

**Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd**

**VYSOKOTEPLTNÍ VRSTVY Si-B-C-N A
MULTIFUNKČNÍ VRSTVY (Zr)-B-C-(N)
PŘIPRAVENÉ PULZNÍM
MAGNETRONOVÝM NAPRAŠOVÁNÍM**

Ing. Petr Steidl

**dizertační práce
k získání akademického titulu doktor
v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev**

Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček CSc.

Katedra fyziky

Plzeň 2015

**University of West Bohemia in Pilsen
Faculty of Applied Sciences**

**HIGH-TEMPERATURE Si-B-C-N COATINGS
AND MULTIFUNCTIONAL (Zr)-B-C-(N)
COATINGS PREPARED BY PULSED
MAGNETRON SPUTTERING**

Ing. Petr Steidl

Ph.D. thesis

**submitted to acquire the degree of Doctor of Philosophy in the
field of Plasma Physics and Physics of Thin Films**

Supervisor: prof. RNDr. Jaroslav Vlček CSc.

Department of Physics

Pilsen 2015

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

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž seznam je její součástí.

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. J. Vlčkovi, CSc. za cenné rady a inspirující vedení v průběhu doktorského studia a při zpracování této práce. Moje díky patří také kolegům doc. Ing. P. Zemanovi Ph.D., Ing. Šárce Prokšové, doc. Ing. J. Houškovi Ph.D., Ing. R. Čerstvému, Ing. T. Tölgovi, Ing. J. Čapkovi Ph.D., Ing. P. Caltovi Ph.D., Ing. J. Martanovi Ph.D. a H. Třískovi, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout, za jejich pomoc při analýze tenkých vrstev, rady a technickou podporu. Rád bych také poděkoval manželce Jindřišce a rodičům za jejich podporu nejen během mého studia.

V Plzni dne 30. března 2015

Ing. Petr Steidl

Obsah

Seznam použitých symbolů	1
Seznam použitých zkratk	2
I Úvod	3
II Stručný přehled současného stavu problematiky	4
1 Úvod	4
2 Nanostrukturní vrstvy s vysokou tvrdostí	5
2.1 Mechanismus zvýšení tvrdosti u nanostrukturních vrstev	7
2.2 Příprava tvrdých a supertvrdých nanostrukturních vrstev	8
2.3 Vnitřní pnutí vrstev	11
2.4 Materiály na bázi karbidů, nitridů a boridů přechodových kovů	11
2.4.1 Přehled literatury - materiály na bázi nitridů, karbidů a boridů zirkonia	12
2.4.2 Přehled literatury - materiály na bázi nitridů, karbidů a boridů přechodových kovů	14
3 Vysokoteplotní materiály	15
3.1 Úvod	15
3.2 Koroze pevných látek	16
3.3 Vysokoteplotní materiály na bázi Si-(B)-C-N	18
3.4 Vysokoteplotní materiály na bázi nitridů, boridů a karbidů přechodových kovů	21
4 Příprava tenkých vrstev pomocí nízkoteplotních výbojů	23
4.1 Procesy v nízkoteplotním plazmatu	23
4.2 Mechanismus rozprašování	24
4.3 Systémy pro naprašování tenkých vrstev	25
4.3.1 Diodové dc naprašování	25
4.3.2 Magnetronové naprašování	26
4.3.3 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování	26
III Cíle dizertační práce	30
IV Metody zpracování	31

1	Depoziční systém pro přípravu tenkých vrstev	31
1.1	Depoziční aparatura	31
1.2	Čerpací systém a systém pro měření tlaku	31
1.3	Elektrické zdroje	32
1.4	Složení terčů	33
1.5	Držáky substrátů	34
1.6	Přehled použitých substrátů a jejich příprava před depozicí	34
2	Metody pro analýzu tenkých vrstev	35
2.1	Stanovení vnitřního pnutí a tloušťky vrstev	35
2.2	Měření mechanických vlastností	36
2.3	Prvkové složení vrstev	38
2.4	Fázové složení a struktura vrstev	38
2.5	Analýzy povrchu vrstev	39
2.6	Elektronová a laserová konfokální mikroskopie	39
2.7	Studium vysokoteplotní stability vrstev	40
2.8	Měření tepelných vlastností vrstev	41
2.9	Optické vlastnosti	42
2.10	Elektrické vlastnosti	42
V	Výsledky a diskuze	44
1	Vysokoteplotní stabilita vrstev Si–B–C–N připravených pulzním magnetronovým naprašováním	44
1.1	Úvod	44
1.2	Oxidační odolnost vrstev Si–B–C–N do 1300 °C ve vzduchu	44
1.3	Oxidační odolnost vrstev do 1700 °C ve vzduchu	52
1.4	Vysokoteplotní stabilita vrstev v inertních plynech do 1700 °C	61
2	Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti	70
2.1	Volba depozičních podmínek	70
2.2	Vliv podílu Zr v erozní zóně terče B ₄ C–Zr na vlastnosti a složení vrstev (Zr)–B–C a (Zr)–B–C–N	71
2.3	Vliv složení výbojové atmosféry na složení a vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N)	81
2.4	Vliv depoziční teploty na složení a vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N)	93
2.5	Oxidační odolnost vrstev (Zr)–B–C–(N)	101
2.6	Tepelné vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N)	105
2.7	Elektrické vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N)	107

VI	Závěr	110
1	Vysokoteplotní stabilita vrstev Si–B–C–N připravených pulzním magnetronovým naprašováním	110
2	Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti	111
VII	Literatura	114
	Citovaná literatura	114
	Seznam prací dizertanta	124
	Resumé (česky)	127
	Resumé (anglicky)	128

Seznam použitých symbolů

Symbol	Rozměr	Význam
E	GPa	Youngův modul
E*	GPa	modifikovaný Youngův modul
E _b	MV/cm	dielektrická pevnost
ε _r	-	relativní permitivita
H	GPa	tvrdost vrstev
I _d	A	výbojový proud na terč
I _{da}	A	průměrný výbojový proud na terč přes periodu
k	Wm ⁻¹ K ⁻¹	tepelná vodivost
k ₅₅₀	-	extinkční koeficient záření o vlnové délce 550 nm
n ₅₅₀	-	index lomu záření o vlnové délce 550 nm
P _a	W	průměrný výkon na terči přes periodu
R _a	nm	povrchová drsnost
S _a	nm	plošná povrchová drsnost
S _{EZ}	cm ²	plocha erozní zóny terče
σ	GPa	pnutí ve vrstvách
T	μs	perioda pulzů
t ₁	μs	délka pulzu
T _a	°C	teplota žíhání vrstev
T _s	°C	teplota substrátů během depozice
U _b	V	rf indukované předpětí na substrátech
U _f	V	plovoucí potenciál
U _s	V	předpětí na substrátech
U _m	V	napětí na magnetronu
U _{in}	V	vstupní napětí
U _{out}	V	výstupní napětí
ρ	g/cm ³	hustota
2Θ	°	difrakční úhel

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Význam (anglicky)	Význam (česky)
AFM	Atomic force microscopy	Mikroskopie atomárních sil
CPS	Count per second	Počet pulzů za sekundu
dc	Direct current	Stejnoseměrný proud
DLC	Diamond like carbon	Diamantu podobné uhlíkové vrstvy
DSC	Differential scanning calorimetry	Diferenční skenovací kalorimetrie
EDAX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Energiově disperzní RTG spektroskopie
ERDA	Elastic recoil detection analysis	Analýza elasticky rozptýlených částic
EZ	Erosion zone	Erozní zóna
FBR	Fast breeder reactor	Množivý reaktor
FFT	Fast Fourier transformation	Rychlá Fourierova transformace
HiPIMS	High-Power impulse magnetron sputtering	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování
HR-TEM	High resolution transmission electron microscopy	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
LSCM	Laser scanning confocal microscopy	Laserová skenovací konfokální mikroskopie
MD	Molecular dynamics	Molekulární dynamika
RBS	Rutherford backscattering spectrometry	Spektrometrie Rutherfordova zpětného rozptylu
rf	Radiofrequency	Radiofrekvenční
RT	Room temperature	Pokožová teplota
RMS	Reactive magnetron sputtering	Reaktivní magnetronové naprašování
scm	standard cubic cm per minute	standardní kubický cm za min
SAED	Selected area electron diffraction	Elektronová difrakce vybraných oblastí
SEM	Scanning electron microscopy	Skenovací elektronová mikroskopie
SIMS	Secondary ion mass spectrometry	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů
TDTR	Time-domain thermoreflectance	Termorefektance časových oblastí
TGA	Thermogravimetric analysis	Termogravimetrická analýza
UHTC	Ultra-High Temperature Ceramics	Vysokoteplotní keramika
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	RTG fotoelektronová spektroskopie
XRD	X-ray diffraction	RTG difrakce

Oddíl I

Úvod

Předložená dizertační práce se zabývá pulzním magnetronovým naprašováním tenkých multifunkčních vrstev na bázi Si–B–C–N a (Zr)–B–C–(N) a studiem jejich vlastností.

V oddílu II je stručně diskutován současný stav problematiky v oblastech: (i) přípravy velmi tvrdých vrstev (zejména ze skupiny nitridů, boridů a karbidů přechodových kovů), (ii) vysokoteplotních materiálů (na bázi Si–B–C–N a ze skupiny UHTC) a (iii) přípravy tenkých vrstev pomocí pulzního reaktivního magnetronového naprašování.

Ve III. oddílu jsou stanoveny cíle dizertační práce.

IV. oddíl je věnován popisu depoziční aparatury, složení terčů a použitým substrátům a jejich přípravě před depozicí. Dále jsou v krátkosti popsány metody využité pro analýzy připravených vrstev.

Získané výsledky jsou diskutovány v V. oddílu, který je rozdělen na dvě kapitoly.

Kapitola 1 je věnována studiu depozičních parametrů, složení a vlastností vrstev Si–B–C–N. Důraz je kladen zejména na vysokoteplotní stabilitu vrstev v inertních i oxidačních atmosférách.

Ve 2. kapitole je studován vliv depozičních parametrů (podíl zirkonia v erozní zóně terče, podíl dusíku ve výbojové atmosféře a teplota substrátů během depozice) na depoziční parametry, složení a vlastnosti vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N).

V VI. oddílu jsou shrnuty získané experimentální výsledky v oblasti přípravy vrstev Si–B–C–N a (Zr)–B–C–(N).

Dizertační práce vznikla na katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni v rámci řešení výzkumného záměru MŠMT ČR č. 4977751302 (2005-2011): Procesy ve výbojovém plazmatu a nové tenkovrstvé materiály s unikátními vlastnostmi.

Oddíl II

Stručný přehled současného stavu problematiky

1 Úvod

Ještě v 80. letech byly jediné známé materiály, jejichž tvrdost přesahovala 40 GPa (supertvrde materiály), diamant, kubický nitrid boru a amorfní karbid boru [1]. Od té doby se počet tvrdých a supertvrdých materiálů (ať už připravených pomocí CVD [2, 3, 4] nebo PVD [5, 6, 7, 8] metod) značně rozšířil. To je dáno zejména intenzivním studiem nanostruktury vrstev a jejího vlivu na mechanické vlastnosti [9, 10, 11, 12, 13] a s tím spojeným rozvojem analytických metod [14, 15, 16, 17, 18].

Posun ve vlastnostech tenkovrstvých materiálů je rovněž podmíněn rozvojem technologií pro jejich přípravu. Naprašování vrstev, kterým se zabývá i tato práce, prodělalo od sedmdesátých let dvacátého století značný vývoj od diodového a radiofrekvenčního (rf) přes několik modifikací magnetronového (stejnoseměrné (dc), s nevyváženým magnetronem, reaktivní, pulzní dc, s duálním magnetronem, případně jejich kombinace) až po vysokovýkonové pulzní naprašování (HiPIMS).

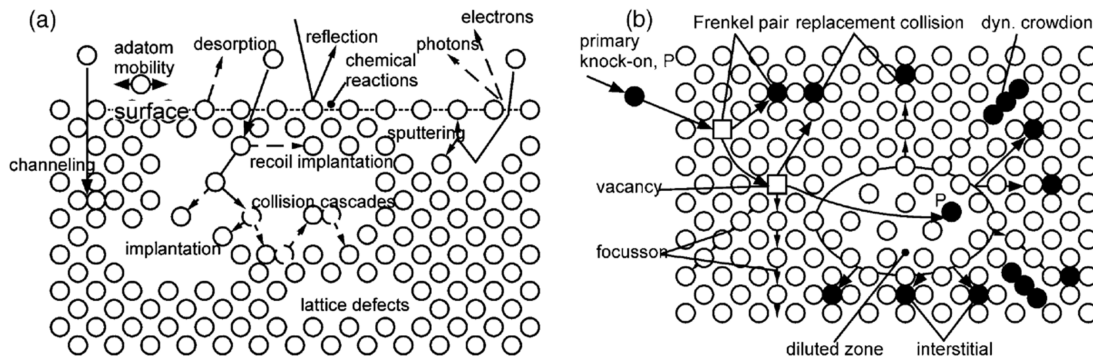
Tab. II-1.1: Příklady využití tenkých vrstev v automobilovém průmyslu.

Optické tenké vrstvy	Antireflexní vrstvy Vysoce odrazivé vrstvy Interferenční vrstvy Difrakční a polarizační vrstvy
Tenké vrstvy pro mikroelektroniku	Vrstvy pro pasivní prvky (vodivé, izolační, kapacitní) Vrstvy pro aktivní prvky (tranzistory a diody) Tenkovrstvé integrované obvody Tenké vrstvy pro akustická zařízení
Tenké vrstvy pro senzory	Tlakové senzory Akcelerační senzory Senzory úhlové rychlosti Infračervené senzory Plynové senzory MRE senzory rychlosti
Povrchové inženýrství	Antikorozní vrstvy Tribologické vrstvy Dekoratивní vrstvy Hydrofilní a hydrofobní vrstvy

Během posledních let se stalo magnetronové naprašování důležitým průmyslovým procesem pro přípravu vysoce kvalitních tenkých vrstev s dobře přizpůsobitelnými mechanickými, optickými a elektrickými vlastnostmi, vhodnými, mimo jiné, pro výrobu senzorů do drsných podmínek. Tento nárůst využití magnetronového naprašování v 70. a 80. letech minulého století byl dán zejména zájmem elektrotechnického a automobilového průmyslu (viz. tab. II-1.1) o vrstvy se specifickými fyzikálními vlastnostmi, vysokou uniformitou a dobrou adhezí k různým substrátům.

2 Nanostrukturální vrstvy s vysokou tvrdostí

V závislosti na tvrdosti dělíme vrstvy na tvrdé ($H < 40$ GPa) a supertvrde ($H > 40$ GPa). Z hlediska původu tvrdosti lze dělit tenkovrstvé materiály na: (i) jednofázové, tedy materiály bez zvláštní vnitřní struktury, u nichž může být vysoká tvrdost dána intrinsicky nebo získána intenzivním iontovým bombardováním během depozice (přehled vybraných materiálů v tab. II-2.1) a (ii) nanostrukturální materiály (heterostrukтуры), jejichž vnitřní struktura je tvořena celky o rozměrech jednotek až desítek nanometrů, jako jsou multivrstvy a gradientní vrstvy [19, 20], nanostrukturální materiály se sloupcovou strukturou [21, 22] a nanokrystalické materiály s velikostí zrn v řádu jednotek až desítek nanometrů ve všech třech rozměrech [12, 23, 24].



Obr. II-2.1: (a) Vliv iontového bombardování na rostoucí vrstvu při energiích iontů $\approx 10\text{--}1000$ eV běžně využívaných při přípravě tenkých vrstev pomocí magnetronového naprašování. (b) schématické zobrazení možných defektů struktury vrstvy vznikajících při energetickém bombardování atomy a ionty [25].

Ke zvýšení tvrdosti jednofázových materiálů iontovým bombardováním (obr. II-2.1) dochází prostřednictvím kombinace efektů, jako je omezení růstu krystalů, zvýšení hustoty vrstev, řízený vznik defektů ve struktuře a zvýšení tlakového pnutí vrstev.

Původní návrh na zvýšení pevnosti materiálů pomocí heterostruktur vychází ze zabránění pohybu dislokací vytvořením ostrého rozhraní mezi několika nanometry tenkými epitaxiálními vrstvami s odlišnými mechanickými vlastnostmi [27]. Tento přístup je však velice náročný na samotný technologický postup vedoucí ke vzniku multivrstev o tloušťce několika mikrometrů. Pro zamezení poklesu tvrdosti vlivem vzniku difuzních rozhraní mezi

Tab. II-2.1: Tvrdost (H_V), modul objemové pružnosti (K) a modul pružnosti ve střihu (G) vybraných intrinsicky tvrdých a supertvrdých materiálů [26].

Materiál	H_V (GPa)	K (GPa)	G (GPa)
C (diamant)	96 ± 5	443	535
c-BN	63 ± 5	400	409
BN (wurtzit)	50–78	410	330
B_4C	40 ± 2	247	171
AlB_2	37 ± 2	139	163
B_6O	35 ± 5	228	204
WB	35 ± 3		
TiB_2	33 ± 2	244	263
SiO_2 (stišovit)	33 ± 2	305	220
BP_2	33 ± 2	169	174
Ta_3B_4	33 ± 2		
TiC	30 ± 2	288	198
β - Si_3N_4	30 ± 2	236	122
CeB_6	30 ± 2		
ZrB_2	30 ± 2	218	221
$VC_{0,88}$	29 ± 2	398	160
$ZrN_{0,75-0,78}$	27 ± 2	267	160
SiC	26 ± 2	240	188
TiN	20 ± 2	292	160
Al_2O_3	20 ± 2	250	160
WC	17 ± 2	410	300

jednotlivými vrstvami s tloušťkou několika nanometrů je nutné depozice provádět za nízkých teplot. Tyto materiály navíc vykazují silně anizotropní vlastnosti [28].

Nanokompozitní vrstvy, které reprezentují novou generaci materiálů, mohou být složeny ze dvou nebo více oddělených fází s nanokrystalickou nebo amorfní strukturou. Tyto vrstvy s velikostí zrn $d \sim 10$ nm vykazují ve srovnání s konvenčními materiály ($d \gg 100$ nm) nové, unikátní fyzikální vlastnosti. Tyto materiály nevykazují chování v souladu s pravidlem směsí a jejich tvrdost H_n je dána nerovnicí:

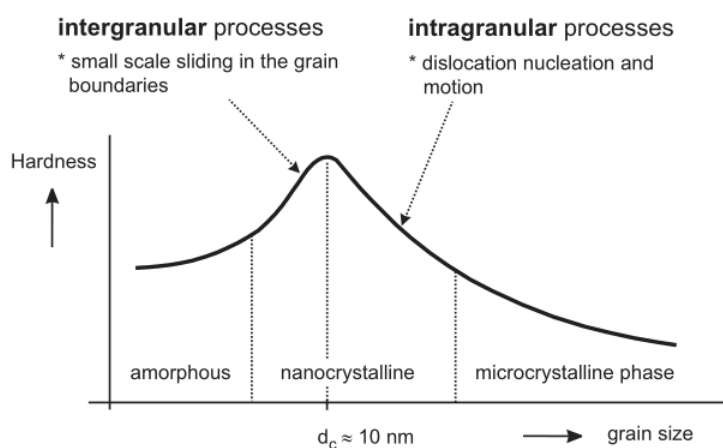
$$H_n > \frac{1}{V_n}(H_1V_1 + H_2V_2), \quad (\text{II-2.1})$$

kde V_n je celkový objem nanokompozitní vrstvy, V_1 , V_2 jsou objemy a H_1 , H_2 tvrdosti jednotlivých fází. Tedy tvrdost nanokompozitní vrstvy je vyšší než tvrdost její nejtvrdsí fáze. Změny vlastností nanokompozitních vrstev jsou způsobeny vzrůstajícím počtem (a vlivem) atomů tvořících hranice zrn, který může být srovnatelný nebo dokonce vyšší než jejich počet uvnitř zrn. To vede k výrazným změnám při interakci zrn, zamezení vzniku a pohybu

dislokací a případnému rozvoji trhlin. Neuspořádaná struktura s vyšším podílem volného objemu (na atomární úrovni) na hranicích zrn navíc umožňuje přípravu vrstev s nízkým tlakovým pnutím ($\sigma \leq 1,0$ GPa) [9]. Malý rozměr zrn ($d \leq 10$ nm) vede k absenci dislokací, které jsou nezbytné pro plastickou deformaci uvnitř jejich struktury, což se na makroskopické úrovni projevuje nárůstem elastického zotavení u velmi tvrdých a supertvrdých vrstev ($E_r > 80$ %). Absence dislokací je způsobena velmi malou difúzní délkou v kombinaci se schopností neuspořádané struktury na hranicích zrn účinně pojmout defekty krystalické mříže a zabránit jejich šíření.

