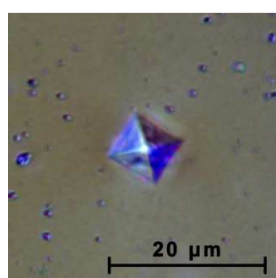
Výsledky indentační zkoušky provedené se zátěží v rozmezí  $L = 0.2$  až  $1\text{ N}$ , zobrazené v Tab. 5.11 a na Obr. 5.13 potvrdily, že depoziční podmínky, při kterých byla

připravena vrstva # 015 by mohly být vhodné pro přípravu vrstev odolných vůči vzniku trhlin.

Tab. 5.11: Výsledky indentační zkoušky vrstvy # 015, kde bylo použité zatížení v rozmezí  $L = 0,2$  až  $1,0$  N. Parametr  $d/h$  udává poměr hloubky  $d$  vniku indentoru vůči tloušťce vrstvy  $h$ .

Vz. #	$p_{N_2}/p_T$ [-]	$\sigma$ [GPa]	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vznik trhlin - indentace $L$ [N]									
				0.2	$d/h$	0.4	$d/h$	0.6	$d/h$	0.8	$d/h$	1.0	$d/h$
015	0.15	-2.747	2.9	Ne	0.293	Ne	0.438	Ne	0.555	Ne	0.659	Ne	0.745

Tato vrstva při těchto depozičních podmínkách bude v následující kapitole podrobena i ohybovému testu, a také bude vyšetřena závislost na parciálním tlaku dusíku.



Obr. 5.13: Snímek indentační zkoušky vrstvy # 015 s aplikovanou zátěží  $L = 1$  N, pořízený optickým mikroskopem.

## 5.4 Závislost na parciálním tlaku dusíku

Při zvyšování parciálního tlaku dusíku  $p_{N_2}/p_T > 20$  %, a při  $U_s = U_{fl}$ , docházelo ke zvyšování kompresního pnutí  $\sigma < -3$  GPa ve vrstvách, ke snížení adheze a j následné delaminaci vrstev ze substrátů. To bylo způsobené rostoucím plovoucím potenciálem  $U_{fl} > -50$  V. Proto bylo nutné při depozici s vyšším parciálním tlakem dusíku  $p_{N_2}/p_T > 20$  % aplikovat pulzní předpětí na substrát  $U_s = -30$  V s reverzním napětím  $U_{rev} = +3$  V, opakovací frekvencí  $f_r = 4$  kHz, periodou  $T = 250$   $\mu\text{s}$ , s reverzním pulzem  $\tau_{rev} = 8$   $\mu\text{s}$ , a střídou reverzního pulzu  $\tau_{rev}/T = 3,2$  %, tj.  $\tau_{on} = 242$   $\mu\text{s}$  a střídou pulzu  $\tau_{on}/T = 96,8$  %.

### 5.4.1 Mechanické vlastnosti

Závislost mechanických vlastností na  $p_{N_2}$  je zobrazena v Tab. 5.12. Parametr  $d/h$  ukazuje, že hloubka vniku indentoru výrazně nepřesahovala povolených 10 % tloušťky vrstvy, tudíž nedošlo k ovlivnění měření substrátem. Depoziční parametry těchto vrstev

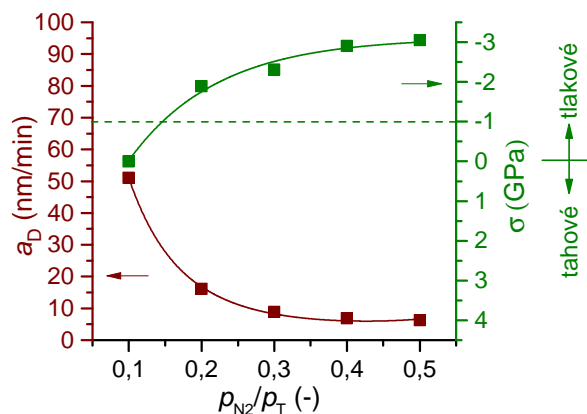
byly následující:  $I_{da} = 2 \text{ A}$ ,  $p_T = 0,5 \text{ Pa}$ ,  $d_{s-t} = 80 \text{ mm}$ ,  $T_s = 300 \text{ °C}$ . Střední hodnota potenciálu na substrátu v pulzu se pohybovala přibližně  $\bar{U}_s \cong -40 \text{ V}$ .

Tab. 5.12: Mechanické vlastnosti vrstev Al-Si-N a jejich závislost na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}/p_T = 0.1 \div 0.5$ . Parametr  $d/h$  udává poměr hloubky  $d$  vniku indentoru vůči tloušťce vrstvy  $h$ .

