

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Multikomponentní povlaky připravené pulzním reaktivním
magnetronovým naprašováním**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Vypracoval:

Michal Procházka

Plzeň 2015

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za ochotu, vstřícnost a motivaci během studia. Nesmírný dík patří též Ing. Pavlu Marešovi za cenné rady týkající se nejen práce, ale i celého studia, trpělivost a přátelský přístup. V neposlední řadě děkuji rodině, přátelům a hlavně přítelkyni Anně za všeobecnou podporu po celou dobu studia.

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím materiálů uvedených na konci práce.

V Plzni dne 5. června

Obsah

1. Úvod.....	- 1 -
2. Současný stav problematiky	- 2 -
2.1. Vysokoteplotní keramické materiály na bázi diboridů přechodových kovů.....	- 2 -
2.1.1. Struktura a vlastnosti diboridů přechodových kovů.....	- 2 -
2.1.2. Oxidační odolnost diboridů přechodových kovů	- 4 -
2.2. Tenkovrstvé vysokoteplotní keramické materiály na bázi diboridů přechodových kovů.....	- 9 -
2.2.1. Vrstvy na bázi titanu	- 9 -
2.2.2. Vrstvy na bázi zirkonia	- 12 -
2.2.3. Vrstvy na bázi hafnia.....	- 20 -
3. Cíle diplomové práce.....	- 23 -
4. Metody zpracování.....	- 24 -
4.1. Rozdělení depozičních procesů	- 24 -
4.1.1. CVD procesy	- 24 -
4.1.2. PVD procesy	- 25 -
4.1.2.1. Napařování	- 25 -
4.1.2.2. Naprašování.....	- 26 -
4.2. Metody napařování	- 27 -
4.2.1. Diodové napařování.....	- 27 -
4.2.2. RF napařování.....	- 28 -
4.2.3. Magnetronové napařování	- 29 -
4.2.4. Reaktivní napařování	- 30 -
4.2.5. Pulzní magnetronové napařování	- 31 -
4.3. Depoziční aparatura.....	- 33 -
4.3.1. Popis depoziční aparatury	- 33 -
4.3.2. Složení terče a rozměry substrátů.....	- 35 -
4.4. Měření mechanických vlastností	- 36 -
4.4.1. Měření tvrdosti	- 36 -
4.4.2. Měření Youngova modulu	- 38 -
4.5. Měření tloušťky a vnitřního pnutí	- 38 -
4.5.1. Měření tloušťky.....	- 38 -
4.5.2. Měření vnitřního pnutí	- 39 -

4.6. Určení fázového složení pomocí rentgenové difrakce	39 -
4.7. Měření rezistivity	39 -
4.8. Termogravimetrická analýza	40 -
4.9. Spektroskopická elipsometrie	41 -
4.10. Měření tribologických vlastností	41 -
5. Výsledky a diskuze	43 -
5.1. Vliv obsahu N na vlastnosti vrstev Hf-Si-B-C-N	43 -
5.1.1. Depoziční parametry	43 -
5.1.2. Fázové složení	44 -
5.1.3. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí	45 -
5.1.4. Rezistivita	47 -
5.1.5. Optické vlastnosti	47 -
5.1.6. Tribologické vlastnosti	48 -
5.1.7. Oxidační odolnost	49 -
5.2. Vliv změny střídky na vlastnosti vrstev Hf-Si-B-C-N	52 -
5.2.1. Depoziční parametry	52 -
5.2.2. Srovnání vrstev Hf-Si-B-C-N s 15 % N ₂ v pracovním plynu a různou střídkou ..	53 -
5.2.3. Vliv změny střídky na oxidační odolnost	54 -
5.2.4. Srovnání vrstev Hf-Si-B-C-N s 15 % a 25 % N ₂ v pracovním plynu	56 -
6. Závěr	58 -
7. Seznam použitých materiálů	60 -

1. Úvod

Stejně jako lidstvo prošlo dlouhým a významným vývojem od pravěku až do současnosti, vyvíjely se i nástroje a materiály člověkem používané. V průběhu všech epoch se měnil i způsob užití a zpracování. S přírodními materiály, jako dřevo a kámen, se nejprve pracovalo v jejich surové formě, později se začaly jednoduše opracovávat a využívat k zisku nových materiálů, které měly lepší vlastnosti. Lidstvo si tak opatřilo první kovy, keramiku nebo sklo, které s různými obměnami a inovacemi používáme dodnes.

Nároky kladené na materiály v dnešních aplikacích jsou však mnohem vyšší a od těch historických se v mnohém liší. Úspěch nového materiálu již není zajištěn jen jeho výbornými mechanickými, elektrickými či tepelnými vlastnostmi, ale velkou roli hrají i další faktory. Jedná se především o finanční a estetickou stránku, zdravotní škodlivost nebo dopad na životní prostředí. Nejen z těchto důvodů se vyvíjí nové techniky a metody pro výrobu moderních materiálů.

Jelikož bylo zjištěno, že u mnoha aplikací v různých průmyslových oborech je důležité především chování povrchu a jeho vlastnosti, je v současnosti velmi rozšířená oblast tenkovrstvých materiálů. Ty mohou být připraveny například pomocí chemické, nebo fyzikální depozice a zajišťují výrobku lepší vlastnosti, než jakými disponuje objemový materiál. Jako příklad můžeme uvést vysokou tvrdost, otěruvzdornost, nízkou elektrickou rezistivitu nebo oxidační odolnost do vysokých teplot.

V této práci je věnována pozornost vrstvám na bázi diboridů přechodových kovů, zejména vrstvám Hf-Si-B-C-N připravených metodou pulzní reaktivní depozice. V práci je diskutován princip ochrany proti oxidaci, dále pak metody nanášení tenkých vrstev a jejich analýzy. Ve výsledkové části nalezneme depoziční podmínky naprašování tenkých vrstev Hf-Si-B-C-N a popis jejich mechanických, elektrických, optických či tribologických vlastností a oxidační odolnosti.

Přestože uplatnění tenkých vrstev je již dnes velmi rozšířené, jedná se stále o poměrně mladý a perspektivní obor a dá se tedy očekávat, že nás v budoucnu čeká ještě mnoho objevů a nových poznatků.

2. Současný stav problematiky

2.1. Vysokoteplotní keramické materiály na bázi diboridů přechodových kovů

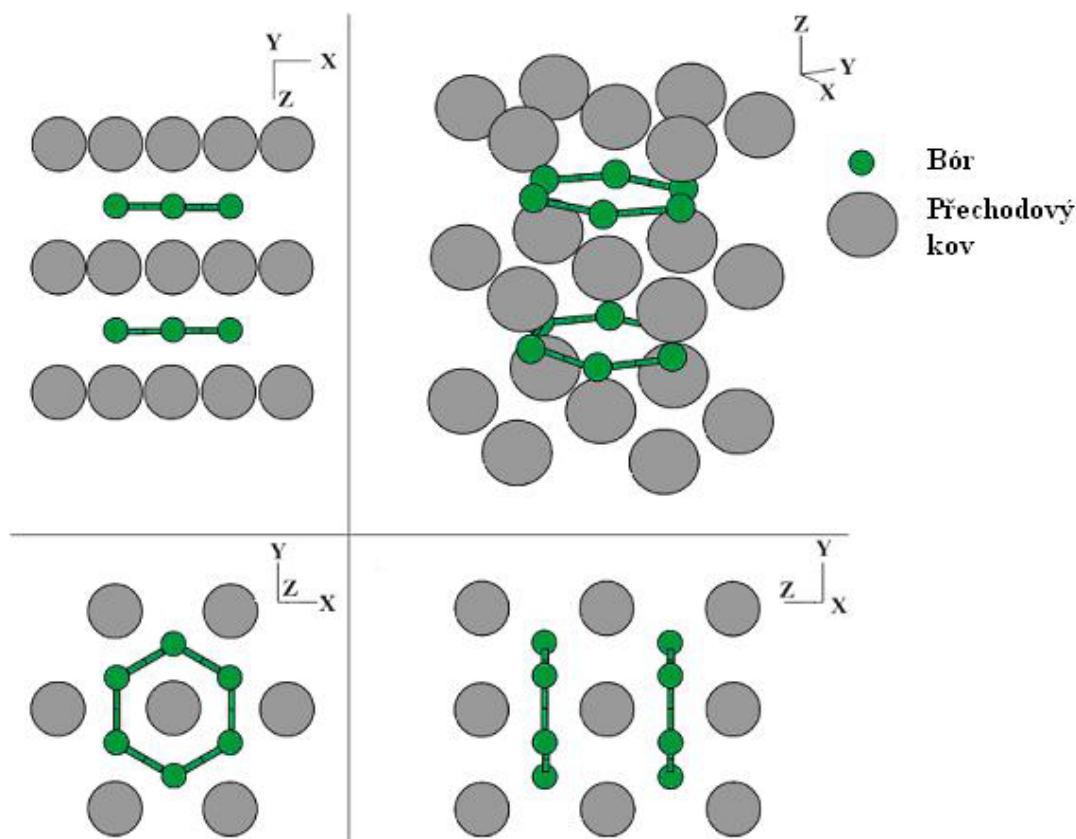
Vysokoteplotním materiálem rozumíme materiál, který je schopen odolávat vysokým teplotám, aniž by došlo k jeho poškození. S ohledem na finanční úsporu stačí, aby z daného materiálu byla jen tenká povrchová vrstva o tloušťce od několika nanometrů do desítek mikrometrů, která má požadované vlastnosti a ochrání tak celý výrobek. Tím se zvýší jeho životnost a rozšíří pole působnosti. Proto se vývojem vysokoteplotních tenkých vrstev vědci zabývají již desítky let. Současné mohou tenké vrstvy vykazovat výborné mechanické a elektrické vlastnosti, což jejich využití ještě rozšíří.

Mezi vhodné kandidáty ze skupiny diboridů přechodových kovů, především díky vysoké teplotě tání, patří diborid titanu (TiB_2), zirkonia (ZrB_2) a hafnia (HfB_2), což ostatně potvrzují například práce [1, 2, 3]. Přirozený výskyt těchto látek v přírodě nebyl nikdy potvrzen, ale je možné je připravit jak ve formě objemového materiálu, tak ve formě tenké vrstvy například pomocí plazmového naprašování.

2.1.1. Struktura a vlastnosti diboridů přechodových kovů

Z hlediska struktury vypadají všechny tři diboridy téměř totožně. Schématické znázornění můžeme vidět na obrázku 1, kde se periodicky střídají roviny tvořené atomy přechodového kovu s rovinami atomů boru. Ty jsou uspořádány do šestiúhelníkových cyklů, kdežto atomy přechodových kovů mají uprostřed šestiúhelníků ještě navíc jeden atom. Mluvíme o tzv. „hexagonal closed package“ struktuře [4]. Z hlediska chemických vazeb je struktura diboridů přechodových kovů zajímavá výskytem všech tří vazeb najednou. Kovová vazba, zajišťující dobrou vodivost materiálu, se vyskytuje mezi atomy přechodového kovu, kdežto mezi atomy bóru nalezneme vazbu kovalentní. Nejsilnější iontová vazba drží pohromadě roviny atomů bóru s rovinami obsahující atomy přechodového kovu, protože atomy bóru ochotně přijímají náboj od atomů přechodového kovu.

Samozřejmostí je i fakt, že struktura těchto materiálů ovlivňuje jejich vlastnosti. Některé z nich jsou téměř nezávislé na typu přechodového kovu ve vrstvě a jsou prakticky stejné pro všechny tři kovy uvedené výše. Jedná se například o elektrickou vodivost, která se pohybuje v rozmezí $8,3 \times 10^6 - 1 \times 10^7$ S/m. Jiné, jako například hustota nebo tepelná vodivost, se mohou podstatně měnit [4].

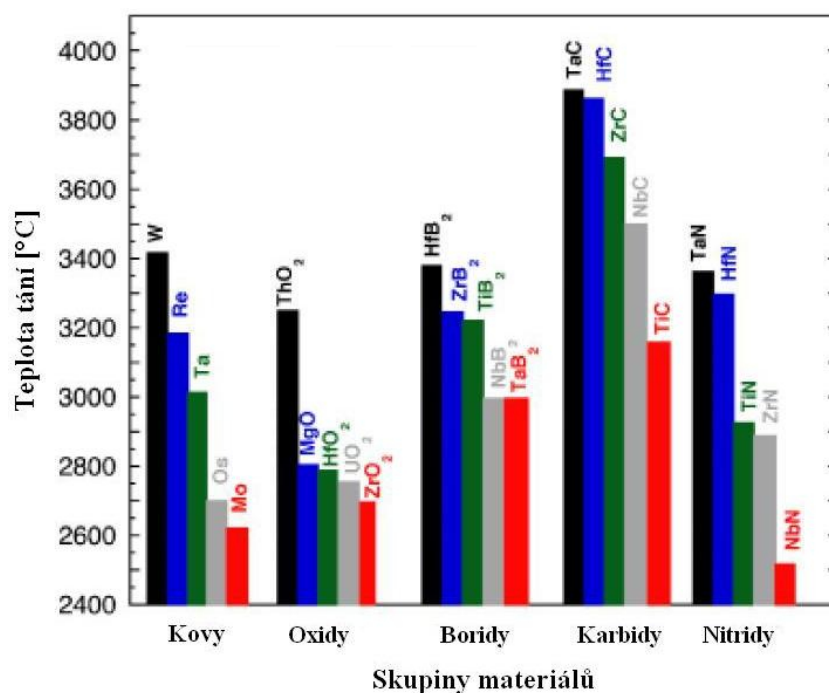


Obr. 1: Schéma struktury diboridů přechodových kovů z různých úhlů (šedě atomy přechodového kovu, zeleně atomy bóru). Upraveno z [2]

Obrázek 2 nám ukazuje teploty tání jednotlivých materiálů, z čehož můžeme předpovědět, jak se budou materiály chovat ve vysokoteplotních aplikacích a jaká bude jejich oxidační odolnost. Z výše zmíněných diboridů má nejnižší teplotu tání TiB_2 (3230 °C) a hned za ním je ZrB_2 (3245 °C). O poznání vyšší hodnoty dosahuje HfB_2 (3380 °C), důvodem jsou stabilnější iontové vazby. Tato stabilita je způsobena méně výrazným poklesem hustoty náboje na spojenci atomů hafnia a bóru než u ostatních přechodových kovů [4]. HfB_2 dále vyniká i větší tepelnou vodivostí, za kterou může delší volná dráha fononů. Ta je zapříčiněná větší mezerou mezi akustickými a optickými módy v porovnání s TiB_2 a ZrB_2 , vzniklou v důsledku výrazně větší atomové hmotnosti hafnia [2, 4]. Díky vyšší tepelné vodivosti pak materiál lépe snáší prudké změny teploty vedoucí k tepelnému šoku.

Právě díky výše zmíněným vlastnostem se diboridy přechodových kovů staly velmi oblíbeným materiálem s různými možnostmi využití. Připočteme-li i velice dobré mechanické vlastnosti těchto materiálů, jako jsou vysoká tvrdost (23 GPa u ZrB_2 , 28 GPa u HfB_2), vysoký Youngův modul (489 GPa u ZrB_2 , 480 GPa u HfB_2) [2], otěruvzdornost, dále chemická

stabilita a další, získáme materiály vhodné nejen na nadzvukové a vesmírné lety či raketové pohony [1] a [2], ale i řezné nástroje, pancéřování a brnění [2]. U první jmenované trojice se nejčastěji setkáme se ZrB_2 a HfB_2 , neboť TiB_2 , hlavně kvůli nižší finanční náročnosti, nalézá uplatnění především v oblasti druhé trojice aplikací.



Obr. 2: Teplota tání pro různé skupiny materiálů. Uprostřed nalezneme boridy, černě HfB_2 , modře ZrB_2 a zeleně TiB_2 . Upraveno z [2]

2.1.2. Oxidační odolnost diboridů přechodových kovů

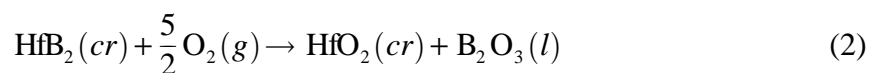
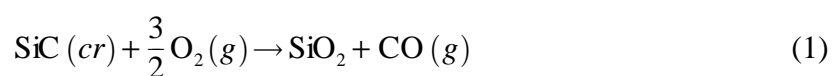
Díky unikátní kombinaci mechanických, tepelných a dalších vlastností se staly diboridy přechodových kovů předmětem zájmu velké řady výzkumníků. Ten v 60. a 70. letech 20. století ještě vzrostl v souvislosti s využitím v oblasti vesmírných letů. Karbidy přechodových kovů, jako ZrC , HfC nebo TaC , mají sice ještě vyšší teplotu tání (i více než $3800\text{ }^{\circ}\text{C}$, viz obrázek 2), ale jejich ostatní vlastnosti nedosahují takových kvalit. Pozornost se tedy obrátila například na nitridy nebo na boridy. Výzkum boridů se pak zaměřil především na oxidační odolnost v rozmezí $1200 - 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, 4].

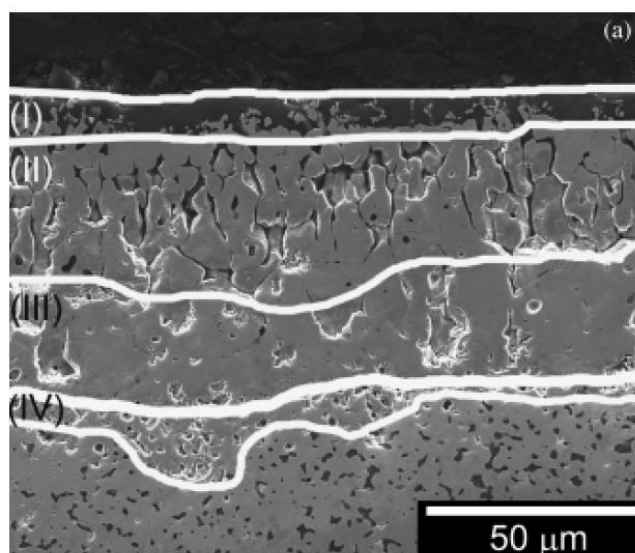
To ovšem neznamená, že při teplotách pod $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ k oxidaci nedochází. Naopak projevy oxidace můžeme pozorovat na materiálu už při teplotách kolem $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nad těmito teplotami vzniká oxidová vrstva přechodového kovu a oxidu bóru B_2O_3 (popsáno rovnicí 1). Právě oxid bóru, který vyplňuje póry v materiálu, je nestabilní, vytékává z materiálu a

zanechává za sebou mikrokanálky, čímž urychluje proces oxidace [5, 6]. Rychlost oxidace samozřejmě s rostoucí teplotou roste, přesto však zůstává na přijatelné úrovni a to i do vyšších teplot. Dále můžeme říct, že oxidační odolnost je závislá především na teplotě tání materiálu a na tlaku sytých par oxidů prvků, ze kterých je daný materiál složen a podle předpokladu roste od TiB_2 přes ZrB_2 k HfB_2 [4].

Jak již bylo řečeno, při teplotách nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k vypařování oxidu bóru a následnému zvýšení rychlosti oxidace v důsledku difuze kyslíku do materiálu. Pokud bychom dokázali tento proces zpomalit či úplně eliminovat, došlo by ke značnému zvýšení oxidační odolnosti. K tomu se využívá přidání další fáze ve formě karbidu křemíku SiC a vytvoření kompozitního materiálu $\text{MeB}_2\text{-SiC}$, kde Me je přechodový kov (např. Ti , Zr , nebo Hf). Přidáním karbidu křemíku totiž dojde k vytvoření sklovité vrstvy SiO_2 na povrchu, která zabraňuje difuzi atomů kyslíku do materiálu. Zároveň dojde k rozpuštění B_2O_3 v SiO_2 , čímž vznikne směs, která je mnohem stabilnější než samotný B_2O_3 . Je třeba však stále myslet na to, že oxidovat může i uhlík za vzniku CO (popsáno rovnicí 1), který má vysoký tlak nasycených par a způsobuje tedy zhoršení oxidačních vlastností. Proto je důležité najít vhodný poměr zastoupení složek MeB_2 a SiC [4].

Výše zmíněné potvrzuje článek [7], v jehož úvodu se píše o oxidaci HfB_2 (rovnice 2). Během ní sice vzniká stabilní krystalická struktura HfO_2 , která má teplotu tání $2750\text{ }^\circ\text{C}$, ale je velice porézní a nezabrání úniku B_2O_3 , který se začne vypařovat při teplotě nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Přidáním SiC se vytvoří borosilikátová vrstva, jež překryje a zaplní póry v HfO_2 a vrstva SiO_2 (rovnice 1). Tyto vrstvy zlepšují oxidační odolnost až do teplot kolem $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Při vyšších teplotách totiž dojde k natavení vrstvy SiO_2 , neboť její teplota tání je $1723\text{ }^\circ\text{C}$. Strukturu materiálu po vyžhání na $1800\text{ }^\circ\text{C}$ můžeme vidět na obrázku 3.





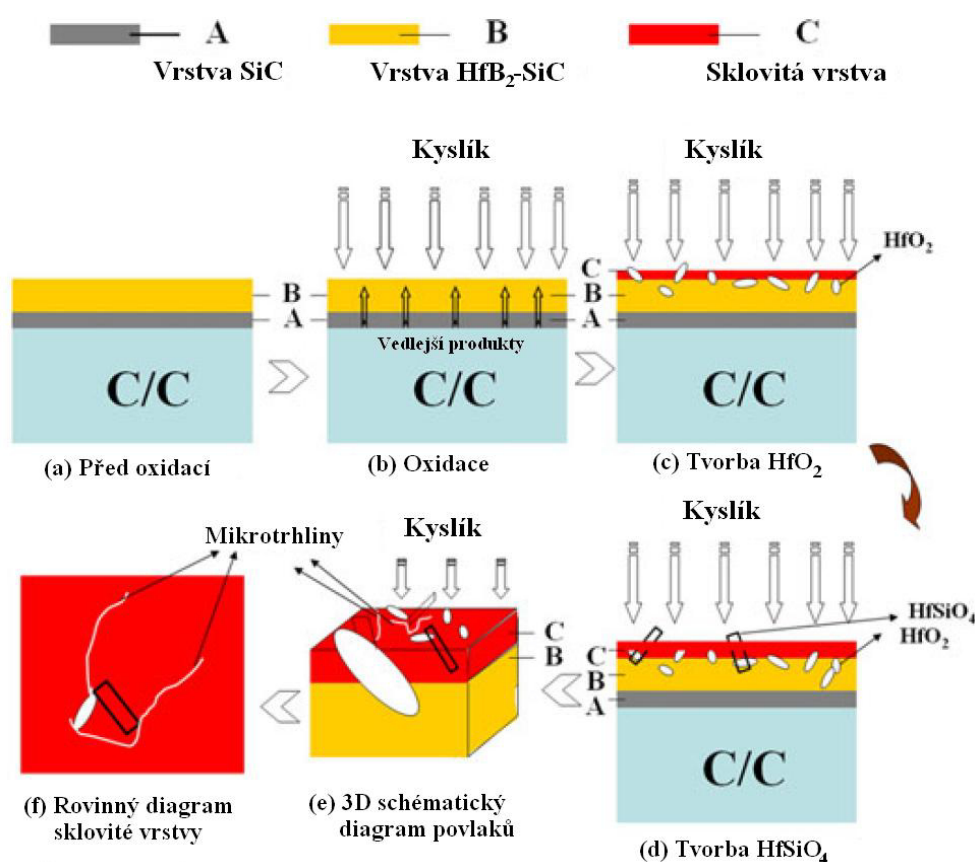
Obr. 3: Struktura materiálu $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ po oxidaci na $1800\text{ }^\circ\text{C}$ pořízená pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Oblast (I) vrstva SiO_2 protkaná krystaly HfO_2 , oblast (II) porézní HfO_2 vyplněné SiO_2 , oblast (III) porézní HfO_2 s obsahem Si, O a C a oblast (IV) porézní HfB_2 obsahující Si, O a C. Převzato z [7]

Autoři článku [5] se zabývali tepelnou ochranou kompozitů uhlík/uhlík (C/C). Ty mají sice výborné mechanické vlastnosti a díky tomu předpoklady uplatnit se v leteckém a vesmírném průmyslu, ale šíří uplatnění velmi omezuje jejich nízká oxidační odolnost nad 723 K . Z tohoto důvodu se autoři rozhodli opatřit kompozity ochrannou vysokoteplotní keramickou vrstvou. Předchozí studie přinesla povzbuzující výsledky s materiály $\text{TaB}_2\text{-SiC}$ [8] a $\text{TaB}_2\text{-TaSi}_2\text{-SiC-Si}$ [9], proto byl tentokrát vybrán materiál na bázi HfB_2 , jenž má vyšší teplotu tání a zároveň malý koeficient tepelné roztažnosti, vysoký Youngův modul a odolnost proti chemickému poškození.