2.1 Mechanismus zvýšení tvrdosti u nanostrukturních vrstev

U nanostrukturních vrstev existuje kritická hodnota velikosti zrn $d_c \sim 10$ nm, při které vrstvy dosahují maxima tvrdosti H_{\max} (obr. II-2.2). Při velikosti zrn d větší než je kritická hodnota d_c , tedy i pro konvenční materiály, jsou určující procesy uvnitř zrn - vznik a pohyb dislokací. Chování těchto materiálů je popsáno Hallovým-Petchovým zákonem ($H \approx d^{-1/2}$). V opačném případě, kdy $d < d_c$, již nedochází ke vzniku, pohybu nebo interakci dislokací. Majoritní význam tak přebírají procesy na hranicích zrn, dochází k negativnímu vlivu růstu volného objemu v neuspořádané struktuře a ke kluzu zrn podél jejich hranic a fázových rozhraní.



Obr. II-2.2: Zvýšení tvrdosti tenkovrstvých materiálů vlivem vzniku nanokrystalické struktury s velikostí zrn blízké kritické hodnotě d_c [29].

Vlastnosti materiálů, jejichž velikost zrn se pohybuje právě kolem kritické hodnoty d_c potom vykazují silnou závislost na chemickém a fázovém složení, ale i na velikosti zrn, jejich krystalografické orientaci, geometrii a na struktuře a složení sekundární fáze tvořící hranice zrn.

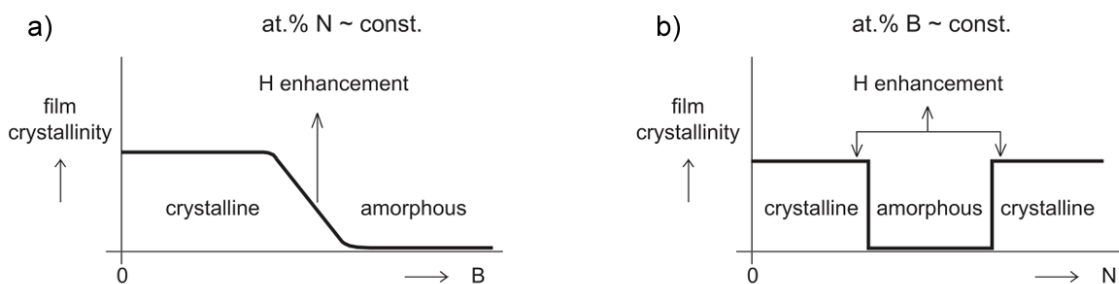
2.2 Příprava tvrdých a supertvrdých nanostrukturních vrstev

Ke vzniku nanokrystalických vrstev dochází v rámci takzvaných přechodových oblastí. U jednofázových materiálů se jedná o:

- **Plynulý přechod mezi krystalickou a amorfni fází (obr. II-2.3-a).** Tyto materiály často vykazují sloupcovou strukturu, bývají složeny ze zrn se silně preferovanou krystalografickou orientací.
- **Přechod mezi dvěma krystalografickými orientacemi stejného materiálu (obr. II-2.3-b).** Jedná se o materiály s nejméně dvěma krystalografickými orientacemi, s hustou globulární strukturou a charakteristickými širokými difrakčními píky o nízké intenzitě.

U vícefázových materiálů se jedná o:

- **Přechod mezi krystalickou a amorfni fází.** Omezený růst zrn je způsoben segregací přidaného prvku (obvykle v koncentraci ≤ 10 at.%) na hranicích zrn, což zabraňuje jejich růstu a koalescenci.
- **Přechod mezi dvěma nebo více krystalografickými fázemi (obr. II-2.4).** Materiály charakteristické střídavou nukleací dvou různých materiálů tvořenými atomy s omezenou vzájemnou rozpustností.



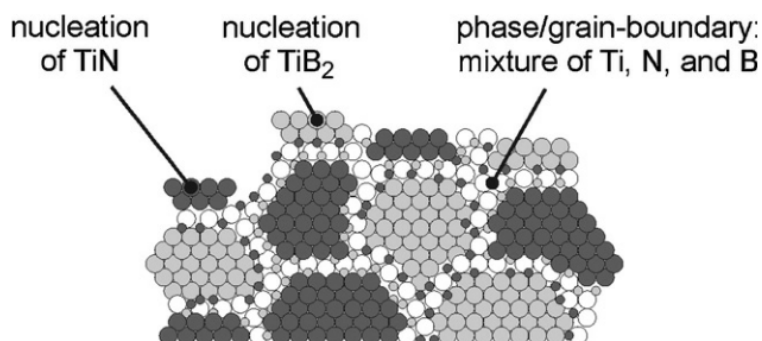
Obr. II-2.3: Zvýšení tvrdosti u nanokompozitních vrstev, ke které dochází v rámci přechodových oblastí: (a) při přechodu mezi krystalickou a amorfni strukturou a (b) při vzniku nanozrn s odlišnými fázemi nebo rozdílnou krystalografickou orientací na ostrém rozhraní mezi krystalickými a amorfni fázemi [11].

Z hlediska mikrostruktury mohou být nanokompozitní vrstvy tvořeny různými fázovými uspořádáními nebo krystalografickými orientacemi [11]. Různé typy nanokompozitních vrstev s odlišnou mikrostrukturou jsou uvedeny na obr. II-2.5.

Vrstvy s nanosloupcovou strukturou (obr. II-2.5-a) vznikají při nedostatečném množství sekundární fáze (s omezenou rozpustností v primární fázi) k pokrytí celého povrchu zrna. Atomy sekundární fáze segregují po stranách vznikajícího zrna, a tím omezují jeho růst v rovině rovnoběžné s rovinou substrátu příp. koalescenci s okolními zrny.

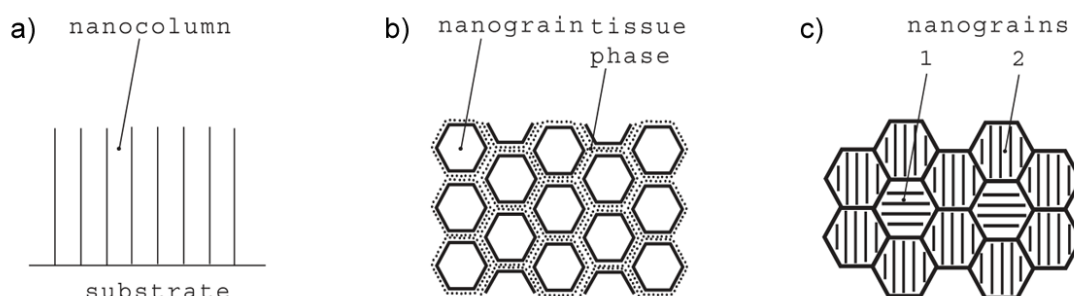
Pokud je sekundární fáze dostatek k pokrytí celého zrna dochází ke vzniku nanozrn zcela oddělených amorfni fází (obr. II-2.5-b). Amorfni fáze v tomto případě brání v růstu zrn ve všech směrech a zrna tak mají přibližně kulový tvar.

Na (obr. II-2.5-c) je příklad nanokompozitní struktury tvořené hustou globulární strukturou složenou ze zrn tvořených odlišnými materiály nebo různými krystalografickými orientacemi stejného materiálu.



Obr. II-2.4: Znázornění střídavé nukleace nanozrn TiB_2 a TiN o velikosti 2–3 nm ve struktuře supertvrdých vrstev na bázi Ti-B-N . Nanozrna jsou oddělena rozhraním o tloušťce $\approx 0,7$ nm, které je tvořeno směsí atomů Ti , B a N [25].

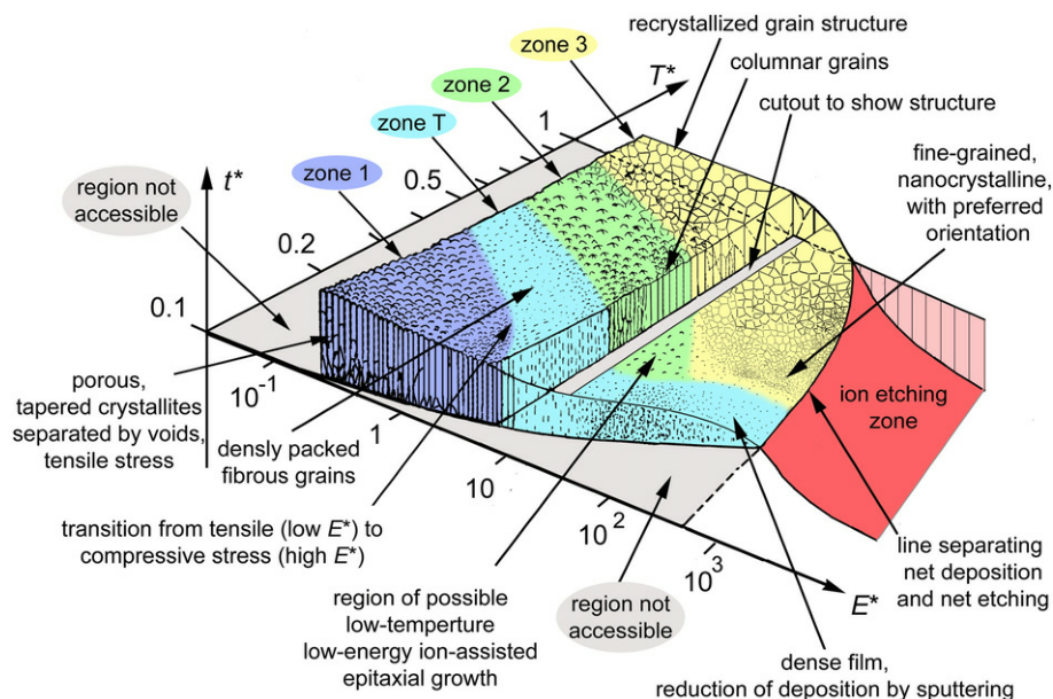
Na mikrostrukturu vznikajících vrstev mají zásadní vliv zejména energie dodaná do vrstvy během jejich růstu, u vícefázových nanokompozitních vrstev také podíl nečistot a/nebo příměsí, které mohou vést k zastavení růstu zrn a podpoře nukleace nových zrn. Energie do vznikající vrstvy může být dodána třemi způsoby [11]: (i) ohřevem substrátu, (ii) částicovým bombardováním (ionty a neutrálními částicemi) a (iii) exotermickou chemickou reakcí mezi deponovanými atomy.



Obr. II-2.5: Schématické znázornění mikrostruktury nanokompozitních materiálů se zvýšenou tvrdostí (a) sloupcová struktura, (b) nanozrna obklopena okolní maticí a (c) směs nanozrn různých materiálů nebo zrn stejného materiálu s různou krystalografickou orientací.

Vliv depoziční teploty na strukturu deponovaných vrstev popisují strukturální zónové modely [30] pomocí tzv. homologické teploty $T_h = T_s/T_m$, kde T_s je teplota substrátu během depozice a T_m je teplota tání deponovaného materiálu. Při $T_h < 0,2$ je povrchová

i objemová difuze deponovaných atomů velmi nízká. Vzniklá vláknitá struktura obsahuje na hranicích zrn velké množství defektů. Při $0,2 < T_h < 0,4$ již povrchová difuze hraje významnou roli, zatímco migrace hranic zrn je stále silně omezena. Struktura je jemnozrnná s nehomogenní velikostí zrn ve tvaru písmene V podél tloušťky vrstvy. Při $T_h > 0,4$ hraje stále větší roli objemová difuze a koalescence zrn a dochází ke vzniku rekrystalizované struktury.



Obr. II-2.6: Andersův strukturální zónový model uvažující zobecněnou teplotu T^* , normalizovaný energetický tok na vrstvu E^* a tloušťku vrstvy t , který, mimo jiné, zohledňuje zpětné rozprašování vrstvy při vysokých hodnotách E^* [31].

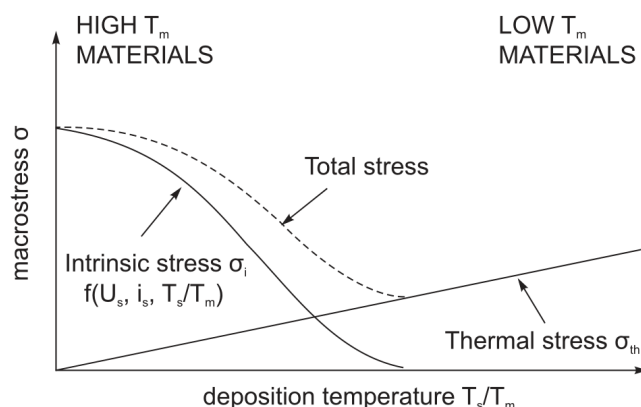
Negativní předpětí na substrátech (nejčastěji bývá U_s voleno od U_f do -500 V) je široce využívaný depoziční parametr pro řízení nízkenergetického iontového bombardování vrstev během jejich růstu. Strukturu vrstev podrobených iontovému bombardování popisuje Andersův strukturální zónový model (obr. II-2.6). Zvýšení povrchové difuze adsorbovaných atomů, jejich preferenční zpětné rozprašování a indukce strukturálních defektů vyvolané iontovým bombardováním mohou výrazným způsobem ovlivnit vlastnosti vrstev jako jsou velikost zrn, jejich krystalografická orientace, prvkové složení, hustota, mechanické vlastnosti, morfologie povrchu a další.

Zatímco změny mikrostruktury jednofázových vrstev jsou dobře popsány strukturálními zónovými modely Movchana a Demchishina [32] a Thorntona [33], vliv nečistot a příměsí na mikrostrukturu popisuje model Barny a Adamika [30]. S rostoucím podílem nečistot nebo příměsí dochází k přeměně sloupcové struktury známé ze zóny I jednofázových nanokom-

pozitních vrstev na jemnozrnnou, hustou globulární strukturu danou vysokou koncentrací nukleačních zárodků. Výhodou tohoto přístupu při přípravě vrstev je možnost dosažení nanostruktury bez využití předpětí na substrátech a jejich externího ohřevu [11].

2.3 Vnitřní pnutí vrstev

Příprava velmi tvrdých vrstev bývá často spojena s vysokými hodnotami tlakového pnutí. To platí zejména pro vrstvy, u kterých je vysoké tvrdosti dosaženo intenzivním iontovým bombardováním, případně u vrstev, u kterých je vysoká tvrdost způsobena krátkými kovalentními vazbami (diamant, c-BN, B₄C, BCN) [13, 34].



Obr. II-2.7: Průběh celkového makropnutí σ , resp. intrinsického pnutí σ_i a tepelného pnutí σ_{th} v závislosti na homologické teplotě T_s/T_m [29].

Makropnutí σ v tenkých vrstvách se skládá ze dvou částí [29]: (i) intrinsické (růstové) pnutí σ_i a tepelné pnutí σ_{th} . σ_i je dáno akumulací defektů struktury během růstu vrstvy a úzce spojeno s energií dodanou do vrstvy během depozice. σ_{th} je dáno rozdílem v tepelných roztažnostech vrstvy α_f a substrátu α_s a může být stanoveno ze vztahu [35]:

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

kde $E_c/1-\nu_f$ je biaxiální Youngův modul, T_s je depoziční teplota a T je teplota při které je makropnutí vrstev měřeno. Energie může být do rostoucí vrstvy dodána (i) ohřevem substrátů a (ii) bombardováním vrstvy ionty a neutrály, jejichž výsledný efekt na makropnutí je znázorněn na obr. II-2.7. S rostoucí homologickou teplotou dochází k relaxaci růstových defektů vzniklých při depozici, zatímco tepelné pnutí narůstá.

2.4 Materiály na bázi karbidů, nitridů a boridů přechodových kovů

Nitridy, boridy a karbidy přechodových kovů jsou zajímavé zejména pro své mechanické vlastnosti (vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení) a jako vysokoteplotní materiály (patří mezi materiály s nejvyššími známými teplotami tání). Vedle těchto vlastností obvyklých zejména pro kovalentně vázané keramické materiály vykazují také některé vlastnosti

známé u kovových materiálů, jako jsou vysoká tepelná a elektrická vodivost. Kombinace uvedených vlastností spolu s dobrou oxidační odolností, vysokým účinným průřezem pro srážku s neutronem a dobré tribologické vlastnosti dělají z těchto materiálů vhodné kandidáty pro vysokoteplotní senzory a kontakty [36, 37], topné členy [38], rychlořezné nástroje [39] a pro elektronický [40] a jaderný průmysl [41].

Karbidy, nitridy a karbonitridy přechodových kovů patří do skupiny intersticiálních sloučenin s uhlíkovými a dusíkovými atomy rozmístěnými v intersticiálních pozicích krystalické mříže s převažující kovovou a kovalentní povahou vazeb. Nejčastěji se jedná o mřížky s těsným uspořádáním fcc (kubická, plošně centrovaná) a hcp (hexagonální). Na rozdíl od karbidů jsou nitridy tolerantní i k vakancím kovových atomů, což umožňuje vznik materiálů s poměrem $N/Me > 1$ [42].

Výjimečná kombinace vlastností boridů přechodových kovů je dána jejich mikrostrukturou, která bývá tvořena sekvencí střídajících se rovin tvořených atomy přechodového kovu s převažujícím kovovým a iontovým charakterem vazeb a rovin boru s převažujícími kovalentními vazbami.

2.4.1 Přehled literatury - materiály na bázi nitridů, karbidů a boridů zirkonia

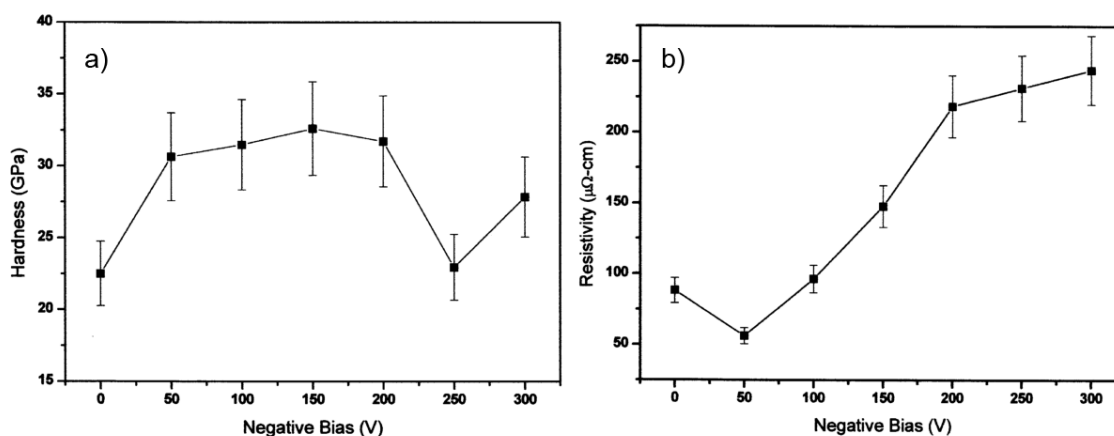
Materiálům na bázi nitridů, karbidů a boridů zirkonia (zejména ternárním a kvaternárním) je v odborné literatuře věnována relativně malá pozornost. Obzvláště pak chybí ucelenější studie nanostruktury těchto materiálů a jejího vlivu na vlastnosti vrstev.

V následujících odstavcích je v krátkosti shrnuto několik publikací prezentujících výsledky studia vlastností a přípravy materiálů na bázi nitridů, karbidů a boridů zirkonia z širokého spektra oborů ilustrujících jejich vysoký aplikační potenciál.

Článek [43] autorů Silva et al. zkoumá vliv podílu dusíku ve vrstvách ZrCN připravených metodou CVD na jejich prvkové a fázové složení, mechanické a tribologické vlastnosti. Zkoumané vrstvy vykazují při vysokém podílu $Zr/(C+N) \geq 2,9$ strukturu bohatou na fázi α -Zr s morfologií odpovídající režimu I v Thorntonově strukturním zónovém modelu [33]. Tyto vrstvy mají relativně nízkou tvrdost (13–15 GPa). Se zvyšujícím se podílem dusíku ($Zr/(C+N) = 1,3$) ve vrstvách se jejich morfologie přesouvá do režimu II ve strukturním zónovém modelu, který je charakterizován vznikem jemnozrnné husté struktury tvořené fází ZrN s orientací (111) s výrazně vyšší tvrdostí (29 GPa). Další nárůst podílu dusíku ve vrstvách ($Zr/(C+N) \leq 0,7$) vede ke vzniku vrstev s nižší tvrdostí (17–18 GPa) způsobenou zvýšeným podílem amorfní fáze bohaté na C a CN_x , který měla za následek výrazný pokles koeficientu tření (na 0,1) a nárůst odolnosti proti otěru.