Vz. #	$p_{N_2}/p_T$ [-]	$p_{N_2}$ [Pa]	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_a$ [nm]	$a_D$ [nm/min]	$\bar{U}_s$ [V]	$\sigma$ [GPa]	$H$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H/E^*$ [-]	$W_e$ [%]	$d/h$ [-]
016	0.1	0.05	3.83	96	51.1	-36	0.004	9	166	0.054	44	0.074
017	0.2	0.10	3.04	183	16.1	-40	-1.890	31.2	230	0.136	83	0.082
018	0.3	0.15	3.45	250	8.9	-41	-2.310	29.7	229	0.130	81	0.073
019	0.4	0.20	2.44	119	6.8	-40	-2.901	35.7	216	0.165	94	0.102
020	0.5	0.25	2.48	91	6.2	-39	-3.046	27.5	192	0.143	89	0.108

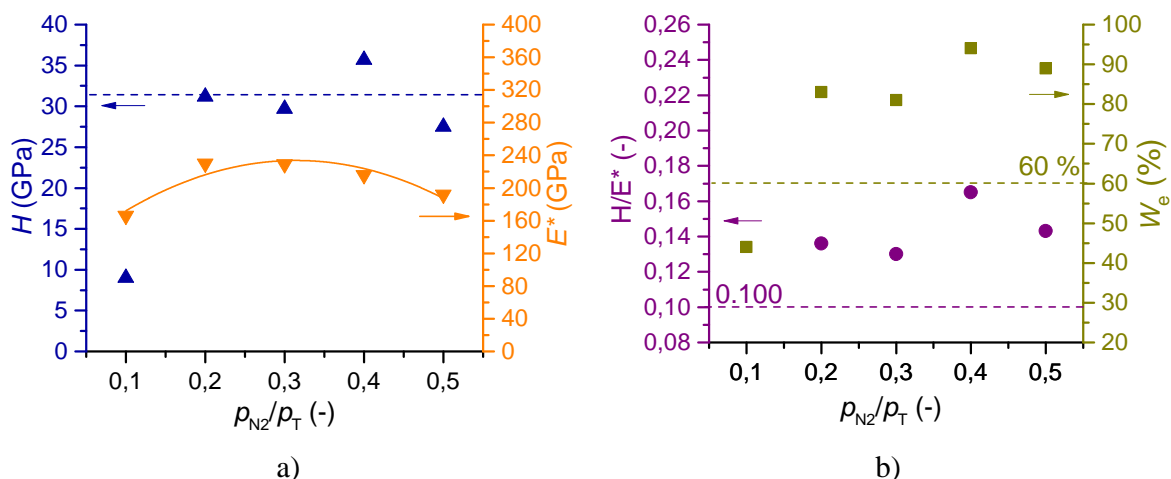
Na Obr. 5.14 je znázorněn průběh depoziční rychlosti a pnutí ve vrstvách v závislosti na parciálním tlaku dusíku. Při postupném zvyšování parciálního tlaku dusíku z 10 % na 50 %, dochází k prudkému poklesu depoziční rychlosti, z  $a_D = 51.1 \text{ nm/min}$  až na hodnotu  $a_D = 6,2 \text{ nm/min}$  při 50 %  $N_2$ . Pokles prudce nastává od 20 %  $N_2$ , kde dochází s rostoucí koncentrací  $N_2$  k otravování terče a k přechodu depoziční rychlosti do reaktivního režimu. Na povrchu terče se vytváří vrstva  $AlN_x$  a  $SiN_x$ , která má za následek snižování rozprašovacího výtěžku, jelikož vazebná energie AlN (9.1 eV) je větší než vazebná energie Al (3.35 eV) [65]. Vysoká depoziční rychlost vrstvy # 016 je způsobená tím, že depoziční rychlost při takto nízkém parciálním tlaku  $N_2$  probíhala v kovovém režimu.

Dobře patrný je také růst kompresního pnutí spolu se zvyšováním parciálního tlaku dusíku. Vrstva # 016 připravená v atmosféře Ar + 10 %  $N_2$  má nízké tahové pnutí  $\sigma = 0.004 \text{ GPa}$ . Zvyšováním parciálního tlaku  $N_2$  na hodnotu 20 % (vz. # 017) dochází k prudkému nárůstu kompresního pnutí  $\sigma = -1.890 \text{ GPa}$ . To přibližně roste až do hodnoty  $\sigma \cong -3 \text{ GPa}$  (vz. # 020), kde se saturuje. Tento růst pnutí je pravděpodobně způsoben zakomponováním většího množství intersticiálního dusíku do struktury.



Obr. 5.14: Schematické znázornění závislosti depoziční rychlosti a pnutí ve vrstvách na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}$ .