Uhlíkové kompozity bylo třeba před povlakováním vyčistit a vyleštit. Nejprve ručně, poté ultrazvukem a ethanolem a nakonec sušit po dobu dvou hodin při teplotě 373 K . V dalším kroku se kompozit obklopil ze všech stran práškem SiC a v argonové atmosféře se zahřál na teplotu 2373 K , na které setrvá dvě hodiny. Díky vysoké teplotě se utvoří pevné vazby mezi uhlíkovým kompozitem a křemíkem. Následně se kompozit opět pokryje, tentokrát práškem HfO_2 , B_2O_3 , C a Si a znovu se dvě hodiny udržuje při teplotě 2373 K . Tím vznikne svrchní ochranná vrstva.

Princip ochrany je naznačen na obrázku 4. V části (a) vidíme kompozit C/C s vrstvami SiC a $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ještě před oxidací. V počátečním stádiu oxidace prochází kyslík oběma ochrannými vrstvami přes defekty a vakance. To vede k oxidaci kompozitu a uvolňování

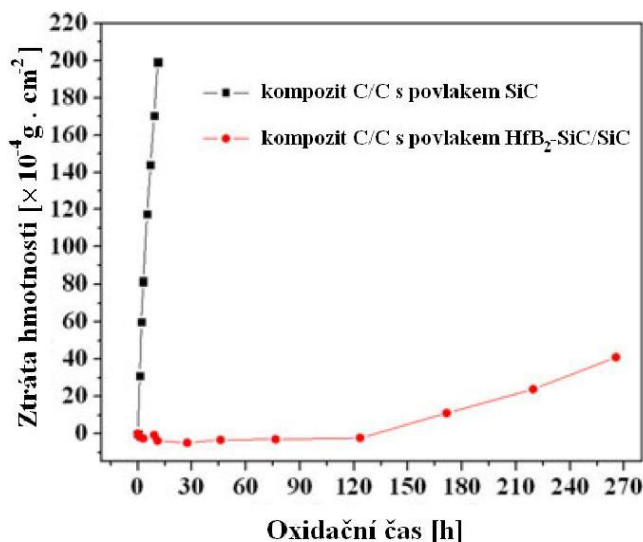
vedlejších produktů ve formě plynů, např. CO_2 , CO , SiO , nebo B_2O_3 (b). S postupem času se začne formovat sklovitá vrstva, která vyplní defekty na povrchu a zpomalí difuzi kyslíku ke kompozitu (c). Navíc je tato vrstva plná krystalků HfO_2 , čímž se oxidační odolnost ještě zvyšuje (HfO_2 je stabilní oxid a má vysokou teplotu tání). Na čtvrté části (d) se po reakci HfO_2 se sklovitou vrstvou SiO_2 vytvoří fáze HfSiO_4 . Ta je taktéž stabilní a schopná vyplnit a utěsnit praskliny vzniklé při oxidaci, a tím zlepšuje soudržnost sklovité vrstvy a vnitřní nezoxidované vrstvy (e). Na rovinném nákresu (f) lze vidět ještě další významný účinek krystalů HfO_2 a HfSiO_4 , a to zabraňování rozšiřování mikrotrhlin, jakožto snadných cest difuze kyslíku do materiálu.



Obr. 4: Diagram ochrany C/C kompozitu před oxidací. Upraveno z [5]

Praktické výsledky pak můžeme vidět na obrázku 5, který popisuje ztrátu hmotnosti v závislosti na době oxidace. Během ní byl materiál vystaven na vzduchu teplotě 1773 K a byla zkoumána oxidační odolnost kompozitu pouze s povlakem SiC a s dvojitou vrstvou HfB_2 -SiC. V prvním případě byly účinky oxidace velice rychlé, ale v případě druhém došlo k mnohonásobnému zlepšení. Do 120 hodin prakticky nedochází k žádné změně hmotnosti, po delší době začne sice hmotnost klesat v důsledku odpaření některých fází, ale ztráta se

pohybuje na přijatelně nízkých hodnotách. Zatímco u samotné vrstvy SiC byla ztráta hmotnosti $1,99 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ už po 12 hodinách, u vrstvy HfB₂-SiC ztráta hmotnosti po 265 hodinách byla pouhých $0,41 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$.

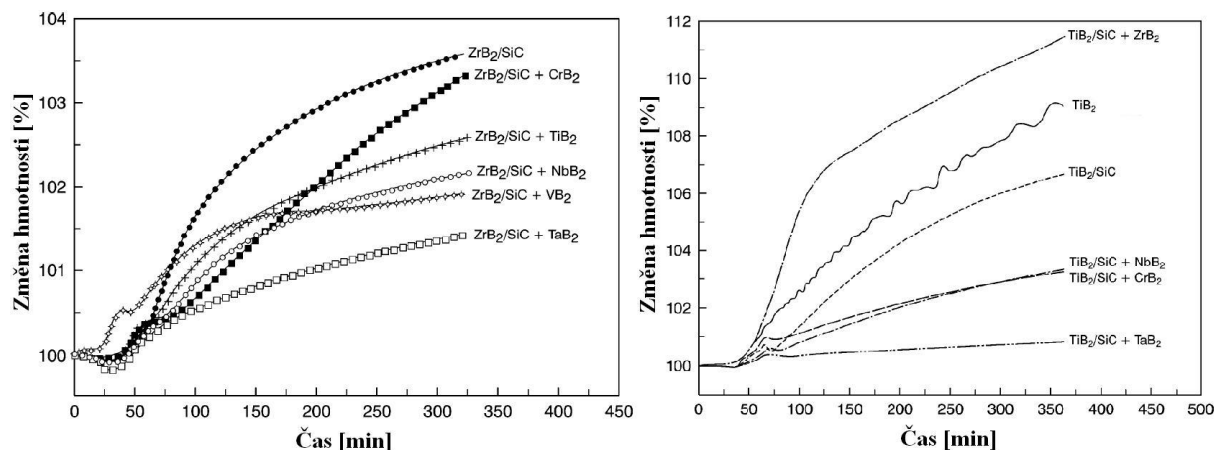


Obr. 5: Ztráta hmotnosti při oxidaci s rostoucím časem při teplotě 1773 K. Upraveno z [5]

Podobných výsledků se dosáhlo i v práci [6], kde se k ochraně kompozitů C/C navíc přidal ještě tantal. Tím vznikla ochranná vrstva Hf_{0,2}Ta_{0,8}B_{2-x}-SiC. Při přípravě byla použita směs prášků B₂O₃, HfO₃, Ta₂O₅, Si a C, se stejným postupem jako v [5]. I princip ochrany proti oxidaci je podobný, s tím rozdílem, že tentokrát se vytvoří trojitá ochranná vrstva, tvořená sklovitým povlakem Ta-Si-O, SiO₂ a samotnou vrstvou Hf_{0,2}Ta_{0,8}B_{2-x}-SiC. Ochranný efekt je patrný především z hlediska doby, po kterou byl materiál vystaven oxidaci. Při teplotě 1773 K dosáhla ztráta hmotnosti u samotné vrstvy SiC 19 % již po 72 hodinách. Naproti tomu s vrstvou Hf_{0,2}Ta_{0,8}B_{2-x}-SiC byla maximální ztráta hmotnosti 1,55 %, ovšem až po 1220 hodinách.

Dalšího zlepšení oproti samotným diboridům s karbidem křemíku dosáhl kolektiv autorů práce [1] kombinací ZrB₂ a TiB₂, případně modifikací dalšími diboridy, jako CrB₂, NbB₂, VB₂ a TaB₂. Obrázek 6 nám pak prozrazuje, že nejlépe si vedly prvně zmíněné diboridy s přidaným TaB₂. U sloučeniny ZrB₂/SiC + TaB₂ byla tloušťka zoxidované vrstvy poloviční než u původního materiálu a změna hmotnosti po více než pěti hodinách činila méně než 1,5 %. U TiB₂/SiC + TaB₂ byl výsledek ještě lepší, neboť po pěti hodinách byla změna hmotnosti menší než 1 %. Ostatní modifikace přinesly také jisté zlepšení, výjimkou však byla sloučenina TiB₂/SiC + ZrB₂, u které došlo k mírnému zhoršení (dokonce i

v porovnání se samotným TiB_2). K tomu došlo z důvodu přítomnosti ZrO_2 , který utvoří slabší vazby se sklovitou vrstvou na povrchu než v případě TiO_2 a tím pádem může kyslík snadněji pronikat hlouběji do materiálu.



Obr. 6: Oxidační odolnost ZrB_2 (vlevo) a TiB_2 (vpravo) s různými přísadami. Oxidace probíhala při teplotě $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Převzato z [1]

2.2. Tenkovrstvé vysokoteplotní keramické materiály na bázi diboridů přechodových kovů

Materiály na bázi diboridů můžeme kromě objemové formy připravit například pomocí vakuové depozice také ve formě tenkých vrstev. Potřebný výrobek tak nemusí být celý z jednoho materiálu, ale můžeme využít levnější náhradu a její povrch pokrýt vrstvou, která zajistí potřebné tepelné a mechanické vlastnosti.

2.2.1. Vrstvy na bázi titanu

Jak již bylo zmíněno dříve, vývoj tenkých vrstev začal již před několika desítkami let a jedním z prvních průkopníků tenkých vrstev na bázi boridů přechodových kovů, byly systémy Ti-B-N, Ti-B-C. Později se objevily vcelku nové systémy Ti-B-C-N, Ti-Si-B-C, Ti-Si-B-N apod. Jejich hlavními přednostmi jsou vysoká tvrdost, chemická odolnost, otěruvzdornost a tepelná stabilita. Díky nim nachází uplatnění například při výrobě řezných a obráběcích nástrojů.

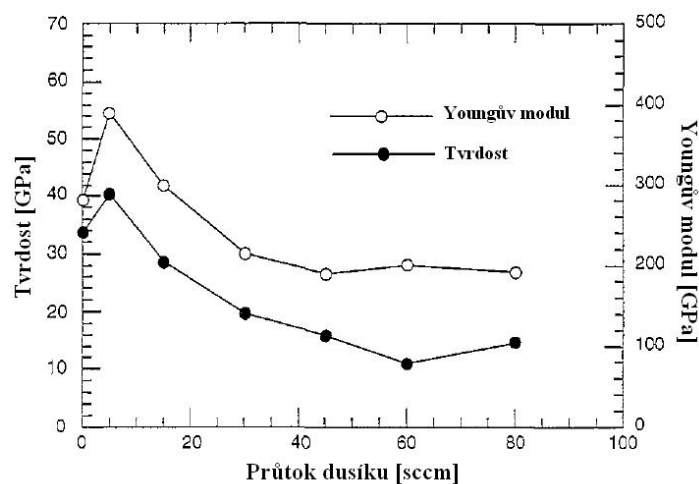
V článku [10] byly vytvářeny vrstvy TiB_2 a $\text{TiB}_2(\text{N})$ a byly zkoumány jejich strukturální a mechanické vlastnosti. Depozice probíhala DC magnetronovým naprašováním v přístroji Vac-Tec Model 250 Batch Side. Terč o průměru 101,6 mm byl tvořen 99,5% TiB_2 a křemíkový substrát s orientací (111) měl průměr 50,8 mm. Depoziční výkon byl pevně

nastaven na 400 W a tlak byl 0,667 Pa, přičemž průtok dusíku byl nastavován na hodnoty 0, 5, 15, 30, 45, 60 a 80 sccm. Profilometrem Dektak Ila byla měřena tloušťka vrstvy po 15 minutách depozice, její průměrná hodnota byla 5500 Å. Pnutí ve vrstvě se měřilo pomocí Flexus Stress Measurement System (Model FLX 2320), který využívá měření ohybu substrátu laserovým paprskem a následný výpočet z rovnice:

$$\sigma_f = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (3)$$

kde σ_f je pnutí vrstvy, E_s je Youngův modul substrátu, ν_s je Poissonovo číslo substrátu, t_s a t_f je tloušťka substrátu respektive vrstvy, a $1/R$ a $1/R_0$ jsou hodnoty zakřivení substrátu po depozici a před ní.

Ukázalo se, že vrstva čistého TiB_2 dosahuje vynikajících mechanických (tvrdość vrstvy byla 34 GPa a Youngův modul 280 GPa) a tribologických vlastností, přičemž při malém průtoku dusíku (5 sccm) se dusík zabudovával do vrstvy a zmíněné vlastnosti se ještě zlepšily. To ukazuje i obrázek 7. Hodnota tvrdości dosáhla 40 GPa a Youngův modul až 400 GPa. Při vyšším průtoku došlo k výraznému zhoršení mechanických i tribologických vlastností. Krystalická struktura TiB_2 a $\text{TiB}_2(\text{N})$ s orientací (001) se totiž změnila na amorfnní.



Obr. 7: Hodnoty tvrdości a Youngova modulu vrstev $\text{TiB}_2(\text{N})$ v závislosti na průtoku dusíku.

Převzato z [10]

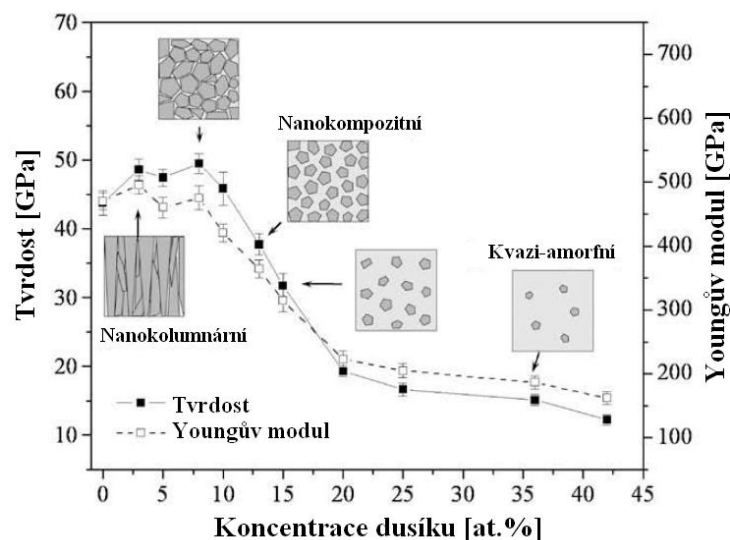
Problémem vzniklých vrstev však bylo kompresní pnutí, jehož hodnoty se pohybovaly kolem 2,3 GPa pro čistý TiB_2 a 1,7 GPa pro vrstvy $\text{TiB}_2(\text{N})$ připravené při průtoku dusíku 5 sccm. Aby se pnutí snížilo, byly vrstvy vyžíhány při teplotě 400 °C po dobu jedné hodiny. Tím došlo k jeho výraznému poklesu. U amorfnních vrstev s vyšším obsahem dusíku bylo

pnutí menší. To lze vysvětlit změnou teplotní roztažnosti v důsledku vyššího obsahu dusíku ve vrstvě.

Vrstvám Ti-B-C-N se pro změnu věnovala práce [11], zejména jejich struktura a mechanickým vlastnostem. Parametry experimentu byly následující. Byl použit depoziční systém P-CFUBMS se čtyřmi nevyváženými magnetrony o rozměrech 320 mm × 127 mm. Složení terče TiB₂:TiC odpovídalo poměru 80:20. Ten byl rozprašován DC pulzním zdrojem Advanced Energy 5 kW Pinnacle Plus. Dva typy substrátů (z oceli AISI 304 a křemíku s orientací (100) měly rozměry 76 mm × 25 mm × 1 mm a byly vzdáleny 127 mm od terče. Střída, tedy poměr délky pulzu a celé periody, byla 50 % s pulzní frekvencí 100 kHz. Celkový průtok pracovního plynu (tvořen směsí Ar a N₂) se pohyboval okolo 20 ± 1 sccm, přičemž průtok dusíku nabýval hodnot 0 až 7 sccm. Depoziční tlak měl hodnotu 0,27 Pa, teplota byla 250 °C a předpětí na substrátu bylo -50 V. Před samotnou depozicí došlo k očištění terče argonovými ionty a depozici tenké vrstvy chromu pro lepší adhezi.

Krystalická struktura byla zjištěna na rentgenovém difraktometru Siemens Model Kristalloflex-810, tvrdost a Youngův modul se měřil pomocí nanoindentoru NanoIndenter XPTM, MTS Systém Corporation s diamantovým hrotem Berkovichova typu. Dále se zkoumala otěruvzdornost vrstev a jejich adheze k substrátu.

Změna koncentrace dusíku ve vrstvě silně ovlivňovala strukturu a tím i mechanické vlastnosti. Obrázek 8 pak blíže popisuje jejich průběh. Tvrdost a Youngův modul vrstev s obsahem dusíku do 3 % se pohybovaly v rozmezí 44 – 48 GPa, respektive 470 – 495 GPa. Pokud byl obsah dusíku vyšší (až do 10 %), byla tvrdost stejná nebo dokonce vyšší (45 – 49 GPa). Za vysokou tvrdostí těchto vrstev stojí nanosloupcová struktura tvořená krystaly Ti(B,C) a Ti(N,C) o velikosti 5 – 8 nm v amorfnní matici fází BN a CN, ovšem za cenu nízké adheze a odolnosti proti opotřebení. Tyto vlastnosti se podařilo zlepšit zvýšením obsahu dusíku, poměr H/E u těchto vrstev vychází až 0,11. Ale jak ukazuje obrázek 8, tvrdost i Youngův modul při tom značně poklesly. Došlo ke změně struktury z nanokolumnární na nanokompozitní, přičemž se zmenšila zrna Ti(B,N) a Ti(C,N) a zvětšily se mezery mezi nimi. S dalším nárůstem obsahu dusíku ve vrstvě proběhlo opětovné zmenšení krystalů a podíl krystalické fáze se zmenšil natolik, že mluvíme o amorfnní struktuře. Tvrdost klesá na pouhých 13 GPa a Youngův modul dosahuje hodnot jen 160 GPa.



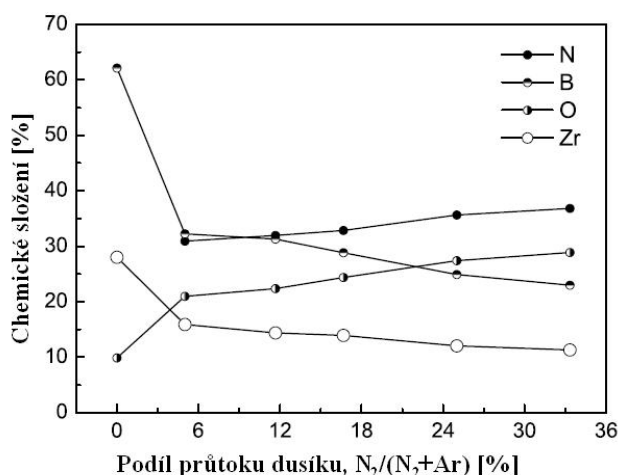
Obr. 8: Tvrdość, Youngův modul a struktura v závislosti na množství dusíku ve vrstvě.

Upraveno z [11]

2.2.2. Vrstvy na bázi zirkonia

S výzkumem vrstev s obsahem zirkonia se přišlo o něco později než v případě titanu a šlo především o materiály Zr-B-N, Zr-C-N, Zr-B-C či později Zr-B-C-N apod. Od těchto vrstev se očekávají podobné vlastnosti, tedy vysoká tvrdost, odolnost proti opotřebení a tepelná odolnost. Z obrázku 2 je dokonce patrné, že teplota tání ZrB_2 (3245 °C) je vyšší než u TiB_2 a dá se tedy očekávat lepší tepelná odolnost a stabilita mechanických vlastností i za vyšších teplot. Proto se tyto vrstvy využívají i v aplikacích, kde se materiál zahřívá na vyšší teploty, například motory pro nadzvukové lety a raketové pohony [2].

Vývojem vrstev typu ZrB_2 a Zr-B-O-N se zabývala práce [12]. Ta zkoumala jejich mechanické vlastnosti v závislosti na množství dusíku v pracovním plynu, který byl dále tvořen argonem. Depozice probíhala v přístroji IDP-1010, KODIVAC Ltd., jako substrát sloužil křemík s orientací (100), na kterém se zkoumala mikrostruktura vrstev. Ke zkoumání mechanických vlastností byl použit substrát z leštěné nerezové oceli AISI 304. Oba typy substrátu byly ultrazvukově čištěny za použití acetonu po dobu 20 minut. Aby se dosáhlo lepší adheze, byly substráty před samotnou depozicí navíc bombardovány po dobu 3 minut ionty chromu s předpětím -700 V. Bylo tedy zapotřebí dvou různých terčů umístěných na opačných stranách komory. První, sloužící k očištění substrátu, byl tvořen Cr s čistotou 99,99 % a vzdálen 350 mm od substrátu. Druhý terč byl zdrojem částic naprašované vrstvy a jeho složení bylo ZrB_2 s čistotou 99 %. Oba terče měly průměr 80 mm.



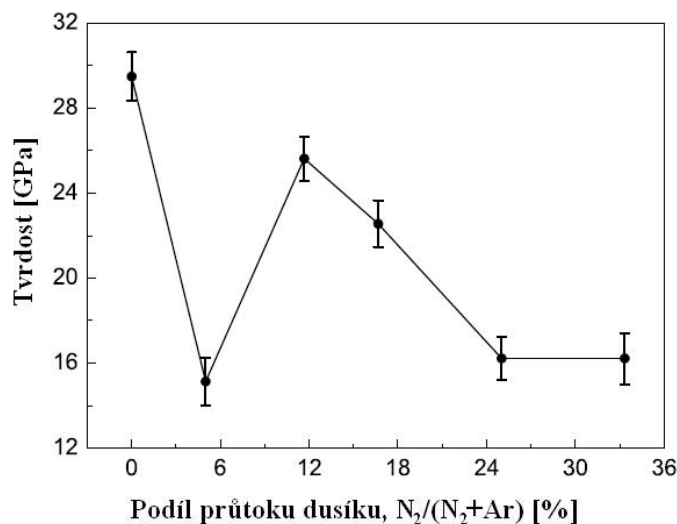
Obr. 9: Chemické složení vrstev ZrB_2 a $Zr-B-O-N$ v závislosti na podílu dusíku v pracovním plynu. Převzato z [12]

Tlak během depozice byl 3×10^{-1} Pa a teplota dosahovala hodnot 300°C . Napětí se pohybovalo v rozmezí 330 – 350 V. Podíl dusíku v pracovním plynu byl nastaven na 0; 5; 11,67; 16,67; 25; 33,33 %, přičemž celkový průtok byl 60 sccm. Pomocí určené doby depozice bylo možné docílit toho, aby tloušťka všech vrstev byla $3,5 \mu\text{m}$ (pro kontrolu byl použit jehlový profilometr s α -krokem).