Optické a mechanické vlastnosti a korozní chování vrstev Zr-B a Zr-B-N připravené pomocí magnetronového naprašování prezentuje ve svém článku [44] tým autorů: Übleis, Mitterer, Ebner. S rostoucím podílem dusíku ve vrstvách dochází k poklesu tvrdosti z 2200 HV_{0,02} (vrstva ZrB) až na 800-1000 HV_{0,02} při toku dusíku $f(N_2) = 16$ sccm. Z publi-

kovaných výsledků je zřejmé, že nejlepší odolnost proti korozi (zkoumáno ve fyziologickém roztoku NaCl po dobu 2400 h) vykazovaly vrstvy Zr–B. S rostoucím podílem dusíku ve vrstvách docházelo ke zhoršování korozní odolnosti díky blíže nespecifikované chemické reakci.



Obr. II-2.8: Vliv záporného předpětí na substrátech na tvrdost (a) a měrný odpor (b) vrstev ZrN [45].

Nitrid zirkonia je vzhledem ke kombinaci svých vlastností (vysoká tepelná vodivost, vysoký bod tání, vysoká odolnost proti tečení, chemická kompatibilita s AISI 316 a tekutým sodíkem) uvažován jako vhodný kandidát na nový typ pokročilého paliva do FBR reaktorů [41]. Z těchto důvodů se tepelným a elektrickým vlastnostem sintrovaného materiálu ZrN v závislosti na teplotě věnuje článek [46]. Výsledky získané při měření měrné elektrické vodivosti ($200 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ při pokojové teplotě, s mírným poklesem v závislosti na teplotě), tepelnou kapacitu ($47 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, s pozvolným nárůstem v závislosti na teplotě) a tepelnou vodivost ($21 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, s výrazným podílem elektronové složky tepelné vodivosti) naznačují, že u ZrN převažují transportní procesy podobné těm pozorovaným u kovových materiálů.

Pozitivní vliv iontového bombardování při nízkých energiích na vlastnosti vrstev ZrN je prezentován v článku [45]. Nízké hodnoty předpětí na substrátech vedou ke zvýšení hustoty vrstev, nárůstu tvrdosti (až na 32 GPa, při -150 V) a poklesu měrného odporu na $56 \mu\Omega\text{cm}$ při -50 V). Pokles měrného odporu je způsoben zvýšením hustoty vrstev při nízkých hodnotách předpětí na substrátech. S rostoucím předpětím dochází ke zvyšování koncentrace defektů struktury, což má za následek opětovný nárůst měrného odporu a při $U_b > 200 \text{ V}$ pokles tvrdosti (obr. II-2.8).

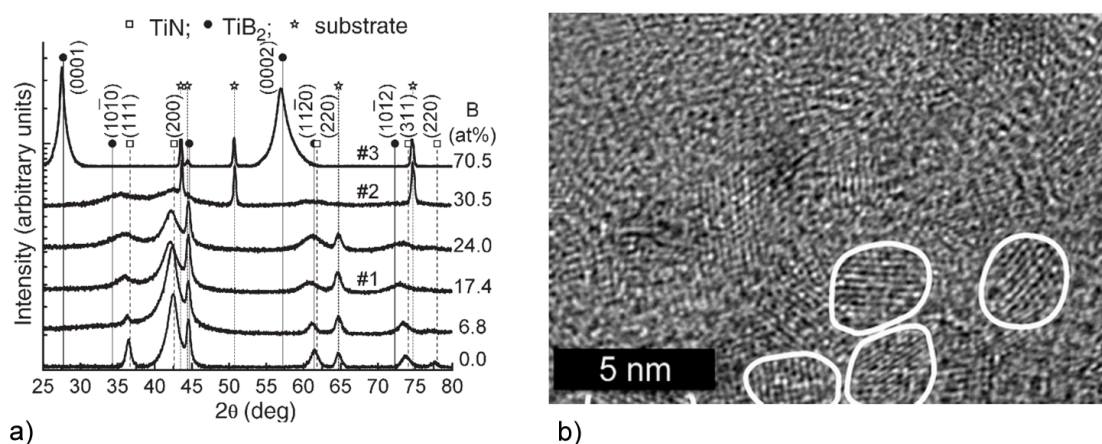
Zajímavý je také potenciál vrstev ZrB_2 připravených pomocí diodového naprašování jakožto difuzní bariéry materiálu na bázi Au–Zn využívaného pro ohmické kontakty na GaAs polovodičové součásti [36]. Výrobní proces je spojen s tepelným zpracováním součástí, během kterého dochází k nežádoucí difuzi zlata a arsenu. Difuzní bariéra musí splňovat nároky na vysokou elektrickou vodivost, nízké pnutí a stabilitu vlastností za zvýšených

teplot (až 420 °C). Jako velice nadějná se jeví vrstva tvořená materiálem ZrB_2 , která v závislosti na depozičních podmínkách vykazuje tlakové pnutí 0,4-1,7 GPa. Pouze 60 nm tlustá vrstva ZrB_2 na GaAs substrátu vede k účinnému zabránění difuze zlata i arsenu při zachování nízkého měrného odporu rozhraní ZrB_2 -GaAs (175–200 $\mu\Omega\text{cm}$).

2.4.2 Přehled literatury - materiály na bázi nitridů, karbidů a boridů přechodových kovů

Binární, ternární a kvaternární materiály na bázi titanu byly oproti materiálům na bázi zirkonia v posledních letech podrobeny intenzivnímu výzkumu zejména s ohledem na jejich mikrostrukturu a její korelaci s fyzikálními [47, 48, 49, 50], mechanickými [49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 3, 58, 59, 60] a tribologickými vlastnostmi [20, 52, 59, 61] a vysokoteplotním chováním [51, 57, 62, 63].

Podobně vznikla celá řada studií zabývajících se strukturou [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74] a fyzikálními [65, 73], mechanickými [64, 65, 67, 69, 70, 71, 73, 74, 75, 76, 77] a tribologickými [67, 72, 73, 74, 75, 76] vlastnostmi vrstev na bázi diboridů, nitridů a boronitridů chromu a hliníku.



Obr. II-2.9: Vliv podílu boru na fázové složení vrstev Ti-B-N (a) a obrázek nanostruktury vrstvy o složení $TiB_{0,80}N_{0,83}$ získaný z HR-TEM (b) [62].

Velmi rozšířený přístup při vytváření nanostrukturálních ternárních vrstev X-B-N (kde X = Ti, Cr, Al) je rozprašování terčů XB_2 ve výbojové atmosféře tvořené směsí N_2 -Ar [49, 51, 54, 65, 66, 74, 76, 78, 79]. Obecně vede nárůst podílu dusíku ve vrstvách na bázi XB_2 k několika efektům:

- Rozpuštění části dusíku ve struktuře XB_2 a vytvoření tuhého roztoku X(B,N)
- Vytvoření nanokompozitní struktury tvořené nc-XB(N), resp. nc-XN(B) obklopené amorfni matricí

- Poklesu velikosti zrn nanokrystalů na úkor amorfní matrice tvořící hranice zrn
- Při vyšších podílech N₂ (zejména při depozičních teplotách T_s < 300 °C) vznik amorfních vrstev X–B–N

Dobrá elektrická vodivost terčů tvořených X a XB₂ (kde X = Ti, Cr, Al) umožňuje přípravu vrstev pomocí reaktivního DC [51, 55, 61, 62, 66, 76] a pulzního DC [64, 69, 70, 71, 77] magnetronového naprašování. Méně časté je využití radiofrekvenčního (rf) reaktivního magnetronového naprašování [47, 80] a (PA)CVD metod [3, 57, 58, 62] pro přípravu X–B–N a X–B–C–N vrstev.

Mezi neméně důležité depoziční parametry při přípravě nanostrukturálních vrstev patří také depoziční teplota T_s a předpětí na substrátech U_s. Vlivem depoziční teploty, resp. předpětím na substrátech na složení a vlastnosti vrstev na bázi X–B, X–N, X–B–N a X–B–C–N (kde, X = Ti, Cr, Al) se zabývají publikace [54, 55, 58], resp. [49, 55, 56, 61, 70, 71, 74, 77, 81].

V případě vrstev X–B–(N) (kde X = Ti nebo Cr) vedou nízké hodnoty negativního předpětí (U_b ≈ 30 – 100 V při nízkých depozičních teplotách T_s < 300 °C) k nárůstu tvrdosti při zachování akceptovatelných hodnot tlakového pnutí (σ < 3 GPa) vlivem zvýšení hustoty vrstev [55, 56, 71, 81] a přechodu od silně neuspořádané struktury (při U_s = U_f) ke struktuře se silnou preferencí fáze TiB₂ s orientacemi (001) a (002) (při U_b ≈ 30-100 V) [49, 56]. S dalším růstem hodnoty předpětí (U_b > 150 V) dochází k opětovnému poklesu intenzit signálů odpovídajících krystalickému TiB₂ a amorfizaci struktury danou vznikem vysokého počtu defektů ve struktuře vrstvy doprovázené poklesem tvrdosti [49, 55]. Vysoká hodnota tvrdosti způsobená intenzivním iontovým bombardováním bývá doprovázena velmi vysokými hodnotami tlakového pnutí (σ > 5 GPa), které mohou vést k problémům s adhezí vrstev k substrátu [55, 61]. S rostoucí depoziční teplotou (T_s = 350–550 °C) je u vrstev na bázi TiB₂ a Ti–B–N (při nízkých podílech N) patrná tendence vrstev ke krystalizaci fáze TiB₂ s preferenční orientací (001) a (002). Při vyšších teplotách dochází k poklesu intenzit odpovídajících signálům orientací (001) a (002) a naopak zvýšení intenzit u orientací (100) a (101) [54, 55].

3 Vysokoteplotní materiály

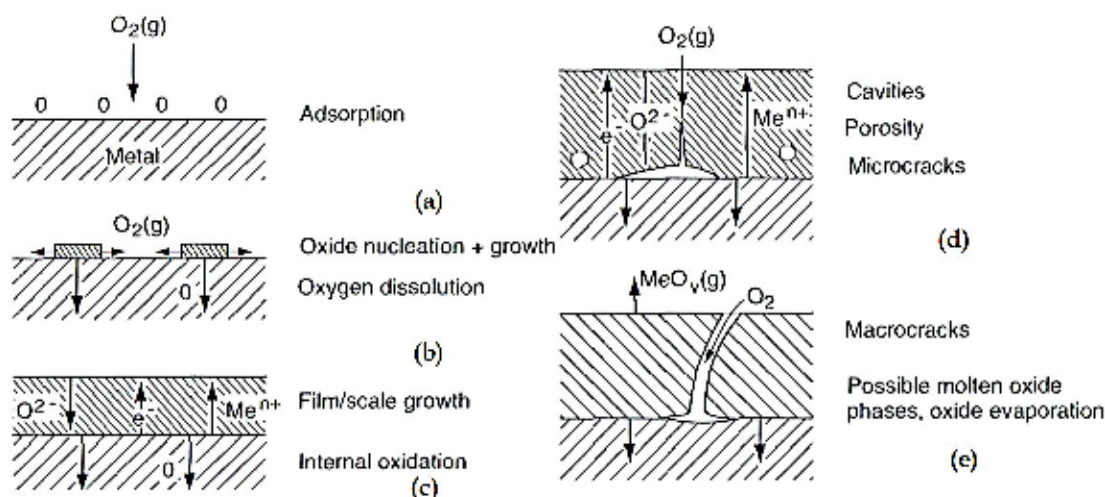
3.1 Úvod

Vývoj vysokoteplotních materiálů je spojen s rozvojem parních turbín na konci 19. století, žárovek, spalovacích motorů a petrochemického průmyslu na začátku 20. století a energetiky [82], leteckého a kosmického průmyslu [83] v jeho druhé polovině.

3.2 Koroze pevných látek

Koroze může být definována jako změna chemických a fyzikálních vlastností materiálu vlivem reakce s jeho okolním prostředím. Korozní změny materiálu obvykle, nikoli však výhradně, vedou k nežádoucím změnám ve vlastnostech materiálů jako jsou: snížení pevnosti, tvrdosti, houževnatosti, zvýšení otěru a další.

Ke korozi dochází v případě, že materiál není v termodynamické rovnováze s okolním prostředím. V případě působení oxidačního prostředí (např. syntetického vzduchu) na neoxidické keramické materiály (navíc za zvýšených teplot), kterým se zabývá i předložená práce, je tato podmínka splněna vždy. V dalším textu se, vzhledem k orientaci výsledkové části, která je věnována vysokoteplotnímu oxidačnímu působení syntetického vzduchu na materiály na bázi Si-B-C-N a (Zr)-B-C-(N), tedy zaměříme pouze na speciální případ koroze - (vysokoteplotní) oxidaci.



Obr. II-3.1: Schématické znázornění jednotlivých fází oxidace kovů a jejich sloučenin: (a) adsorpce kyslíku na povrchu, (b) nukleace a růst oxidové vrstvy a difuze kyslíku do základního materiálu, (c) růst oxidové vrstvy a difuze iontů kyslíku a kovu, (d) případný vznik defektů rostoucí oxidové vrstvy a (e) vznik makrotrhlin a tání a vypařování nestabilních oxidů kovu [84].

V závislosti na způsobu působení oxidačního média na zkoumaný materiál lze oxidaci dělit na aktivní a pasivní. Při aktivní oxidaci dochází k hmotnostnímu a objemovému úbytku vzorku vlivem tvorby za daných termodynamických podmínek nestabilních sloučenin (oxidů), které přecházejí do plynného stavu. V případě pasivní oxidace dochází k chemické reakci vzorku s okolním prostředím za vzniku nové stabilní fáze, která vede k nárůstu jeho hmotnosti a objemu. Vznikající pasivační oxidová vrstva může (ale nemusí) plnit ochrannou funkci, tedy zpomalovat další působení oxidačního média na vzorek v čase.

Při neizotermickém způsobu studia oxidační stability vrstev (např. pomocí TGA) se často setkáváme s kombinací aktivního a pasivního způsobu oxidace, přičemž jejich vliv na výsledný stav se v jednotlivých fázích korozního působení mění [85]. Dobrým příkla-

dem takového oxidačního chování je oxidace SiC v zemské atmosféře. Za zvýšených teplot dochází k aktivní oxidaci při reakci O_2 s C za vzniku plynného CO_x . Si s O_2 reaguje za vzniku stabilního SiO_2 , který působí jako difuzní bariéra, a tím materiál chrání před další ztrátou C a zpomaluje reakci $Si + O_2$. Tím, jak se teplota žhání přibližuje teplotě tání SiO_2 (≈ 1725 °C), dochází také k jeho aktivní oxidaci (sublimaci a vypařování) a ochranná funkce SiO_2 jakožto difuzní bariéry mizí.

Proces oxidace kovů nebo jejich sloučenin je možno rozdělit do několika kroků [86]:

- Adsorpce oxidačního média na povrchu vzorku (obr. II-3.1-a)
- Nukleace a růst oxidové vrstvy (v případě pasivní oxidace) (obr. II-3.1-a,b)
- Difuze kyslíku skrz oxidovou vrstvu směrem do základního materiálu a naopak atomů základního materiálu směrem k povrchu oxidové vrstvy (obr. II-3.1-c)
- Případný vznik defektů struktury oxidové vrstvy (mikrotrhliny, dutiny a póry) urychlující další oxidaci (obr. II-3.1-d)
- Tání oxidové vrstvy a její vypařování za vysokých teplot (obr. II-3.1-e)

Podle lokalizace oxidačního působení lze oxidaci dělit na vnitřní a vnější. V případě dokonale homogenních materiálů (např. jednofázové amorfní materiály nebo naopak monokrystaly) dochází k oxidačnímu působení (ať už aktivnímu nebo pasivnímu) homogenně na celém povrchu vzorku. V takovém případě hovoříme o vnější oxidaci.

U heterogenních materiálů (např. polykrystalických materiálů) může docházet k relativně rychlému přenosu korozního činitele do materiálu prostřednictvím sekundární fáze (např. po hranicích zrn). V tomto případě není korozní působení omezeno pouze na povrch materiálu, ale proniká i do jeho objemu. Tento proces je označován jako vnitřní koroze.

Základní způsoby porušení pevných látek za vysokých teplot:

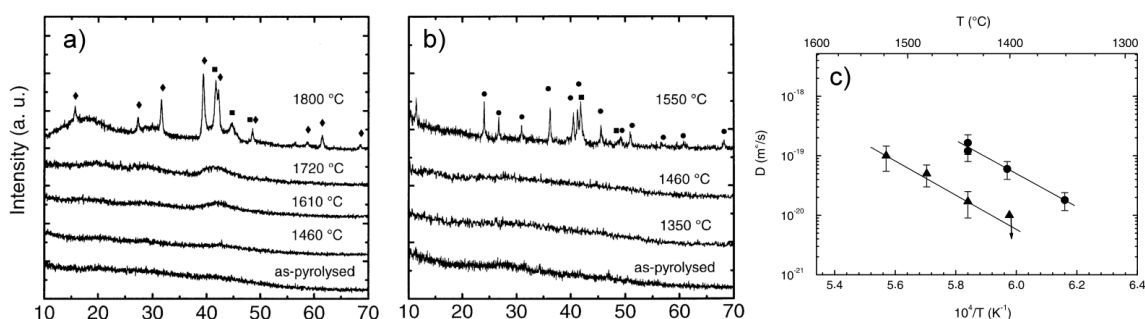
- **Difuze** - pokud jsou v kontaktu dva odlišné materiály dochází mezi nimi k difuznímu procesu nebo chemické reakci, pokud je to z termodynamického hlediska výhodné. Tyto procesy jsou silně závislé na teplotě a mohou vést ke změnám struktury pevných látek (krystalizace, růst zrna, oxidace, změna fázového složení a orientace zrn a další), a tím ke změnám jejich vlastností.
- **Tání materiálu** - přechod z pevného do kapalného skupenství vede k rychlé ztrátě integrity pevné látky. Obecně bývá tavenina velice reaktivní a ochotně chemicky reaguje s okolním prostředím.
- **Sublimace** - u některých materiálů může docházet k přímé přeměně z pevné na plynnou fázi, zejména za sníženého tlaku. Například materiály jako je wolfram, molybden,

rhénium nebo osmium jsou v mnoha aplikacích používány za teplot nad 2000 °C. Pokud jsou však vystaveny oxidujícímu prostředí, vytváří nestabilní, těkavé oxidy, což výrazně omezuje jejich využití v atmosférických podmínkách.

3.3 Vysokoteplotní materiály na bázi Si–(B)–C–N

Objemové materiály na bázi Si–(B)–C–N

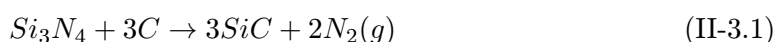
První studie zabývající se amorfními materiály na bázi Si–B–C–N, získaných termolýzou z organometalických polymerů, pocházejí z devadesátých let 20. století, kdy byla prokázána velmi dobrá vysokoteplotní stabilita těchto materiálů v oxidačních i inertních atmosférách [87, 88, 89].



Obr. II-3.2: Difraktogramy objemových amorfních materiálů o složení Si₃BC_{4.3}N₂ (a) a Si_{2.6}C_{4.1}N_{3.3} (b) do teploty 1800 °C v dusíkové atmosféře. Rozdíl difuzivit izotopu ³⁰Si v materiálech Si₃BC_{4.3}N₂ (a) a Si_{2.6}C_{4.1}N_{3.3} (b) v závislosti na reciproké teplotě (c) [90].

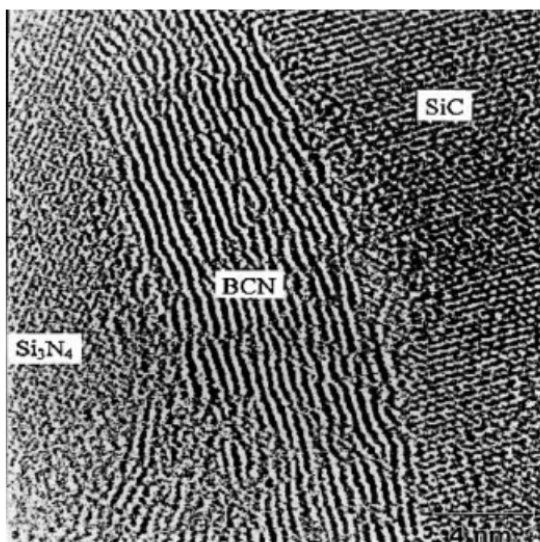
Pozornost byla věnována také vysokoteplotním mechanickým vlastnostem materiálu Si–B–C–N [89]. Deformační chování je u amorfních keramických materiálů možno popsat pomocí FVM (Free-Volume-Model), který byl původně vyvinutý pro kovová skla [91]. Vysokoteplotní deformační mechanismus je podle tohoto modelu způsoben tokem defektů vzniklých odchylkou reálné amorfní struktury materiálu od ideální [92]. Absence hranic zrn u amorfního Si–B–C–N vede k mimořádným vysokoteplotním mechanickým vlastnostem, které jsou odlišné od konvenčních vysokoteplotních sintrovaných materiálů. Hranice zrn u konvenčních materiálů často vykazují nižší teplotu tání než samotná zrna, a tak působí jako slabá místa při vysokoteplotním deformačním namáhání materiálu.