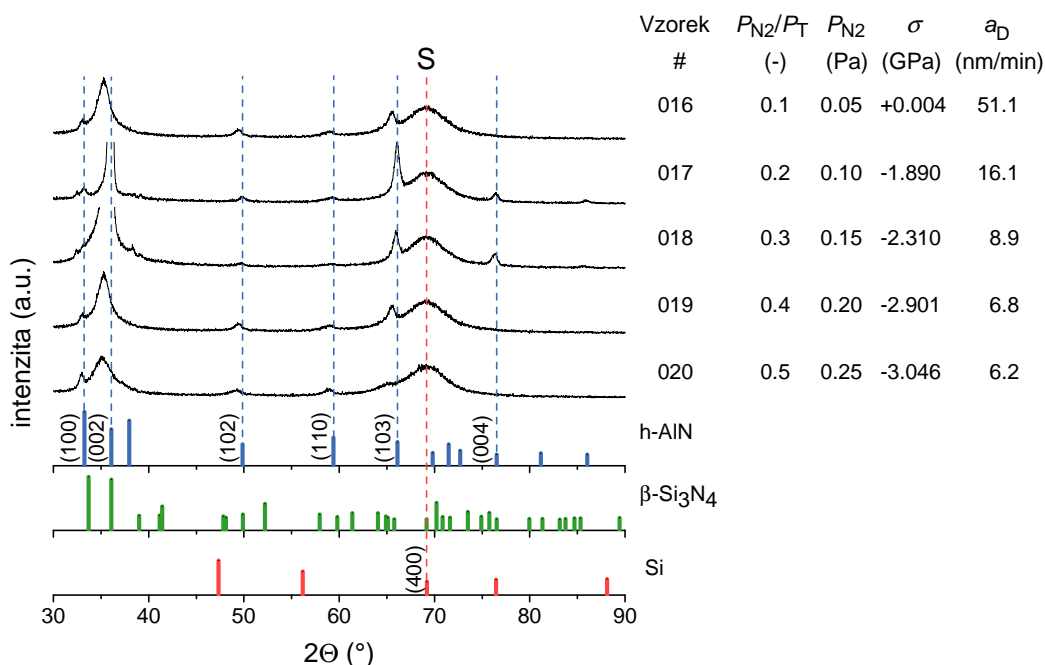
Ze závislosti Obr. 5.15 a)  $H$  a  $E^*$  na parciálním tlaku dusíku, tedy poměru tlaků  $p_{N_2}/p_T$  je patrné, že hodnota tvrdosti roste od  $p_{N_2}/p_T > 0,1$  a od  $p_{N_2}/p_T > 0,2$  saturuje na hodnotě  $H \cong 31$  GPa. Vrstva # 016 připravená při  $p_{N_2}/p_T = 0,1$  má nízké tahové pnutí, polykrystalickou podstechiometrickou strukturu  $AlN_x + Si_3N_4$  ( $N_2$  se preferenčně váže na Si) a díky tomu i nízkou tvrdost. Vrstvy připravené při  $p_{N_2}/p_T > 0,1$  mají kompresní pnutí a polykrystalickou strukturu. Porovnáním Obr. 5.14 a Obr. 5.15 a) lze říci, že tvrdost  $H$  není závislá na velikosti pnutí  $\sigma$ . S rostoucím parciálním tlakem  $p_{N_2}$  a s rostoucím pnutím klesá Youngův modul pružnosti  $E^*$  viz Obr. 5.15 b). Tím roste parametr  $H/E^*$ , který vyjadřuje elasticitu materiálu a také roste elastická vratnost  $W_e$ . Tato závislost by se měla pozitivně projevovat na zvýšené elasticitě materiálu. Na druhou stranu vysoké pnutí negativně působí svým namáháním substrátu. Největší tvrdost  $H = 35,7$  GPa, parametr  $H/E^* = 0,165$  a elastickou vratnost  $W_e = 94$  % vykazovala vrstva # 019, připravená při  $p_{N_2}/p_T = 0,4$ . Vysokou elasticitu může pravděpodobně způsobovat vysoké kompresní pnutí vrstvy  $\sigma = -2,901$  GPa. Ukázalo se, že při  $p_{N_2}/p_T = 0,5$  dochází k poklesu tvrdosti  $H = 27,5$  GPa, poklesu  $E^* = 192$  GPa a k poměrně vysokým hodnotám  $W_e = 89$  % a  $H/E^* = 0,143$ .



Obr. 5.15: Schematické znázornění závislosti mechanických vlastností (a)  $H$  a  $E^*$ , a (b)  $H/E^*$  a  $W_e$  na parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}$

Na závislosti zobrazené na Obr. 5.15 b) je opět patrné, že vrstvy připravené s parciálním tlakem dusíku  $p_{N_2}/p_T \geq 0,2$  mají parametr  $H/E^* \geq 0,130$  a elasticitou vratnost  $W_e > 80 \%$ .

## 5.4.2 Struktura vrstev



Obr. 5.16: Rentgenogramy vrstev Al-Si-N, připravených při  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $d_{s-t} = 80\text{ mm}$ ,  $p_T = 0,5\text{ Pa}$ ,  $I_{da} = 2\text{ A}$ ,  $U_s = -30\text{ V}$  ( $U_{sap} = -36 \div -41\text{ V}$ ).

Z difraktogramů na Obr. 5.16 je patrné, že se jedná o polykrystalickou strukturu s přednostní orientací krystalografických rovin h-AlN (002) a s méně dominantní orientací rovin h-AlN (103). Při zvyšování koncentrace parciálního tlaku dusíku je pozorovatelný pokles intenzit difrakčních píků a jejich rozšíření. Rozšíření píků je dáno pravděpodobně zmenšením rozměru jednotlivých zrn h-Al(Si)N. Posuv difrakčních píků k menším úhlům je dán vysokým kompresním pnutím, které vzniká nejspíše zakomponováním většího množství intersticiálního dusíku do struktury h-Al(Si)N.