K charakterizaci fázového složení, krystalové struktury a velikosti zrn byl použit rentgenový difraktometr XRD, D8 ADVANCE. Tvrdost vrstev se měřila na přístroji Matsuzawa, MMT-7 po dobu 10 s a zátěž byla 25 g. Průnik hrotu přitom nebyl větší než desetina tloušťky vrstvy, aby nedošlo k ovlivnění hodnotami substrátu. Adheze mezi vrstvou a substrátem se zjišťovala přístrojem J&L Tech, Scratch test JLST022 s diamantovým hrotem. Během testu bylo maximální zatížení 100 N, změna zatížení 1 N/s, rychlost posuvu $0,2 \text{ mm/s}$ a délka trajektorie činila 20 mm. Výsledky se poté kombinovaly se snímky z optického mikroskopu OM, Olympus PMG3-613U W/Acc a řádkovacího elektronového mikroskopu FE-SEM, Hitachi S-4800, k přesnému určení bodu selhání adheze.

Při nulovém průtoku dusíku vznikala krystalická fáze ZrB_2 s poměrně malými zrny o velikosti do 25 nm a kolumnární strukturou. Právě díky tomu a také díky vysoké hustotě, byla hodnota tvrdosti v tomto případě 29,5 GPa. Je totiž známo, že čím menší je velikost zrn, tím hůře se přes jejich hranice šíří dislokace a materiál je tvrdší. Při 5% podílu dusíku v pracovním plynu však tvrdost prudce klesla na pouhých 15,1 GPa, a to i přesto, že se velikost zrn zmenšila na 18,7 nm. To proto, že místo ZrB_2 vznikala krystalická fáze ZrO_2 a amorfni fáze, které obě mají mnohem menší tvrdost než ZrB_2 .

Další zajímavostí je opětovné zvýšení tvrdosti při obsahu 11,67 % dusíku v plynu. Ačkoliv je vzniklá vrstva převážně tvořena fází ZrO_2 a amorfní fází, dochází ke zformování ideálního množství amorfní fáze kolem nanokrystalů ZrO_2 a tím pádem dosahuje tvrdost až 25,6 GPa. Při dalším přidávání dusíku už tvrdost jen klesá, neboť množství amorfní struktury překročí ideální hranici a materiál se stává měkkým. Rychlost poklesu a přesné hodnoty lze vyčíst z obrázku 10.

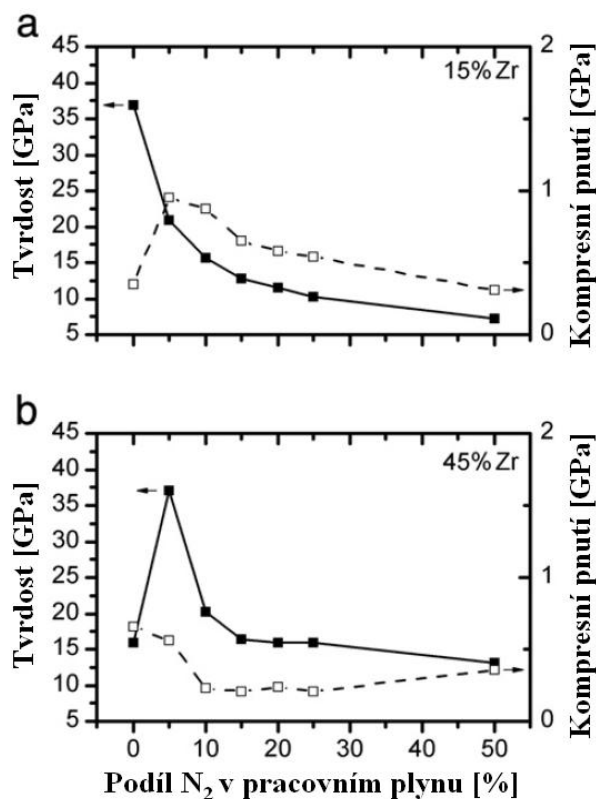


Obr. 10: Tvrdość vrstev ZrB_2 a $Zr-B-O-N$. Nejvyšších hodnot dosahuje v případě čistě krystalického ZrB_2 . Převzato z [12]

Pracovní podmínky pulzního naprašování vrstev $Zr-B-C-N$ uvádí článek [3] plzeňské katedry fyziky Západočeské univerzity. V systému Balzers BAS 450 PM se nacházely skleněné nebo křemíkové (100) substráty a B_4C terč ($127 \times 254 \text{ mm}^2$) pokrytý plátky zirkonia (dvě modifikace 15 % a 45 %). Frekvence pulzů byla 10 kHz, průměrný výkon 500 W a střída byla 85 % (puls trval 85 μs , pauza mezi nimi 15 μs). Pracovním plynem byla směs argonu a dusíku (koncentrace dusíku se pohybovala v rozmezí 0 – 50 %), jejíž tlak během depozice byl 0,5 Pa. Substrát byl na plovoucím potenciálu, měl teplotu 450 $^\circ\text{C}$ a od terče byl vzdálen 100 mm.

Tloušťka vrstvy a pnutí se měřila profilometrem Dektak 8 Stylus Profiler, tvrdost a efektivní Youngův modul přístrojem Fischerscope®H100VP s pyramidovým diamantovým hrotem podle Vickerse. Ke zjištění rezistivity sloužila čtyřbodová metoda. Oxidační odolnost vrstev se měřila v rozmezí od pokojové teploty do 800 $^\circ\text{C}$ s krokem 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ pomocí systému TAG 2400.

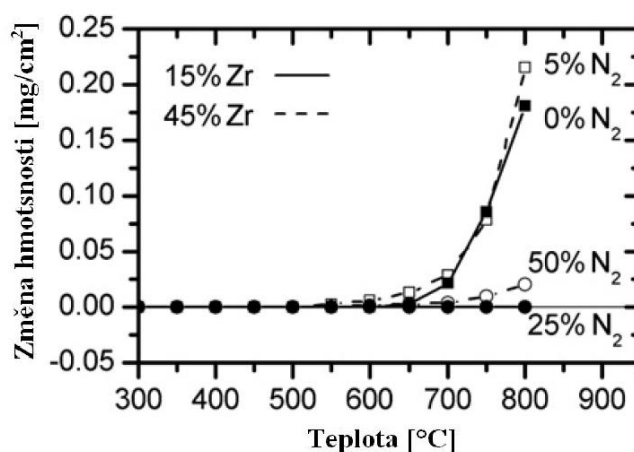
Pokud se na terči nacházelo pouze 15 % zirkonia a pracovním plynem byl čistý argon, vznikla vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$, jejíž tvrdost dosáhla 37 GPa, navíc s velmi nízkou hodnotou kompresního pnutí 0,4 GPa. Práce dále uvádí zmínku o vrstvách čistého ZrB_2 , které zdaleka nedosahovaly takových hodnot. Přidáním dusíku se zlepšení nedosáhlo, naopak při 5 % dusíku v pracovním plynu tvrdost spadla na 21 GPa a pnutí nabylo hodnoty 0,9 GPa. Se stoupajícím podílem dusíku tvrdost dále klesala (obrázek 11a). Použití 45 % zirkonia na terči zobrazuje obrázek 11b. Tentokrát vedlo přidání 5 % dusíku ke zřetelnému zvýšení tvrdosti o 21 GPa na hodnotu 37 GPa. Skok zaznamenaný v hodnotách pnutí už tak výrazný nebyl, přesto šlo o mírné zlepšení na hodnotu 0,6 GPa. Vysoká tvrdost vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ pramenila z tvorby nanokrystalů tuhého roztoku $Zr(B,C,N)$ a ZrN . Struktura této vrstvy byla zkoumána pomocí HRTEM (transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením) a je podrobněji popsána v práci [13]. Vyšší procenta dusíku měla za následek už jen snižování tvrdosti a nepatrný pokles pnutí. Maximální efektivní Youngův modul a elastické zotavení bylo zaznamenáno ve stejných případech jako nejvyšší tvrdost, tedy při naprašování v čistém argonu s 15 % Zr na terči (270 GPa a 85 %) a při 5% podílu N_2 v pracovním plynu se 45 % Zr na terči (278 GPa a 85 %).



Obr. 11: Tvrdost a kompresní pnutí zirkoniových vrstev při různém podílu dusíku v pracovním plynu s terčem pokrytým a) 15 % Zr a b) 45 % Zr. Převzato z [3]

Neméně důležité bylo i chování vrstev při oxidaci a rezistivita, která u vrstev s rostoucím podílem N_2 v pracovním plynu roste. Vrstvy nadeponované s podílem N_2 vyšším než 20 % byly dokonce nevodivé. Nejnižších hodnot tak dosahovaly vrstvy $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ a $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$ připravené v čistém argonu ($2,3 \times 10^{-6} \Omega m$ a $2,2 \times 10^{-6} \Omega m$) a vrstvy $Zr_{14}B_{50}C_{13}N_{22}$ a $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ připravené s 5 % N_2 v pracovním plynu ($2,9 \times 10^{-6} \Omega m$ a $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$).

Oxidace probíhala na přístroji TAG 2400 rychlostí $10 \text{ }^\circ C/min$ až do maximální teploty $800 \text{ }^\circ C$. K tomuto testu byly vybrány vrstvy s nejvyšší tvrdostí (obě 37 GPa) a nejnižší rezistivitou ($2,3 \times 10^{-6} \Omega m$ a $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$) $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ a $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$. První z uvedených začala oxidovat při $650 \text{ }^\circ C$ a druhá při $550 \text{ }^\circ C$. Oproti vrstvám s vyšším obsahem dusíku jsou tyto hodnoty nižší, ale pro vrstvy s takto vysokou tvrdostí se stále jedná o poměrně vysoké hodnoty. Zvýšení jejich hmotnosti během oxidace souvisí s tvorbou povrchové oxidové vrstvy ZrO_2 a dalšího oxidu B_2O_3 , jehož účinky během oxidace již byly popsány dříve. Vrstva $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ (25 % N_2 a 15 % Zr na terči) nevykazovala žádné známky oxidace ani při $800 \text{ }^\circ C$ a změna hmotnosti vrstvy $Zr_{19}B_{24}C_3N_{52}$ (50 % N_2 a 45 % Zr na terči) byla při teplotě $800 \text{ }^\circ C$ minimální (méně než $0,03 \text{ mg/cm}^2$). Podrobný průběh je zaznamenán na obrázku 12. Tato vysoká oxidační odolnost je však spojena s nízkou tvrdostí a ostatními vlastnostmi.

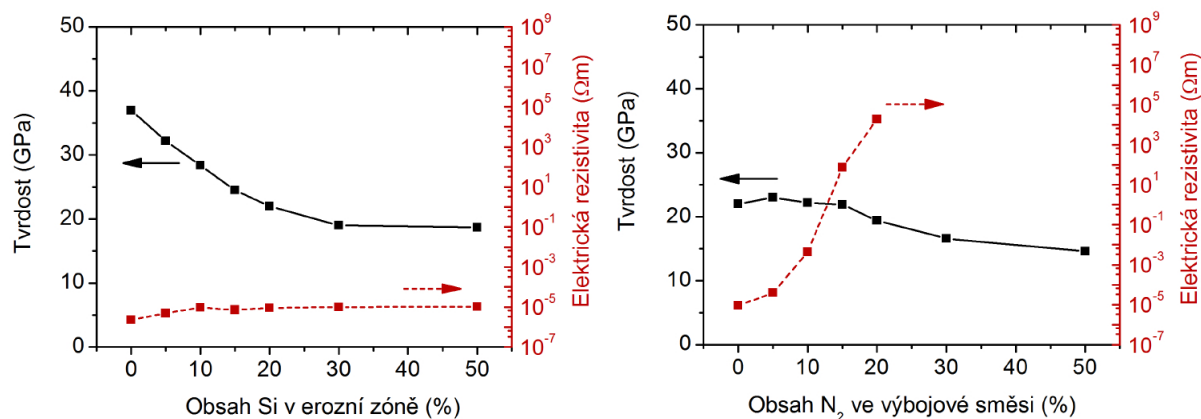


Obr. 12: Oxidační křivky vrstev Zr-B-C-N. Převzato z [3]

Na stejném pracovišti jako v předchozí studii [3] vznikaly vrstvy Zr-B-Si-C(-N) popsané v práci [14]. Byly připravovány pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním v pracovním plynu tvořeném Ar nebo směsí Ar + N_2 (tlak byl konstantně 0,5 Pa). Terč B_4C o rozměrech $127 \times 254 \times 6 \text{ mm}$ byl překrytý destičkami Zr (15 % erozní zóny) a Si (0 – 50 % erozní zóny). Od substrátu byl terč vzdálen 100 mm. Substráty Si (100) byly na plovoucím

potenciálu a vyhřívány na 450 °C. Opakovací frekvence zdroje činila 10 kHz, průměrný výkon na terči 500 W a střída 85 %.

V práci byl nejprve zkoumán vliv křemíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C a dále také vliv dusíku na vysokoteplotní chování vrstev Zr-B-Si-C-N. Vrstvy připravené v čistém argonu vykazovaly z hlediska mechanických a elektrických vlastností zajímavé výsledky, které je možné shlédnout na obrázku 13. Pokud byl obsah Si v erozní zóně 0 %, dosahovala vrstva vysoké tvrdosti 37 GPa a nízké elektrické rezistivity $2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. S rostoucím podílem Si tvrdost postupně klesala až na 19 GPa. Elektrická vodivost vrstev mírně klesala, ale rezistivita se stále pohybovala v řádu $10^{-6} \Omega\text{m}$, což je hodnota typická pro čisté materiály ZrB_2 [14].

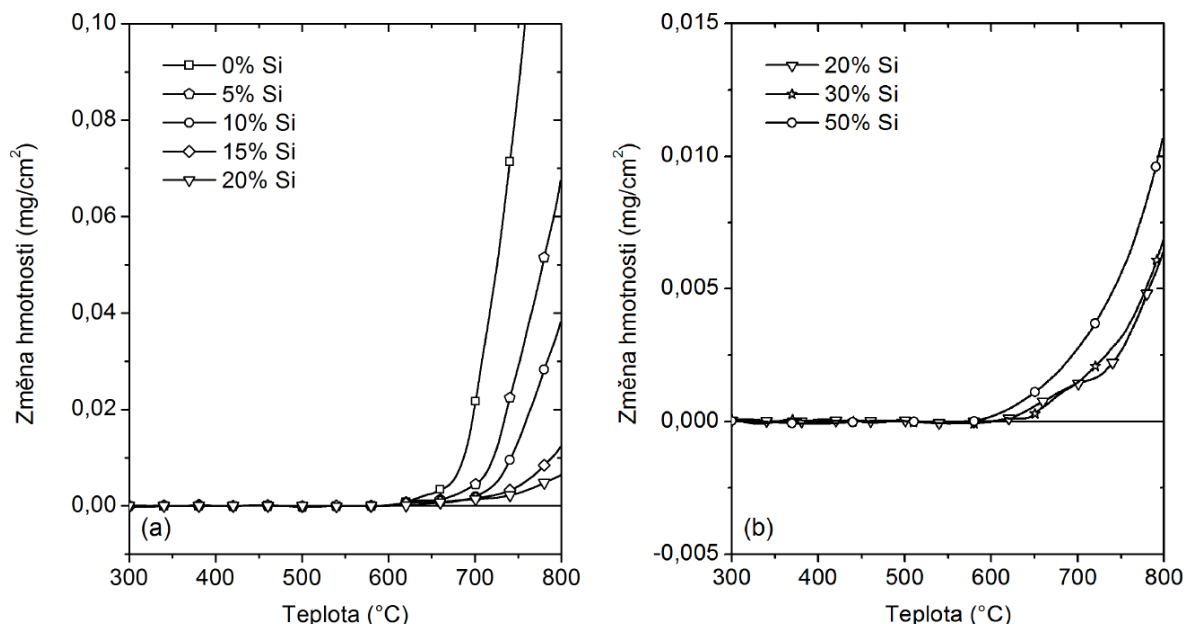


Obr. 13: Závislost tvrdosti a elektrické rezistivity vrstev Zr-B-Si-C na obsahu Si v erozní zóně terče (vlevo) a vrstev Zr-B-Si-C-N na obsahu N_2 ve výbojové směsi (vpravo).

Převzato z [14]

Na obrázku 14 pak můžeme sledovat průběh oxidace u vrstev s rozličným podílem Si na terči. Ohřev vrstev probíhal v syntetickém vzduchu až na teplotu 800 °C rychlostí 10 °C/min. Je patrný pozitivní vliv Si při jeho obsahu do 20 % na terči. Vrstva připravená při 0 % Si v erozní zóně je oxidačně odolná do 600 °C, poté dochází k prudkému nárůstu hmotnosti vrstvy. S tím, jak se zvyšuje podíl Si v erozní zóně na 20 %, snižuje se rychlost oxidace a zároveň dochází k menšímu hmotnostnímu přírůstku pozorovanému při maximální teplotě žhání, tedy 800 °C. Nejmenší hmotnostní přírůstek $0,006 \text{ mg/cm}^2$ má vrstva nadeponovaná při 20 % Si na terči. Další zvyšování tohoto podílu již ke zlepšení nevede, naopak při zvýšení podílu Si na terči na 50 % dojde k opětovnému zhoršení oxidační odolnosti, nárůst hmotnosti probíhá rychleji a celkový hmotnostní přírůstek při maximální teplotě žhání je vyšší. Při ohřevu probíhá reakce kyslíku s prvky přítomnými ve vrstvě a

vzniká tenká povrchová vrstva. Proto je hmotnostní přírůstek při oxidaci kladný. Přestože jsou všechny křivky monotónní, nelze vyloučit, že dochází i k uvolňování nestabilních plynných oxidů (např. B_2O_3 , SiO, CO či CO_2).

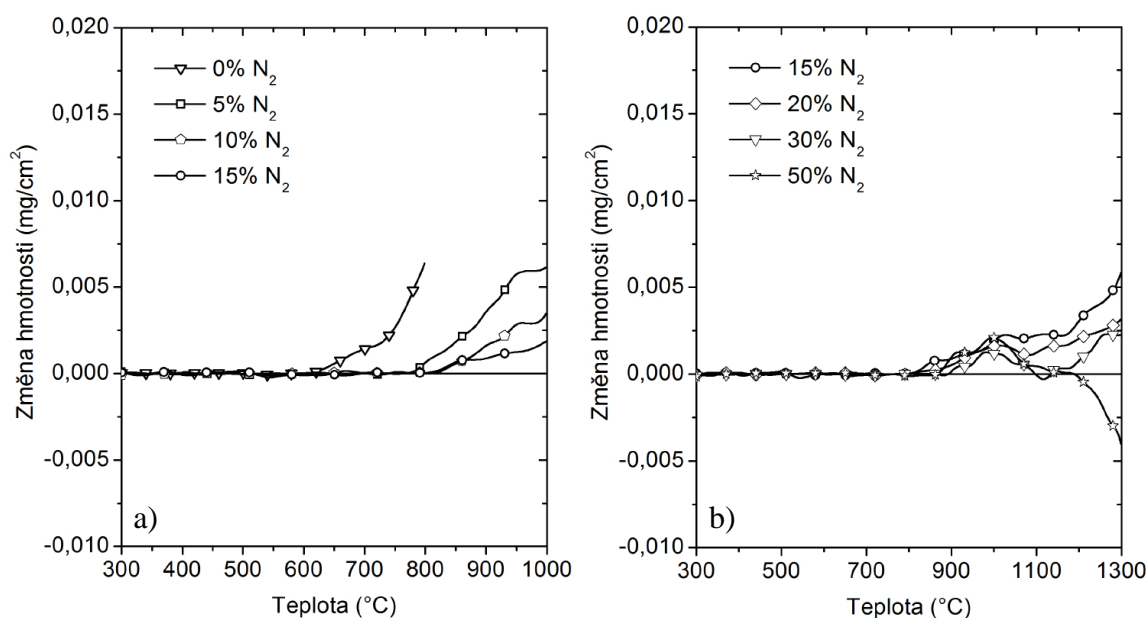


Obr. 14: Oxidační křivky vrstev Zr-B-Si-C a) s podílem Si 0 – 20 % na terči
b) s podílem Si 20 – 50 % na terči. Převzato z [14]

V další části práce [14] byl sledován vliv dusíku na vrstvy Zr-B-Si-C-N při vysokých teplotách. Z pohledu mechanických vlastností tyto vrstvy nedosahovaly takových hodnot jako vrstvy Zr-B-Si-C, přesto se však hodnota tvrdosti pro vrstvy připravené při 0 – 15 % N_2 ve výbojové směsi pohybovala kolem 22 GPa. S rostoucím množstvím N_2 ve směsi tvrdost klesla až na 15 GPa. To je dáno zmenšením krystalické fáze ZrB_2 a změnou struktury na amorfni. Mnohem výraznější byl vliv dusíku na elektrickou vodivost. Elektrická rezistivita totiž z původní hodnoty $9 \times 10^{-6} \Omega m$ při 0 % N_2 prudce vzrostla na $2 \times 10^5 \Omega m$ při 20 % N_2 ve výbojové směsi. Další nárůst obsahu dusíku dokonce znamenal, že rezistivita se stala neměřitelnou, protože její hodnota byla příliš vysoká.

Oxidační odolnost vrstev byla rovněž testována. Výsledky jsou pak znázorněny na obrázku 15. U vrstev připravených ve výbojové směsi s proměnným podílem obsahu dusíku od 0 % do 10 % byla oxidační odolnost vyšetřována během ohřevu do 1000 °C, přičemž rychlost ohřevu byla 10 °C/min (obr. 15a). Pro srovnání je zde uvedena i křivka vrstvy připravené při 15 % N_2 v pracovním plynu. Obrázek jasně ukazuje, že přidávání N_2 má pozitivní vliv. Začátek oxidace se posouvá ze 650 °C při 0 % N_2 v pracovním plynu na

750 °C, resp 800 °C při 5 %, resp. 10 % N₂ ve výbojové směsi. Zároveň dochází ke zlepšení ve změně hmotnosti. Celkový nárůst hmotnosti se zmenšuje až na velmi nízkou hodnotu 0,003 mg/cm² pozorovanou při ohřevu vrstvy s 10 % N₂ v pracovním plynu. Část b) obrázku 15 poté ukazuje vysokoteplotní chování vrstev připravených s obsahem dusíku 15 – 50 % v pracovním plynu, tedy vrstev s nižší tvrdostí a neměřitelnou vodivostí. V tomto případě byla oxidační odolnost vyšetřována až do teploty 1300 °C se stejnou rychlostí jako v předešlém případě (10 °C/min). Počátek oxidace je u všech křivek podobný v rozmezí 800 – 900 °C, zajímavostí však je, že křivky nemají monotónní průběh. Do teploty 1000 °C hmotnost všech vrstev narůstá, zatímco v intervalu 1000 – 1150 °C dochází k zastavení nárůstu nebo dokonce k poklesu hmotnosti. Po dalším zvýšení, nad teplotu 1150 °C, pozorujeme u vrstev připravených při rozsahu 15 – 30 % N₂ ve výbojové směsi opětovný vzrůst hmotnosti. Naopak je tomu u vrstvy vzniklé při 50 % N₂ ve výbojové směsi. Zde je stále patrný hmotnostní pokles a celková změna hmotnosti je dokonce záporná. Vysvětlení je jednoduché, během ohřevu probíhá více paralelních procesů najednou, které jdou proti sobě. Při oxidaci se kyslík zabudovává do struktury a váže se na prvky ve vrstvě, tím dochází ke zvýšení hmotnosti, zatímco při vytékávání se hmotnost snižuje. V tomto případě je dominantní vytékávání vzniklých oxidů B₂O₃, SiO, NO_x, případně sloučenin CN_x a uvolňování samotného dusíku.