O vlivu boru v amorfních, z prekursoru získaných, keramických materiálech na bázi Si–(B)–C–N pojednává článek [90]. Studie difuze iontově implantovaného izotopu křemíku ³⁰Si pomocí SIMS v amorfních materiálech o složení Si₃BC_{4.3}N₂ a Si_{2.6}C_{4.1}N_{3.3} ukazuje, že difuzivita je u vzorku obsahující bor o řád nižší (obr. II-3.2-c) Tento experiment prokazuje, že bor výrazně snižuje mobilitu atomů v materiálu Si–B–C–N, což vede ke stabilizaci amorfního stavu za zvýšených teplot (viz. obr. II-3.2-a,b).





Korelací mezi vysokoteplotní stabilitou a obsahem boru v objemové amorfnní keramice Si–B–C–N se zabývá článek [93]. Zvýšení podílu boru na 5,9 hm.% vede k nárůstu dekompoziční teploty na 1900 °C (1500 °C při 0 hm.% B). Zvýšení dekompoziční teploty je dle této práce zapříčiněno vznikem turbostratické fáze BCN (obr. II-3.3), která lokálně zvyšuje parciální tlak dusíku v materiálu, a tím posouvá dekompoziční teploty reakcí dle rovnic II-3.1 a II-3.2 směrem k vyšším teplotám. Navíc v turbostratické fázi BCN je obsažen také uhlík, čímž se snižuje jeho aktivita.



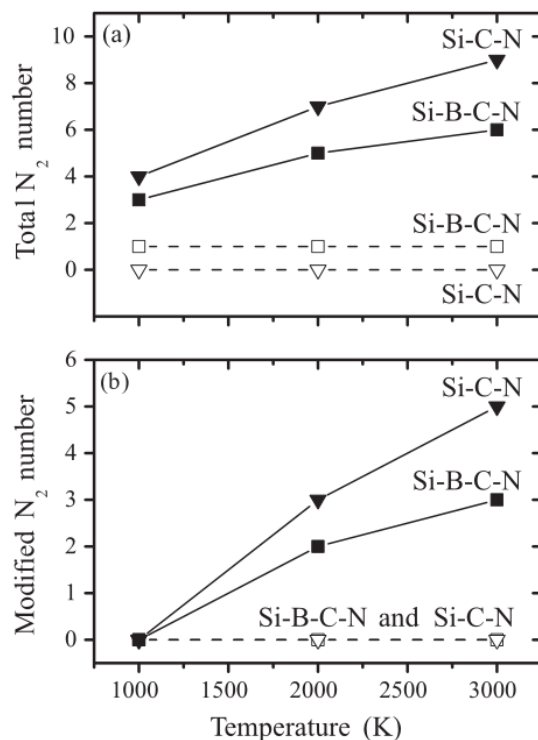
Obr. II-3.3: HR-TEM obrázek turbostratické fáze BCN oddělující krystalicity Si_3N_4 a SiC v materiálu Si–B–C–N [94].

Tenkovrstvé materiály na bázi Si–(B)–C–N

Amorfnní tenké vrstvy na bázi Si–B–C–N vykazují zajímavé kombinace materiálových vlastností, jako jsou mimořádná vysokoteplotní stabilita a oxidační odolnost [95, 96, 97, 98, 99], vysoká tvrdost [95, 100, 101], nízké vnitřní pnutí [98, 101], nízký koeficient teplotní roztažnosti a nízká tepelná vodivost [97]. Magnetronové naprašování umožňuje připravit materiál v podobě tenkých vrstev s vysokou kvalitou povrchu a transparentností a dobrou adhezí k různým substrátům [99, 102]. Navíc je tato metoda přípravy vrstev kompatibilní s metodami a postupy využívanými v elektronice, optoelektronice a sklářském průmyslu. Kombinace těchto vlastností je důležitá pro mnoho potenciálních aplikací, jako jsou ochranné vrstvy pro uhlíkové materiály (nanovlákná a nanotrubičky) vykazující nízkou oxidační odolnost, dále jako ochrana skel a tepelně namáhaných částí (náběžné hrany křídel, součásti motorů) pro letecký a kosmický průmysl a pro energetiku.

Vlivem rf předpětí na depoziční parametry, prvkové složení, povrchovou vazebnou strukturu, mechanické a elektrické vlastnosti vrstev Si–B–C–N připravených rozprašováním terčů C–Si–B a B_4C –Si ve výbojových atmosférách N_2 –Ar se zabývá práce [101]. Jako optimální byly z hlediska mechanických vlastností (tvrdost až 44 GPa a elastické zotavení až 82 %)

vyhodnoceny vrstvy připravené při $U_b = -100$ V a $T_s = 350$ °C a s podílem Si ve struktuře vrstvy 27–40 at.%. Tyto vrstvy také vykazují velmi dobrou oxidační odolnost do 1350 °C (limit Si substrátu). Relativně vysoký podíl křemíku pomáhá udržet tlakové pnutí na nízké hodnotě ≈ 1 GPa.



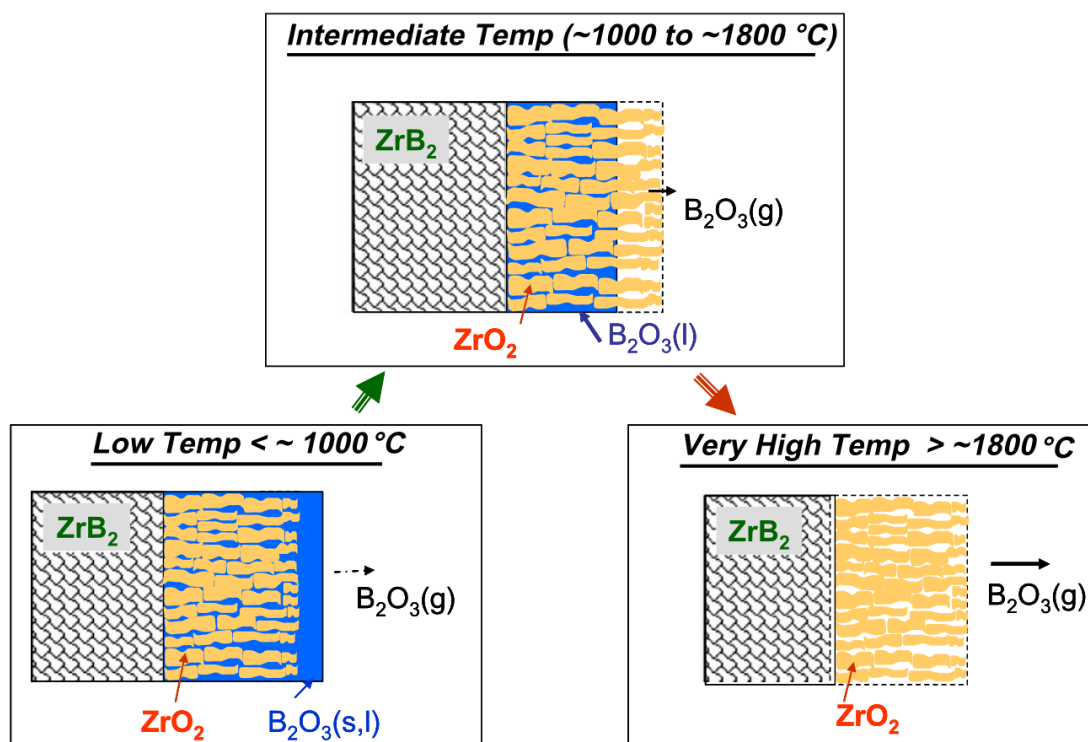
Obr. II-3.4: Počet molekul N_2 vzniklých v materiálech Si-(B)-C-N během MD simulace ve vzorcích s nízkým podílem Si/C o složení $Si_{11}B_{14}C_{39}N_{44}$ a $Si_{11}C_{53}N_{44}$ (plné symboly), resp. s vysokým podílem Si/C o složení $Si_{39}B_{14}C_{11}N_{44}$ a $Si_{53}C_{11}N_{44}$ (prázdné symboly). V grafu (a) jsou zahrnuty všechny vzniklé molekuly N_2 , v grafu (b) pouze ty, které vznikly z atomů dusíku, které se na počátku simulace nevyskytovaly ve vzájemné blízkosti.

Vysokoteplotní stabilitou mechanických a optických vlastností se zabývá článek [99]. Vrstvy byly připraveny rozprašováním terčů C-Si-B a B_4C -Si při složení výbojové atmosféry 50 % N_2 + 50 % Ar a 25 % N_2 + 75 % Ar. Vrstvy připravené při nižším podílu N_2 ve výbojové atmosféře vedoucí k poměru $N/(Si+B+C) \approx 0,7$ vykazují nejvyšší tvrdost při teplotách do 1200 °C při žíhání v He atmosféře. Nad touto teplotou dochází vlivem krystalizace α - Si_3N_4 ke snížení tvrdosti a transparency vrstvy. Vrstvy připravené při vyšším podílu N_2 ve výbojové atmosféře vedoucí k poměru $N/(Si+B+C) \approx 1,0$ vykazují excelentní odolnost mechanických a optických vlastností do 1300 °C ($H = 27$ GPa, extinční koeficient pod $1,0 \times 10^{-3}$).

O důležitosti zachování vhodného poměru Si/C a pozitivním vlivu B na vysokoteplotní stabilitu vrstev Si-B-C-N pojednává článek [103]. Experimentální studie byla v této práci doplněna o MD simulaci, která pomohla prokázat, že vyšší podíl Si/C a přidání B do

Si–C–N vrstev zabraňuje jejich dekompozici vedoucí k vytváření molekul N_2 . Při vyšším poměru Si/C dochází k prodloužení životnosti vazeb, a tím k omezení difuze v tomto typu materiálu. MD simulace dále prokázala, že přidání B do Si–C–N vrstev vede ke konverzi některých osamocených párů valenčních elektronů, spojených s dusíkem ve vrstvách Si–C–N, na vazebné elektrony ve vrstvách Si–B–C–N.

Vynikající oxidační odolností vrstev Si–B–C–N připravených rozprašováním terče B_4C-Si ve výbojové atmosféře o složení 50 % N_2 + 50 % Ar v syntetickém vzduchu do 1300 °C, resp. do 1700 °C se zabývá práce [96]. Depoziční podmínky byly zvoleny s ohledem na dříve získané optimální výsledky pro vrstvy o složení $Si_{32-34}B_{9-10}C_{2-4}N_{49-51}$, tj. $U_b = -100$ V a $T_s = 350$ °C. Tloušťka oxidové vrstvy po oxidaci do 1300 °C byla u této vrstvy pouze 16 nm a ani po oxidaci do 1700 °C nebyly pozorovány žádné změny (krystalizace) amorfni struktury vrstvy. TGA a DSC analýzy této vrstvy v inertních plynech jsou detailně diskutovány v článku [97].



Obr. II-3.5: Mechanismus vysokoteplotní oxidace materiálu ZrB_2 (HfB_2) ve třech teplotních režimech [104].

3.4 Vysokoteplotní materiály na bázi nitridů, boridů a karbidů přechodových kovů

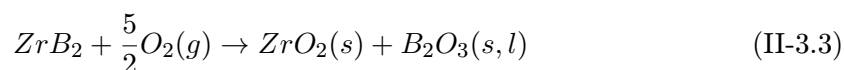
Celá řada nitridů, boridů a karbidů přechodových kovů patří mezi materiály, označované jako UHTC (Ultra High Temperature Ceramics), jejichž teplota tání se blíží nebo dokonce převyšuje 3000 °C.

Tab. II-3.1: Hustoty a teploty tání vybraných materiálů na bázi nitridů, boridů a karbidů ze skupiny UHTC.

Materiál	Hustota	Teplota tání
-	g/cm ³	°C
HfB ₂	11,2	3380
HfC	12,8	3900
HfN	13,9	3385
ZrB ₂	6,1	3245
ZrC	6,6	3400
ZrN	7,3	2950
TiB ₂	4,52	3225
TiC	4,9	3100
TiN	5,4	2950
TaB ₂	12,5	3040
TaC	14,5	3800
TaN	14,3	2700
NbB ₂	7,0	3050
NbC	7,8	3490
SiC	3,21	2820

Tyto materiály (většinou připravené sintrováním) se poslední dobou těší velkému zájmu různých vědeckých skupin. Jejich možné uplatnění lze hledat zejména v oblastech tepelných ochranných systémů návratových modulů kosmických lodí, tryskových motorů a náběžných hran křídel nadzvukových letounů [105]. Ze způsobu jejich případného použití plynou nároky také na oxidační odolnost za vysokých teplot.

Z hlediska oxidační odolnosti se jako nejzajímavější jeví zejména materiály ZrB₂, resp. HfB₂, které v oxidačním prostředí za vysokých teplot vytvářejí protektivní vrstvu tvořenou ZrO₂, resp. HfO₂ a B₂O₃(s,l). Teplota tání čistého ZrO₂ je ≈ 2680 °C [106] a HfO₂ ≈ 2900 °C [107]. K oxidaci ZrB₂ do teploty přibližně 1000 °C dochází podle rovnice II-3.3.



Při oxidaci dochází k vytvoření souvislé vrstvy tvořené směsí pevného a kapalného B₂O₃ fungující jako difuzní bariéra pro kyslík (obr. II-3.5). Do 1000 °C vykazuje ZrB₂ parabolickou oxidační kinetiku. Mezi 1000–1400 °C dochází ke změně oxidační kinetiky na para-lineární [105]. K nárůstu hmotnosti dochází vlivem vzniku B₂O₃ a ZrO₂ a naopak k poklesu vlivem vypařování B₂O₃. Nad teplotou ≈ 1800 °C je již oxidová vrstva tvořena pouze porézním ZrO₂, který nedokáže zabránit další oxidaci ZrB₂, což výrazným způsobem omezuje použití čistého ZrB₂ za velmi vysokých teplot (nad 1500 °C) [104]. Nutno podotknout, že také relativně vysoká (přirozená) porozita (5-10 %) vysokoteplotních sin-

trovaných materiálů může oxidační odolnost negativně ovlivňovat.

Problematické z hlediska využití materiálů jako je ZrB_2 nebo HfB_2 při teplotách nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$ se tedy jeví zejména výrazně odlišné teploty tání fází B_2O_3 a ZrO_2 . Překonat tento rozdíl pomáhá použití materiálů na bázi křemíku (SiC , Si_3N_4 nebo silicidů přechodových kovů [108]). Protektivní vrstva tvořená SiO_2 se vyznačuje vysokou teplotou tání $\approx 1725^\circ\text{C}$ [109], nízkou difuzivitou pro kyslík a za přítomnosti boru tvorbou tzv. borosilikátových skel. Zvyšuje stabilitu oxidové vrstvy vyplňující póry, omezuje jejich vznik a také vypařování B_2O_3 [104]. Křemík, resp. SiO_2 , tak výrazným způsobem zlepšuje oxidační odolnost diboridů přechodových kovů, zejména do teploty $\approx 1800\text{ }^\circ\text{C}$ [108, 110, 111, 112, 113, 114].

4 Příprava tenkých vrstev pomocí nízkoteplotních výbojů

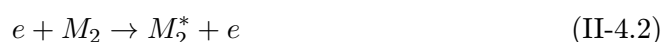
4.1 Procesy v nízkoteplotním plazmatu

Nízkoteplotní plazmové výboje jsou silně tepelně nerovnovážné. Energie je do výboje předávána prostřednictvím elektromagnetického pole, kdy teplota vysoce pohyblivých elektronů ($\mu_e \gg \mu_i$) je řádově vyšší než teplota iontů ($T_e \gg T_i$). V doutnavém výboji dochází k celé řadě elastických i neelastických srážkových procesů. Zatímco elektrony a plně ionizované atomy mají pouze kinetickou energii, atomy, molekuly a částečně ionizované atomy a molekuly mohou být ionizovány, rekombinovány, excitovány a deexcitovány v souladu se změnami jejich potenciální energie. Mezi nejdůležitější elektronové nepružné srážkové procesy, které jsou zásadní pro udržení výboje a plazmochemické reakce ve výboji a na površích pevných látek ve výbojových komorách patří [115]:

- Ionizace



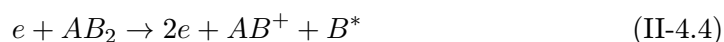
- Excitace



- Disociace



- Disociativní ionizace



- Záchyt elektronu



- Disociativní záchyt elektronu



Dále se vyskytují srážkové procesy mezi ionty a neutrály (v základním, excitovaném nebo metastabilním stavu):

- Symetrický přenos náboje



- Nesymetrický přenos náboje



- Srážka metastabil–neutrál



- Ionizace metastabil–metastabil



A a B představují atomy v základních stavech, AB a M molekuly v základních stavech, e je elektron a indexy $*$, $+$ a $-$ označují atomy, resp. molekuly v excitovaných a ionizovaných stavech. U molekul dochází také k excitacím rotačních a vibračních stavů, které jsou sice mnohem méně energeticky náročné, ale vedou ke zvýšeným ztrátám energie elektronů při srážkových procesech (např. při reaktivních depozicích).

4.2 Mechanismus rozprašování

Při interakci dopadajícího iontu s materiálem terče dochází k celé řadě procesů, které zahrnují: zpětný rozptyl iontu, uvolnění (rozprašení) neutrálních nebo ionizovaných atomů terče, emisi sekundárních elektronů a fotonů, desorpci adsorbovaných atomů a molekul reaktivního plynu z povrchu terče, vznik kolizních kaskád a bodových defektů, lokální ohřev a amorfizaci povrchové vrstvy terče, implantaci iontů a vznik chemických sloučenin. Nej důležitější procesy při interakci ionizovaných částic s terčem jsou zobrazeny na obr. II-2.1.

Tyto procesy jsou závislé zejména na energii dopadajících iontů a složení terčového materiálu. Při velmi nízkých energiích (od několika eV po 30–50 eV) dochází k velice slabému rozprašování, většinou omezenému pouze na slabě vázané na povrchu terče adsorbované částice. Zde se nabízí využití pro naprašování vrstev za asistence relativně nízkého předpětí na substrátech, které však může zásadním způsobem ovlivnit (zlepšit) vlastnosti vrstev.

Při energiích ≈ 100 – 1000 eV (knock-on režim) dochází k interakci iontu s atomy terče, které dále předávají energii okolním atomům. Při dopadu iontu většinou dochází k rozprašení pouze jednotlivých atomů, většina interagujících atomů zůstává součástí pevné látky. Tento režim se využívá při fyzikálním rozprašování.

Při energiích ≈ 2 – 50 keV dochází po dopadu iontu ke vzniku kolizních kaskád, kdy dochází k rozbití vazeb v celé oblasti v okolí místa dopadu iontu. I když je rozprašovací

výtěžek při těchto energiích vyšší než v knock-on režimu, požadované vysoké energie (a napětí) na terči a s tím spojené problémy s přehříváním povrchu terče činí tento způsob přípravy vrstev nepraktický pro průmyslové nasazení. Těchto energií nalétávajících částic využívají zejména analytické metody jako jsou RBS nebo SIMS [116].

Další zvyšování energie iontů nad 50 keV je již pro rozprašování prakticky nevyužitelné. Vysoká energie iontů způsobuje, že se nalétávající částice dostává v terčovém materiálu relativně daleko od povrchu (> 100 nm) a její vliv na rozprašování rychle klesá. Využití těchto energií je tedy zejména v oblasti iontové implantace, např. při přípravě dopovaných polovodičových materiálů.