### 5.4.3 Zkoušky odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin

#### 5.4.3.1 Indentační zkouška

V Tab. 5.13 jsou shrnuty výsledky indentačních zkoušek (při zatížení  $L = 0.2 \div 1.0$  N) v závislosti na parciálním tlaku dusíku vyjádřený poměrem  $p_{N_2}/p_T$ . Pro přehled, byly indentace všech vzorků nasnímány optickým mikroskopem, a zobrazeny v Tab. 5.14.

Je patrné, že u vrstev s kompresním pnutím tedy s  $\sigma \leq -1$  GPa nedochází při zvolených zatížení ke vzniku trhlin. Z Tab. 5.14 je patrné, že vrstva # 016 připravena v atmosféře 10 %  $N_2$  má hrudkovitý a nehomogenní povrch a nevykazuje odolnost vůči vzniku trhlin. Hloubka vniku indentoru při zatížení  $L = 1$  N dosahovala u vrstev tloušťky  $< 2.50$   $\mu\text{m}$  téměř substrátu ( $d/h \cong 96$  %).

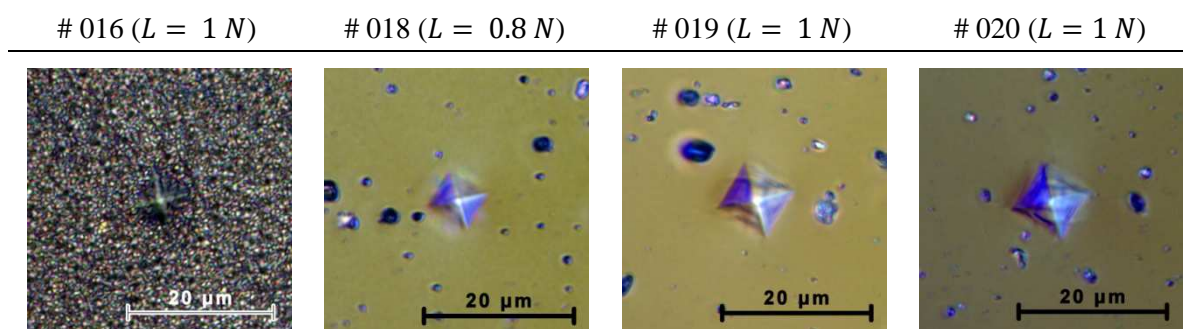
Tab. 5.13: Výsledky indentačních zkoušek vybraných vrstev se zátěží  $L = 0,2$  až  $1,0$  N. Parametr  $d/h$  udává poměr hloubky  $d$  vniku indentoru vůči tloušťce vrstvy  $h$ .

Vz. #	$p_{N_2}/p_T$ [-]	$\sigma$ [GPa]	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	Vznik trhlin - indentace $L$ [N]									
				0.2	$d/h$	0.4	$d/h$	0.6	$d/h$	0.8	$d/h$	1.0	$d/h$
016	0.1	0.004	3.83	Ano	0.282	Ano	0.384	Ano	0.478	Ano	0.546	Ano	0.619
017	0.2	-1.890	3.04	Ne	0.270	Ne	0.398	Ne	0.513	Ne	0.618	Ne	0.770
018	0.3	-2.310	3.45	Ne	0.235	Ne	0.357	Ne	0.470	Ne	0.539	Ne	0.710
019	0.4	-2.901	2.44	Ne	0.369	Ne	0.549	Ne	0.697	Ne	0.832	Ne	0.967
020	0.5	-3.046	2.48	Ne	0.403	Ne	0.589	Ne	0.726	Ne	0.847	Ne	0.956

Shrnutím výsledků z Tab. 5.13 lze říci, že vrstvy připravené v atmosféře  $N_2 \geq 20$  % mají zvýšenou odolnost vůči vzniku trhlin.



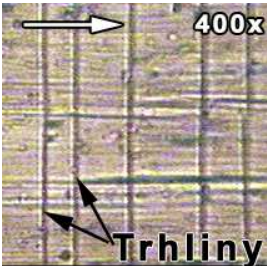
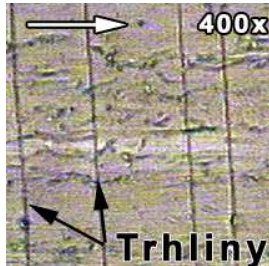
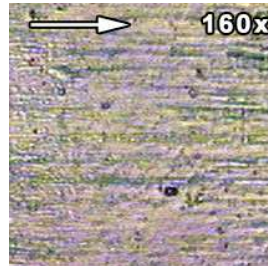
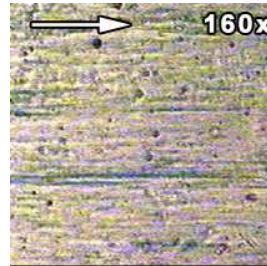
Tab. 5.14: Snímky indentací pořízené optickým mikroskopem.



### 5.4.3.2 Ohybová zkouška

V Tab. 5.15 jsou shrnuty ohybové zkoušky připravených vrstev za rozdílného parciálního tlaku dusíku. Zde se ukázalo, že s rostoucí koncentrací dusíku ve výbojové směsi dochází ke zvýšení elastických vlastností vrstev, které popisují hodnoty jako  $H/E^*$  a elastická vratnost  $W_e$ . Ukázalo se také, že s rostoucím parciálním tlakem dusíku dochází pravděpodobně k jeho zvýšenému zakomponování do struktury, tím i k zjemnění krystalinity a k nárůstu kompresního pnutí.