Obr. 15: Oxidační křivky vrstev Zr-B-Si-C-N a) s 0 – 15 % N₂ ve výbojové směsi
b) s 15 – 50 % N₂ ve výbojové směsi. Převzato z [14]

2.2.3. Vrstvy na bázi hafnia

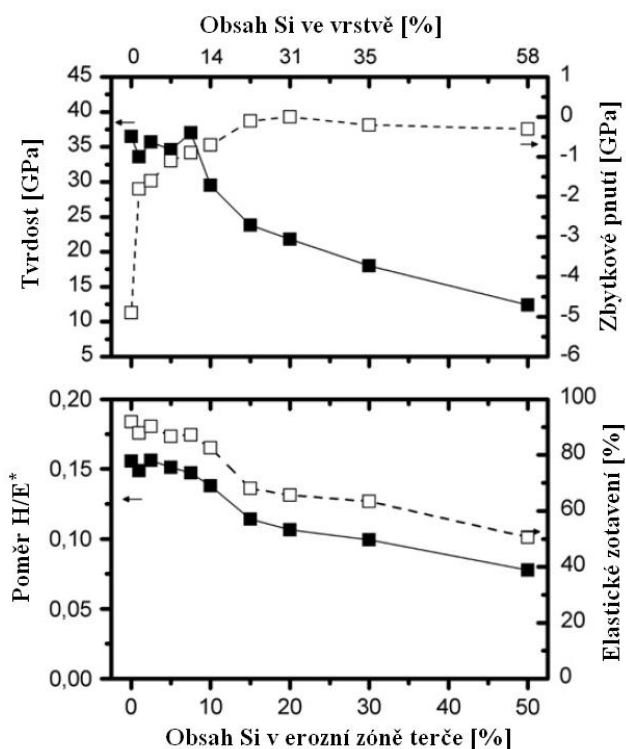
Vrstvy na bázi HfB_2 se ke slovu dostaly ještě později. Důvodem je vyšší finanční náročnost hafnia oproti titanu či zirkoniu a dále větší pnutí uvnitř vrstvy, které je nejčastěji způsobené větší atomovou hmotností hafnia. Částice tím pádem dopadají na povrch s větší energií a negativně ovlivňují vlastnosti vrstvy. Vysoké pnutí může mít za následek špatnou adhezi vrstvy k substrátu a tím znemožnit její využití v průmyslu. Velikost pnutí však můžeme ovlivnit změnou různých depozičních parametrů, jako jsou tlak, teplota substrátu a výkon nebo změnou chemického složení vrstvy. To dokazují například práce [4] a [15].

Ačkoliv se při přípravě vrstev musí počítat s výše popsány problémy, výsledkem mohou být velice kvalitní vrstvy disponující hodnotami, které předčí titanové a zirkoniové vrstvy. Podle práce [2] je totiž teplota tání HfB_2 až $3380\text{ }^\circ\text{C}$ (a to, jak ukazuje obrázek 2, je nejvyšší hodnota ve skupině boridů přechodových kovů) a tvrdost je oproti ZrB_2 vyšší o 5 GPa, tedy 28 GPa.

Vlastnostmi hafniových vrstev se zabírá také článek [16] vzniklý na pracovišti Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. V něm byly popisovány vrstvy Hf-B-Si-C deponované v aparatuře Balzers BAS 450 PM s nevyváženým magnetronem na křemíkový substrát (100). Terč B_4C o rozměrech $127 \times 254\text{ mm}^2$ byl pokryt plátkou hafnia (15 % plochy terče) a křemíku (0 – 50 % plochy terče) a pracovní plyn tvořil čistý argon, jehož tlak byl nastaven na 0,5 Pa a průtok na 25 sccm. Průměrný výkon 500 W zajišťovaly pulsy s frekvencí 10 kHz a střídou 85 %. Substrát na plovoucím potenciálu byl přehříván na $450\text{ }^\circ\text{C}$ a od terče byl vzdálen 100 mm. Analýza vrstev probíhala na přístroji PANalytical X'Pert PRO MPD (rentgenová difrakce), Hitachi H-9500 (transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením), SmartSPM microscope AIST-NT (mikroskop atomárních sil k analýze povrchu vrstvy) a Fischerscope H-100B (charakterizace mechanických vlastností vrstev). Rezistivita se měřila standardní čtyřbodovou metodou.

Obrázek 16 potom popisuje tvrdost, zbytkové pnutí, elastické zotavení a poměr tvrdosti s efektivním Youngovým modulem v závislosti na množství křemíku v erozní zóně terče. Je patrné, že s přibývajícím křemíkem klesá tvrdost z původních 37 GPa na přibližně 12 GPa. Na pnutí má vyšší obsah křemíku pozitivní dopad. Vysoké kompresní pnutí ve vrstvách s terčem bez křemíku o hodnotě 4,9 GPa se po přidání křemíku snížilo pod 1 GPa. Atomy křemíku totiž tvoří oproti atomům bóru nebo uhlíku delší a flexibilnější vazby, čímž se snižuje původně vysoké pnutí, které vzniklo v důsledku vysoké atomové hmotnosti hafnia a tím pádem vysoké energie dodané do vznikající vrstvy. Za vysokou tvrdost vrstev Hf-B-C může v tomto případě malá velikost sloupcových zrn HfB_2 , která brání tvorbě dislokací, a

přítomnost tenké amorfni fáze mezi nimi, jež neumožňuje skluz dislokací. U vrstev Hf-B-Si-C s podílem křemíku na terči do 7,5 % je princip vysoké tvrdosti stejný, ale namísto sloupcových zrn vznikají nanokrystaly HfB_2 . S rostoucím podílem křemíku na terči se tato struktura ve vrstvě rozpadá a převažuje amorfni fáze, která umožňuje snazší tvorbu a pohyb dislokací. Je tedy zřejmé, že tvrdost klesá.



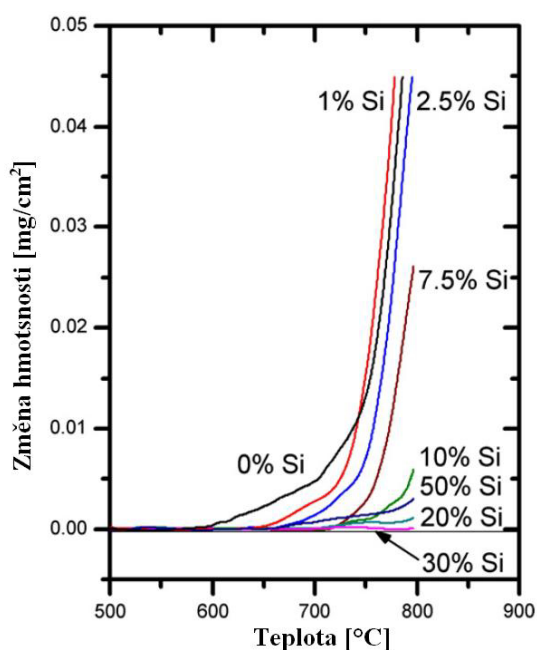
Obr. 16: Horní část zobrazuje tvrdost a zbytkové pnutí ve vrstvě Hf-B-Si-C v závislosti na obsahu Si v erozní zóně terče (respektive na obsahu Si ve vrstvě), zatímco dolní část zobrazuje poměr tvrdosti a efektivního Youngova modulu a elastické zotavení opět v závislosti na obsahu Si v erozní zóně terče. Převzato z [16]

Další veličinou, kterou můžeme sledovat na obrázku 16, je poměr tvrdosti s efektivním Youngovým modulem H/E^* . Ten se pro nižší hodnoty křemíku (0 – 10 % v erozní zóně terče) pohybuje kolem 0,15. Tyto hodnoty značí vysokou pružnost vrstvy a tudíž její odolnost před praskáním. S dalším obsahem křemíku poměr H/E^* klesá až na hodnotu 0,08. Obdobně je na tom i elastické zotavení vrstvy, které se do 10 % křemíku na terči drží v rozmezí 80 – 90 % a poté padá až na 51 %.

Práce [16] dále zjišťovala i rezistivitu jednotlivých vrstev. Jak práce uvádí, zvyšující se podíl křemíku na terči nepříznivě ovlivňoval rezistivitu. Nejnižší hodnotu rezistivity ($1,8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) tedy zaznamenáme, pokud se na terči křemík nevyskytuje. Naopak nejméně

vodivá byla vrstva v případě, že na terči bylo 50 % křemíku. Tehdy činila rezistivita $8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.

Poslední zkoumanou vlastností vrstev Hf-B-Si-C [16] byla oxidační odolnost, jejíž hodnoty jsou zobrazeny na obrázku 17. Vrstvy se zahřívaly rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ z pokojové teploty na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a změna hmotnosti se měřila přístrojem Setharam thermogravimetric system TAG 2400. Chlazení probíhalo rychleji ($30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) a následovalo okamžitě po dosažení maximální teploty. Základní vrstva Hf-B-C bez křemíku začala oxidovat při teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a po vyžhání hmotnost vzrostla o více než $0,05 \text{ mg}/\text{m}^2$. To je dáno vznikem oxidové vrstvy na povrchu složené z krystalické fáze B_2O_3 a HfO_2 a amorfni fáze B_2O_3 . Zvyšováním podílu křemíku na terči docházelo ke zlepšování. Při 1 a 2,5 % byl sice nárůst hmotnosti stejný, ale počátek oxidace se posunul na $640 \text{ }^\circ\text{C}$ respektive na $660 \text{ }^\circ\text{C}$. Ještě lépe dopadla vrstva deponovaná se 7,5 % Si na terči. První známky oxidace byly zjištěny při $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a hmotnost se změnila o méně než $0,03 \text{ mg}/\text{m}^2$. To proto, že vnější oxidová vrstva byla tenčí a rentgenová difrakce v ní odhalila jen krystaly HfO_2 . Následující vyšší podíly křemíku přinesly další zlepšení a vůbec nejlepších hodnot oxidační odolnosti dosáhly vrstvy při 20% a 30% zastoupení křemíku na terči. Oxidace startovala opět při teplotě $700 \text{ }^\circ\text{C}$, prakticky však nedošlo k žádné změně hmotnosti vrstvy. Z obrázku je dále patrné, že při 50 % dochází k mírnému zhoršení. Důvodem může být formace nanokrystalů HfSi_2 a přítomnost amorfniho Si, který je náchylný k oxidaci.



Obr. 17: Oxidační odolnost vrstev Hf-B-Si-C s variabilním podílem Si na terči.

Převzato z [16]

3. Cíle diplomové práce

Cíle diplomové práce:

- Prostudovat současný stav problematiky v oblasti přípravy a vlastností multikomponentních materiálů Hf-Si-B-C-N.
- Zvládnout přípravu vrstev Hf-Si-B-C-N na depoziční aparatuře Balzers BAS 450.
- Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky, vnitřního pnutí a elektrické rezistivity vrstev.
- Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev, zvláště pak z hlediska jejich oxidační odolnosti.

4. Metody zpracování

4.1. Rozdělení depozičních procesů

V oblasti vytváření tenkých vrstev existuje více možností, jak dosáhnout tenkého filmu na povrchu substrátu. V základě je lze rozdělit na dva typy. Jedná se o chemickou depozici, která bývá označována jako CVD (*Chemical Vapour Deposition*), a druhý případ je fyzikální depozice, též známá jako PVD (*Physical Vapour Deposition*).

4.1.1. CVD procesy

Při deponování vrstev pomocí CVD jsou reakční složky přiváděny v plynné fázi a dochází k vytváření vrstvy na povrchu substrátu v důsledku chemických reakcí na rozhraní mezi plynem a povrchem substrátu. K tomuto procesu je však potřeba poměrně vysoká teplota pohybující se okolo 1000 °C [17]. Výhody, kterými tento způsob disponuje, jsou vysoká adheze vrstev k substrátu, odolnost proti opotřebení, nízké náklady a vhodnost pro velkovýrobu a rovnoměrná tloušťka u tvarově složitých součástích.

Nevýhodou je ovšem zaoblování hran, dále již zmíněná vysoká teplota procesu a vysoké pnutí ve vrstvě způsobené rozdílnými koeficienty tepelné roztažnosti. Největším rizikem je však bezpečnost. Použité plyny a reakční směsi totiž bývají velice často toxické nebo hořlavé a často také způsobují korozi aparatury. I přesto však najde CVD uplatnění v různých oblastech, jako například výroba pevnolátkových elektronických součástek, výroba kuličkových ložisek, rezných nástrojů apod. [17].

Vzhledem k velkému množství materiálů deponovaných pomocí CVD metod vzniklo také velké množství jejich modifikací:

- Nízkoteplotní a vysokoteplotní CVD proces
- Nízkotlaký (LPCVD) či atmosferický CVD proces
- CVD za asistence laserového záření (LECVD)
- CVD za použití plazmatu (PECVD)

Právě posledně zmíněný způsob se stal jedním z nejčastěji používaných, neboť díky plazmatu dochází k chemickým reakcím potřebným k vytvoření tenké vrstvy za nižších teplot (přibližně 300 °C). Toho lze využít k depozici vrstev i na teplotně citlivých materiálech.

4.1.2. PVD procesy

Hlavní rozdíl oproti CVD procesům, kde se materiál použitý na depozici vrstvy přivádí ve formě plynu, je ten, že PVD procesy získávají materiál buď odpařováním pevného terče, nebo jeho iontovým bombardováním a následným vyražením částic terče [17]. Zároveň se během procesu nepoužívá nebezpečný materiál a neuvolňují se žádné toxické látky, jedná se tedy o ekologicky nejšetrnější metodu depozice vrstev.

Pro jednoduchost je možné celý proces PVD rozdělit do třech na sebe navazujících kroků. Nejprve se materiál obsažený na terči (obvykle Si, Ti, Cr, Al a další) převede do plynné fáze. Toho docílíme prostřednictvím tepelné energie (atomy se odpaří) nebo bombardováním povrchu pevnolátkového terče ionty (po dopadu iontu se atomy uvolní) [17]. Ve druhém kroku jsou páry ze zdroje transportovány k substrátu. Páry mohou k substrátu samovolně stoupat, běžnější je však jejich urychlení a nasměrování pomocí elektromagnetického pole. V poslední fázi dochází na povrchu substrátu k vytvoření tenké vrstvy.

Vrstvy připravené fyzikální metodou depozice vrstev mají vysokou odolnost a nízký koeficient tření. Další výhodou je možnost různých kombinací vrstev a malá a snadno reprodukovatelná tloušťka. Navíc je možné přesně řídit její velikost. Oproti většině CVD technik není potřebná tak vysoká teplota, vrstvy dosahují vyšší čistoty a jejich nanášení není omezeno jen na běžné substráty, jako kovy (ocel, hliník,...) a plasty, ale zahrnuje i velmi tenké fólie z PP, PE a dalších materiálů, bez jejich tepelné degradace.

Mezi nejčastější PVD metody řadíme [18]:

- Naprašování
- Napařování
- Iontové plátování

4.1.2.1. Napařování

Metoda napařování je založena na uvolňování atomů z povrchu terče dodáváním tepelné energie. Prakticky existují dva způsoby vypařování v závislosti na tom, zda se pára účinně vylučuje z kapalného, nebo pevnolátkového zdroje. Většina kovů patří do první kategorie, jejich atomy se tedy vylučují až při dostatečném zahřátí kovu, kdy už je z něj tavenina. Některé prvky (např. Cr, Ti, Mo, Fe, Si,...) však dosahují dostatečného tlaku páry pod bodem tání a sublimují, tzn. atomy se uvolňují ještě předtím, než se terč roztaví. Důkazem může být efektivní depozice Cr z pevnolátkového zdroje asi 500 °C pod bodem tání [17].

K dosažení dostatečné teploty, při které se z materiálu začnou uvolňovat atomy, se používají různé techniky. Jednou z podmínek ovšem je, aby se zdroje při zahřívání samy netavily a neemitovaly vlastní atomy. Jejich teplota tání tedy musí být vyšší než teplota tání deponovaného materiálu. Setkat se tedy můžeme s:

- odporovým ohřevem
- zahříváním pomocí elektronového svazku
- zahříváním obloukovým výbojem
- laserovým ohřevem

Pokud se používají terče, které se během zahřívání dostávají do kapalného stavu, je nutné jejich umístění ve spodní části zařízení.

Velkou výhodou techniky napařování je vysoká čistota filmu. Ta je tím vyšší, čím vyšší je rychlost depozice a čím nižší je tlak v systému. Vzhledem k tomu, že proces probíhá obvykle ve vakuu a rychlosti dosahují až 1000 Å/s není problém ani s jedním z výše uvedených parametrů. Ovšem při napařování slitin dochází k jejich rozdělení na složky a následné ztrátě stechiometrie. V tomto ohledu je lepší napařování, které umožňuje depozici filmu se stejným chemickým složením jako zdrojový terč. Mezi další problémy můžeme zařadit rozdílnou tloušťku vrstvy a nerovnoměrné pokrytí hran a stupínků [17].

4.1.2.2. Naprašování

Během napařování dochází k bombardování pevnolátkového terče ionty pracovního plynu. Ty interagují s povrchem a jednou z možných výsledných akcí je vyražení atomů z povrchu terče a jejich přenos na substrát.

Celý proces probíhá v komoře naplněné inertním plynem (nejčastěji Ar) nebo směsí inertního a reaktivního plynu (např. N), jehož tlak je pomocí vakuových vývěv snížen na $10 - 10^{-3}$ Pa. U terče, jenž je zvaný též katoda, neboť je spojován se záporným napětím, hoří doutnavý výboj a vytváří plazma – vysoce ionizovaný kvazineutrální plyn tvořený elektrony, ionty a neutrálními atomy. Elektrony mají díky své malé hmotnosti a přítomnému elektromagnetickému poli velkou hybnost a jsou tedy schopné srážkami s neutrálními atomy produkovat ionty. Vzniklé kladné ionty pracovního plynu jsou následně hnány k záporně nabitému terči a díky přenosu hybnosti z jeho povrchu vyráží neutrální atomy. Ty poté projdou oblastí ionizovaného plynu a dopadají na substrát, kde kondenzují a vytváří na jeho povrchu tenkou vrstvu [19].

V případě, že se vrstva napařuje v přítomnosti inertního plynu (Ar, Xe, Ne, He,...), nedochází obvykle k zabudování jeho atomů do tenké vrstvy, protože inertní plyn kvůli

zaplněným valenčním slupkám chemicky nereaguje s látkou povlaku. Oproti tomu při naprašování ve směsi reaktivního a inertního plynu se atomy reaktivního plynu (obvykle N nebo O) začleňují do vznikající vrstvy. Tomuto způsobu se říká reaktivní naprašování.

Kromě již dříve zmíněných rozdílů mezi napařováním a naprašováním můžeme ještě dodat, že rychlost při naprašování bývá menší, ale odprášené atomy mají vyšší energii [17]. Podle způsobu napájení můžeme rozlišovat DC naprašování (napájení stejnosměrným napětím) a AC respektive RF naprašování (napájení střídavým napětím), přičemž v závislosti na přítomnosti magnetického pole dělíme ještě na diodové a magnetronové naprašování.

4.2. Metody naprašování

4.2.1. Diodové naprašování

Rozvržení systému během diodového naprašování je následovné, substrát je umístěn na anodě obvykle naproti katodě, je zcela obklopen plazmatem a tedy vystaven proudu elektronů, které ho bombardují. Tento proces probíhá za poměrně vysokého tlaku (více než 1 Pa) a na elektrody je přivedeno vysoké napětí (1 až 5 kV). V průmyslu se tato metoda příliš nevyužívá, neboť růst vrstvy je příliš pomalý a nelze dobře řídit energii dopadajících iontů a tím mikrostrukturu vrstvy [20].

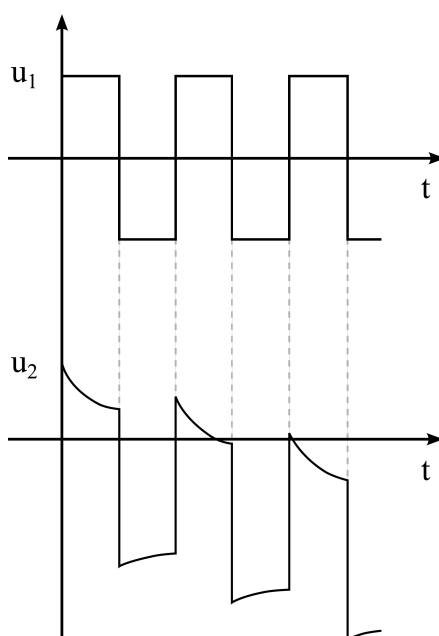
Díky své jednoduchosti bylo DC naprašování první vyvinutou metodou založenou na rozprašování terče. Na ten je přiváděno vysoké záporné napětí (až 5 kV), takže je v podstatě katodou. Dopadající ionty vyráží sekundární elektrony, které jsou elektrickým polem hnány od katody a díky srážkám ionizují atomy pracovního plynu. Aby se však výboj udržel, je nutné pracovat při tlaku minimálně 1,3 Pa. Při vyšších tlacích tento problém odpadá, ale je tím ovšem snížena účinnost depozice, neboť rozprášený materiál podstupuje větší množství srážek, rozptyluje se a nemusí dopadat na substrát. Růst vrstvy je tedy oproti jiným metodám velmi pomalý [21].

Další nevýhodou je také nemožnost rozprašovat nevodivé materiály. V případě nevodivých materiálů se totiž na povrchu terče uskupí kladný náboj, který odstíní nalétávající kladné ionty a zabrání rozprašování terče. Substrát navíc musí být chlazen, protože se ohřívá dopadem urychlených elektronů a rozprášených částic. Z těchto důvodů (a taky kvůli vysokému napětí) se tato metoda dnes již téměř nevyužívá.

4.2.2. RF naprašování

Problém s naprašováním nevodivých materiálů byl vyřešen použitím RF naprašování. Na elektrody je přiloženo střídavé napětí o vysoké frekvenci. Většina RF systému pracuje s frekvencí 13,56 MHz (případně 27,12 MHz), která byla přidělena mezinárodní komisí pro telekomunikaci, aby nedocházelo k rušení rozhlasu, leteckého provozu apod. [19].

Terč z nevodivého materiálu se chová v podstatě jako střídavě nabíjený a vybíjený kondenzátor. Při záporném předpětí je bombardován ionty a jeho povrch se tedy nabíjí kladně, v kladné půlvině dopadají na povrch elektrony a neutralizují ionty. Na první pohled se tedy může zdát, že iontový bombard probíhá pouze v polovině každého cyklu. Při vysokých frekvencích však probíhá téměř kontinuálně, protože na nevodivé elektrodě dochází ke vzniku samovolného záporného předpětí. To je způsobeno rozdílnou pohyblivostí lehkých elektronů a oproti nim těžkých iontů [19].



Obr. 18: Průběh RF napětí, kde u_1 je napětí generované zdrojem a u_2 je reálné napětí.