4.3 Systémy pro naprašování tenkých vrstev

Vzhledem k velmi širokému spektru konfigurací systémů pro naprašování tenkých vrstev jsou v následujících odstavcích popsány pouze ty, které se týkají předložené disertační práce. Hnací silou pro vývoj naprašovacích systémů v posledních 40-ti letech byla zejména snaha o:

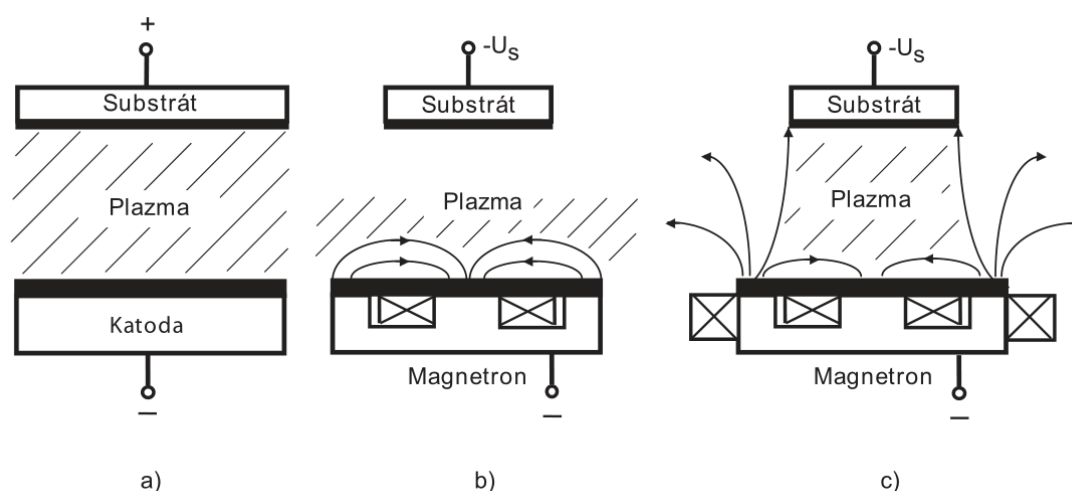
- Zvýšení depoziční rychlosti
- Nárůst využitelné depoziční plochy
- Redukce ohřevu substrátů během depozice
- Rozprašování při sníženém tlaku
- Umožnění naprašování na komplexní tvary substrátů
- Zvýšení stupně ionizace
- Depozice nevodivých tenkých vrstev

4.3.1 Diodové dc naprašování

Naprašování vrstev pomocí doutnavých výbojů patří do skupiny PVD procesů. Pro přípravu vrstev je výchozí materiál, tzv. terč, umístěn proti substrátu ve vakuové komoře (obr. II-4.1-a). Komoře je následně vyčerpána na základní tlak, který je v závislosti na procesu nejčastěji volen v rozmezí 10^{-3} – 10^{-8} Pa. Samotný depoziční proces probíhá v inertní atmosféře, tzv. pracovním plynu (nejčastěji Ar), při tlacích $\approx 0,1$ – 1 Pa. Na terč je přivedeno záporné napětí, typicky mezi 0,5 a 2 kV. Zdrojem iontů u diodového naprašování je doutnavý výboj, který je tvořen souborem volných nabitých částic (elektrony, kladné i záporné ionty), atomů a molekul. U diodového naprašování je pouze $\approx 1\%$ dodané energie využito pro rozprašování terčových částic, zbylých 99% je ztraceno při ohřevu terče a ztrátami sekundárních elektronů.

4.3.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování znamenalo výrazný pokrok v přípravě tenkých vrstev. Jeho vývoj umožnil oproti diodovým systémům naprašování při vyšších depozičních rychlostech a nižších tlacích, napětích na terči a teplotách substrátů. Magnetronové naprašování je možno rozdělit do dvou skupin: s vyváženým a nevyváženým magnetronem. U vyváženého magnetronu dochází k uzavření siločar magnetického pole v těsné blízkosti (většinou do 60 mm) terče, kde je udržován výboj (obr. II-4.1-b). U nevyváženého magnetronu je vnější magnet většinou posílen, a tak dochází k významnému navýšení toku nabitých částic na substrát (obr. II-4.1-c).



Obr. II-4.1: Posun ve vývoji naprašovacích systémů: (a) diodový, (b) s vyváženým magnetronem a (c) s nevyváženým magnetronem [117]. Pro přípravu vrstev diskutovaných ve výsledkové části (V. oddíl) byl použit naprašovací systém s nevyváženým magnetronem.

4.3.3 Pulzní reaktivní magnetronové naprašování

Hlavní výhodou RMS je možnost využití kovových terčů (ať už jednoprvkových nebo slitinových) pro přípravu vrstev na bázi nitridů, oxidů, karbidů, sulfidů, karbonitridů, atd. K rozprašování kovového terče dochází v reaktivní atmosféře (N₂, O₂, acetylen, metan, H₂S, atd.) často ve směsi s inertním plynem (zejména Ar). Molekuly reaktivního plynu jsou ve výboji ionizovány a disociovány, zvyšuje se jejich reaktivnost a dochází k jejich začlenění do vznikající vrstvy. Odpadá tak nutnost použití keramických terčů, jejichž výroba je finančně náročná a mnohdy také problematická z hlediska udržení požadované vysoké čistoty materiálu. Pro rozprašování keramických terčů s nízkou elektrickou vodivostí je navíc nutné použít radiofrekvenční zdroj, což s sebou přináší další technické i finanční nároky kromě většinou výrazně snížené depoziční rychlosti.

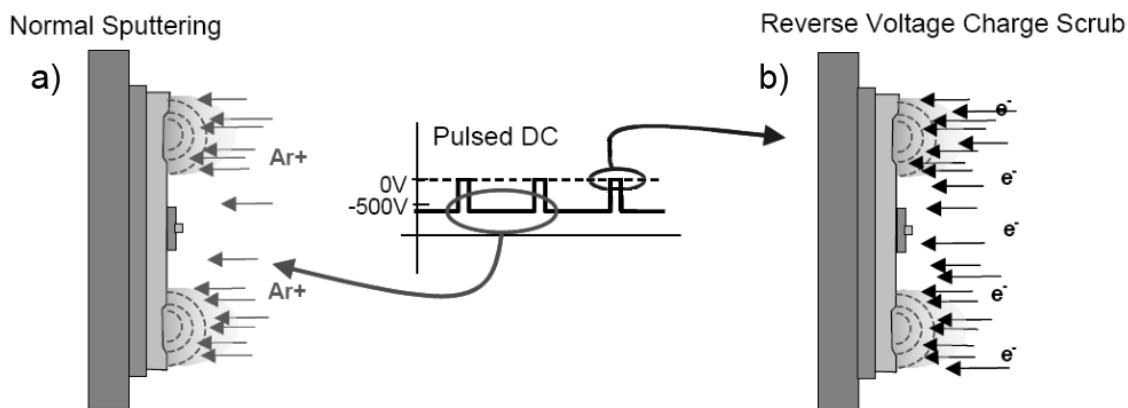
Podle množství reaktivního plynu v depoziční atmosféře může být proces reaktivního naprašování rozdělen na tři módy: kovový, přechodový a reaktivní. Při magnetronovém naprašování v reaktivním modu dochází k takzvanému otrávení terče. Mezi reaktivním plynem a terčem dochází k chemické reakci a na jeho povrchu se může vytvářet nevodivá vrstva. Ta má za následek pokles depoziční rychlosti a_d ($a_{d(\text{Me})}/a_{d(\text{MeN})} \approx 5\text{--}15$), který je způsoben mnohem nižším rozprašovacím výtěžkem γ ($\gamma_{\text{Me}} > \gamma_{\text{MeN}}$) a často i poklesem napětí na magnetronu U_d [10]. Na povrchu nevodivé vrstvy se díky iontovému toku hromadí kladný náboj (obr. II-4.2-a). Terč má polaritu zápornou, nevodivá vrstva tak představuje kondenzátor o kapacitě:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (\text{II-4.11})$$

kde Q je nahromaděný náboj, U je úbytek napětí napříč vrstvou ($U \approx U_d$), ϵ je relativní permitivita vrstvy, ϵ_0 je permitivita vakua, A je plocha vrstvy a d je její tloušťka. Pokud ze vztahu II-4.11 vyjádříme nábojovou hustotu σ , dostáváme [118]:

$$\sigma = j_i t = \frac{Q}{A} = \epsilon \epsilon_0 \frac{U}{d} = \epsilon \epsilon_0 E, \quad (\text{II-4.12})$$

kde j_i je proudová hustota (iontů) tekoucí na nevodivou vrstvu po dobu t a E je intenzita elektrického pole uvnitř vrstvy. Za předpokladu homogenity výboje v oblasti erozní zóny terče můžeme proudovou hustotu stanovit z hodnoty výbojového proudu I_d a plochy erozní zóny A . Při nárůstu intenzity elektrického pole E nad hodnotu E_{krit} dochází k překročení

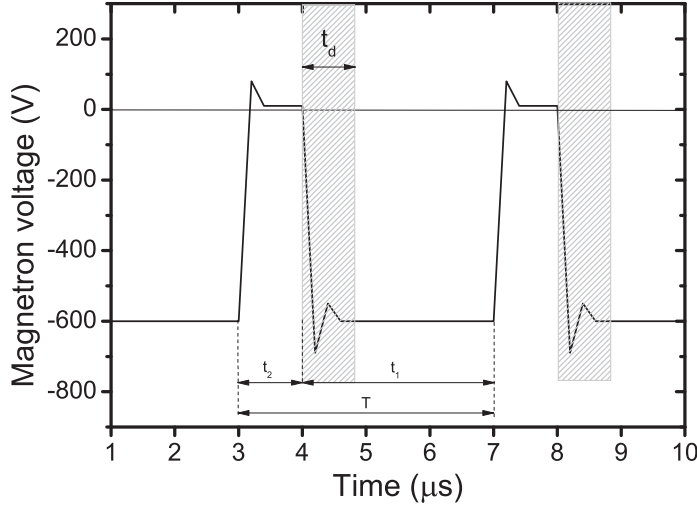


Obr. II-4.2: Schématické znázornění průběhu napětí na terči při unipolárním magnetronovém pulzním dc naprašování a jeho vlivu na bombardování terče nabitými částicemi. Během negativního napěťového pulzu dochází k nabíjení nevodivé vrstvy kladnými ionty pracovního a reaktivního plynu (a). Během t_{off} je kladný náboj na povrchu terče neutralizován tokem vysoce pohyblivých elektronů (b). Převzato a upraveno z [119].

dielektrické pevnosti nevodivé vrstvy, k jejímu průrazu a vzniku mikrooblouku. Ten má za následek lokální přehřátí terče a emisi částic o velikosti několika mikrometrů (kapičky a makročástice). Makročástice začleněné do vznikající vrstvy mohou negativně ovlivňovat například její mechanické vlastnosti, vysokoteplotní stabilitu a zejména vlastnosti optické. Čas t_{krit} , za který dojde k elektrickému průrazu nevodivé vrstvy a vzniku mikrooblouku, může být vyjádřen ze vztahu II-4.12 jako:

$$t_{krit} = \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{j_i} \quad (\text{II-4.13})$$

Na začátku každého negativního pulzu dochází k rychlé změně potenciálu terče, elektrony z jeho blízkosti jsou urychleny mimo tuto oblast, zatímco odezva iontů s nižší pohyblivostí μ ($\mu_e \gg \mu_i$) je výrazně pomalejší. Na začátku každého pulzu tak existuje doba t_d (obr. II-4.3), během které prakticky nedochází k rozprašování terče.



Obr. II-4.3: Schéma průběhu pulzního napětí na terči s vyznačenými časy T (perioda pulzů), t_1 (délka pulzu), $t_2 = T - t_1$ a t_d (během kterého dochází k omezenému rozprašování na začátku každého pulzu).

To je dáno nutností iontů překonávat na začátku každého pulzu vzdálenost odpovídající tloušťce sheathu d_{sh} pro získání dostatečné kinetické energie k účinnému rozprašování terče. Ionty ve vzdálenosti $< d_{sh}$ nemohou využít celý potenciálový spád v sheathu V_{sh} a jejich role při rozprašování je omezena. Při uvažování bezsrážkového sheathu, stacionárních podmínek během pulzu a zanedbání sekundární emise elektronů je možné d_{sh} stanovit z Child-Langmuirovy rovnice [120]:

$$d_{sh} = \left(\frac{4}{9} \epsilon_0 \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2e}{m_i} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{V_{sh}^{\frac{3}{4}}}{j_i^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{II-4.14})$$

kde e je náboj elektronu a m_i je hmotnost iontu. Když za j_i a V_{sh} dosadíme typické hodnoty použité v této práci (8 mA/cm², resp. 600 V) a za m_i hmotnost Ar iontu, dostáváme $d_{sh} \approx 1$ mm. Pokud budeme uvažovat typické rychlosti iontů (10³–10⁴ m/s), dostáváme čas nutný k překonání sheathu ≈ 100 –1000 ns.

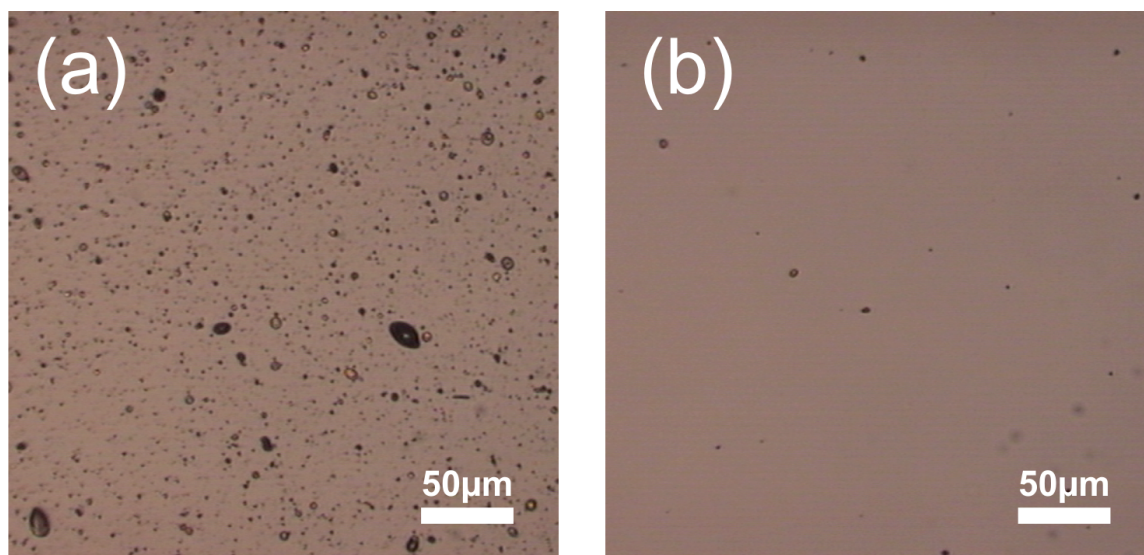
Navíc doba τ_r , za kterou dokáže iont zareagovat na změnu elektrického pole, je úměrná převrácené hodnotě plazmové frekvence iontů ω_{pi} :

$$\tau_r \approx \frac{1}{\omega_{pi}} = \left(\frac{n_i Z^2 e^2}{\epsilon_0 m_i} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{II-4.15})$$

kde n_i je koncentrace iontů na hranici sheathu a Z je stupeň ionizace iontu. Při $n_i \approx 10^{17}$ m⁻³ [121] a $Z = 1$ dostáváme $\tau_r \approx 100$ ns. Ve vztahu je však nutno uvažovat s poklesem

koncentrace iontů během t_2 . Pokles n_i o dva řády znamená nárůst $\tau_r \approx 1000$ ns. Tento odhad spolu s dobou nutnou k překonání sheathu je v dobré shodě s experimentálními hodnotami ($t_d = 500\text{--}1000$ ns) [122, 123] získanými při naprašování ZnO-Al, TiO₂ a CrB₂ vrstev při různých frekvencích (100–350 kHz) a poměrech t_1/T (50–80 %).

Z uvedeného je patrné, že při nárůstu frekvence zdroje a nízkém poměru t_1/T dochází k poklesu depoziční rychlosti. Při volbě vhodné frekvence pulzního naprašování v reaktivní atmosféře je tedy nutné zachovat vysoký poměr t_1/T , avšak s ohledem na hodnotu t_{krit} , tak aby během každého pulzu došlo k neutralizaci nahromaděného náboje z povrchu dielektrické vrstvy (obr. II-4.2-b) na povrchu terče a tím k zamezení vzniku výbojových nestabilit. Při pulzním naprašování se využívá tří režimů [124]: i) unipolární, ii) bipolární symetrický a iii) bipolární asymetrický. V rámci této práce byl využíván unipolární režim.



Obr. II-4.4: Porovnání povrchů vrstev Si-B-C-N připravených pomocí kontinuálního (a) a pulzního (b) dc reaktivního magnetronového naprašování.

Na obrázku II-4.4 je patrná změna v koncentraci defektů na povrchu i v objemu (vrstva je transparentní) vrstvy Si-B-C-N připravené pomocí kontinuálního, resp. pulzního reaktivního magnetronového naprašování z terče o složení (B₄C)₂₅Si₇₅ ve výbojové atmosféře o složení 50 % N₂ + 50 % Ar, při $T_s = 350$ °C a $U_b = -100$ V, resp. U_f , tedy za shodných depozičních podmínek použitých i v této práci (viz. oddíl V).

Oddíl III

Cíle dizertační práce

Předložená dizertační práce se zabývá přípravou tenkých vrstev na bázi Si–B–C–N a (Zr)–B–C–(N) pomocí pulzního magnetronového naprašování a studiem jejich vlastností.

Cíle dizertační práce v oblasti studia vrstev Si–B–C–N jsou:

1. Připravit sérii vrstev s různými depozičními parametry pomocí terče $(B_4C)_{25}Si_{75}$ a prostudovat jejich vlastnosti a oxidační odolnost do 1300 °C v syntetickém vzduchu.
2. U vybraných vzorků provést detailní studii stability složení a vlastností vrstev za velmi vysokých teplot v syntetickém vzduchu a v inertních plynech.

Cíle dizertační práce v oblasti studia vrstev (Zr)–B–C–(N) jsou:

1. Prostudovat vliv složení terče B_4C –(Zr) na depoziční parametry, složení a vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N).
2. Prostudovat vliv složení výbojové atmosféry N_2 –Ar na depoziční parametry, složení a vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N).
3. Pro vybrané kombinace složení terče B_4C –(Zr) a výbojové atmosféry N_2 –Ar prostudovat vliv depoziční teploty na depoziční parametry, složení a vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N).
4. U vybraných vrstev provést studii oxidační odolnosti a tepelných a elektrických vlastností.

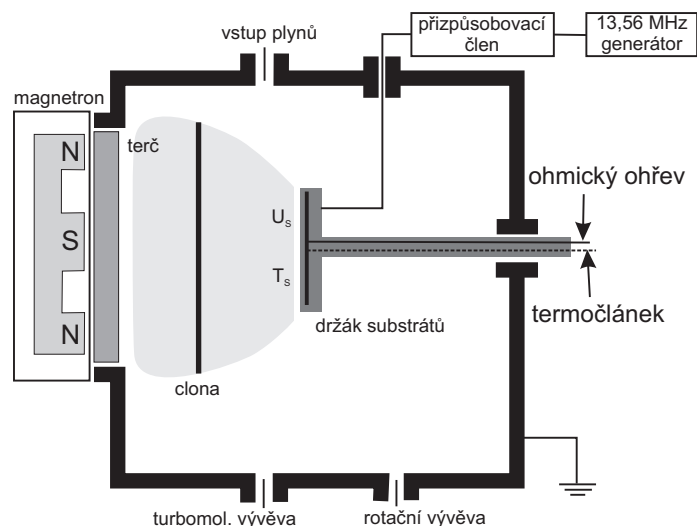
Oddíl IV

Metody zpracování

1 Depoziční systém pro přípravu tenkých vrstev

1.1 Depoziční aparatura

Depoziční aparatura (obr. IV-1.1) byla tvořena válcovou nerezovou vakuovou komorou o průměru 445 mm a výšce 500 mm a obdélníkovým nevyváženým vodou chlazeným magnetronem s terčem o rozměrech 254×127 mm. Objem uzemněné komory byl ≈ 80 l a vnitřní povrch ≈ 1 m². Pohyblivá clona byla využívána k oddělení prostoru mezi terčem a držákem substrátů při jejich čištění v argonovém výboji a také ke stabilizaci výbojových podmínek bezprostředně před samotnou depozicí.



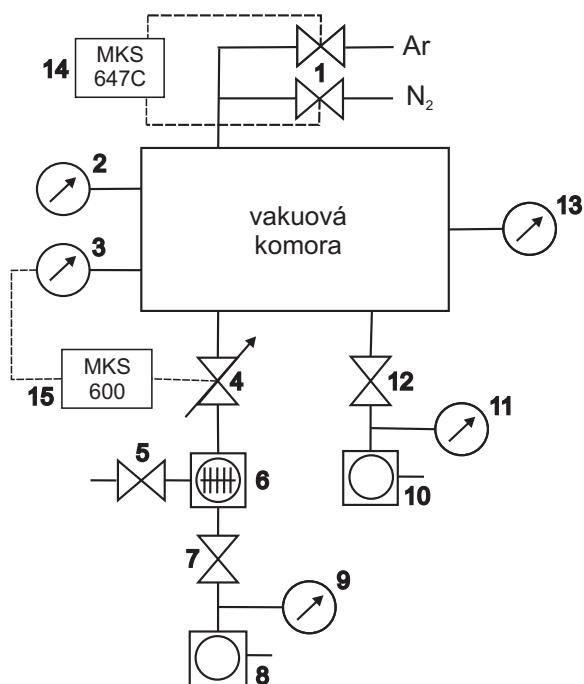
Obr. IV-1.1: Náčrtek aparatury Balzers použité pro přípravu vrstev na bázi Si-B-C-N a (Zr)-B-C-(N) ve verzi s ohmickým ohřevem substrátů.