Tab. 5.15: Snímky z ohybového testu vrstev Al-Si-N na Mo substrátech. Šipka znázorňuje směr ohybu i směr válcování Mo plechu. Kde  $D$  je průměr ohybového válce, který byl u těchto testů  $D = 10$  mm.

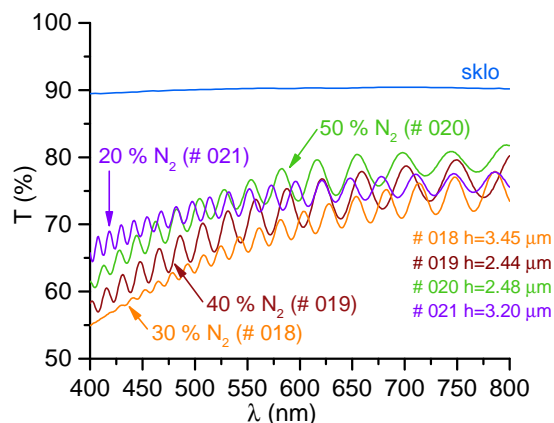
# 017 20 % N <sub>2</sub>	# 018 30 % N <sub>2</sub>	# 019 40 % N <sub>2</sub>	# 020 50 % N <sub>2</sub>
			
$\sigma = -1.890$ GPa $H/E^* = 0.136$ $W_e = 83$ %	$\sigma = -2.310$ GPa $H/E^* = 0.130$ $W_e = 81$ %	$\sigma = -2.901$ GPa $H/E^* = 0.165$ $W_e = 94$ %	$\sigma = -3.046$ GPa $H/E^* = 0.143$ $W_e = 89$ %

Největší hodnoty elastických vlastností  $H/E^* = 0.165$  a  $W_e = 94$  % vykazoval vzorek #019 připravený ve výbojové atmosféře Ar + 40 % N<sub>2</sub>. Všechny vzorky absolvovaly ohyby, až do posledního válce o průměru  $D = 10$  mm. Pouze u vzorku #017 a #018 se začaly trhliny objevovat při posledním vykonaném ohybu. Větší odolnost

vzorků # 019 a # 020 pravděpodobně způsobuje vysoké pnutí  $\sigma \geq -2.901$  GPa a také struktura s přednostní orientací rovin h-AlN (002) a s minimálním množstvím rovin (103). To znamená, že vrstvy připravené při  $p_{N_2}/p_T \geq 0,2$  a depozičních podmínkách (viz 5.4.1) vykazují zvýšenou odolnost. Nejvyšší odolnosti dosáhly vrstvy s elastickým parametrem,  $H/E^* > 0.140$  a elastickou vratností  $W_e \geq 89$  %, které byly deponovány při parciálním tlaku dusíku  $p_{N_2}/p_T \geq 0,4$  ( $N_2 \geq 40$  %). Ty vydržely ohybovou zkoušku i při ohybu o válec průměru  $D = 10$  mm.

#### 5.4.4 Transmittance

Na Obr. 5.17 jsou zobrazeny závislosti transmittance  $T$  na vlnové délce  $\lambda$  ( $\lambda = 400 \div 800$  nm) vrstev, které byly připraveny při různém parciálním tlaku  $N_2$ . Všechny pozorované vzorky jsou opticky transparentní, s lehkým zbarvením do hněda. Z průběhů je patrné, že množství  $N_2$ , nemá příliš vliv na absorpci záření. Jako vzorek reprezentující 20 %  $N_2$ , byl použit # 021 (z důvodu absence měření vzorku # 017), který má takřka stejné mechanické vlastnosti ( $H = 30.8$  GPa,  $E^* = 232$  GPa,  $H/E^* = 0.133$ ,  $W_e = 81$  %), tloušťku  $h = 3.20$   $\mu\text{m}$  a kompresní pnutí  $\sigma = -1.916$  GPa.



Obr. 5.17: Transmittance  $T$  vrstev Al-Si-N při UV-vis spektru, připravených s rozdílným parciálním tlakem dusíku a při stejných depozičních parametrech.

Silně závislá měřená veličina ovlivňující absorpci je drsnost povrchu  $R_a$  (viz. Tab. 5.12), která v mnoha případech přesahovala  $R_a > 200$  nm. Proto, aby bylo měření věrohodnější, bylo by potřeba snížit drsnost alespoň na hodnotu  $R_a \cong 50$  nm.

## 6 Závěr

Diplomová práce řešila současný stav problematiky magnetronového naprašování nitridových vrstev, vyšetřování jejich mechanických vlastností a nalezení správných depozičních podmínek, při nichž se vytváří Al-Si-N vrstvy odolné proti vzniku trhlin.