Tuto situaci popisuje obrázek 18. Zde je ukázán průběh napětí v závislosti na čase. Horní část obrázku představuje napětí u_1 , které je přiváděno z RF zdroje na elektrody a dolní část pak skutečné napětí u_2 . Větší pohyblivost elektronů má za následek snazší záporné nabíjení, v obrázku je tedy patrný větší pokles u_2 při kladném u_1 . Namísto toho nárůst u_2 při záporném u_1 je znatelně menší, neboť těžké ionty nejsou tak pohyblivé. Tím pádem dojde po několika cyklech k posunu napětí u_2 do záporných hodnot a terčová elektroda bude většinu času bombardována kladnými ionty.

Dalším přínosem kromě již zmíněného naprašování nevodivých materiálů je i vyšší ionizační účinnost RF výbojů. Při stejném výkonu je možné udržet výboj i za nižších tlaků. Přesto se RF naprašování téměř nepoužívá. Důvodem je jeho malá efektivita a pomalá depoziční rychlost [21].

4.2.3. Magnetronové naprašování

Během naprašování v jednoduchém diodovém uspořádání jsou elektrony odpuzovány od katody nejkratší cestou a není tak zcela využito jejich potenciál ionizovat atomy pracovního plynu. K tomu lze velice dobře využít magnetické pole, které vznikne přidáním permanentních magnetů nebo elektromagnetů nejčastěji za rozprašovanou terčovou elektrodu. Na elektrony poté působí Lorentzova síla [17]:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = -q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (4)$$

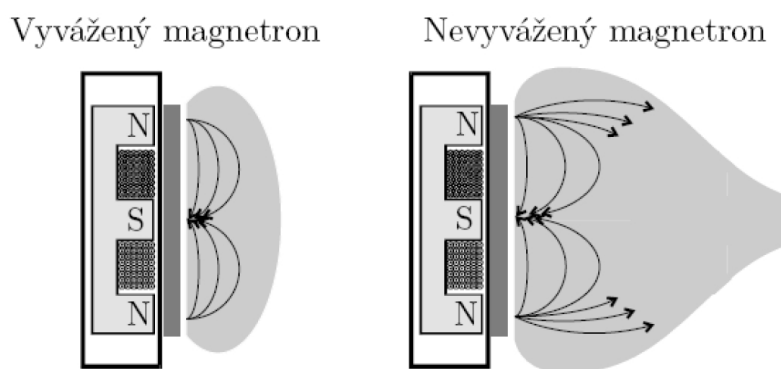
kde q představuje náboj elektronu, \vec{E} je intenzita elektrického pole, \vec{v} značí rychlost elektronu a \vec{B} je magnetická indukce. Elektrony tedy vykonávají šroubovitý pohyb podél siločar vzniklého magnetického pole, prodlužuje se jejich efektivní dráha a zvyšuje se pravděpodobnost srážek. Vzniká hustější plazma a větší počet iontů, které rozprašují terč [21].

Díky řadě výhod je depozice pomocí magnetronu v současnosti asi nejpoužívanější naprašovací metodou. Jak již bylo řečeno, sekundární elektrony vyražené z terče jsou zachycovány tunelem siločar, které prodlužují jejich dráhu a zvyšují ionizační účinnost. Důležitá je ovšem především konfigurace. U vyváženého magnetronu, který bývá označován též jako CM (z anglického *conventional magnetron*) [20], je husté plazma vytvářeno v těsné blízkosti katody. Díky tomu se podstatně zvýší depoziční rychlost (až desítky mikrometrů za minutu) a zároveň je možné snížit potřebné napětí (řádově stovky voltů) [20], [21]. Navíc je možné udržet výboj i při tlacích nižších než 5 mTorr. Další výhodou plynoucí z lokalizace hustého plazmatu v blízkosti katody je umístění substrátu v oblasti plazmatu s nízkou hustotou, případně zcela mimo plazma. To umožňuje používat na substráty i tepelně citlivé materiály [20].

V případě nevyváženého magnetronu, známého i pod zkratkou UM (*unbalanced magnetron*), je vnější magnet silnější než vnitřní (případně je přidáno více vnějších magnetů), což vede k tomu, že nedojde k uzavření všech magnetických siločar a plazma se tak rozšíří až k substrátu. Rozdíl mezi vyváženým a nevyváženým magnetronem lze vidět na obr 19. Velkou výhodou tohoto uspořádání je zvýšená proudová hustota iontů tekoucích na substrát a

s tím spojená vyšší depoziční rychlost. Také je lépe možné řídit mikrostrukturu vrstvy a vytvářet hustší tenčí vrstvy s nízkým vnitřním pnutím [20].

Velkou nevýhodou u planárního magnetronu je nerovnoměrné rozložení plazmatu nad terčem, jež má za následek i nerovnoměrné spotřebovávání terče. V některých případech je využito pouhých 10 – 30 % terče, než se musí recyklovat [21]. Aby byl využit co největší podíl terče, lze použít rotační nebo posuvné držáky. Jisté obtíže jsou spojené i s rozprašováním magnetických materiálů, které ovlivňují magnetické pole magnetronu. Za těchto podmínek se používají tenčí terče a silnější magnety, případně je možné terč zahřát nad Curieho teplotu, kdy ztratí své magnetické vlastnosti. I přes tyto nedostatky je magnetronové naprašování nejběžnějším způsobem depozice. Klady jako vyšší depoziční rychlost, možnost pracovat při nižších tlacích apod. převyšují nad zmíněnými zápory a v porovnání s ostatními konvenčními technikami činí magnetronové naprašování jasným favoritem.



Obr. 19: Znárodnění vyváženého a nevyváženého magnetronu. Převzato z [22]

4.2.4. Reaktivní naprašování

Standardní naprašování probíhá v prostředí s inertním plynem (obvykle Ar), takže nedochází k chemickým reakcím mezi atomy plynu a atomy terče nebo substrátu. Při reaktivním naprašování je však ještě přítomen reaktivní plyn a na substrát jsou tak deponovány chemické sloučeniny rozprášených atomů terče a reaktivního plynu. Nejčastěji se jako reaktivní plyn používá O_2 a N_2 , ale můžeme se setkat i s CH_4 nebo H_2S [17]. Vznikají tak oxidy, nitridy, karbidy nebo sulfidy, které bychom museli získávat například z keramických terčů. Je totiž snazší vyrobit kovový terč vysoké čistoty než stejně čistý terč chemické sloučeniny (kovové terče se díky vysoké tepelné vodivosti i lépe chladí). Stejně tak je vysoká i čistota dostupných reaktivních plynů. Díky tomu dostaneme i velice čisté vrstvy. Zároveň můžeme jednoduše řídit jejich stechiometrii a prvkové složení změnou rychlosti průtoku reaktivního plynu.

Je však třeba dávat pozor na tzv. otrávení terče, kdy na části jeho povrchu vznikne nevodivá vrstva. Na té se akumuluje kladný náboj a dochází k mikrooblouku mezi ním a záporně nabitým terčem. Mikrooblouky mají za následek lokální natavování terče a následný dopad shluku atomů, v důsledku čehož je povrch vrstvy plný nehomogenit a může dojít ke zhoršení některých vlastností (např. oxidační odolnosti). Otrávení terče dále snižuje rychlost depozice. V některých konfiguracích se tento problém řeší napouštěním inertního plynu přímo k terči a reaktivního plynu do blízkosti substrátu [21]. Častější je ovšem použití RF naprašování nebo pulzního naprašování [4].

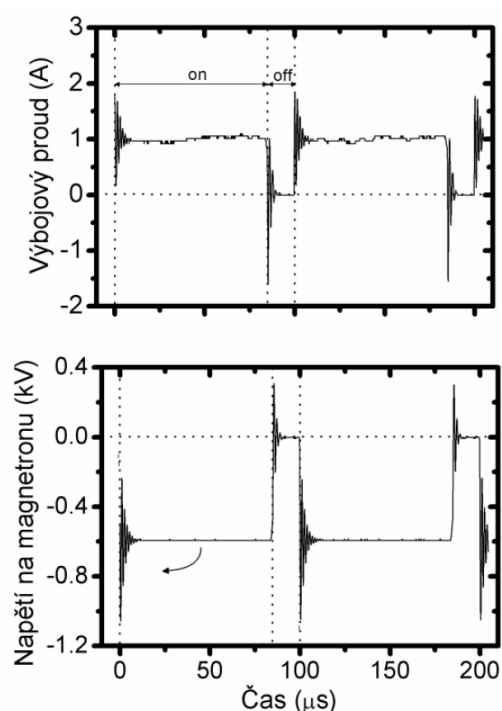
4.2.5. Pulzní magnetronové naprašování

Jak již bylo naznačeno výše, abychom se vyhnuli tvorbě mikrooblouků a následného natavení terče, je možné pracovat s pulzním zdrojem. Díky pulzům můžeme na terč přivést vyšší napětí a docílit vyššího stupně ionizace plazmatu, aniž by došlo k roztavení terče. Protože tepelné vlastnosti terče jsou ovlivňovány průměrným výkonem, je problém s přehříváním vyřešen kratšími pulzy o vysokém výkonu, tak aby průměrný výkon odpovídal výkonu na DC magnetronu. Vyšší stupeň ionizace způsobený vysokou hustotou elektronů v magnetronovém naprašování vede ke zlepšení kvality vzniklých vrstev. Ionizovaný materiál může být kontrolován elektrickým a magnetickým polem a dopadá na povrch substrátu s větší energií. Tím dochází ke zlepšení adheze mezi vrstvou a substrátem a kvalitnějšímu povrchu vrstvy [22].

Důležitými parametry, které určují pulzní výboj, jsou doba pulzu t_1 (doba po kterou je na terč přiváděno záporné napětí) a pauza mezi pulzy t_2 . Doba t_1 musí být dostatečně krátká na to, aby nedošlo k průrazu nevodivé vrstvy a doba t_2 musí zajistit dostatečný čas ke zchlazení terče. Tyto hodnoty zároveň určují periodu pulzu $T = t_1 + t_2$ a frekvenci $f = 1/T$. Zlomek t_1/T , v zahraniční literatuře označovaný jako *duty cycle*, vyjadřuje poměr mezi délkou pulzu a periodou. V českém jazyce se užívá výraz střída. Aby byla depoziční rychlost srovnatelná s DC magnetronovým naprašováním, musí být střída dostatečně vysoká. Dalšími parametry jsou napětí na terči U_d a proud tekoucí na terč I_d , jejichž průběhy v závislosti na čase můžeme pozorovat na obrázku 20 [4].

Na první pohled je patrné, že průběh není přesně obdélníkový, ale dochází k překmitům. Překmity viditelné po začátku pulzu jsou způsobené přítomností parazitních kapacit a indukčností a z praktického hlediska nejsou nijak zvlášť důležité. Naopak významnou roli v chování nabitých částic hraje tzv. *overshoot*, čili překmit napětí do kladných hodnot (a s tím spojený překmit proudu do záporných hodnot) těsně po vypnutí

pulzu. Při něm totiž dochází k vybití nevodivé vrstvy na otrávené části terče v důsledku velkého toku elektronu na terč. Tím je odstraněno riziko průrazu a lokálního tavení terče. Krátkodobé kladné hodnoty napětí zároveň zvyšují potenciál plazmatu v oblasti před terčem, čímž vznikají ionty s vysokou energií. Jejich následný dopad na substrát znatelně ovlivňuje vlastnosti vrstvy. Ačkoliv je tedy *overshoot* velmi krátký, je velice důležitý a přináší výhody, díky kterým se pulzní magnetronové naprašování stalo často využívanou metodou tvorby tenkých vrstev.



Obr. 20: Ukázka typického průběhu napětí a proudu při pulzním magnetronovém naprašování na aparatuře Balzers. Převzato z [4]

Již výše bylo zmíněno, že je třeba vyvarovat se průrazu nevodivé vrstvy a tvorbě mikrooblouků. K tomu je zapotřebí nastavit dostatečně krátkou dobu pulzu t_1 . Pomůžeme si úvahou, že nevodivá vrstva na otrávené části terče se chová jako deskový kondenzátor, pro který platí:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (5)$$

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

Potom lze napsat:

$$j_i t = \frac{Q}{A} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{U}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 E, \quad (6)$$

kde j_i značí proudovou hustotu a t dobu, po kterou teče proud na terč. E je intenzita vzniklého elektrického pole. Ze vztahu (6) pak můžeme snadno odhadnout kritickou dobu trvání pulzu t_{krit} , po jejímž uplynutí by došlo k průrazu nevodivé vrstvy:

$$t_{krit} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{j_i} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{I} S. \quad (7)$$

Parametr E_{krit} se nazývá dielektrická pevnost a vyjadřuje hodnotu intenzity elektrického pole, při kterém dochází k průrazu. I je proud na terč a S je plocha erozní zóny terče [4, 21].

V případě vrstev Hf-Si-B-C-N se na povrchu terče mohou tvořit sloučeniny Si_3N_4 ($t_{krit} = 930 \mu\text{s}$), kubický BN ($t_{krit} = 176 - 528 \mu\text{s}$) a hexagonální BN ($t_{krit} = 63 - 188 \mu\text{s}$) [23]. Není snadné určit, jaká konkrétní sloučenina se na povrchu terče vytvoří a podle toho definovat parametry výboje. Experimenty však ukazují, že při zvolené frekvenci $f = 10 \text{ kHz}$ jsou časy $t_1 = 85 \mu\text{s}$ a $t_2 = 15 \mu\text{s}$ dostačující, aby nedocházelo k průrazu dielektrika a tvorbě mikrooblouků. Ve výsledkové části však bude ukázáno, že snížením času t_1 na $50 \mu\text{s}$ při zachování stejné frekvence (t_2 tedy vzroste na $50 \mu\text{s}$) dojde ke zlepšení oxidační odolnosti vrstev.

4.3. Depoziční aparatura

4.3.1. Popis depoziční aparatury

Všechny vzorky vrstev Hf-Si-B-C-N byly připraveny pomocí depoziční aparatury Balzers BAS 450 s modifikovaným držákem substrátů. V následující části jsou popsány detaily konstrukčních parametrů této aparatury:

Vakuová komora:

- Průměr: 445 mm
- Výška: 500 mm
- Vnitřní povrch uzemněné stěny: cca 1 m^2
- Objem: cca 75 l

Rozprašovaný terč:

- Umístěn nad planárním nevyváženým pulzním magnetronem obdélníkového tvaru

- Během depozice nepřímo (přes měděnou desku) chlazen vodou společně s magnetronem
- Rozměry: $127 \times 254 \text{ mm}^2$
- Plocha: 323 cm^2 , erozní zóna: 170 cm^2
- Materiál: B_4C (65 % povrchu) překrývaný plátky Hf (15 % erozní zóny terče, čistota 99 %) o velikosti $75 \times 30 \text{ mm}^2$ a $55 \times 25 \text{ mm}^2$ a plátky Si (20 % erozní zóny terče) o velikosti $55 \times 25 \text{ mm}^2$.

Modifikovaný kruhový držák substrátů:

- Průměr: 80 mm
- Infračerveně vyhřívaný do $650 \text{ }^\circ\text{C}$
- Měření teplot termočlánkem typu J (železo-konstantan)
- Vzdálenost mezi terčem a substrátem: $d_{ts} = 100 \text{ mm}$

Zdroj napětí pro magnetron:

- Pulzní zdroj **RÜBIG MP 120** o maximálním průměrném výkonu 50 kW
- Frekvence: 0,5 – 50 kHz
- Maximální napětí: 1000 V
- Maximální proud: 120 A

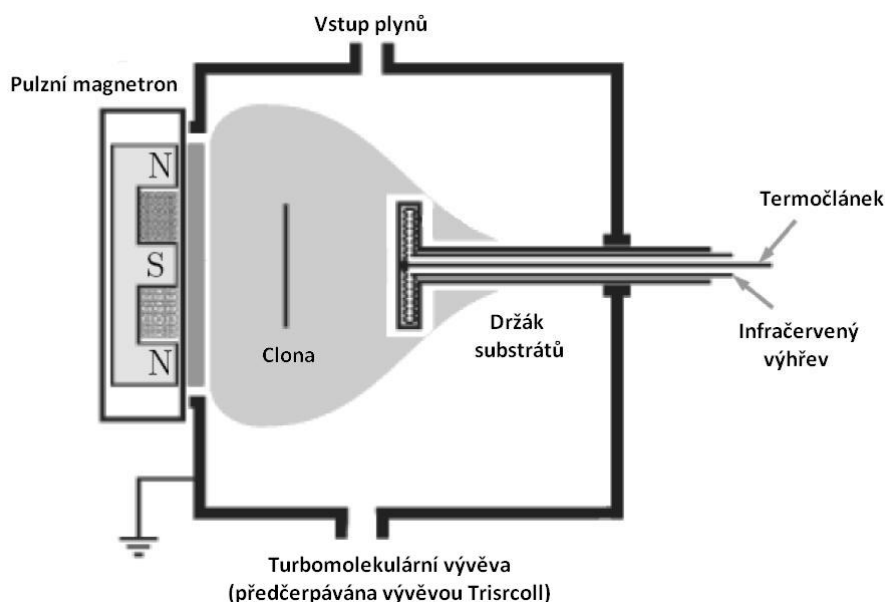
Čerpací systém:

- Turbomolekulární vývěva **Pfeiffer THM 1600 MP** pro dosažení vysokého vakua. Mezní tlak $< 10^{-8} \text{ mbar}$. Čerpací rychlost pro N_2 1400 l/s.
- K předčerpávání turbomolekulární vývěvy byla použita vývěva **TriScroll TM 600 Inverter Dry Scroll**, s čerpací rychlostí pro vzduch $30 \text{ m}^3/\text{hod}$, mezní tlak $9,3 \times 10^{-3} \text{ mbar}$.

Měření tlaku:

- Piraniho měrky pro střední a vysoké vakuum pro měření tlaku v komoře a obou vývěvách
- Ionizační měrka pro měření základního tlaku před depozicí ($\sim 10^{-3} \text{ Pa}$)
- Velmi přesný kapacitron **MKS 600** pro měření tlaku během depozice (0,5 Pa)

Argon a dusík byly přiváděny z tlakových lahví co nejkratším potrubím přímo do pracovní komory, aby byl snížen obsah vodíku ve vrstvách. Průtoky plynů byly regulovány pomocí průtokoměrů **MKS 1479A** v kombinaci s řídicí jednotkou **MKS Multi Gas Controller 647C**. Schéma celé aparatury lze vidět na obrázku 21.

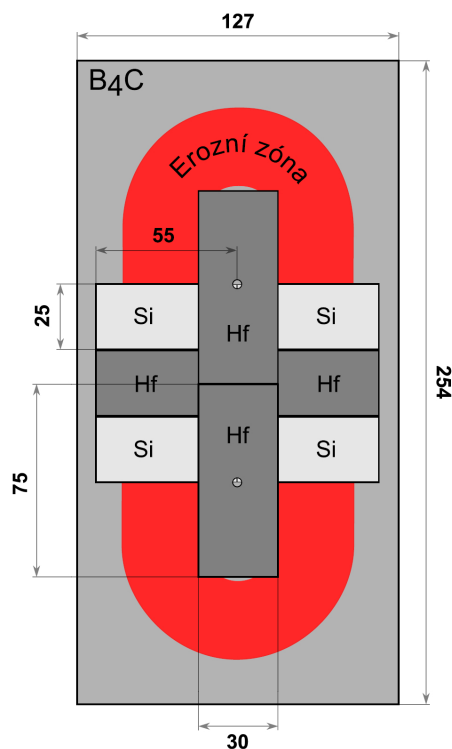


Obr. 21: Jednoduché schéma aparatury Balzers.

4.3.2. Složení terče a rozměry substrátů

Materiál pro tvorbu vrstev byl získáván z pevnolátkového terče B_4C s čistotou 99,9 %, který měl rozměry $127 \times 254 \text{ mm}^2$ a tvořil 65 % povrchu. Zbýlých 35 % pokrývaly plátky Hf (15 % erozní zóny terče) s čistotou 99 % a Si (20 % erozní zóny terče). Ty byly přichyceny pomocí hafniových držáků $30 \times 75 \text{ mm}^2$ s ocelovými šrouby, které nezasahovaly do erozní zóny terče. Podrobněji je celé rozložení vidět na obrázku 22, kde je červeně vyznačena i erozní zóna terče.

Jako substráty byly použity destičky z čistého křemíku s orientací (100). Pro měření mechanických a tribologických vlastností byly substráty čtvercové s rozměry $25 \times 25 \text{ mm}^2$. K analýze vnitřního pnutí vrstev se využívaly delší obdélníkové substráty o velikosti $5 \times 35 \text{ mm}^2$. Oxidační odolnost se měřila na substrátech o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Pro měření rezistivity se použily skleněné substráty o rozměrech $20 \times 20 \text{ mm}^2$, aby nedošlo k ovlivnění rezistivity vrstvy. Všechny substráty byly přichyceny kovovými plíšky v kruhovém držáku. Plíšky byly k substrátům přitlačovány pomocí šroubů.



Obr. 22: Schématické zobrazení rozložení terče pro případ s 15 % Hf a 20 % Si.

4.4. Měření mechanických vlastností

Důležitými parametry vzniklých vrstev jsou mechanické vlastnosti, které je třeba změřit a zhodnotit. Mezi ně patří zejména mikrotvrdość, vnitřní pnutí, Youngův modul pružnosti, elastické zotavení a faktor H/E^* , který udává, nakolik je vrstva pružná a odolná proti popraskání.

4.4.1. Měření tvrdosti

Tvrdość nelze stanovit jako fyzikální veličinu, protože závisí na celé řadě faktorů, které ji mohou ovlivňovat. Patří však k mechanickým vlastnostem materiálu a můžeme ji definovat jako odolnost povrchu proti místní deformaci, kterou způsobuje zatěžované těleso přesných geometrických tvarů neboli indentor [24]. Ten bývá obvykle diamantový, ale může být vyroben i z kalené oceli nebo slinutého karbidu. Zkoušky tvrdosti můžeme rozdělit na zkoušky makrotvrdości a mikrotvrdości. První uvedené se ještě dělí na statické (vrypové a vnikací) a dynamické (nárazové a odrazové). Nejběžněji jsou používány zkoušky vnikací, podle Vickerse, Rockwella nebo Brinella, při kterých je indentor určitou silou vtlačován do tělesa a poté je změřen tvar obtisku a jeho rozměry. Těchto metod však nemůžeme využít v případě tenkých vrstev, protože jsou příliš tenké a při měření by byla měřena i tvrdość substrátu pod nimi.

U tenkých vrstev se tedy využívá měření mikrotvrdomosti, aby výsledek nebyl ovlivněn tvrdostí substrátu. Vrstvy v této práci se měřily na mikrotvrdoměru Fischerscope H100, který umožňuje proměřit celou zatěžovací (resp. odlehčovací) křivku, což je závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle, a určit indentační tvrdost. Rozmezí zatěžovací síly je 0,4 – 1000 mN, v našem případě však síla lineárně vzrůstala na hodnotu 20 mN, na které 5 sekund setrvala, a následně opět lineárně klesala. Vnikacím tělesem zde byl diamantový hrot podle Vickerse – pravidelný čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°.