1.2 Čerpací systém a systém pro měření tlaku

Blokové schéma čerpacího systému a systému pro měření tlaku je na obr. IV-1.2. Čerpací systém byl tvořen rotační olejovou vývěvou pro dosažení tlaku ≈ 3 Pa a turbomolekulární vývěvou, která byla předčerpávána membránovou vývěvou, pro dosažení základního tlaku před depozicí (3×10^{-3} Pa) a tlaku během depozice (0,5 Pa). Rotační vývěva (Alcatel 2033C2) měla čerpací rychlost 30 m³/hod a mezní tlak ≈ 1 Pa. Turbomolekulární vývěva (Pfeiffer Vacuum TMP 1600) dosahovala čerpací rychlosti 1400 l/s pro dusík a její mezní tlak byl $\approx 10^{-6}$ Pa. Membránová vývěva (Pfeiffer Vacuum MVP 160-3) měla čerpací rychlost 10 m³/hod a mezní tlak ≈ 200 Pa. Mezní tlak celého systému byl $\approx 10^{-4}$ Pa.

Piraniho měrky byly použity pro měření tlaku (v rozsahu 10^{-1} – 10^5 Pa) v komoře, na výstupu z rotační vývěvy a mezi turbomolekulární a membránovou vývěvou. Základní tlak před deposicí byl měřen pomocí ionizační měrky (rozsah 10^{-4} – 10^0 Pa) a tlak během deposice Baratronem MKS 127.

Výbojové plyny argon a dusík (o čistotě 5.0) byly přivedeny do komory z tlakových lahví přes průtokové ventily řízené čtyřkanálovým průtokoměrem MKS 647C. Celkový průtok plynů během deposice byl ≈ 25 sccm. Celkový tlak v komoře během deposice byl udržován pomocí lamelárního ventilu mezi turbomolekulární vývěvou a komorou, který byl ovládán řídicí jednotkou MKS 600.



Obr. IV-1.2: Blokové schéma čerpacího systému a systému pro měření tlaku: 1–průtokové ventily pro přívod plynů, 2–ionizační měrka, 3–Baratron, 4–lamelární ventil, 5–zavzdušňovací ventil, 6–turbomolekulární vývěva, 7,12–ventily, 8–membránová vývěva, 9,11,13–Piraniho měrky, 10–rotační vývěva, 14–průtokoměr, 15–řídicí jednotka lamelárního ventilu

1.3 Elektrické zdroje

Terč mohl být napájen buď kontinuálním dc zdrojem Balzers o maximálním výkonu 10 kW ($U_{\max} = 1000$ V, $I_{\max} = 20$ A) nebo unipolárním pulzním dc zdrojem Rübiger MP 120 o maximálním průměrném výkonu 50 kW ($U_{\max} = 1000$ V, $I_{\max} = 120$ A). Délka pulzu t_1 byla nastavitelná v intervalu 4–1000 μ s, délka pauzy t_2 v intervalu 10–1000 μ s tak, aby byla splněna podmínka $t_1 + t_2 \geq 20$ μ s. Parametry t_1 a t_2 byla určena perioda $T = t_1 + t_2$, frekvence pulzů $f_p = 1/T$ a poměr t_1/T (obr. II-4.3).

Průběhy napětí na magnetronu U_m a výbojového proudu na terč I_d byly zaznamenávány pomocí osciloskopu a následně použity pro výpočet průměrného výbojového proudu na terč přes periodu I_{da} pomocí vztahu:

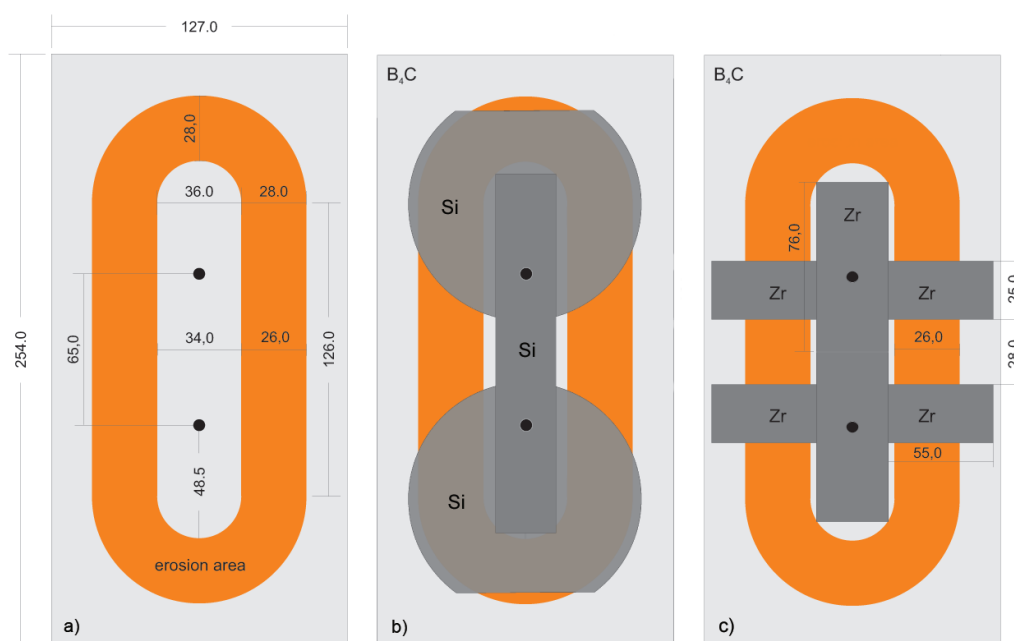
$$I_{da} = \frac{1}{T} \int_0^T I_d(t) dt, \quad (\text{IV-1.1})$$

Průměrný výkon přes periodu P_a byl stanoven na základě vztahu: $P_a = U_m I_{ad}$, kde vzhledem k obdélníkovému průběhu napětí na magnetronu byla za U_m dosazena stacionární hodnota napětí během pulzu.

Předpětí na držáku substrátů bylo generováno pomocí radiofrekvenčního zdroje (13,56 MHz) Balzers o maximálním výkonu 2 kW. Součástí zdroje byl i přizpůsobovací člen pro minimalizaci odraženého rf výkonu. Pomocí rf předpětí na držáku substrátů je možné ovlivňovat energii dodanou do vrstvy tokem iontů, a to bez ohledu na elektrickou vodivost vrstvy nebo použitých substrátů. rf předpětí na substrátech bylo ve vybraných případech využíváno ke studiu vlivu zesíleného iontového bombardování vznikající vrstvy a k iontovému očištění substrátů bezprostředně před samotnou depozicí (viz. kap. IV-1.6).

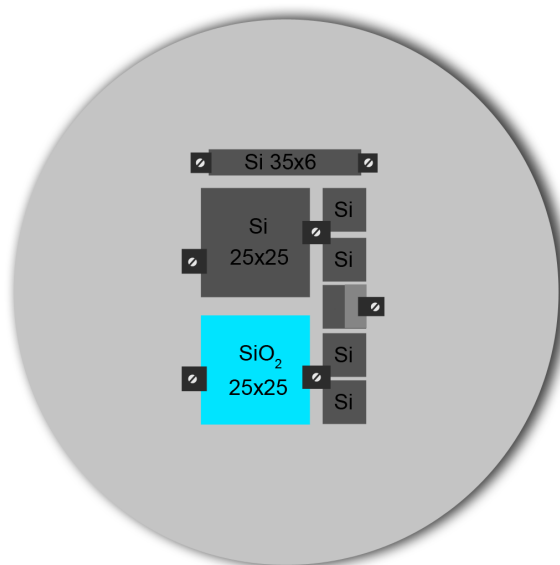
1.4 Složení terčů

Pro depozice všech vrstev byl použit terč B_4C (obr. IV-1.3-a) o čistotě 99,5 % a rozměrech $127 \times 254 \times 5 \text{ mm}^3$ připájený na měděnou základní desku. V případě vrstev Si-B-C-N bylo překryto 75 % erozní zóny křemíkovými wafery o čistotě 99,9 % a tloušťce $525 \mu\text{m}$ (obr. IV-1.3b).



Obr. IV-1.3: Nákrasy terčů použitých v této práci pro depozice vrstev (a) B-C-(N), (b) Si-B-C-N (při 75 % Si v erozní zóně terče) a (c) Zr-B-C-(N) (při 25 % Zr v erozní zóně terče). Oranžovou barvou je vyznačen přibližný tvar erozní zóny terče. Rozměry uvedeny v mm.

Pro přípravu vrstev Zr-B-C-(N) byla erozní zóna terče B_4C překryta příslušným počtem zirkoniových destiček o čistotě 99,5 % a rozměrech $55 \times 12,5 \times 3 \text{ mm}^3$, $55 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$ a $55 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$ (obr. IV-1.3-c).



Obr. IV-1.4: Standardní rozmístění Si a SiO₂ substrátů na nízkoteplotním držáku. Stejným způsobem byly rozmístěny substráty také na vysokoteplotním držáku. Pro TGA nad 1300 °C a DSC analýzy byla část Si substrátů nahrazena substráty Cu a SiC (viz. kapitola IV-1.6).

1.5 Držáky substrátů

Pro depozice vrstev Si–B–C–N a (Zr)–B–C–(N) byly použity dva typy držáků substrátů. Držáky substrátů byly umístěny v ose terče ve vzdálenosti 100 mm od povrchu terče. Na oba typy bylo možno přivést předpětí z radiofrekvenčního zdroje (viz. kap. IV-1.3).

Pro depozice vrstev Si–B–C–N byl použit držák substrátů s celkovou plochou 625 cm², kruhového průřezu o průměru 125 mm (obr. IV-1.4). Držák umožňoval ohmický ohřev substrátů do teploty 400 °C. Pro depozice vrstev (Zr)–B–C–(N) byl využíván vysokoteplotní držák substrátů kruhového průřezu o průměru 75 mm pracující na principu infračerveného ohřevu, který umožňoval ohřev substrátů do teploty přes 700 °C.

Pro umístění substrátů byl využíván prostor ve středu držáků o ploše přibližně 60 × 45 mm². V tomto prostoru byla zajištěna vysoká homogenita vrstev (ověřeno experimentálně na Si waferu o průměru 80 mm). Teplota povrchu držáku byla řízena pomocí termočlánků typu J a PID regulátoru. Měřená teplota byla kalibrována pomocí termočlánků připevněných k vnějšímu povrchu držáku (v místech pro umístění substrátů) a pro teploty do 350 °C také pomocí teplotně citlivých proužků. Radiofrekvenční rušení signálu termočlánků bylo odstraněno pomocí odrušovacího filtru.

1.6 Přehled použitých substrátů a jejich příprava před depozicí

Všechny použité substráty (tab. IV-1.1) byly před depozicí čištěny v acetonu v ultrazvukové pračce po dobu 20 min. Po vyjmutí z acetonu byly vzorky osušeny proudem vzduchu a připevněny na držák substrátů. Držák se vzorky byl umístěn do vakuové komory. Po vyčerpání systému na základní tlak byl povrch substrátů a terče čištěn v argonovém výboji

při tlaku 0,3 Pa (tok Ar \approx 14 sccm), rf předpětí na substrátech -500 V a středním výkonu na terči v periodě 500 W.

Tab. IV-1.1: Přehled použitých substrátů a jejich rozměry.

Materiál	Si(100)	Si(100)	Si(100)	6H-SiC(0001)	Cu	Lab. sklo
Rozměr (mm ²)	10×10	35×5	25×25	10×10	40×25	25×25
Tloušťka (mm)	0,381	0,381	0,381	0,45	0,5-0,6	1,2

Substráty byly po depozici využity k jednotlivým analýzám:

- **Si(100), 10x10 mm²** – pro měření mechanických vlastností, tloušťky vrstev, prvkového a fázového složení, optických vlastností, tepelné vodivosti a vysokoteplotní stability do 1300°C v heliu nebo syntetickém vzduchu (80 % N₂ + 20 % O₂).
- **Si(100), 35x5 mm²** – pro stanovení vnitřního pnutí vrstev pomocí Stoneyho formule.
- **Si(100), 25x25 mm²** – pro měření mechanických vlastností a pro tribologická měření.
- **6H-SiC(0001), 10x10 mm²** – pro měření vysokoteplotní stability v heliu a syntetickém vzduchu nad 1300°C.
- **Laboratorní sklo, 25x25 mm²** – pro stanovení elektrické vodivosti vrstev čtyřbodovou metodou.
- **Cu, 40x25 mm²** – pro diferenční skenovací kalorimetrii a termogravimetrickou analýzu vrstev. Měděné substráty byly před depozicí vyleštěny a po depozici odleptány v kyselině (viz. kap. IV-2.7).

2 Metody pro analýzu tenkých vrstev

2.1 Stanovení vnitřního pnutí a tloušťky vrstev

Pro měření vnitřního pnutí a tloušťky vrstev byl použit mechanický profilometr Dektak 8 Stylus Profiler firmy Veeco. Během měření snímá měřicí hrot Si₃N₄ (o poloměru 12,5 μm) profil vzorku. Z výsledného profilu je možné získat průhyb vzorku, případně tloušťku tenké vrstvy. Hrot měl při všech měření definovanou zátěž 15 mg, rychlost snímání byla 0,5 mm/s v případě měření průhybu vzorku a 0,2 mm/s při měření tloušťky vrstvy. Maximální vertikální rozlišení přístroje je 0,75 nm.

Hodnoty vnitřního pnutí vrstev byly stanoveny pomocí Stoneyho formule [125]. Průhyb vzorku byl měřen vždy před depozicí (na substrátu bez vrstvy) a po depozici. Jako substráty byly použity Si(100) proužky o rozměrech 35 × 5 mm² a tloušťce 0,381 mm.

Tloušťka vrstev byla stanovena na základě měření výšky schodu na rozhraní mezi substrátem bez vrstvy a substrátem s vrstvou. Pro vytvoření schodu byla před depozicí část Si(100) substrátu ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) překryta Si proužkem ($10 \times 5 \text{ mm}^2$). Depoziční rychlost $a_d = d/t$ byla stanovena na základě znalosti tloušťky vrstvy d a doby trvání depozice t .

2.2 Měření mechanických vlastností

Mikroindentační měření

Mikrotvrdot vrstev, modifikovaný Youngův modul a elastické zotavení vrstev byly měřeny pomocí mikroindentoru Fischerscope H-100B. Během indentačních měření dochází k postupnému zvyšování zátěžné síly působící na indentor (v této práci byl použit diamantový Vickersův indentor o vrcholovém úhlu 136°) a zaznamenávání hloubky jeho vniku do zkoumaného tělesa (tenké vrstvy). Celý měřicí proces je počítačem řízený a umožňuje automatizované měření v definovaných bodech za definovaných podmínek. Výsledkem je sada zatěžovacích a odlehčovacích křivek (obr. IV-2.1), ze kterých je možné stanovit mikrotvrdot a elasticko-plastické vlastnosti tenké vrstvy.

Indentační mikrotvrdot tenkých vrstev je dána vztahem:

$$H = \frac{F_{max}}{24,50 \times h_c^2}, \quad (\text{IV-2.1})$$

kde F_{max} je maximální zátěžná síla a h_c je korigovaná hloubka vniku, která je dle normy ISO 14577 dána vztahem:

$$h_c = h_{max} - \epsilon(h_{max} - h_{pl}), \quad (\text{IV-2.2})$$

kde h_{max} je maximální hloubka vniku, h_{pl} je plastická hloubka a ϵ je korekční faktor na tvar hrotu ($\epsilon = 0,75$ pro Vickersův a Berkovichův indentor [126]).

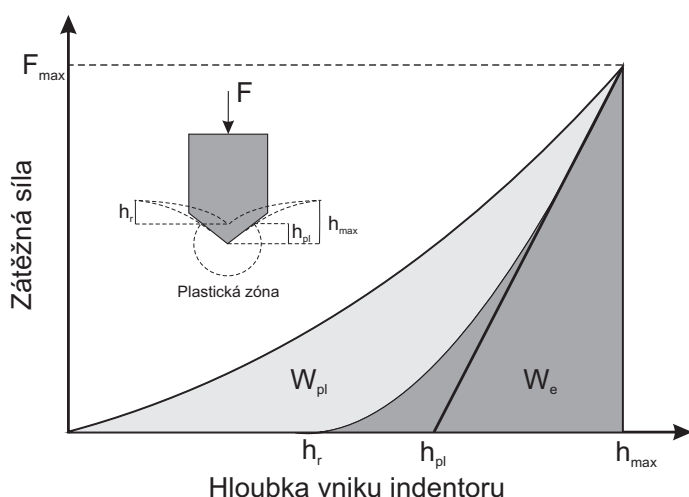
Elastické zotavení (elastická vratnost) je definováno jako poměr W_e/W_{pl} , kde W_e je elastická část a W_{pl} plastická část celkové přetvárné práce. Elastické práci odpovídá plocha pod odlehčovací křivkou, plastické práci potom plocha mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou (obr. IV-2.1).

Modifikovaný Youngův modul E^* je stanoven jako směrnice tečny lineární části odlehčovací křivky (obr. IV-2.1) a je dán vztahem:

$$E = E^*(1 - \nu^2), \quad (\text{IV-2.3})$$

kde ν je Poissonův poměr, který je dán poměrem relativního příčného prodloužení k relativnímu podélnému stlačení materiálu a vyjadřuje stlačitelnost materiálu při elastické deformaci (závisí na druhu materiálu).

Aby při měření mechanických vlastností vrstev indentačními metodami nedocházelo k ovlivnění výsledků (např. vlivem substrátu, vysokou elasticitou vrstev nebo konečnými rozměry vzorku), je zapotřebí dodržovat následující pravidla:



Obr. IV-2.1: Schématické znázornění zatěžovací a odlehčovací křivky získané při indentačním měření mechanických veličin.

- Maximální hloubka vtisku h_{\max} by měla být menší než 10 % tloušťky vrstvy d^1
- Poměr maximální hloubky vtisku a tloušťky vrstvy by měl být menší než 0,1
- Drsnost povrchu R_a vzorku by měla být menší než 5 % maximální hloubky vtisku
- Vzdálenost mezi jednotlivými vtisky by měla být větší než dvojnásobek úhlopříčky vtisku
- Vzdálenost vtisku od hrany vzorku by měla být větší než trojnásobek úhlopříčky vtisku
- Použitá maximální zátěžná síla by měla být volena tak, aby mikrotvrdość nebyla na velikosti této síly příliš závislá

S ohledem na uvedená pravidla bylo v této práci zvoleno lineární zatěžování indentoru na maximální hodnotu 20, 30 a 50 mN (při kterých mechanické vlastnosti nevykazovaly závislost na zatížení), setrvání 5 s při maximální zatěžovací síle a následné lineární odlehčování. Na vzorek o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$ byla umístěna matice 25 vtisků pravidelně rozmístěných po ploše vzorku. Výsledné mechanické vlastnosti byly vyhodnoceny pomocí software WIN-HCU dodávaným s přístrojem Fischerscope, který mimo jiné umožňuje odstranit defektní křivky. K výpočtu výsledných průměrných hodnot mikrotvrdości, modifikovaného Youngova modulu pružnosti a elastického zotavení pro jednotlivé vzorky bylo použito vždy nejméně 15 indentačních křivek. Relativní chyba ve všech případech měření tvrdości nepřesahovala 7 %.

Nanoindentační měření

Nanoindentační měření pro stanovení tvrdości a Youngova modulu vrstev byla provedena pomocí přístroje Hysitron Ubi 1 Nanomechanical Test Instrument s Berkovichovým

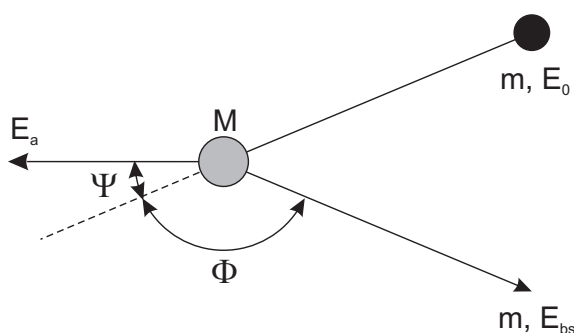
¹Někteří autoři uvádějí (např. [127]), že pro supertvrde materiály by poměr h_{\max}/d měl být maximálně 5 %.

indentorem. Pro měření bylo zvoleno lineární zatěžování indentoru na maximální hodnotu 5000 μN , setrvání 2 s při maximální zatěžovací síle a následné lineární odlehčování. Na každém vzorku bylo provedeno 15 měření v matici 3×5 se vzdáleností mezi jednotlivými indentacemi 2 μm .