Tenké vrstvy Al-Si-N byly připravené reaktivním magnetronovým naprašováním slitinového terče o složení Al:Si = 90:10 hm. %. Hlavní dosažené výsledky byly následující:

1. Vrstvy s  $p_{N_2}/p_T = 20 \%$  mají polykrystalickou sloupcovou strukturu s přednostní orientací h-AlN (002).
2. Struktura vrstev a mechanické vlastnosti nejsou závislé na teplotě  $T_s = 300 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . S rostoucí  $T_s > 300 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází k růstu kompresního vnitřního pnutí.
3. Vrstvy s kompresním pnutím  $\sigma \leq -1 \text{ GPa}$  vykazují vyšší odolnost vůči vzniku trhlin.
4. U vrstev s  $p_{N_2}/p_T = 20 \%$ , byla zavedena energie rychlých neutrální  $E_{fn} \sim 1/(p_T \cdot d_{s-t})$ . Při  $p_T \cdot d_{s-t} = 6$  je největší  $a_D$ . S klesajícím  $p_T \cdot d_{s-t}$  roste  $\sigma$  a klesá  $a_D$ . Největší  $\sigma = -2.925$  je při  $p_T \cdot d_{s-t} = 3$ . Vrstvy při  $p_T \cdot d_{s-t} \geq 9$  nejsou odolné, při  $p_T \cdot d_{s-t} = 6$  jsou odolné, ale mají nižší tvrdost  $H = 24.8 \text{ GPa}$ . Při  $p_T \cdot d_{s-t} \leq 5$  mají vysokou  $H \approx 29 \text{ GPa}$ ,  $H/E^* \geq 0.131$  a  $W_e \geq 80 \%$  a jsou odolné vůči vzniku trhlin.
5. Depozice vrstev s  $p_{N_2}/p_T \cong 16 \%$  a  $p_T \cdot d_{s-t} = 5$  probíhá v přechodovém režimu s vysokou  $a_D = 20.8 \text{ nm/min}$ , nízkým  $\sigma = -0.866 \text{ GPa}$ , vysokou tvrdostí  $H = 30 \text{ GPa}$ , nižším  $H/E^* = 0.127$  a  $W_e = 79 \%$ . Nejsou odolné při vysoké zátěži ( $L = 1 \text{ N}$ ) indentoru.
6. Vrstvy při  $p_{N_2}/p_T > 20 \%$  a  $U_s = U_{fl}$  ( $U_{flap} > -51 \text{ V}$ ) mají vysoké vnitřní pnutí  $\sigma \leq -2.670 \text{ GPa}$  a nízkou adhezi. Vrstvy s pulzním předpětím  $U_s = -80 \text{ V}$ ,  $f = 4 \text{ kHz}$  s délkou reverzního pulzu  $\tau_{rev} = 2 \text{ } \mu\text{s}$  a  $U_{rev} = +8 \text{ V}$  se delaminují vlivem velkého vnitřního pnutí  $\sigma = -4.100 \text{ GPa}$ .

7. Depoziční podmínky vrstev s vyšší odolností proti vzniku trhlin jsou tyto:  $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{da} = 2 \text{ A}$ ,  $p_T = 0.5 \text{ Pa}$ ,  $p_{N_2} \geq 20 \%$ ,  $d_{s-t} = 80 \text{ mm}$  s pulzním předpětím na substrátu  $U_s = -30 \text{ V}$ ,  $f = 4 \text{ kHz}$  s délkou reverzního pulzu  $\tau_{rev} = 8 \text{ } \mu\text{s}$  a  $U_{rev} = +3 \text{ V}$  a střední hodnotou potenciálu na substrátu v době pulzu  $U_{sap} = -41 \text{ V}$ .
8. Pro dobrou adhezi vrstev při  $p_{N_2}/p_T > 20 \%$  musí být splněna podmínka  $U_{sap} \leq |-50| \text{ V}$ .
9. Vrstvy s  $p_{N_2}/p_T = 10 \%$  mají nízkou tvrdost  $H = 9 \text{ GPa}$  a nízké pnutí  $\sigma = +0.004 \text{ GPa}$ , proto nejsou odolné. Při  $p_{N_2}/p_T \geq 20 \%$  mají  $H \geq 27.5 \text{ GPa}$ ,  $H/E^* \geq 0.130$  a  $W_e \geq 81 \%$  a jsou odolné při indentační zkoušce ve všech zatíženích.
10. Vrstvy s  $p_{N_2}/p_T = 20$  a  $30 \%$  mají  $H/E^* \cong 0.130$  a  $W_e \cong 80 \%$  a jsou odolné při ohybu o válec průměru  $D = 15 \text{ mm}$ . Vrstvy s  $p_{N_2}/p_T = 40$  a  $50 \%$  mají vysoké  $\sigma \leq -2.901 \text{ GPa}$ ,  $H/E^* \gg 0.130$  a  $W_e \gg 80 \%$  a jsou odolné při ohybu o válec  $D = 10 \text{ mm}$ .
11. Všechny vrstvy připravené na skleněný substrát jsou ve viditelném spektru transparentní, s lehkým zbarvením do hněda.
12. Nejlepší mechanické vlastnosti  $H = 35.7 \text{ GPa}$ ,  $H/E^* = 0.165$  a  $W_e = 94 \%$  s absencí vzniku trhlin, má vrstva připravená při  $p_{N_2}/p_T = 40 \%$  ovšem i s vysokým kompresním vnitřním pnutím  $\sigma = -2.901 \text{ GPa}$ .