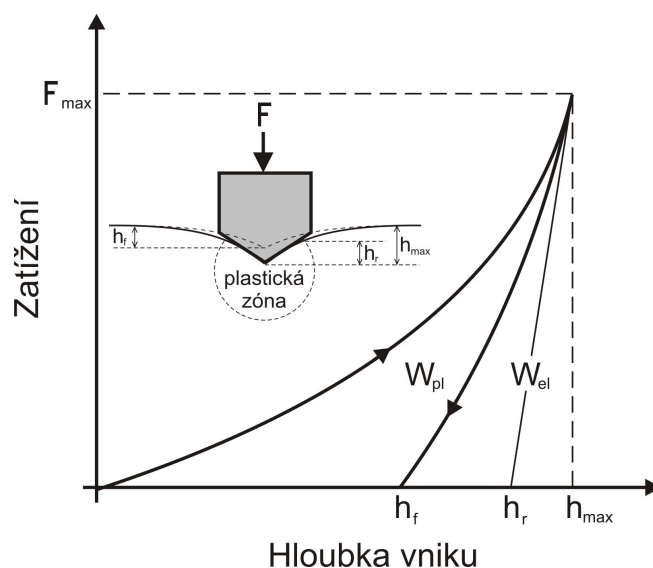
Indentační tvrdost H získáme ze vztahu:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p}, \quad (8)$$

kde F_{\max} je maximální zatěžovací síla a A_p je průmět dotykové plochy do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. U Vickersova hrotu je $A_p = 26,43 h_c^2$, kde h_c^2 je korigovaná hloubka vniku do vzorku a podle normy ji lze určit vztahem:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon (h_{\max} - h_r), \quad (9)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vniku, h_r je plastická hloubka vniku (průsečík tečny lineární části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku) a ε je korekční faktor tvaru hrotu indentoru (pro jehlan ε). Obrázek 23 pak ukazuje zatěžovací a odlehčovací křivku při měření na přístroji Fischerscope. Celková plocha pod zatěžovací křivkou odpovídá práci vykonané při deformaci, přičemž plocha W_{pl} (mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou) udává plastickou práci a plocha W_{el} (pod odlehčovací křivkou) je práce elastická. Poměr těchto prací se nazývá elastické zotavení a definuje elasticitu materiálu.



Obr. 23: Průběh indentačního testu a schéma vnikání indentoru do materiálu. Převzato z [22]

4.4.2. Měření Youngova modulu

Youngův modul pružnosti je další významnou mechanickou vlastností vrstev. Určuje míru plastické deformace vzhledem k napětí působícímu na materiál. Jeho definice plyne z Hookova zákona zapsaného ve tvaru:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (10)$$

ve kterém ε vyjadřuje poměrné prodloužení, σ je napětí působící na materiál a E je již zmiňovaný Youngův modul pružnosti. Čím je hodnota této konstanty, tím hůře je materiál deformovatelný. Ve fyzice tenkých vrstev však pracujeme s efektivním Youngovým modulem pružnosti E^* , který je vyjádřen vztahem [25]:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (11)$$

kde ν je Poissonova konstanta, která vyjadřuje poměr mezi napětím působícím ve směru zátěže a napětím kolmým k tomuto směru.

Mikrotvrdoměrem Fischerscope H100 můžeme kromě tvrdosti H změřit i efektivní Youngův modul pružnosti E^* . Pokud máme tyto dvě hodnoty, můžeme také vypočítat poměr H/E^* , který o materiálu vypovídá, jak bude pružný. Udává v podstatě odolnost materiálu proti praskání.

4.5. Měření tloušťky a vnitřního pnutí

Obě tyto charakteristiky tenkých vrstev byly měřeny na přístroji Dektak 8 od firmy Veeco. Aby se zmenšil dopad otřesů a vibrací, které mohou negativně ovlivňovat měření, je přístroj postaven na vzduchových polštářích plnících funkci tlumičů.

4.5.1. Měření tloušťky

Před depozicí jsou substráty umístěny do držáku substrátu a zčásti překryty přítlačnými plíšky. To znamená, že pod plíšky nedochází ke vzniku tenké vrstvy a vytváří se schod mezi substrátem a vrstvou. Jeho výška je vlastně tloušťka vzniklé vrstvy. Během měření na přístroji Dektak 8 je vzorek umístěn pod měřicí věží, přes schod přejíždí diamantový hrot zatěžovaný určitou silou a kopíruje povrch pod sebou. Tím získáme graf, který znázorňuje vertikální polohu hrotu, a ze kterého lze odečíst velikost schodu a tím tloušťku vrstvy. Ta se obvykle pohybuje v řádu několika mikrometrů. Navíc z ní můžeme při známém čase depozice vypočítat i průměrnou depoziční rychlost. Tloušťka je měřena na vzorcích o rozměrech $25 \times 25 \text{ mm}^2$.

4.5.2. Měření vnitřního pnutí

I toto měření probíhá na přístroji Dektak 8, ovšem liší se volbou substrátu. Při zjišťování pnutí totiž diamantový hrot přejíždí po delší dráze (30 mm) než při měření tloušťky, aby mohl být změřen průhyb vzorku způsobený částicemi naprášenými na povrch substrátu. Vznikne graf pnutí a pomocí Stoneyho formule je z něho určeno vnitřní pnutí. Stoneyho rovnicí popsanou vztahem (3) nalezneme výše v části 2.2.1. Výhoda této metody spočívá v tom, že se jedná o nedestruktivní zkoušku a vzorek tedy můžeme používat i dále. Velikost použitého vzorku je $35 \times 5 \text{ mm}^2$.

4.6. Určení fázového složení pomocí rentgenové difrakce

Většina z vlastností tenkých vrstev je silně závislá na fázovém složení. Je tedy nutné umět ho správně určit. V této práci byla využita rentgenová difrakce neboli XRD (z anglického *X-Ray diffraction*), což je nedestruktivní metoda vycházející z pravidelného periodického uspořádání atomů v krystalické mřížce. Pokud na tyto atomy dopadá rentgenové záření, jejich elektrony se rozkmitají a stávají se zdrojem nového rentgenového záření o stejné frekvenci a vlnové délce jako dopadající svazek. Rozptýlené vlny mohou navzájem interferovat a díky pravidelnému uspořádání v krystalické mřížce může dojít k zesílení. Aby mohl tento jev zvaný difrakce probíhat, musí být splněna Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \sin\theta. \quad (12)$$

V této rovnici je n řád reflexe, λ značí vlnovou délku, d je mezivrstevní vzdálenost a θ je úhel mezi dopadajícím paprskem a rovinou odrazu. Výsledkem rentgenové difrakční analýzy je rentgenogram, neboli křivka závislosti intenzity difraktovaného záření na dvojnásobku úhlu θ . Porovnáním s rentgenogramy v databázi pak na základě polohy jednotlivých píků, můžeme určit, o jaký materiál se jedná, neboť každý krystalický materiál má jiný charakteristický rentgenogram. Měření pomocí rentgenové difrakce probíhalo na difraktometru PANalytical X'Pert PRO v uspořádání Bragg-Brentano.

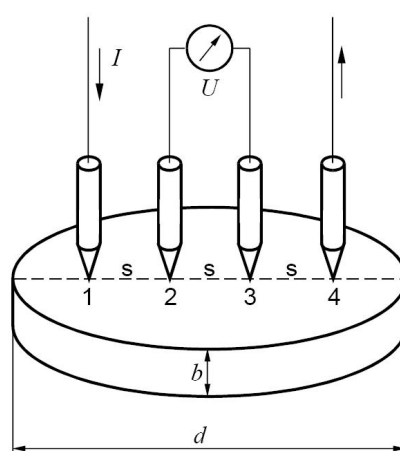
4.7. Měření rezistivity

Rezistivita je určena jako převrácená hodnota vodivosti a podává nám informaci o tom, jak dobře bude daný materiál vést elektrický proud. Lze ji měřit několika metodami, ale asi nejčastější je čtyřbodová metoda. Princip této metody je jednoduchý. Měřicí hlavice tvořená čtyřmi ostrými hroty se přiloží kolmo na vzorek přesně definovanou silou. Mezi vnějšími hroty protéká elektrický proud a na vnějších hrotech se měří rozdíl potenciálů. Pro

měření rezistivity v této práci byla použita hlavice s wolframovými hroty vzdálenými od sebe 1,047 mm. Další výhodou je, že není třeba znát všechny geometrické rozměry měřeného vzorku, ale jen jeho tloušťku. Rezistivitu pak můžeme získat z poloempirického vztahu [26]:

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (13)$$

kde U je napětí měřené na vnitřních hrotech (na obr. 24 označeny čísla 2 a 3), I je proud přiváděn na vnější hroty (na obr. 24 číslo 1 a 4), b je tloušťka vzorku, F je korekce na tloušťku b tenké destičky, C je korekce na plošný rozměr destičky, K_s resp. K_t je korekce geometrických rozměrů resp. korekce na teplotu.



Obr. 24: Měření rezistivity čtyřbodovou sondou. Převzato z [26]

4.8. Termogravimetrická analýza

Téměř spojitě sledování změny hmotnosti zkoumaného materiálu při zvyšování teploty nám umožňuje metoda zvaná termogravimetrie. Termogravimetrická zkouška může být dynamická (výsledkem je křivka závislosti změny hmotnosti na teplotě) nebo statická (závislost změny hmotnosti na čase při stálé teplotě). Během této analýzy sledujeme dva typy procesů způsobující:

- nárůst hmotnosti vzorku – např. oxidace, adsorpce a absorpce
- pokles hmotnosti vzorku – např. vypařování, sublimace, desorpce či dehydratace

Nelze však sledovat procesy, které hmotnost vzorku neovlivňují, jako jsou například krystalizace, fázové přechody, tání a další.

Přístroj Setaram TAG 2400, na kterém byla měření prováděna, se skládá ze tří částí. První část tvoří dvě vysokoteplotní pece řízené dvěma nezávislými zdroji pomocí zpětné vazby od termočlánku typu B. Z vnějšku jsou pece chlazeny vodou, vnitřní stěny jsou před

oxidací chráněny korundovou trubicí. V druhé části se nachází skládané závěsy složené z kovového, křemenného a safírového závěsu. Na posledním jmenovaném je otevřený safírový kalíšek, kam se vkládá měřený, resp. referenční vzorek. Závěsy jsou zavěšeny na ramínka elektronických vah, které tvoří třetí část přístroje. Mikrováhy dosahují vysokého rozlišení (až $\pm 0,3 \mu\text{g}$) díky závěsu na torzním pásku [14].

Vrstvy Hf-Si-B-C-N připravené na substrátech o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$ byly v této diplomové práci ohřívány na teplotu $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (vybrané vrstvy až na teplotu $1700 \text{ }^\circ\text{C}$) rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Po dosažení maximální teploty byly okamžitě chlazeny na pokojovou teplotu rychlostí $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.9. Spektroskopická elipsometrie

K charakterizaci optických vlastností je určena metoda spektroskopické elipsometrie. Je založena na měření změn polarizace světla při odrazu od měřeného materiálu a můžeme díky ní získat index lomu n a extinkční koeficient k . Index lomu nám říká, kolikrát je v daném prostředí rychlost elektromagnetického vlnění menší než ve vakuu. Extinkční koeficient zase poskytuje informaci o transparenzi materiálu. Pokud je hodnota koeficientu nízká, je transparence materiálu vysoká. Stejně jako index lomu je extinkční koeficient bezrozměrný a závislý na vlnové délce. Zároveň můžeme touto metodou popsat změny, ke kterým dojde po vyžhání vrstvy na vzduchu. Na povrchu vrstvy se v takovém případě utvoří svrchní oxidová vrstva, u které se měří její tloušťka, index lomu a extinkční koeficient

Spektroskopická elipsometrie byla prováděna pomocí přístroje VASE od výrobce J. A. Woolam. Měřen byl index lomu a extinkční koeficient vrstev v nadeponovaném stavu i po ohřevu na výše zmiňovanou teplotu. Použité elektromagnetické vlnění mělo vlnové délky v rozsahu $300 - 2000 \text{ nm}$ a dopadalo pod úhly 65° , 70° a 75° . Vyhodnocení probíhalo v počítačovém programu WVASE.

4.10. Měření tribologických vlastností

Obor tribologie se zabývá vzájemným kontaktem dvou vůči sobě se pohybujících těles a jejich vzájemným třením. Měření v této práci probíhají na tribometru CSM Instruments a určují se koeficient tření μ a koeficient rychlosti otěru k . Koeficient tření je bezrozměrný a je definován vztahem [4]:

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}, \quad (14)$$

kde F_t je třecí síla působící ve směru pohybu k normálové síle označené F_n . Koeficient rychlosti otěru je pak dán vzorcem [4]:

$$k = \frac{V}{F l}, \quad (15)$$

ve kterém je V úbytek materiálu při testu, F je zatěžovací síla a l dráha, a poskytuje informaci o velikosti objemu materiálu odstraněného při tribologickém testu realizovaném na dráze 1 m se zatěžovací silou 1 N.

Princip testu je jednoduchý. Na povrch vrstvy je přesně stanovenou silou (v našem případě 2 N) přitlačována kulička nebo váleček a podložka se vzorkem rotuje zvolenou rychlostí. V této práci byla použita kulička z WC a rychlost rotace podložky byla 5 cm/s. Na rameni s kuličkou je snímána třecí síla a automaticky se vyhodnocuje aktuální hodnota koeficientu tření. Na profilometru Dektak (zmiňovaném v kapitole 4.5.) se po skončení testu přeměří profil dráhy a vypočítá se úbytek materiálu. Díky známé dráze (v tomto případě 500 m, tj. 26525 otáček) a zatěžovací síle se může dle vzorce (15) přepočítat na koeficient rychlosti otěru.

5. Výsledky a diskuze

V práci [16] jsou popisovány vrstvy Hf-B-Si-C, které dosahovaly zajímavých výsledků z hlediska mechanických a elektrických vlastností a oxidační odolnosti. Přidání dusíku zkoumané v této diplomové práci by mělo mít pozitivní vliv na oxidační odolnost těchto materiálů při maximálním zachování mechanických vlastností [14].

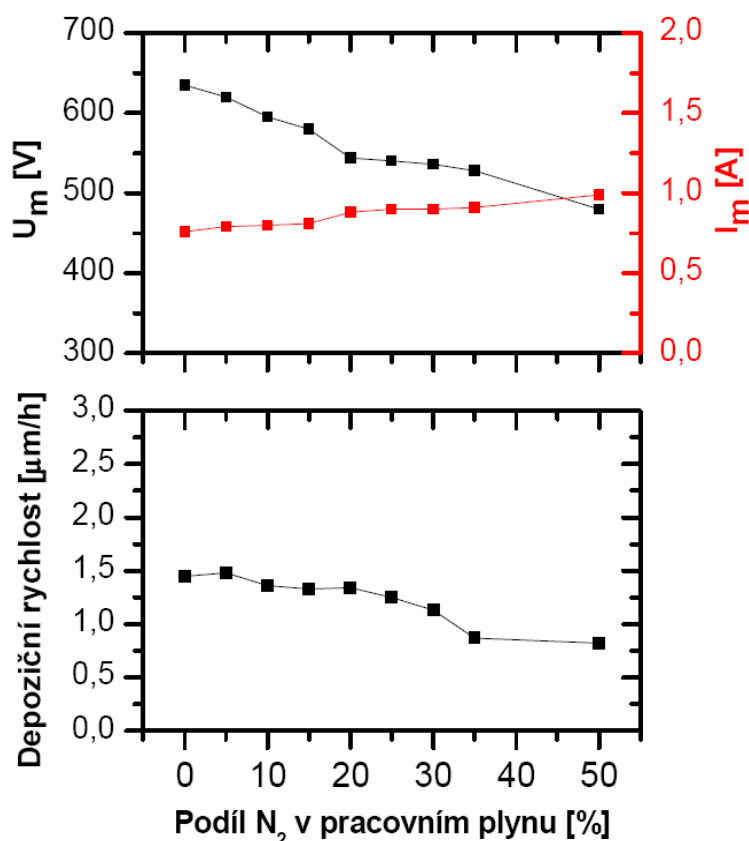
5.1. Vliv obsahu N na vlastnosti vrstev Hf-Si-B-C-N

V této kapitole byl zkoumán vliv podílu obsahu N_2 v pracovním plynu během depozice na mechanické, elektrické, optické a tribologické vlastnosti vrstev Hf-Si-B-C-N a na jejich oxidační odolnost. Nejprve se však podíváme na hodnoty depozičních parametrů, při kterých tyto vrstvy vznikaly.

5.1.1. Depoziční parametry

Vrstvy Hf-Si-B-C-N vznikaly pomocí pulzní magnetronové depozice v aparatuře Balzers 450 PM. Terč byl tvořen z materiálu B_4C a byl pokryt proužky Hf a Si, které dohromady pokrývaly 35 % erozní zóny terče (Hf 15 % a Si 20 %, zbylých 65 % tvořil materiál B_4C). Proces probíhal v atmosféře tvořené směsí Ar a N_2 , podíl obsahu N_2 nabýval hodnot 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 a 50 %. Tlak pracovního plynu byl konstantně 0,5 Pa. Křemíkové substráty byly na plovoucím potenciálu a infračerveně vyhřívány na 450 °C. Na terči byl udržován konstantní výkon 500 W. Doba pulzu činila 85 μ s s frekvencí 10 kHz a pauzou mezi pulzy 15 μ s. Tomu odpovídá střída 85 %. Tyto hodnoty byly nastaveny v souladu s poznatky uvedenými v kapitole 4.2.5., aby nedošlo k průrazu dielektrické vrstvy vznikající na terči, a také z důvodu návaznosti na předchozí práci zabývající se vrstvami Hf-B-Si-C [16].

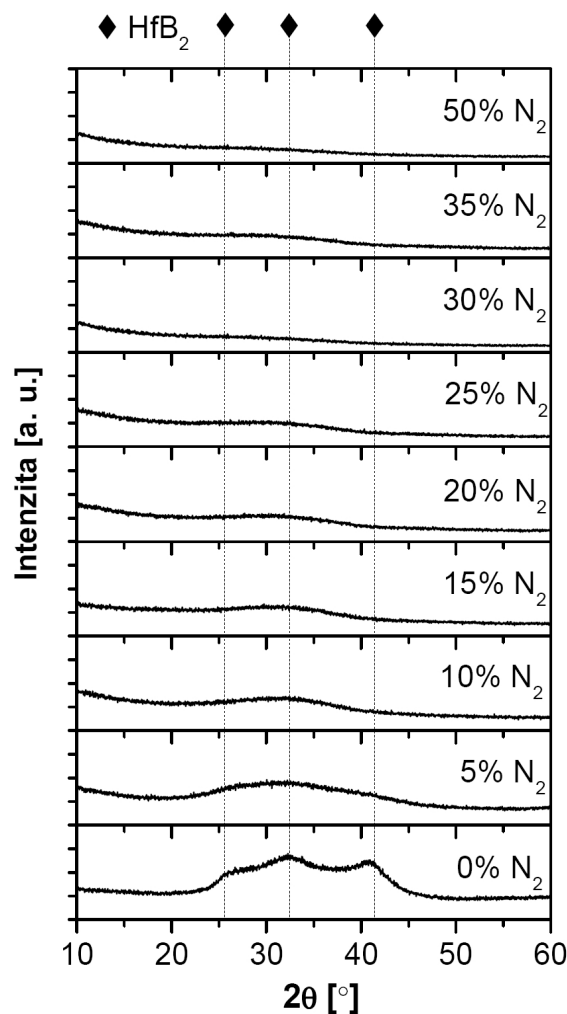
Obrázek 25 ukazuje, jak podíl obsahu N_2 v pracovním plynu ovlivňoval napětí na magnetronu U_m a proud na magnetronu I_m . Napětí nutné k udržení konstantního výkonu 500 W s rostoucím obsahem N_2 klesá, naopak proud roste. To je dáno snazší ionizací dusíku oproti argonu. Spodní část pak prozrazuje, že depoziční rychlost postupně klesala. Vrstva připravovaná v čistém argonu rostla rychlostí 1,45 μ m/h, zatímco při 50 % N_2 v pracovním plynu to bylo již jen 0,82 μ m/h. Za tento fakt může menší rozprašovací výtěžek dusíku v porovnání s argonem. Depoziční rychlost navíc klesá i v důsledku toho, že dusík obsažený v pracovním plynu otravuje terč a brání jeho rozprašování.



Obr. 25: Napětí a proud na magnetronu a depoziční rychlost v závislosti na podílu N₂ v pracovním plynu

5.1.2. Fázové složení

Fázové složení vrstev po depozici získané rentgenovou diffrakcí na přístroji PANalytical X'Pert PRO si můžeme prohlédnout na obrázku 26. Nanokompozitní struktura je viditelná pouze u vrstvy, která vznikala v čistém argonu, a u vrstvy s 5% podílem N₂ ve výbojové směsi je již jen její náznak. Tři hlavní píky označující reflexe krystalů HfB₂ jsou natolik široké, že splývají v jeden. S dalším nárůstem N₂ v pracovním plynu dochází k amorfizaci struktury na úkor krystalické fáze a na rentgenogramu není patrný již žádný pík. Během psaní této práce bohužel nebylo známé prvkové složení vrstev, ale dá se předpokládat, že s rostoucím podílem N₂ v pracovním plynu dochází k většímu zabudování dusíku do vrstvy, což má za následek následné zvětšování amorfnní fáze a zmenšení fáze krystalické (nedetekovatelné pomocí XRD).



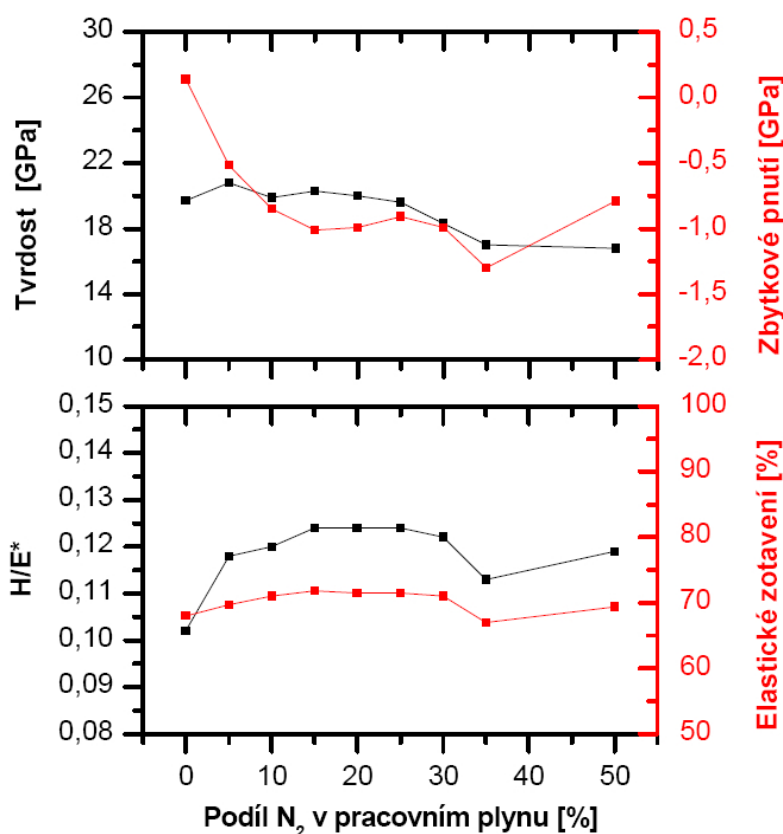
Obr. 26: Rentgenogramy vrstev Hf-Si-B-C-N s proměnným obsahem N₂ v pracovním plynu

5.1.3. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

U vrstev byly vyšetřovány jejich mechanické vlastnosti, jako jsou tvrdost, Youngův modul pružnosti a elastické zotavení a zároveň vnitřní pnutí. Výsledky jsou na obrázku 27. Z jeho horní části je patrné, že vrstvy připravené s podílem N₂ do 25 % vykazují vysokou tvrdost v rozmezí 19 – 21 GPa (nejvyšší hodnotu má vrstva připravená při 5 % N₂ v pracovním plynu a to 20,8 GPa). Ta je způsobená nanokompozitní strukturou krystalů, které jsou od sebe odděleny amorfni fází. S rostoucím podílem N₂ se množství amorfni fáze zvyšuje natolik, že tvrdost mírně klesá až na hodnotu 16,7 GPa při 50% podílu N₂. To je dáno právě amorfni strukturou materiálu vzniklou v důsledku velkého množství dusíku ve vrstvě. Přesto můžeme hovořit o poměrně tvrdém materiálu. Zbytkové pnutí s rostoucím podílem N₂ klesá z původní hodnoty 0,1 GPa u vrstvy připravené v čistém argonu na hodnotu okolo -1 GPa pro vrstvy s podílem N₂ 10 – 30 %. Je tedy zřejmé, že dochází ke změně tenzilního pnutí na

kompresní, což je žádoucí, protože při vzniku trhliny ve vrstvě působí vnitřní síly směrem k sobě a zabraňují v dalším šíření trhliny.