2.3 Prvkové složení vrstev

Prvkové složení vrstev bylo stanoveno metodou Rutherfordova zpětného rozptylu (RBS) pro těžší prvky (bor, uhlík, dusík, kyslík, křemík, argon a zirkonium) a metodou detekce odražených atomů (ERDA) pro vodík.

RBS (Rutherford backscattering spectrometry) umožňuje stanovit koncentrace atomů (včetně hloubkových profilů), tloušťku a plošnou hustotu (atom/cm^2) tenkých vrstev. Jedná se o kvantitativní, nedestruktivní metodu s vysokým rozlišením hloubkových profilů (typicky několik nm) bez nutnosti použití referenčního vzorku. Nevýhodou je nízká citlivost pro detekci velmi lehkých prvků (H-Be). Pro stanovení koncentrace vodíku je tedy zapotřebí použít jinou metodu (např. ERDA). Zkoumaná látka (terč) je bombardována ionty o vysoké energii (typicky 0,5 - 5 MeV), dochází k jejich elastickému rozptylu na atomech terče a následně jsou detekovány detektorem s energiovým rozlišením. Velikost energie zpětně rozptýlených iontů E_{bs} závisí na jejich počáteční energii E_0 , na úhlu rozptylu Ψ a na poměru hmotností iontu (m) a terčového atomu (M) (obr. IV-2.2). Pokud k rozptylu nedojde na povrchu vzorku, dochází při interakci s okolními atomy ke ztrátám energie dopadajícího i rozptýleného iontu. Detekovaný iont tak nese informaci také o hloubkovém profilu vzorku.



Obr. IV-2.2: Geometrie zpětného rozptylu iontu na atomu zkoumané látky využívaná metodou RBS.

Koncentrace atomů B, C, N, O, Si, Ar a Zr byly stanoveny pomocí protonů s energiemi 1,73, 2,21, 2,33, 2,38 a 2,71 MeV rozptýlenými pod úhlem 170° . Detekční limity a přesnost měření byla pro tyto atomy 1–2 at.%. Pro měření koncentrace vodíku v připravených vrstvách byla použita metoda ERDA (Elastic recoil detection analysis) s přesností 0,1–0,2 %. RBS a ERD spektra byla vyhodnocena pomocí softwaru GISA a SIMNRA [128].

2.4 Fázové složení a struktura vrstev

Pro studium fázového složení vrstev bylo využito metody rentgenové difrakce (XRD). Tato metoda je založena na ozařování vzorku elektromagnetickým vlněním o vlnové délce

odpovídající rentgenovému (RTG) záření. Výsledkem interakce RTG záření s látkou může být: (i) procházející primární svazek, (ii) difraktovaný RTG svazek nebo (iii) může dojít k jeho přeměně na jiné formy energie (např. excitace elektronů). Při difrakci dochází k ohybu primárního RTG svazku na elektronech atomů tvořících strukturu zkoumané látky a při splnění podmínek daných Braggovou rovnicí IV-2.4 dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaných vln. Difraktovaný RTG svazek je zachycen detektorem, případně materiálem citlivým na RTG záření.

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \quad (\text{IV-2.4})$$

Fázové složení vrstev bylo určeno pomocí difraktometru PANalytical X'Pert PRO MPD s měděnou výbojkou, produkující charakteristické záření Cu-K α (40 kV, 40 mA) o vlnové délce $\lambda = 0,154187$ nm, a ultra-rychlým polovodičovým detektorem X'Celerator v uspořádání Bragg-Brentano, které umožňuje zaznamenat difraktující záření pouze od krystalových rovin rovnoběžných s povrchem vzorku. Pro potlačení záření Cu-K β byl použit Ni filtr. Vzorky byly skenovány v intervalu $2\Theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ rychlostí $0,02^\circ/\text{s}$. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí programu PANalytical HighScore Plus.

2.5 Analýzy povrchu vrstev

AFM

Morfologie povrchu a drsnost vybraných vrstev (Zr)–B–C–(N), resp. Si–B–C–N byla stanovena pomocí mikroskopie atomárních sil s využitím zařízení Metris 2001A-NC Microscope (Burleigh Instruments), které bylo vybaveno Si₃N₄ hrotem s poloměrem 10 nm. Měření byla provedena v kontaktním módu s předpětím pružiny 0,2 N/m. Povrchová drsnost vrstev S_a byla měřena na ploše $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Detail povrchové morfologie vzorků byl stanoven na ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ v jiné části vzorku.

Mechanická profilometrie

Drsnost R_a vrstev Si–B–C–N byla stanovena pomocí mechanického profilometru (viz. kapitola IV-2.1). Rychlost snímání při měření drsnosti byla 0,01 mm/s.

2.6 Elektronová a laserová konfokální mikroskopie

(HR)–TEM, SAED, EDAX a FFTs

Nanostruktura vrstev byla studována pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Vzorky pro TEM analýzu byly připraveny pomocí mechanického broušení a leštění s následným frézováním pomocí Ar iontů.

Výsledky ze SAED (Selected-area elektron diffraction) a HR–TEM (High-resolution transmission electron microscopy) byly získány pomocí elektronového mikroskopu Hitachi H-9500 (300 keV) vybaveného analyzátozem pro EDAX (X-ray energy-dispersive spectroscopy).

FFTs (Fast Fourier Transformation) na obrázcích z HR-TEM bylo získáno pomocí krystalografického softwaru CRISP.

SEM

Skenovací elektronová mikroskopie je široce používaný nástroj pro analýzy morfologií povrchů (nejen) tenkých vrstev. Dopadající (primární) elektronový svazek je rastrován po povrchu vzorku, zatímco sekundární a/nebo zpětně rozptýlené elektrony jsou detekovány. SEM obrázky povrchu vrstev Si-B-C-N byly získány na zařízení FEI Sirion pracujícím mezi 5 a 15 kV v režimu detekce sekundárních i zpětně odražených elektronů.

LSCM

Laserová skenovací konfokální mikroskopie umožňuje dosahovat vyššího rozlišení než klasická optická mikroskopie. To je dáno detekcí světla pouze z ohniskové roviny mikroskopu. Obrázky z LSCM byly získány ze zařízení Olympus LEXT OLS 3000, který dosahuje maximálních zvětšení 2400x (při pozorování ve standardním světelném módu) a až 14400x (při konfokálním módu). Vlnová délka použitého laseru je 408 nm. Při maximálním zvětšení je v ohniskové rovině možno rozlišit linie užší než 120 nm a vysoké (z-ová souřadnice) méně než 10 nm při relativně velké skenované ploše (řádově stovky mikrometrů).

2.7 Studium vysokoteplotní stability vrstev

Diferenční skenovací kalorimetrie

Systém Setaram Labsys DSC 1600 byl použit pro diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) v argonové atmosféře (při toku Ar 1 l/h) od pokojové teploty až do 1600 °C (limit přístroje). Dynamický ohřev a ochlazování vzorků probíhalo rychlostí 40 °C/min. Pro získání dostatečného DSC signálu a kvůli vyloučení vlivu signálu od substrátů byly vrstvy připraveny na leštěné a ultrazvukově čištěné měděné substráty o rozměrech 25 × 40 × 0,5 mm³. Měděné substráty byly před DSC analýzou odleptány v 25 % kyselině dusičné. Po filtraci, oprání v čisté vodě a vysušení byly získány volné fragmenty vrstvy, které byly mechanicky rozdrčeny v achátovém hmoždíři pro použití v kalorimetru.

Termogravimetrická analýza

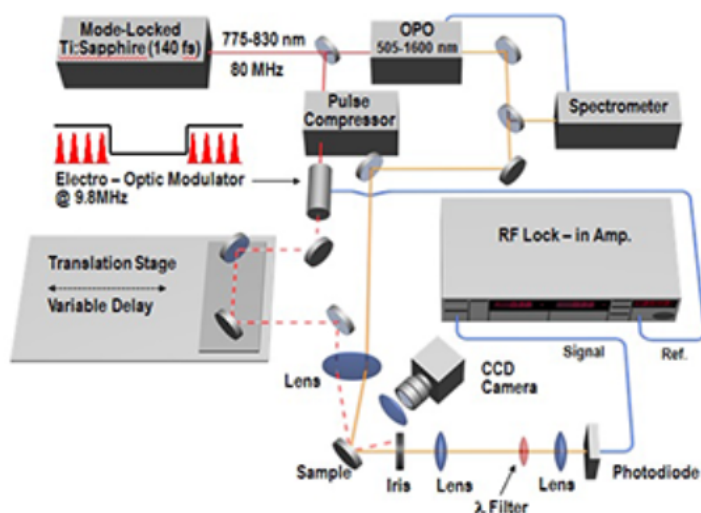
Termogravimetrická analýza vrstev připravených na Si a SiC substrátech byla provedena pomocí termogravimetrického systému Setaram TAG 2400 v heliové atmosféře od pokojové teploty do 1400 °C (limit teplotní stability substrátu SiC v inertní atmosféře [129]) a syntetickém vzduchu (80 % N₂ + 20 % O₂) od pokojové teploty do 1700 °C (limit přístroje v oxidační atmosféře). Rychlost toku plynů byla v obou případech 1 l/h a rychlost ohřevu 10 °C/min a ochlazování 30 °C/min (bez setrvání na maximální teplotě). Pro termo-

gravimetrickou analýzu s vyloučením vlivu substrátů byly rovněž využity volné fragmenty vrstvy (nerozdrcené) připravené výše uvedeným postupem.

2.8 Měření tepelných vlastností vrstev

TDTR

Tepelná vodivost vybraných vrstev Si–B–C–N byla měřena pomocí metody TDTR (time-domain thermoreflectance) [130]. Pro měření byl použit Ti:safírový femtosekundový laser, jehož paprsek byl rozdělen na zdrojový (sloužící pro zahřátí vzorku) a měřicí (sloužící k měření změn optické absorpce vyvolané rozdílnou teplotou). Zdrojový paprsek byl elektro-opticky modulován pro zesílení poměru mezi signálem a šumem. Výkon zdrojového paprsku byl 100 mW a měřicího 20 mW při úhlu dopadu 45°. Oba paprsky byly fokusovány do bodu o průměru 50 μm . Pro model byla použita hodnota tepelné kapacity 2,8 $\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ [131]. Si–B–C–N vrstvy byly před měřením pokoveny tenkou vrstvou ($\approx 85 \text{ nm}$) Al z důvodu optimalizace absorpce a přenosu tepla.

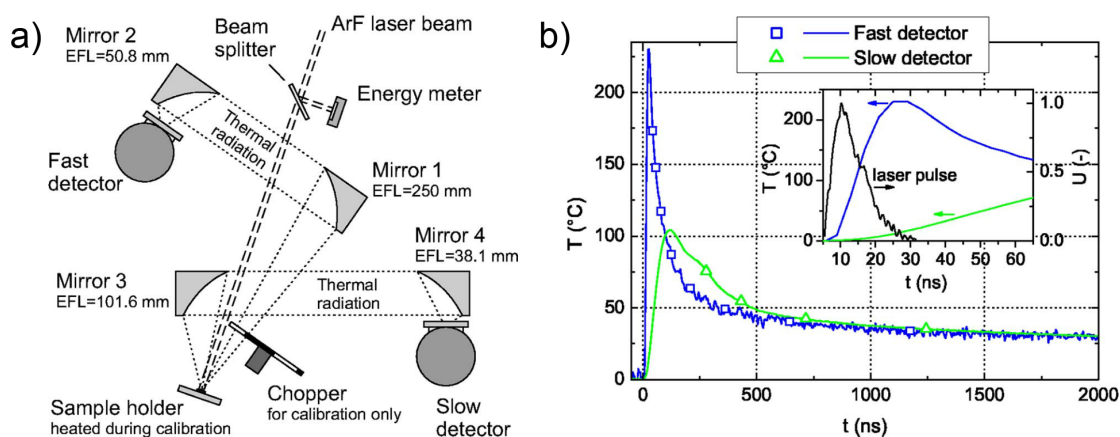


Obr. IV-2.3: Schéma uspořádání systému pro měření tepelné vodivosti tenkých vrstev metodou TDTR [130].

Pulzní fototepelná radiometrie

Tepelné vlastnosti (tepelná vodivost, kapacita a efuzivita) vrstev (Zr)–B–C–(N) byla měřena metodou pulzní fototepelné radiometrie [131]. Jedná se o bezkontaktní metodu využívající pulzní nanosekundový laser jako zdroj tepla a dva infračervené (IR) detektory ke stanovení teplotních změn na povrchu vzorku ve středu laserového spotu (obr. IV-2.4-a).

Použité IR detektory mají rozdílnou velikost a frekvenční rozsah umožňující přesná měření povrchové teploty ve velice krátkých (ns) i relativně dlouhých (μs) časech po laserovém



Obr. IV-2.4: Schéma uspořádání systému pro měření tepelných vlastností metodou pulzní fototepelné radiometrie (a) a typická teplotní odezva pomalého a rychlého detektoru na laserový pulz o výkonové hustotě $13,8 \text{ mJcm}^{-2}$ (b) [131].

pulzu (viz. obr. IV-2.4-b). (Zr)–B–C–(N) vrstvy byly před měřením pokoveny tenkou vrstvou ($\approx 100 \text{ nm}$) ZrB_2 , resp. Ti z důvodu optimalizace absorpce a přenosu tepla. Připravené vrstvy byly podrobeny analýze tepelných vlastností (tepelná vodivost, kapacita a efuzivita) při teplotě 120°C (z důvodu získání většího odstupů signálu od šumu) a dále in-situ analýze závislosti tepelné vodivosti na teplotě žhání ve vakuu do 500°C .

2.9 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti (index lomu a extinkční koeficient) ve viditelné a blízké infračervené oblasti byly stanoveny pomocí elipsometru VASE od J.A. Woollam Co. Inc. Měření probíhalo při úhlech dopadu 65° , 70° a úhlu odrazu 75° . Optická data byla fitována použitím softwaru WVASE a optického modelu skládajícího se ze substrátu SiC(6H) a Si–B–C–N vrstvy popsané Cauchyho disperzním vztahem s uvažovanou drsností povrchu vzorku po depozici 5 nm .

2.10 Elektrické vlastnosti

Pro stanovení měrného elektrického odporu byly vrstvy připravené na skleněné substráty o rozměrech $25 \times 25 \text{ mm}^2$ měřeny čtyřbodovou metodou. Čtyři v řadě umístěné hroty s rozestupy $1,047 \text{ mm}$ byly vyrobeny z wolframu a při měřeních umístěny vždy kolmo k povrchu vzorku. Měření probíhala ve středu vzorku, tak aby byla zajištěna minimální vzdálenost od okraje vzorku 5 mm .

Měrný elektrický odpor ρ byl vypočítán na základě poloempirické formule, která zohledňuje tloušťku vrstvy, teplotu a plošný rozměr vzorku:

$$\rho = \frac{U}{I} b C K_f, \quad (\text{IV-2.5})$$

kde I je stejnosměrný proud procházející mezi vnějšími hroty, U je rozdíl potenciálů mezi vnitřními hroty, b je tloušťka vrstvy, C je korekční faktor pro plošný rozměr vzorku (pro použité rozměry vzorků je roven 4,45) a K_f je korekční faktor pro teplotu daný vztahem $K_f = 1 + 0,01(t-24)$, kde t je teplota vzorku ve stupních Celsia. Výsledný měrný odpor vrstev byl stanoven jako průměrná hodnota z několika měření při různém natočení vzorku.

Oddíl V

Výsledky a diskuze

1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si–B–C–N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

1.1 Úvod

Tato část dizertační práce je věnována zejména vysokoteplotní stabilitě vrstev Si–B–C–N připravených pomocí stejnosměrného pulzního magnetronového naprašování. Prezentované výsledky navazují na poznatky, které byly o materiálech na bázi CN_x [132, 133], Si–C–N [134, 135] a Si–B–C–N [95, 96, 97, 99, 100, 101, 102, 103, 136, 137] získány a publikovány na Katedře fyziky ZČU. Jednalo se o vrstvy připravené pomocí kontinuálního dc magnetronového naprašování s využitím grafitových a složených C–Si–B a B_4C –Si terčů ve výbojových atmosférách N_2 –Ar.

AFM a LCM analýzy byly provedeny na Katedře technologií a měření FEL ZČU. Část výsledků byla získána a publikována ve spolupráci se zahraničními pracovišti. Jedná se o analýzy tepelné vodivosti vrstev Si–B–C–N před a po žíhání v heliové atmosféře získané ve spolupráci s Air Force Research Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA. A dále výsledky XPS a EDS spekter a obrázků z TEM a HR–TEM vrstev Si–B–C–N před a po žíhání v heliu a syntetickém vzduchu získané ve spolupráci s Department of Materials Science and Engineering, The University of Texas at Arlington, Texas, USA.

Výsledky této studie o vrstvách Si–B–C–N jsou předmětem článků [I, III, IV] a byly prezentovány na mezinárodních konferencích v rámci publikací [V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII].

1.2 Oxidační odolnost vrstev Si–B–C–N do 1300 °C ve vzduchu

Nejnadějnější výsledky z hlediska vysokoteplotní odolnosti vykazovaly vrstvy Si–B–C–N připravené kontinuálním dc rozprašováním terče $(B_4C)_{25}Si_{75}$ ve výbojové atmosféře o celkovém tlaku 0,5 Pa a složení 50 % N_2 + 50 % Ar při radiofrekvenčním předpětí na substrátech $U_b = -100$ V a teplotě substrátů $T_s = 350$ °C (s využitím ohmického ohřevu substrátů) [96]. Z hlediska mechanických vlastností se jako optimální jevíly vrstvy připravené za stejných depozičních podmínek, ale s nižším podílem dusíku ve výbojové atmosféře (25 % N_2 + 75 % Ar) [96].

S ohledem na uvedené výsledky získané při kontinuálním dc naprašování byl pro přípravu vrstev pomocí pulzního zdroje zvolen terč $(B_4C)_{25}Si_{75}$ ve výbojové atmosféře o celkovém tlaku 0,5 Pa a složení 25 % N_2 + 75 % Ar a 50 % N_2 + 50 % Ar při předpětí na substrátech $U_s = U_f$ a -100 V, teplotě substrátů $T_s = 150$ °C (bez přídavného ohřevu) a 350 °C a poměru $t_1/T = 0,5$ a 0,85 při frekvenci 10 kHz (viz. obr. V-1.1). Průměrný

1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si–B–C–N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

Tab. V-1.1: Depoziční charakteristiky (poměr t_1/T , složení výbojové atmosféry, teplota substrátů T_s , předpětí na substrátech U_b a depoziční rychlost a_d) vrstev Si–B–C–N.

Vzorek #	Prvkové složení (at. %)	t_1/T (-)	$N_2 + Ar$ (%)	T_s (°C)	U_s (V)	a_d ($\mu\text{m/h}$)
A	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	0,50	50 + 50	350	-100	0,91
B	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	0,50	50 + 50	350	U_f	0,92
C	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	0,85	50 + 50	350	U_f	0,94
D	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	0,50	50 + 50	150	U_f	0,96
E	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	0,85	50 + 50	150	U_f	0,97
F	$\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$	0,50	25 + 75	350	-100	1,14
G	$\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$	0,85	25 + 75	350	U_f	1,22

výkon přes periodu byl pro všechny depozice zvolen $P_a = 500$ W, tedy přibližně stejný jako v případě vrstev Si–B–C–N připravených při kontinuálním dc naprašování (např. [95]). Kombinace použitých depozičních parametrů jsou uvedeny v tabulce V-1.1.

Motivací pro použití pulzního dc magnetronového naprašování byla zejména snaha o zamezení vzniku mikrooblouků na terči během reaktivního depozičního procesu vedoucí k přípravě vrstev bez defektů (porovnání povrchu vrstev Si–B–C–N připravených kontinuálním a pulzním dc magnetronovým naprašováním je na obr. II-4.4) s vysokou optickou transparentností a dobrou kvalitou povrchu při zachování mimořádné vysokoteplotní stability vrstev.