## 7 Literatura

- [1] K. Wasa, S. Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nanomaterials, and MEMS, 2012.
- [2] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing - 2nd edition, 2010. doi:10.1016/B978-0-8155-2037-5.00025-3.
- [3] J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering, Sci. York. (2005) 1–49.
- [4] J. Musil, Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 50–65. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.
- [5] J. Musil, Hard nanostructured and nanocomposite thin films, 3rd Mikkeli Int. Ind. Coatings Semin. (2006).
- [6] S. Vepřek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, Thin Solid Films. 268 (1995) 64–71. doi:10.1016/0040-6090(95)06695-0.
- [7] J. Musil, M. Šašek, P. Zeman, R. Čerstvý, D. Heřman, J.G. Han, et al., Properties of magnetron sputtered Al-Si-N thin films with a low and high Si content, Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 3485–3493. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.12.024.
- [8] a. Pélişson, M. Parlinska-Wojtan, H.J. Hug, J. Patscheider, Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by magnetron sputtering, Surf. Coatings Technol. 202 (2007) 884–889. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.094.
- [9] J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvy, Transparent Zr-Al-O oxide coatings with enhanced resistance to cracking, Surf. Coatings Technol. 206 (2012) 2105–2109. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.035.
- [10] J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý, T. Suzuki, T. Mori, M. Takahashi, The effect of addition of Al in ZrO<sub>2</sub> thin film on its resistance to cracking, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 355–360. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.07.017.
- [11] J. Musil, J. Blažek, K. Fajfrlík, R. Čerstvý, Flexible antibacterial Al–Cu–N films, Surf. Coatings Technol. 264 (2015) 114–120. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.01.006.
- [12] J. Musil, P. Karvánková, J. Kasl, Hard and superhard Zr–Ni–N nanocomposite films, Surf. Coatings Technol. 139 (2001) 101–109. doi:10.1016/S0257-8972(01)00989-6.
- [13] J. Šůna, J. Musil, V. Ondok, J.G. Han, Enhanced hardness in sputtered Zr–Ni–N films, Surf. Coatings Technol. 200 (2006) 6293–6297. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.042.

- [14] Č.R. Musil, Jindrich, Jílek R., Flexible Ti-Ni-N Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *J. Mater. Sci. Eng.* 4 (2014) 1–7.
- [15] P. Zeman, R. Čerstvý, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil, Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 289 (2000) 189–197. doi:10.1016/S0921-5093(00)00917-5.
- [16] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principle of Plasma Discharges* - lieberman Book, Wiley, New York, 2005.
- [17] S. Franssila, Thin-film Growth and Structure, *Introd. to Microfabr.* 8 (2004) 73–90.
- [18] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) S117. doi:10.1116/1.1601610.
- [19] J. Mbiyu, B. Ngaruiya, U. Mergel, Fundamental Processes in Growth of Reactive DC Magnetron Sputtered Thin Films, *D-Nb.Info.* (2004) 156. <http://d-nb.info/970857381/34>.
- [20] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films.* 515 (2006) 1229–1249. doi:10.1016/j.tsf.2006.06.027.
- [21] E. Alfonso, J. Olaya, G. Cubillos, Thin film growth through sputtering technique and its applications, *Cryst. - Sci. Technol.* (2012) 397–432. doi:10.5772/35844.
- [22] Canola Council of Canada, *Growth Stages*, 2014. <http://www.canolacouncil.org/crop-production/canola-grower%27s-manual-contents/chapter-3-growth-stages/growth-stages>.
- [23] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, *Fizika metallov i metallovedenie* 28, (1969) 653–660.
- [24] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239–260. doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [25] P.. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films.* 317 (1998) 27–33. doi:10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
- [26] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4087–4090. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [27] C.A. Bishop, *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, 2011. doi:10.1016/B978-1-4377-7867-0.00027-1.
- [28] V.K. Sarin, PVD and CVD Hard Coatings, in: *Compr. Hard Mater. Ceram.*, 2014: pp. 449–463 (527). doi:10.1016/B978-0-08-096527-7.00002-7.