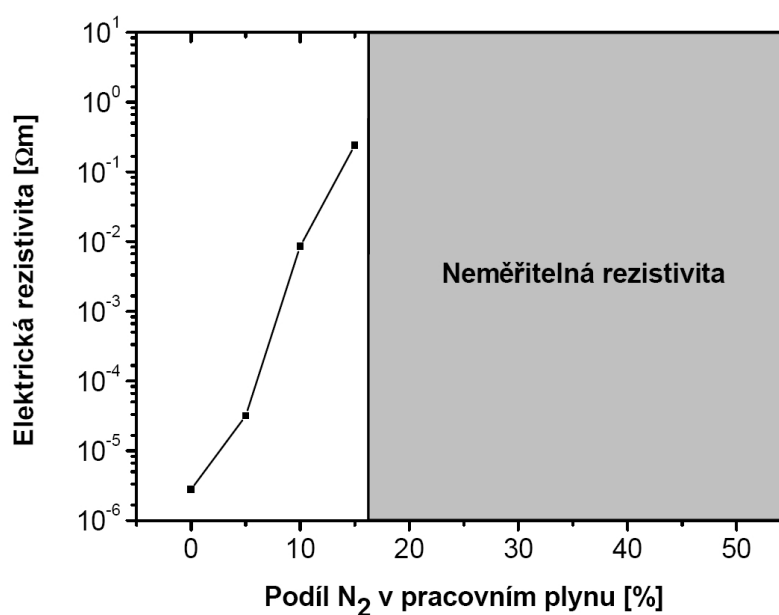
Druhá část obrázku 27 pak ukazuje poměr H/E^* , který o materiálu vypovídá, jakou má odolnosti proti praskání. Z tohoto hlediska jsou na tom nejlépe vrstvy připravené s obsahem N_2 ve výbojové směsi mezi 10 a 30 %. Ty si totiž udržují hodnotu H/E^* 0,12 a vyšší, což svědčí o jejich vysoké pružnosti. Poslední zkoumanou mechanickou vlastností je elastické zotavení, které se s proměnným obsahem N_2 v pracovním plynu příliš nemění a pro všechny vrstvy zůstává v rozmezí 68 – 72 %. V práci [27] se ukazuje, že materiály s kompresním pnutím, poměrem H/E^* vyšším než 0,1 a s elastickou vratností větší než 60 % vykazují zvýšenou odolnost proti praskání. Vrstvy Hf-Si-B-C-N tyto vlastnosti splňují a dá se tedy očekávat, že budou odolné proti praskání.



Obr. 27: Tvrdość, zbytkové pnutí, poměr H/E^* a elastické zotavení v závislosti na podílu N_2 v pracovním plynu

5.1.4. Rezistivita

Oproti mechanickým vlastnostem má přidání N_2 do výbojové směsi mnohem výraznější vliv na elektrickou rezistivitu vrstev, jak dokazuje obrázek 28. Vrstva připravená bez N_2 v pracovním plynu byla nejvodivější, hodnota její rezistivity je $2,78 \times 10^{-6} \Omega m$. Vyšší procenta N_2 v pracovním plynu měla za následek snižování elektrické rezistivity. Poslední vodivá vrstva byla připravena s 15 % N_2 a měla rezistivitu $0,239 \Omega m$. U vrstev nadeponovaných při vyšším obsahu N_2 nemohla být rezistivita čtyřbodovou metodou změřena, neboť byla příliš vysoká. To je způsobeno velkým množstvím dusíku ve vrstvách vedoucí ke zvyšování podílu amorfni fáze [4].

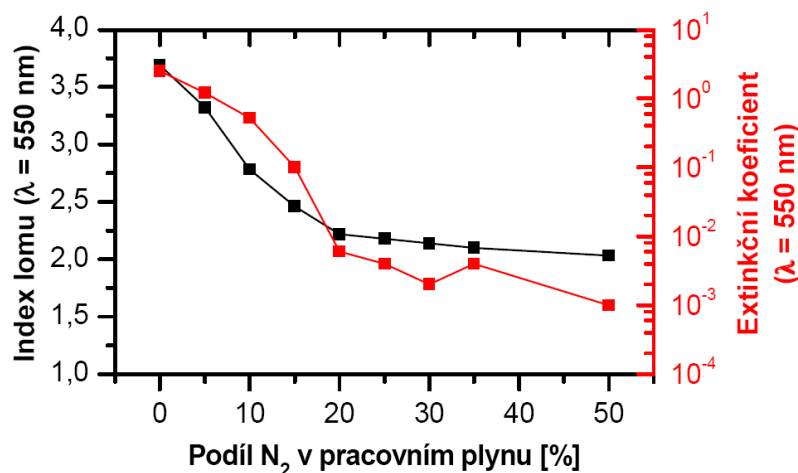


Obr. 28: Rezistivita vrstev Hf-Si-B-C-N

5.1.5. Optické vlastnosti

Vliv podílu N_2 v pracovním plynu na index lomu n_{550} a extinkční koeficient k_{550} je zobrazen na obrázku 29. Vrstva Hf-Si-B-C deponovaná v čistém argonu má vysoký index lomu $n_{550} = 3,69$ a extinkční koeficient $k_{550} = 2,51$, což je v souladu s vysokou elektrickou vodivostí této vrstvy. Zvyšováním podílu dusíku v pracovním plynu vede k jeho většímu zabudovávání do vrstvy a má za následek jasně patrný monotónní pokles indexu lomu. K poklesu dochází i v případě extinkčního koeficientu. Ten u vrstvy připravené s podílem 20 % v pracovním plynu dosahuje poměrně nízké hodnoty $k_{550} = 0,006$, doprovázen je však stále vcelku vysokým indexem lomu $n_{550} = 2,22$. Takto nízká hodnota extinkčního koeficientu odpovídá například pro vrstvu o tloušťce $1 \mu m$ zcela zanedbatelné absorpci záření

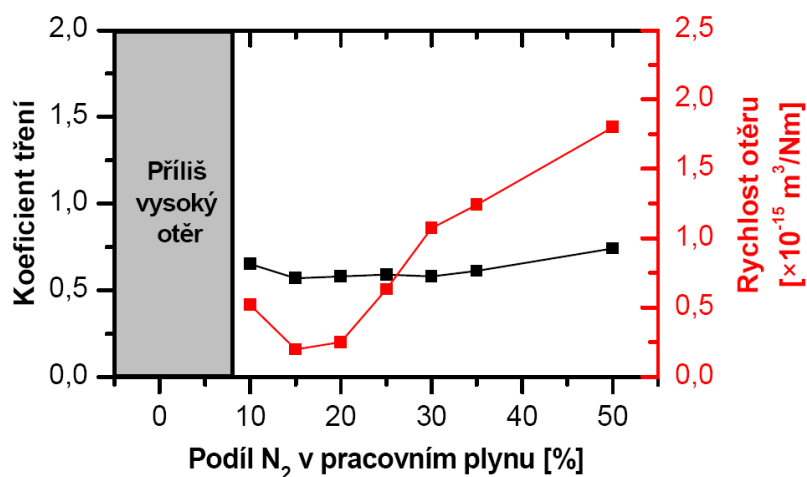
v porovnání s tím, kolik záření se od vrstvy odrazí (zcela nezávisle na hodnotě extinkčního koeficientu) [4]. Následné zvýšení obsahu dusíku na 50 % v pracovním plynu vede k dalšímu snížení extinkčního koeficientu na hodnotu $k_{550} = 0,001$ a rovněž ke snížení indexu lomu na $n_{550} = 2,03$.



Obr. 29: Index lomu a extinkční koeficient při vlnové délce 550 nm v závislosti na podílu N₂ v pracovním plynu

5.1.6. Tribologické vlastnosti

Tribologické vlastnosti, kterými rozumíme koeficient tření a rychlost otěru, byly měřeny u vrstev Hf-Si-B-C-N. Na obrázku 30 můžeme sledovat koeficient tření a rychlost otěru pro různé hodnoty N₂ v pracovním plynu. Vrstvy připravené v čistém argonu a s 5% podílem N₂ v pracovním plynu byly během tribologického testu prodřeny až na substrát a není možné určit koeficient tření ani rychlost otěru. U vrstev připravených s vyšším podílem N₂ ve výbojové směsi již k prodření nedošlo a tribologické vlastnosti byly určeny. Koeficient tření se s rostoucím podílem N₂ příliš nemění a zůstává v rozmezí 0,57 – 0,65. Výjimku tvoří vrstva deponovaná při 50 % N₂ ve výbojové směsi, u které koeficient tření mírně stoupl na 0,74. Nejnižší rychlost otěru mají vrstvy připravené při 15 % respektive při 20 % N₂ v pracovním plynu, a to $0,2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ respektive $0,25 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Rychlost otěru vrstev naprášených při 10% a 25% podílu N₂ ve výbojové směsi byla vyšší a dosáhla hodnot $0,52 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ a $0,63 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Při podílu N₂ ve výbojové směsi 30 % a vyšším rychlost otěru vzrůstala, až dosáhla maximální hodnoty $1,8 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ pro vrstvu naprášenou při obsahu N₂ ve výbojové směsi 50 %.



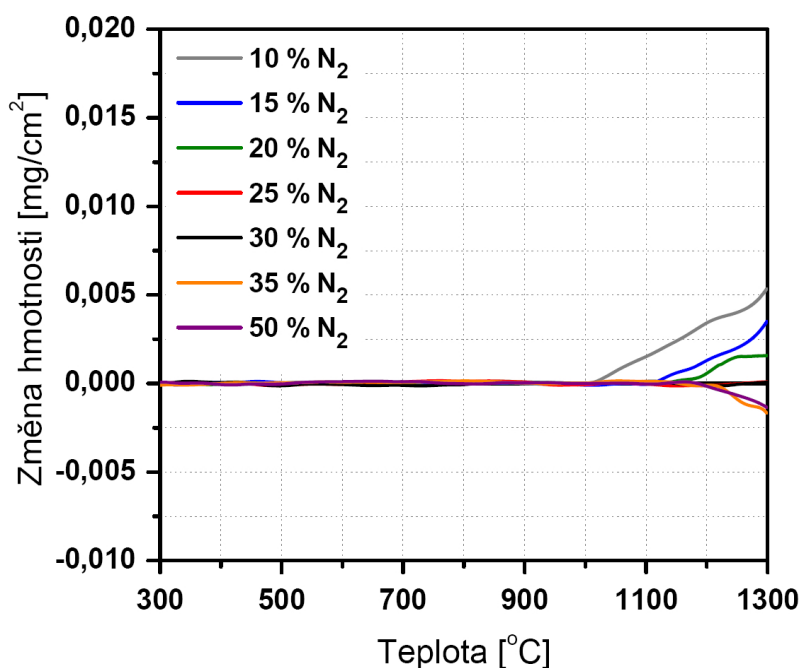
Obr. 30: Koeficient tření a rychlost otěru vrstev Hf-Si-B-C-N připravených s proměnným podílem N₂ v pracovním plynu

5.1.7. Oxidační odolnost

Oxidační odolnost vrstev Hf-Si-B-C-N byla vyšetřována během ohřevu na 1300 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva bez dusíku a vrstva připravená s 5% obsahem N₂ měřeny nebyly, ale vrstva Hf-Si-B-C již byla na pracovišti Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni připravena a výsledky jsou popsány v kapitole 2.2.3. Oxidace u této vrstvy začínala již při 700 °C a změna hmotnosti při 800 °C byla nižší než 0,005 mg/cm². Vzhledem k tomu, že základní tlak před depozicí u vrstev popisovaných v této práci byl nižší, se však dá předpokládat, že vrstva Hf-Si-B-C by dopadla ještě lépe. Termogravimetrické křivky vrstev připravených s podílem N₂ v pracovním plynu v rozmezí 10 – 50 % jsou znázorněny na obrázku 31. Jasně patrný je pozitivní vliv přidávání N₂ do pracovního plynu, který má za důsledek posun počátku oxidace. Zatímco u vrstvy nadeponované při 10 % N₂ ve výbojové směsi oxidace začíná při 1000 °C, u vrstev s obsahem N₂ 15 % a 20 % ve výbojové směsi je to o 100 °C více, tedy při 1100 °C. U vrstev s podílem N₂ 25 % a 30 % není počátek oxidace viditelný ani při maximální teplotě ohřevu, tedy 1300 °C.

Dalším pozitivem je pokles hmotnostního nárůstu zaznamenaný při teplotě 1300 °C. Nutno podotknout, že měřítko na ose y má velmi jemnou stupnici a celková změna hmotnosti je tedy ve všech případech velmi malá. V případě vrstvy připravené s podílem N₂ v pracovním plynu 15 % respektive vrstvy připravené s podílem N₂ v pracovním plynu 20 % je 0,0035 g/cm² respektive 0,0015g/cm². To je dáno tím, že na povrchu vzniká tenká oxidová vrstva, která má u první jmenované tloušťku 142 nm a u druhé 162 nm. U vrstev naprašovaných v pracovním plynu s obsahem N₂ 25 % a 30 % je hmotnostní přírůstek prakticky nulový, ačkoliv se opět tvoří tenká povrchová vrstva s tloušťkou 140 nm respektive

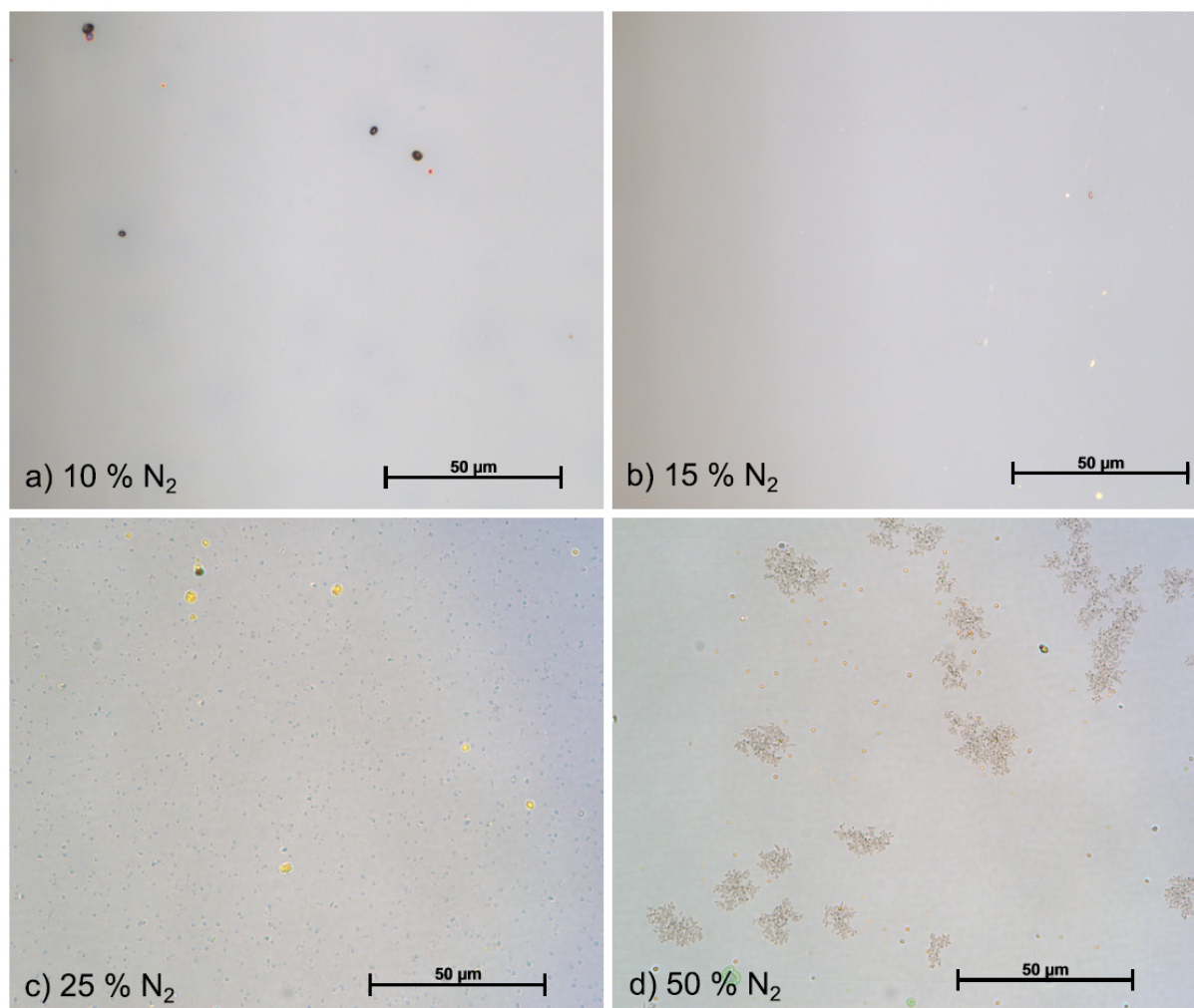
135 nm. S největší pravděpodobností již totiž začíná proces uvolňování dusíku a vytěkávání nestabilních oxidů, který vykompenzuje hmotnost rostoucí oxidové vrstvy. Vrstvy s ještě vyšším podílem N_2 v pracovním plynu (35 % a 50 %) však při teplotě 1300 °C vykazují snížení hmotnosti. Během ohřevu totiž probíhají dva již výše zmíněné procesy. Jedná se o oxidaci, při níž se kyslík váže na prvky ve vrstvě a na povrchu vytváří oxidovou vrstvu. Tím dochází ke zvýšení hmotnosti. Druhým procesem je uvolňování částic z vrstvy a vytěkávání nestabilních oxidů, čímž se hmotnost snižuje. V tomto případě dominuje proces uvolňování dusíku, kterého je ve vrstvě hodně v důsledku vysokého zastoupení N_2 v pracovním plynu, a vytěkávání vzniklých nestabilních oxidů B_2O_3 , SiO , NO_x , nebo sloučenin CN_x . Tyto procesy jsou již natolik intenzivní, že přebijí hmotností přírůstek vznikající tvorbou tenké sklovité vrstvy na povrchu a dochází tedy ke zřetelnému hmotnostnímu úbytku.



Obr. 31: Změna hmotnosti vrstev Hf-Si-B-C-N v závislosti na teplotě

Na obrázku 32 jsou potom snímky povrchu vrstev připravených při různém obsahu N_2 ve výbojové směsi pořízené světelným mikroskopem. Snímky byly pořízeny po termogravimetrické analýze na maximální teplotu 1300 °C. V části a) je vidět povrch vrstvy naprášené při 10% podílu N_2 v pracovním plynu. Jedná se o vrstvu s nejvyšším hmotnostním přírůstkem. Až na pár nehomogenit je povrch čistý a nejsou patrné podstatné známky vytěkávání nestabilních oxidů a uvolňování dusíku. Část b) skýtá pohled na vrstvu deponovanou při 15 % N_2 v pracovním plynu, jejíž povrch je velmi podobný povrchu

v části a). Množství nečistot či nehomogenit je srovnatelné jako v předchozím případě nebo dokonce menší. Část c) pak zobrazuje povrch vrstvy připravené s 20% podílem N_2 v pracovním plynu. Zde je již jasně vidět, že po celém povrchu dochází k uvolňování nestabilních oxidů a sloučenin popsanych výše a úniku dusíku. Tyto procesy jsou v rovnováze s hmotnostním přírůstkem v důsledku tvorby tenké oxidové vrstvy na povrchu a celková hmotnostní změna na obrázku 31 je tedy nulová. Poslední část d) ukazuje povrch vrstvy deponované s maximálním, tedy 50% podílem N_2 v pracovním plynu. Povrch je pokryt mnoha shluky drobných kráterů způsobených uvolňováním dusíku a nestálých oxidů (např. B_2O_3 , SiO a další). Tvorba oxidové vrstvy na povrchu nestačí kompenzovat tyto ztráty a dochází k úbytku hmotnosti, což je vidět na obrázku 31.



Obr. 32: Snímky povrchu vrstev připravených při rozdílném podílu N_2 v pracovním plynu po vyžhání na $1300\text{ }^\circ\text{C}$ pořízené světelným mikroskopem

Porovnáme-li výsledky vrstev Zr-B-Si-C-N [22] uvedené v kapitole 2.2.2. na obrázku 15 a vrstev Hf-Si-B-C-N připravované v této práci, můžeme si všimnout podstatného zlepšení v oblasti počátku oxidace. Zatímco vrstvy se zirkoniem začínají oxidovat kolem teploty 800 °C, vrstvy s hafniem vykazují pozorovatelnou změnu hmotnosti až při teplotách nad 1000 °C (většina dokonce při teplotě 1100 °C a výše). Navíc vrstvy Hf-Si-B-C-N připravované při 25% a 30% podílu N₂ v pracovním plynu nevykazují žádnou změnu hmotnosti ani při teplotě 1300 °C. Ve srovnání celkové změny hmotnosti jsou na tom obě skupiny obdobně, maximální přírůstek v případě zirkonia je ve většině případů pod 0,005 mg/cm², stejně tak u hafnia. Liší se pouze monotónností jednotlivých křivek. Zároveň u obou typů vrstev připravených s 50% obsahem N₂ v pracovním plynu dochází ke hmotnostnímu úbytku.

5.2. Vliv změny střídy na vlastnosti vrstev Hf-Si-B-C-N

V předchozí kapitole byly zkoumány vrstvy Hf-Si-B-C-N připravené pulzní magnetronovou depozicí, přičemž střída byla 85 %, s délkou pulzu 85 μs. Podle kapitoly 4.2.5. se však na povrchu terče může utvářet sloučenina BN s hexagonální strukturou, jejíž kritický čas pro průraz se pohybuje v rozmezí 63 – 188 μs. Zvolená délka pulzu 85 μs je tedy příliš vysoká a může docházet k průrazu vrstvy tvořící se na terči a vzniku mikrooblouků. Terč je lokálně natavován a uvolňují se shluky atomů, které dopadají na substrát a znečišťují vrstvu. Oxidační odolnost a další vlastnosti tak mohou být negativně ovlivněny. Pravděpodobnost vzniku mikrooblouků není vysoká, bylo však rozhodnuto připravit vybrané vrstvy Hf-Si-B-C-N s nižší střídou, konkrétně 50 %, aby se nepřekročil kritický čas a zamezilo se možnosti vzniku mikrooblouků. Délka pulzu v tomto případě byla jen 50 μs a pauza mezi pulzy rovněž 50 μs.

5.2.1. Depoziční parametry

I v případě nižší střídy byly vrstvy Hf-Si-B-C-N naprašovány v aparatuře Balzers 450 PM. B₄C terč pokrývaly proužky Hf (15 % erozní zóny terče) a Si (20 % erozní zóny terče). Pracovním plynem byla směs Ar a N₂, podíl N₂ se stejně jako v předchozím případě pohyboval v rozmezí 0 – 50 %. Tlak byl nastaven na 0,5 Pa. Substráty byly z křemíku, na plovoucím potenciálu a vyhřívány pomocí infračerveného záření na teplotu 450 °C. Průměrný výkon na terči byl 500 W. Rozdíl byl ve střídě, která zde činila 50 %. Frekvence zůstala

stejná, tedy 10 kHz, ale změnila se délka pulzu a pauza mezi nimi. V tomto případě trval pulz 50 μ s a pauza mezi nimi činila taktéž 50 μ s.