- [29] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Toughness measurement of thin films: A critical review, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 74–84. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.021.
- [30] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Toughening of hard nanostructural thin films: A critical review, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 2–8. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.020.
- [31] C. Wang, K. Shi, C. Gross, J.M. Pureza, M. de Mesquita Lacerda, Y.W. Chung, Toughness enhancement of nanostructured hard coatings: Design strategies and toughness measurement techniques, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 206–212. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.018.
- [32] a. a. Voevodin, J.S. Zabinski, Supertough wear-resistant coatings with “chameleon” surface adaptation, *Thin Solid Films.* 370 (2000) 223–231. doi:10.1016/S0040-6090(00)00917-2.
- [33] H.-Y. Joo, H.J. Kim, S.J. Kim, S.Y. Kim, Spectrophotometric analysis of aluminum nitride thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 17 (1999) 862. doi:10.1116/1.582035.
- [34] R. Thapa, B. Saha, K.K. Chattopadhyay, Enhanced field emission from Si doped nanocrystalline AlN thin films, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4536–4541. doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.063.
- [35] K.A. Schwetz, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. doi:10.1002/9783527618217.
- [36] F. Weitzer, K. Remschnig, J.C. Schuster, P. Rogl, Phase equilibria and structural chemistry in the ternary systems M–Si–N and M–B–N (M = Al, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Au, Tl, Pb, Bi), *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2152–2159. doi:10.1557/JMR.1990.2152.
- [37] K. Chiba, T. Kageyama, T. Iwata, N. Fujimori, H. Oda, Fabrication and Optical Properties of Low-Emissivity Coatings of Indium Tin Oxide or AlSiN and Ag-Alloy Multilayer Films on Glass, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 2070–2073. doi:10.1143/JJAP.44.2070.
- [38] K. Chiba, S. Kaminishi, Fabrication and Optical Properties of Low-Emissivity Coatings of AlSiN and AgCuNd-Alloy Multilayer Films on Glass, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 240–243. doi:10.1143/JJAP.47.240.
- [39] C. Lin, W. Loong, Correlation between the chemical compositions and optical properties of AlSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub> embedded layer for attenuated phase-shifting mask in 193 nm and the modification of the R–T method for measuring n and k, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 18 (2000) 3371. doi:10.1116/1.1319835.

- [40] H. Liu, W. Tang, D. Hui, L. Hei, F. Lu, Characterization of (Al, Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 5988–5993. doi:10.1016/j.tsf.2009.03.173.
- [41] S.H. Sheng, R.F. Zhang, S. Vepřek, Decomposition mechanism of Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> solid solution and possible mechanism of the formation of covalent nanocrystalline AlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites, *Acta Mater.* 61 (2013) 4226–4236. doi:10.1016/j.actamat.2013.03.048.
- [42] A. Pélişson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al–Si–N nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 114–120. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.053.
- [43] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*. 56 (2000) 159–172. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [44] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, *Mater. Surf. Process. by Dir. Energy Tech.* (2006) 67–110. doi:10.1016/B978-008044496-3/50004-6.
- [45] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: Present status and trends, *Thin Solid Films*. 475 (2005) 208–218. doi:10.1016/j.tsf.2004.07.041.
- [46] J.S. Chapin, US Patent Application 438 482, 1974.
- [47] E. Wallin, Alumina thin film growth: experiments and modeling, 2007. <http://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:23234/FULLTEXT01>.
- [48] M. Ganeva, Formation of metal nano-size clusters with a DC magnetron-based gas aggregation source, University of Greifswald, 2013. <http://ub-ed.ub.uni-greifswald.de/opus/volltexte/2013/1542/>.
- [49] W.D. Westwood, Sputter deposition, AVS The Ed, New York, 2003.
- [50] N. Savvides, B.J. Window, *Vac. Sci. Technol. A.* (1986) 504–8.
- [51] J. Musil, P. Baroch, High-rate pulsed reactive magnetron sputtering of oxide nanocomposite coatings, *Vacuum*. 87 (2012) 96–102. doi:10.1016/j.vacuum.2012.02.023.
- [52] M.E. Graham, W.D. Sproul, 37th Annual Technical Conference Proceedings, *Soc. Vac. Coaters.* (1994) 275–279.
- [53] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surf. Coatings Technol.* 127 (2000) 203–218. doi:10.1016/S0257-8972(00)00566-1.
- [54] P.J. Kelly, O.A. Abu-Zeid, R.D. Arnell, J. Tong, *Surf Coat Technol.* (1996) 86–87, 28–32.



- [55] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, Control of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*. 491 (2005) 1–17. doi:10.1016/j.tsf.2005.05.022.
- [56] a. Mazel, P. Marti, F. Henry, B. Armas, R. Bonnet, M. Loubradou, Nanostructure and local chemical composition of AlNSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers grown by LPCVD, *Thin Solid Films*. 304 (1997) 256–266. doi:10.1016/S0040-6090(97)00221-6.
- [57] a Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa, The properties of nanocomposite aluminium – silicon based thin films deposited by filtered arc deposition, *Thin Solid Films*. 421 (2002) 83–88.
- [58] R. Čerstvý, Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev 1, Přednášky. (2014).
- [59] P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Applications and Technology*, 2009.  
<http://www.elsevier.com/books/handbook-of-deposition-technologies-for-films-and-coatings/martin/978-0-8155-2031-3>.
- [60] M. Ohring, *Materials Science of Thin Film: Deposition and Structure*, 2nd edition, 2005.
- [61] Hugh O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapour Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications*, Second edi, William Andrew publishing, LLC, New York, 1999.
- [62] Světelná mikroskopie, (2015).  
<http://web.natur.cuni.cz/parasitology/parpages/mikroskopickatechnika/svetelnamikroskopie.htm>.
- [63] R. Wayne, *Light and Video Microscopy*, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-411484-5.00009-3.
- [64] Olympus microscopy - DIC, (2015).  
<http://www.olympusmicro.com/primer/techniques/dic/dicoverview.html>.
- [65] J. Kim, S. Jeong, Effects of Deposition Parameters on AlN Film Growth Using Reactive DC Magnetron Sputtering, *Journal-Korean Phys.* 38 (2001) 19–24.