5.2.2. Srovnání vrstev Hf-Si-B-C-N s 15 % N₂ v pracovním plynu a různou střídou

Z výše zmíněných důvodů byly připraveny vrstvy Hf-Si-B-C-N se střídou sniženou na 50 %. Vrstva připravená s obsahem N₂ 15 % v pracovním plynu a střídou 85 % se jevila velmi perspektivně a byla proto vybrána na porovnání s vrstvou se stejným obsahem N₂ v pracovním plynu, ale s nižší střídou (50 %). Důvodem byly dobré mechanické vlastnosti vrstvy (tvrdość 20,3 GPa; kompresní pnutí 1,01 GPa; poměr H/E^* 0,124; elastické zotavení 71,8 %), rezistivita 0,239 Ω m, dále pak koeficient tření 0,57 a rychlost otěru $0,2 \times 10^{-15}$ m³/Nm a oxidační odolnost do 1100 °C. Výsledky srovnání jsou přehledně uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: Srovnání vlastností vrstev Hf-Si-B-C-N připravených s 15 % N₂ v pracovním plynu a rozdílnou střídou 50 % a 85 %

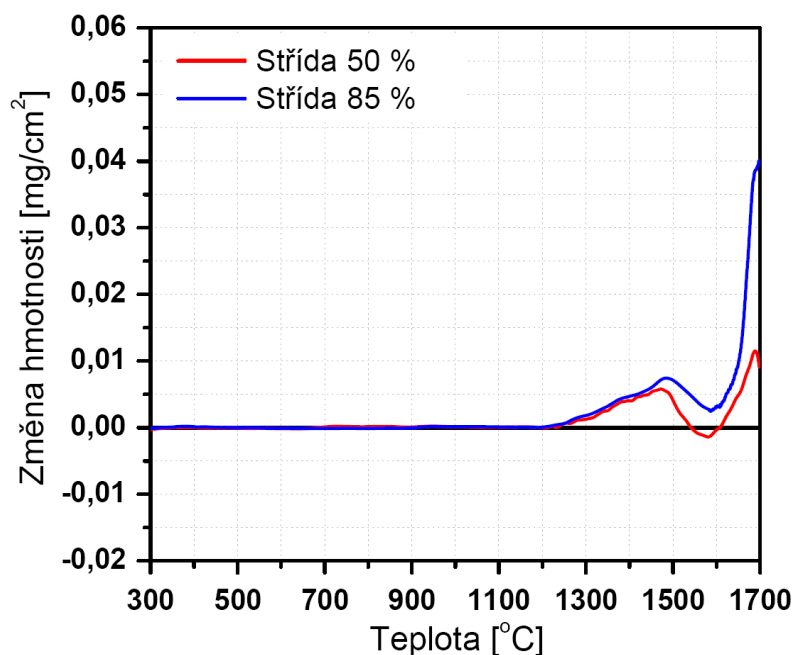
	Vrstva Hf-Si-B-C-N s 15 % N ₂ v pracovním plynu	
	50 %	85 %
Střída	50 %	85 %
Tvrdość [GPa]	21,5	20,3
Vnitřní pnutí [GPa]	-1	-1,01
Poměr H/E^* [-]	0,13	0,124
Elastické zotavení [%]	73,4	71,8
Rezistivita [Ω m]	0,305	0,239
Koeficient tření [-]	0,61	0,57
Rychlost otěru [$\times 10^{-15}$ m ³ /Nm]	0,42	0,2

Z tabulky 1 je patrné, že vlastnosti vrstvy připravené s nižší střídou se nijak výrazně nezměnily. Nepatrné zvýšení hodnot jsme zaznamenali v případě tvrdości, poměru H/E^* a elastického zotavení. To je sice pozitivní, ale jak již bylo řečeno, rozdíl je jen malý. Naopak u elektrické vodivosti a tribologických vlastností došlo k mírnému, opět však nepříliš významnému poklesu.

Na první pohled se tedy zdá, že změna střídy z původních 85 % na nyníjších 50 % nemá téměř žádný vliv. Pojdme se však podívat na oxidační odolnost, která byla pro zřetelnější rozdíl zkoumána až do teplot 1700 °C rychlostí 10 °C/min.

5.2.3. Vliv změny střídy na oxidační odolnost

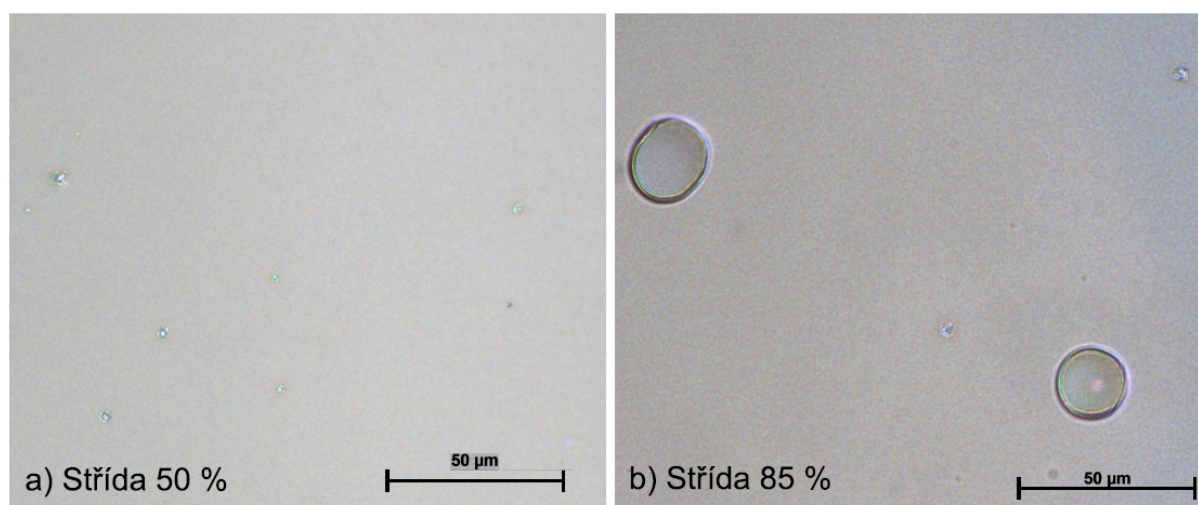
Srovnání oxidační odolnosti vrstev nadeponovaných při 15 % N₂ ve výbojové směsi s různou střídou (50 % a 85 %) je zobrazeno na obrázku 33. V obou případech začínáme pozorovat změny v hmotnosti až při teplotě 1200 °C. Průběh hmotnostní změny je stejný pro obě vrstvy, nejprve dochází k nárůstu hmotnosti, při teplotě cca 1500 °C se však trend změní a vrstvy hmotnost ztrácí. Po dosažení teploty 1600 °C hmotnost opět vzrůstá u obou vrstev. Liší se však velikost hmotnostního přírůstku. U vrstvy deponované se střídou 85 % je po celou dobu vyšší, nejmarkantnější rozdíl je při maximální teplotě oxidace, tedy 1700 °C. Hmotností přírůstek vrstvy připravené se střídou 85 % dosahuje hodnot 0,04 mg/cm², zatímco u vrstvy deponované se střídou 50 % je pouze 0,01 mg/cm². Přestože jsou obě hodnoty nízké, rozdíl je jasně patrný.



Obr. 33: Oxidační odolnost vrstev připravených s 15 % N₂ v pracovním plynu s rozdílnou střídou

Dalším rozdílem je kvalita povrchu vrstvy po vyžihání na 1500 °C, kterou můžeme vidět na obrázku 34. Povrch vrstvy připravené s 50% střídou je vlevo označen písmenem a) a vyskytuje se na něm jen malé množství nehomogenit. Oproti tomu na části b) je zobrazena

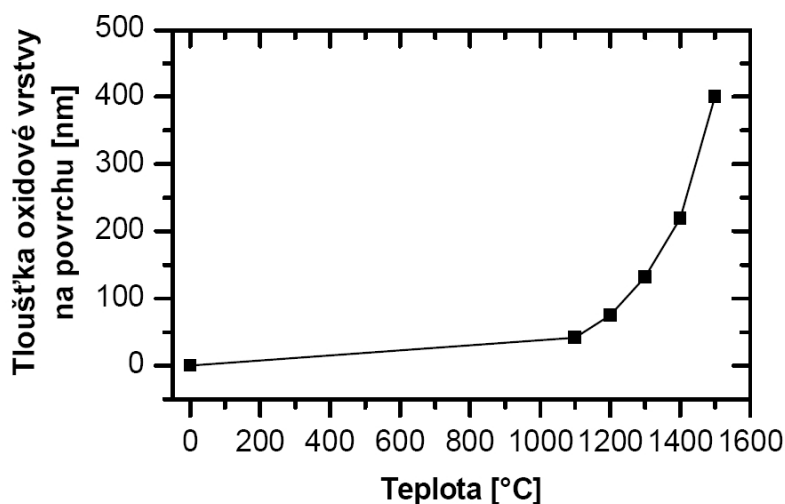
vrstva připravená při 85% střídou a na první pohled lze rozpoznat velké nehomogenity, které souvisí s nižší oxidační odolností vrstvy než v případě kratších pulzů odpovídajících střídě 50 %. Při teplotě okolo 1500 °C totiž dochází k uvolňování dusíku a nestabilních oxidů (např. B₂O₃, SiO, NO_x a dalších), což je na obrázku 33 znázorněno poklesem hmotnosti. Při tomto jevu se poruší jedlnotost povrchu, vytvoří se krátery a kanálky, kterými oxidy unikaly, a kyslík pronikající do vrstvy během oxidace tak má snazší cestu k objemovému materiálu vrstvy.



Obr. 34: Snímky povrchu vrstev připravených s 15 % N₂ v pracovním plynu při rozdílné střídě po vyžhání na 1500 °C pořízené světelným mikroskopem

a) střída 50 % b) střída 85 %

Zajímavé je také sledovat vývoj tloušťky sklovité oxidové vrstvy vznikající na povrchu při oxidaci, jež se podílí na ochraně před oxidací. Průběh růstu této vrstvy můžeme spatřit na obrázku 35. Při měření ve stavu před žháním, tedy před samotnou oxidací (na obrázku označeno teplotou 0 °C), a při nízkých teplotách oxidová vrstva neexistuje (má nulovou tloušťku) nebo je velmi malá. Na obrázku jsou proto zaznamenány tloušťky oxidové vrstvy od teploty 1100 °C do 1500 °C, vždy po 100 °C. Zcela evidentní je trend růstu vrstvy s rostoucí teplotou. Při teplotě 1100 °C je vrstva ještě stále poměrně malá, její tloušťka je jen 42 nm. Ovšem již při teplotě 1200 °C je její tloušťka téměř dvojnásobná, přesněji 72 nm. Růst poté pokračuje strměji, při teplotě 1400 °C respektive 1500 °C je tloušťka vrstvy přibližně 219 nm respektive 400 nm. Růst této vrstvy také ovlivňuje hmotnost celé tenké vrstvy, jak je vidět na obrázku 33.

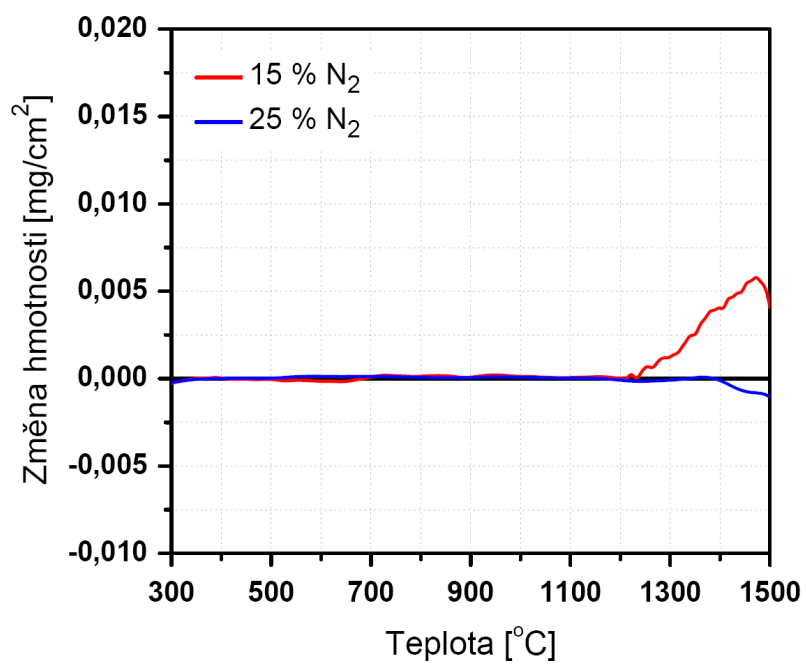


Obr. 35: Tloušťka oxidové vrstvy na povrchu s rostoucí teplotou žhání

5.2.4. Srovnání vrstev Hf-Si-B-C-N s 15 % a 25 % N₂ v pracovním plynu

V předchozích podkapitolách bylo zdůvodněno použití nižší střídy a zkoumání vrstvy Hf-Si-B-C-N připravené s 15 % N₂ ve výbojové směsi. Nyní se podíváme na oxidační chování této vrstvy v porovnání s vrstvou Hf-Si-B-C-N připravenou s 25 % N₂ ve výbojové směsi opět se střídou 50 %. Vrstva s 25 % N₂ v pracovním plynu a střídou 85 % totiž vykazovala vysokou oxidační odolnost, její počátek nebyl zaznamenán ani při teplotě 1300 °C (viz obrázek 31). Od vrstvy s 25 % N₂ v pracovním plynu a střídou 50 % se tudíž očekává ještě lepší výsledek.

Ten je pro srovnání uveden na obrázku 36 spolu s oxidační odolností vrstvy Hf-Si-B-C-N připravené s 15 % N₂ ve výbojové směsi se stejnou střídou. Termogravimetrická analýza byla tentokrát prováděna do teploty 1500 °C s rychlostí 10 °C/min. Zřetelná změna hmotnosti poslední jmenované vrstvy začíná při teplotě cca 1200 °C a monotónně roste až do teploty téměř 1500 °C, u které je patrný drobný zákmit způsobený pravděpodobně únikem dusíku nebo těkáním nestálých oxidů a sloučenin. Celková změna hmotnosti při teplotě 1500 °C tedy činí přibližně 0,005 mg/cm². Oproti tomu vrstva deponovaná s 25 % N₂ v pracovním plynu nevykazuje výraznou změnu hmotnosti ani při teplotě 1500 °C a celkový hmotnostní přírůstek je prakticky nulový. Pomocí elipsometrie byla změřena tloušťka tenké oxidové vrstvy, která se při oxidaci tvoří na povrchu. Její tloušťka dosáhla hodnoty 403 nm. Nárůst hmotnosti způsobený oxidací je však vyrovnáván procesy vytěkávání nestabilních oxidů a uvolňování dusíku z vrstvy.



Obr. 36: Změna hmotnosti vrstev Hf-Si-B-C-N připravených s 15 % a 25 % N₂ v pracovním plynu v závislosti na teplotě

6. Závěr

Tato diplomová práce se věnovala problematice vysokoteplotních materiálů, zejména keramických tenkých vrstev na bázi hafnia. Pomocí pulzní reaktivní magnetronové depozice byly naprašeny vrstvy Hf-Si-B-C-N s cílem dosáhnout vysoké oxidační odolnosti, aniž by došlo ke zhoršení mechanických, elektrických či tribologických vlastností.

V druhé kapitole je stručně popsán současný stav problematiky v oblasti vysokoteplotní ochrany a oxidační odolnosti. Rozveden je především princip ochrany proti oxidaci díky tvorbě oxidové vrstvy na povrchu a dále konkrétní studie zabývající se vytvářením vrstev na bázi titanu, zirkonia a hafnia a jejich následnou charakterizací. Ve třetí kapitole jsou poté podrobně rozepsány cíle diplomové práce. Čtvrtá kapitola pojednává o způsobech vzniku tenkých vrstev, blíže jsou uvedeny různé metody naprašování, jejich výhody a nevýhody. Zároveň jsou popsány metody analýz vzorků připravených ve výsledkové části.

V poslední páté kapitole jsou detailně rozebrány depoziční podmínky a parametry, během nichž probíhala depozice vrstev Hf-Si-B-C-N. Byla provedena analýza mechanických, elektrických, optických a tribologických vlastností vrstev včetně oxidační odolnosti. V první části se zkoumal především vliv podílu N_2 v pracovním plynu během depozice na vlastnosti vrstev. Z hlediska mechanických vlastností nebyl vliv dusíku příliš významný. Větší změnu jsme zaznamenali pouze v případě vnitřního pnutí, které se se zvyšujícím podílem dusíku v pracovním plynu změnilo z tenzilního na kompresní a pohybovalo se kolem 1 GPa. Tvrdost se v rozmezí 0 – 25 % N_2 v pracovním plynu držela kolem hodnoty 20 GPa a příliš se neměnila. S vyšším podílem dusíku pomalu klesá až na hodnotu 16,7 GPa. Poměr H/E^* dosahoval nejlepších výsledků v rozmezí 5 – 30 % N_2 v pracovním plynu, kdy jeho hodnota činila přibližně 0,12. Elastické zotavení bylo téměř konstantní s hodnotou kolem 70 %.

U elektrické vodivosti bylo ovlivnění dusíkem mnohem markantnější. Vrstva připravená v čistém argonu měla rezistivitu $2,78 \times 10^{-6} \Omega m$. Roustoucí podíl dusíku však měl za následek její prudký nárůst. Poslední vodivá vrstva byla připravena při 15 % N_2 v pracovním plynu a její rezistivita činila 0,239 Ωm . U vrstev s vyšším obsahem dusíku ve výbojové směsi jsme rezistivitu čtyřbodovou metodou nezískali, neboť byla v důsledku své velikosti neměřitelná. Stejně jako elektrická vodivost, tak i index lomu n_{550} a extinkční koeficient k_{550} s rostoucím obsahem dusíku klesali. U vrstvy deponované v čistém argonu měli hodnotu $n_{550} = 3,69$ a $k_{550} = 2,51$, u vrstvy s maximálním podílem dusíku činily tyto

hodnoty $n_{550} = 3,69$ a extinkční koeficient $k_{550} = 0,001$. Byly zkoumány také tribologické vlastnosti. Vrstva připravená bez dusíku a vrstva s 5 % N_2 v pracovním plynu však byly během testu prodřeny na substrát a nebylo to tedy možné určit koeficient tření, ani rychlost otěru. U ostatních vrstev byl koeficient tření téměř beze změny v rozmezí 0,57 – 0,64, kromě vrstvy s 50% podílem N_2 v pracovním plynu, kde byl koeficient tření 0,74. Rychlost otěru byla nejmenší u vrstev deponovaných s 15 % respektive 20 % a dosahovala hodnot $0,2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ respektive $0,25 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. U zbylých vrstev byla rychlost otěru vyšší.

Poslední zkoumanou vlastností byla oxidační odolnost vrstev do 1300 °C. Zvyšováním podílu N_2 ve výbojové směsi bylo dosaženo posunu počátku oxidace do vyšších teplot, konkrétně z teploty 1000 °C na teplotu 1100 °C. U vrstev deponovaných s podílem N_2 25 % a 30 % v pracovním plynu dokonce není oxidace patrná ani při teplotě 1300 °C. Zároveň došlo ke snížení celkové změny hmotnosti při maximální teplotě oxidace.

V druhé části výsledkové kapitoly pak byl diskutován vliv změny střídy na vlastnosti vrstev. Bylo prokázáno, že snížením střídy nedojde k významnému ovlivnění mechanických, elektrických a tribologických vlastností vrstev Hf-Si-B-C-N. Pozitivní vliv však byl prokázán z hlediska oxidační odolnosti. V případě nižší střídy je totiž silně potlačena možnost vzniku mikrooblouků, čímž se zlepšila kvalita povrchu vznikající vrstvy a zvýšila se oxidační odolnost. Hmotnostní přírůstek vrstvy s 15 % N_2 ve výbojové směsi při oxidaci do 1700 °C byl u 50% střídy přibližně čtyřikrát menší než v případě 85% střídy.

Na základě zjištěných poznatků byly vybrány vrstvy Hf-Si-B-C-N deponované s 15 % a 25 % N_2 v pracovním plynu a střídou 50 %. První zmíněná dosahuje zajímavých výsledků z hlediska mechanických a tribologických vlastností a zároveň si udržuje elektrickou vodivost. Při oxidaci navíc nedochází k vytěkávání nestabilních oxidů. Druhá zmíněná dosahuje neméně zajímavých mechanických, tribologických a optických vlastností a disponuje ještě vyšší oxidační odolností, přičemž nedominoval proces uvolňování dusíku a nestálých oxidů a sloučenin. Z těchto důvodů budou v budoucnu obě vrstvy podrobeny detailnější analýze, i když už teď je jasné, že se jedná o perspektivní materiály s širokým uplatněním.

7. Seznam použitých materiálů

- [1] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887
- [2] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1347-1364
- [3] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, *Surface & Coatings Technology*
- [4] J. Kohout, *Disertační práce, FAV ZČU Plzeň* (2013)
- [5] X. Ren, H. Li, Y. Chu et al., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2014)
- [6] X. Ren, H. Li, Y. Chu et al., *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 390-395
- [7] C. M. Carney, T. A. Parthasarathy, M. K. Cinibulk, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2600-2607
- [8] X. R. Ren, H. J. Li, Q. G. Fu, Y. H. Chu, and K. Z. Li, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 [15–16] 2953–2959 (2013)
- [9] X. R. Ren, H. J. Li, Q. G. Fu, Y. H. Chu, and K. Z. Li, *Surf. Coat. Tech.*, 232, 821-826 (2013)
- [10] H. Deng, J. Chen, R. B. Inturi, J. A. Barnard, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 609-614
- [11] J. Lin, J. J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. D. Sproul, *Acta Materialia* 58 (2010) 1554-1564
- [12] T. G. Wang, Y. Liu, T. Zhang, D. I. Kim, K. H. Kim, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 981-991
- [13] M. Zhang, J. Jiang, J. Houška, J. Kohout, J. Vlček, E. I. Meletis, *Acta Materialia* 77 (2014) 212-222
- [14] Š. Zuzjaková, *Disertační práce, FAV ZČU Plzeň* (2015)
- [15] D. S. Wu, *Materials Chemistry and Physics* 45 (1996) 163-166
- [16] J. Kohout, et al., *Surf. Coat. Technol.* (2013)
- [17] R. Čerstvý, *Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev 1, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2014/2015)*
- [18] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (2009)
- [19] J. Vlček, *Fyzikálně chemické základy plazmových technologií, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (letní semestr 2013/2014)*
- [20] J. Musil, *Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, Chapter 3, 67-110*

- [21] M. Mattox, Handbook of Physical Vapour deposition (PVD) processing, (1998)
- [22] P. Mareš, Diplomová práce FAV ZČU Plzeň (2011)
- [23] P. Calta, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2011)
- [24] J. Skálová, Základní zkoušky kovových materiálů (2000)
- [25] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering, Chapter 10 (2005)
- [26] T. Tölg a kol. (2002) Fyzikální praktikum. ZČU, Plzeň
- [27] J. Musil, R. Jílek, R. Čerstvý, Journal of Materials Science and Engineering A 4 (2) (2014)