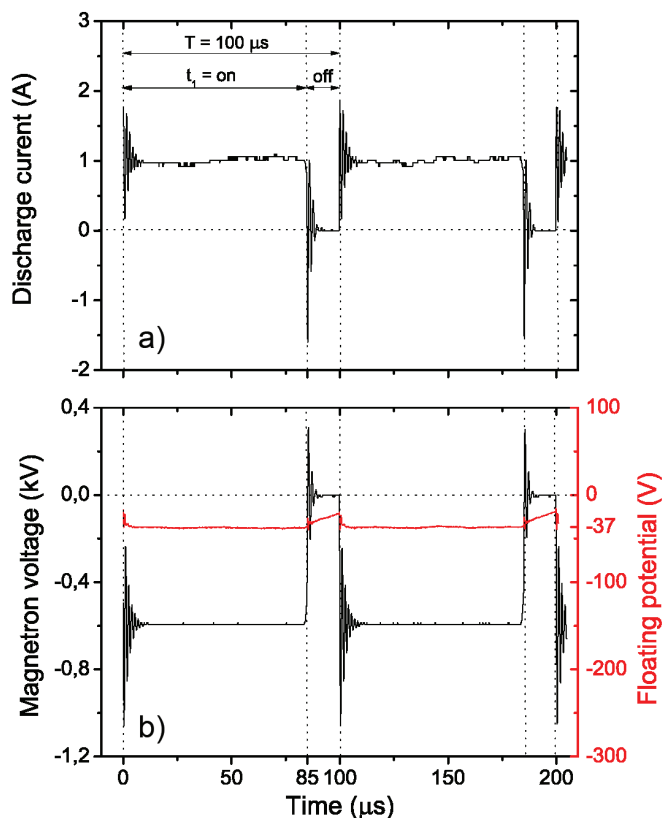
Výbojová charakteristika

Při naprašování nevodivých materiálů (zejména v reaktivních atmosférách O_2 a N_2) mohou vznikat nevodivé sloučeniny i na povrchu rozprašovaného terče. Na těchto sloučeninách potom dochází k hromadění kladného náboje dopadajících iontů a vzniku elektrického pole o vysoké intenzitě napříč nevodivou vrstvou. Podrobněji je o této problematice pojednáno v kapitole II-4.3.3.

Na povrchu rozprašovaného složeného terče $(B_4C)_{25}Si_{75}$ v reaktivní atmosféře N_2 –Ar tak s velkou pravděpodobností dochází ke vzniku sloučenin Si_3N_4 a B_4CN . Kromě B_4CN s poměrně vysokou elektrickou vodivostí [138] vznikají na terči také dielektrické vrstvy BN. Při znalosti dielektrické pevnosti E_b a dielektrické konstanty ϵ_r je možno odhadnout přibližnou dobu t_{krit} , za kterou dojde k elektrickému průrazu vytvořených vrstev, a tedy ke vzniku mikrooblouků. Za předpokladu, že výbojový proud na terč je ≈ 1 A, plocha erozní zóny $S_{EZ} = 140$ cm² a koeficient sekundární emise elektronů po dopadu iontu na povrchovou vrstvu terče je 0,1 [139], dostáváme na základě vztahu II-4.13, pro Si_3N_4 $t_{krit} = 1023$ μs (při $\epsilon_r = 7,5$ [140] a $E_b = 10$ MV/cm [141]), pro c–BN $t_{krit} = 194$ – 581 μs (při $\epsilon_r = 7,1$ [142] a $E_b = 2$ – 6 MV/cm [143]) a pro h–BN $t_{krit} = 70$ – 209 μs (při $\epsilon_r = 5,1$ [144] a $E_b = 1$ – 3 MV/cm [145]).

1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

S ohledem na hodnoty t_{krit} byla pro přípravu vrstev zvolena délka pulzu 50, resp. 85 μs , což při frekvenci 10 kHz znamená poměr $t_1/T = 0,5$, resp. $0,85$. Na obrázku V-1.1-a,b jsou typické průběhy napětí na magnetronu U_m , výbojového proudu na terči I_d a plovoucího potenciálu na substrátech během pulzního magnetronového naprašování vrstev Si-B-C-N. Během negativního napěťového pulzu o velikosti -600 V a délce 85 μs je terč vystaven bombardování kladnými ionty (čemuž odpovídá kladný výbojový proud ≈ 1 A), a dochází tak k postupnému nabíjení nevodivé vrstvy na povrchu terče. Po negativním napěťovém pulzu následuje překmit do kladných hodnot (až 300 V), který je doprovázen krátkým, intenzivním tokem elektronů (a tomu odpovídajícím negativnímu výbojovému proudu na terči až 1,5 A) z plazmatu (viz. obrázek V-1.1-a), během něhož dochází k rychlé neutralizaci kladného náboje nahromaděného na povrchu terče.



Obr. V-1.1: Časové průběhy výbojového proudu (a), napětí na magnetronu a plovoucího potenciálu na substrátu (b) během pulzního reaktivního magnetronového naprašování při průměrném výkonu na terči 500 W, délce napěťového pulzu $t_1 = 85 \mu\text{s}$ a frekvenci $f = 10$ kHz, (tj. poměru $t_1/T = 0,85$), pro vrstvu Si-B-C-N připravenou při teplotě substrátu $350 \text{ }^\circ\text{C}$ a složení výbojové atmosféry 50 % $\text{N}_2 + 50 \text{ } \%$ Ar.

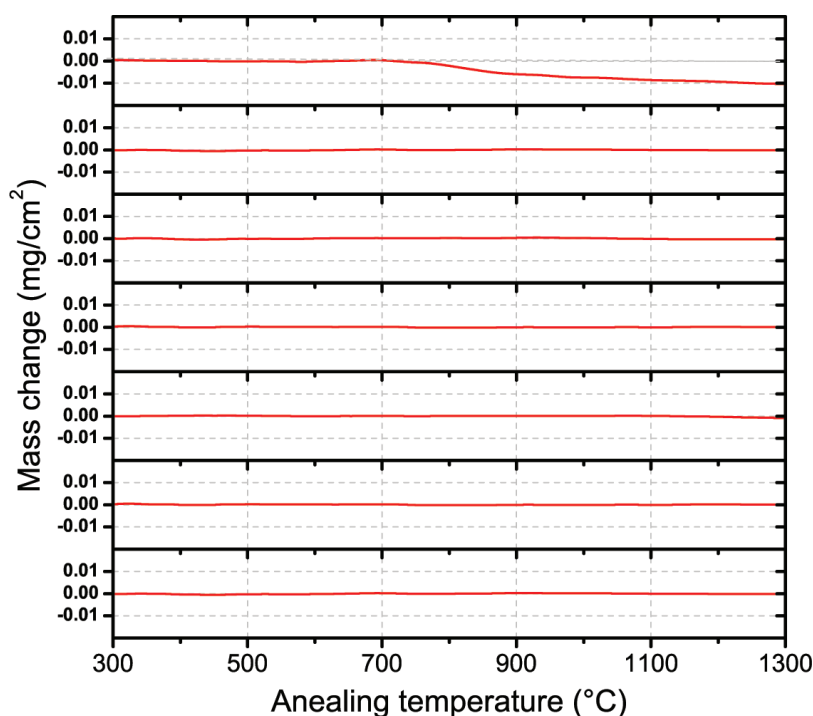
Během negativního napěťového pulzu je hodnota plovoucího potenciálu ≈ -37 V s následným mírným nárůstem během t_{off} na hodnotu ≈ -20 V (viz. obrázek V-1.1-b). Zatímco plovoucí potenciál na substrátech zůstává záporný, vysoký kladný potenciál terče po ukončení každého záporného napěťového pulzu vede k okamžitému nárůstu potenciálu plazmatu (přes 300 V). Následkem toho je rostoucí vrstva vystavena krátkému intenzivnímu bombardování ionty s vysokou kinetickou energií.

Oscilace výbojového proudu na terči na začátku každého negativního napěťového pulzu jsou dány oscilacemi kapacitních proudů pulzního zdroje, které jsou způsobeny oscilacemi napětí na magnetronu po rychlé změně záporného napětí na terči.

Prvkové a fázové složení před a po termogravimetrické analýze do 1300 °C

Prvkové složení vrstev po depozici bylo stanoveno pomocí metod ERD pro vodík a RBS pro ostatní prvky (Si, B, C, N, O, Ar). Vrstvy připravené při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře (v tabulce V-1.1 označeny jako A–E) měly složení Si_{30–32}B_{10–12}C_{2–4}N_{49–51}. U vrstev připravených při nižším podílu N₂ (25 %) ve výbojové atmosféře (v tabulce V-1.1 označeny jako F a G) dochází k poklesu podílu dusíku (z 49–51 % na 43–45 %) zakomponovaného do vrstev zejména na úkor křemíku, jehož podíl roste (z 30–32 % na 39–41 %) vlivem vyššího rozprašovacího výtěžku křemíku ionty argonu. Vrstvy vykazovaly nízkou úroveň kontaminace (H + O + Ar < 5 at.%). Díky tepelné desorpci je podíl vodíku systematicky nižší (< 1,0 %) pro vrstvy připravené při použití predehřevu na 350 °C. Naopak při použití radiofrekvenčního předpětí na substrátech, dochází k mírnému nárůstu podílu argonu ve vrstvách (≈ 0,5 %), což je dáno vyšší pravděpodobností implantace iontů argonu do vznikající vrstvy. Ostatní depoziční parametry neměly (v rámci chyby měření) na prvkové složení vrstev vliv.

Vrstvy A–G byly podrobeny termogravimetrické analýze v syntetickém vzduchu (80 % N₂ + 20 % O₂) do 1300 °C (limit křemíkového substrátu). Rychlost ohřevu vrstev byla 10 °C/min s následným ochlazováním stejnou rychlostí.



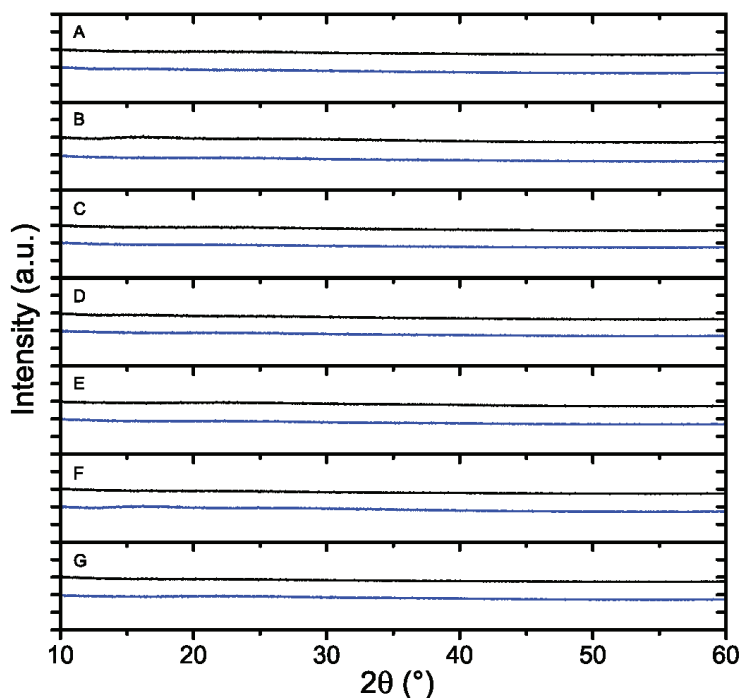
Obr. V-1.2: Termogravimetrické křivky vrstev Si-B-C-N žíhaných do 1300 °C ve vzduchu připravených při depozičních podmínkách uvedených v tabulce V-1.1.

Z obrázku V-1.2 je patrné, že vrstvy B–G nevykazují do 1300 °C žádné měřitelné hmotnostní změny. Z dříve získaných výsledků pro vrstvy připravené za stejných depozič-

ních podmínek jako vrstva C, ale při kontinuálním dc naprašování plyne, že do teploty 1300 °C dochází pouze k velmi pomalé, difuzně řízené oxidaci povrchové vrstvy s amorfni strukturou (viz. V-1.3) o tloušťce několika nm [99].

U vrstvy A připravené při poměru $t_1/T = 0,5$ a předpětí na substrátech $U_b = -100$ V dochází nad teplotou kolem 750 °C k poklesu hmotnosti. Tato změna však není dána nižší odolností materiálu vrstvy proti oxidaci za vysokých teplot (vrstva si i po termogravimetrické analýze udržela svoji amorfni strukturu - viz. obrázek V-1.3), ale vysokou hodnotou tlakového pnutí (1,68 GPa - viz. obrázek V-1.4-a), což vede v kombinaci s tepelným namáháním při rychlém ohřevu vrstev k její částečné delaminaci ze substrátu.

Mimořádnou oxidační odolnost vrstev připravených při depozičních podmínkách uvedených v tabulce V-1.1 ilustrují difraktogramy získané před a po oxidaci (obrázek V-1.3) do 1300 °C. Všechny vrstvy jsou dle očekávání po depozici amorfni. Svoji amorfni strukturu si však zachovávají i po ohřevu do $T_a = 1300$ °C. Právě udržení amorfni struktury je jedním z předpokladů pro přípravu materiálů s odolností proti oxidaci za vysokých teplot. Amorfni struktura neobsahuje hranice zrn (kanály snadné difuze), které významně snižují oxidační odolnost u krystalických materiálů.



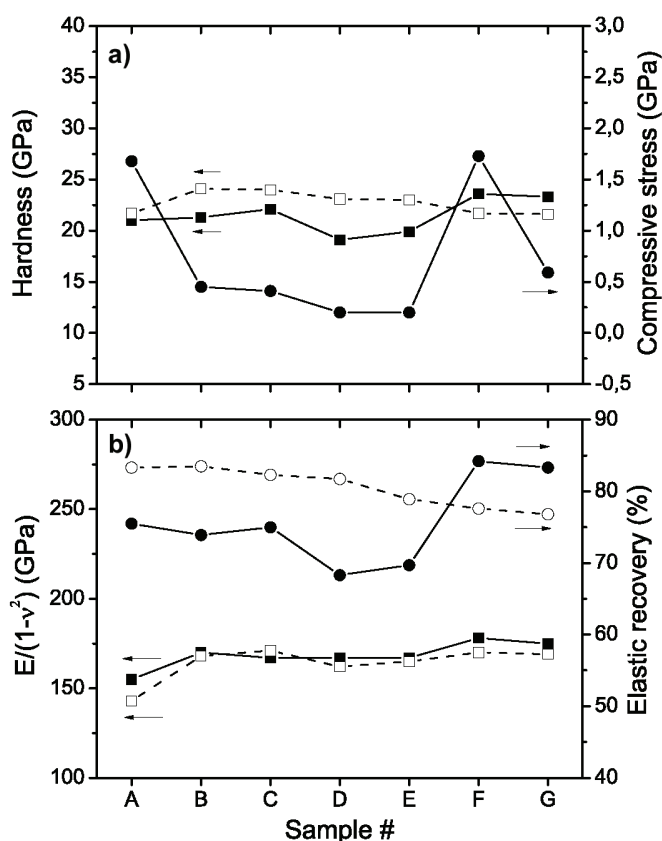
Obr. V-1.3: Fázové složení před (černě) a po oxidaci (modře) do 1300 °C ve vzduchu vrstev Si-B-C-N připravených při depozičních podmínkách uvedených v tabulce V-1.1.

Všechny připravené vrstvy vykazují vysokou odolnost proti oxidaci a stabilitu amorfni struktury. Uvedené výsledky ilustrují (vzhledem k dost odlišným depozičním podmínkám)

celkovou robustnost procesu přípravy vrstev Si-B-C-N, kdy i významnější odklon od "optimálních" podmínek (viz. tabulka V-1.1) vede ke vzniku vrstev s výbornou oxidační odolností. To je zajímavé zejména z hlediska průmyslové přípravy těchto materiálů, kde může být dlouhodobé přesné udržení všech depozičních parametrů problematické.

Mechanické vlastnosti před a po oxidaci do 1300 °C

Hodnoty tvrdosti a elastického zotavení vrstev (obrázek V-1.4-a,b) připravených při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře se po depozici pohybují mezi 21,0 a 22,1 GPa, resp. 74 a 75 %. Mírně nižší (19,1 a 19,9 GPa, resp. 68 a 70 %) jsou u vrstev připravených bez použití externího předehřevu (tj. při T_s = 150 °C). Naopak vyšších hodnot (23,3 a 23,6 GPa, resp. 77 a 78 %) dosahují vrstvy připravené při nižším podílu N₂ (25 %) ve výbojové atmosféře. Vrstvy připravené na plovoucím potenciálu (U_f ≈ -37 V) vykazují nízké hodnoty tlakového pnutí (0,2-0,6 GPa). Radiofrekvenční předpětí na substrátech v kombinaci s pulzním výbojem vede k nárůstu tlakového pnutí na 1,68 GPa v případě vrstev připravených při 50 % N₂, resp. 1,73 GPa u vrstev připravených při 25 % N₂ výbojové atmosféře.



Obr. V-1.4: Tvrdost a tlakové pnutí (a) a modifikovaný Youngův modul a elastické zotavení (b) po depozici (plné symboly) a po oxidaci (prázdné symboly) do 1300 °C ve vzduchu vrstev Si-B-C-N připravených při depozičních podmínkách uvedených v tabulce V-1.1.

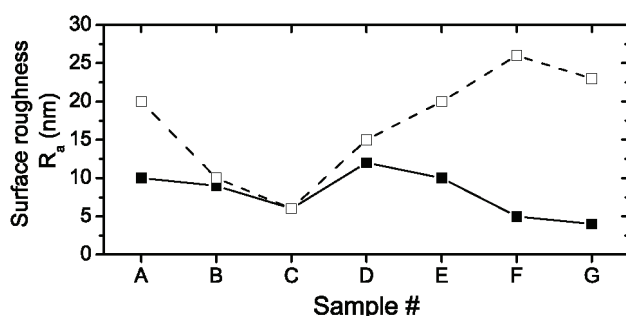
Hodnoty modifikovaného Youngova modulu se u vrstev připravených při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře pohybují od 155 do 167 GPa. Snížení podílu N₂ ve výbojové atmosféře na 25 % vede k nárůstu modifikovaného Youngova modulu na 175–178 GPa.

Po ohřevu vrstev v syntetickém vzduchu na 1300 °C dochází u vrstev připravených při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře k nárůstu tvrdosti o 4–20 % (obr. V-1.4-a). To je dáno možným vymizením defektů ze struktury za zvýšených teplot a z hlediska mechanických vlastností zanedbatelným vlivem velmi tenké oxidické vrstvy (u vrstev připravených za stejných depozičních podmínek při kontinuálním dc naprašování byla tloušťka oxidické vrstvy ≈ 16 nm [96]) na povrchu vzorku.

Opačný trend po oxidaci (pokles tvrdosti o přibližně 10 %) vykazují vrstvy připravené při 25 % N₂ ve výbojové atmosféře.

Drsnost povrchu před a po oxidaci do 1300 °C

Vrstvy Si-B-C-N připravené při depozičních podmínkách uvedených v tabulce V-1.1 vykazují velmi hladký povrch bez přítomnosti makročástic. To je dáno zejména zamezením vzniku mikrooblouků na terči díky vhodné volbě parametrů pulzního naprašování. Vzhledem k tomu, že vrstvy vykazují zcela amorfní strukturu, je jejich výsledná drsnost dána zejména vlivem depozičních parametrů. Depoziční teplota je zodpovědná především za procesy adsorpce, desorpce a povrchové a objemové difuze. Předpětí na substrátech a parametry pulzů mimo jiné ovlivňují energii a množství částic dopadajících na povrch vznikající vrstvy, a tím i procesy implantace, subplantace a knock-on subplantace těchto částic.



Obr. V-1.5: Povrchová drsnost R_a stanovena pomocí mechanického profilometru po depozici (plné symboly) a po oxidaci (prázdné symboly) do 1300 °C ve vzduchu vrstev Si-B-C-N připravených při depozičních podmínkách uvedených v tabulce V-1.1.

Průměrná povrchová drsnost vrstev R_a byla měřena prostřednictvím mechanického profilometru na trajektorii 1000 μm na třech různých místech povrchu každé vrstvy. Nejnižších hodnot drsnosti po depozici (obrázek V-1.5) vykazují vrstvy připravené při 25 % N₂ ve výbojové atmosféře (4, resp. 5 nm). Drsnost vrstev připravených při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře vykazuje komplexní závislost na depozičních parametrech. Nejnižší povrchovou drsnost má vrstva (C) připravená při poměru $t_1/T = 0,85$, depoziční teplotě 350 °C a na plovoucím potenciálu.

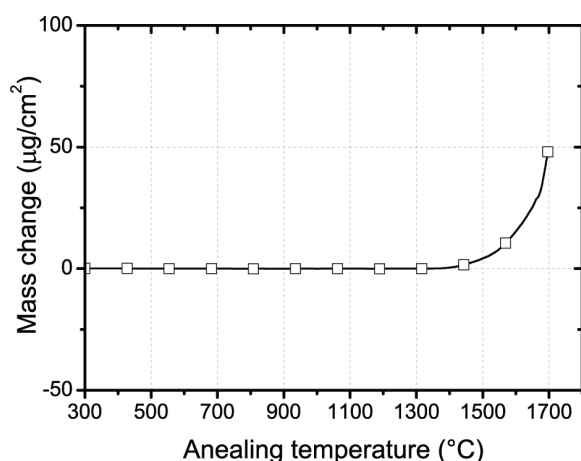
Povrchová drsnost po oxidaci do 1300 °C reflektuje schopnost vrstev vytvářet hustou oxidovou vrstvu s hladkým povrchem bez defektů. U vrstev připravených při 25 % N₂ ve výbojové atmosféře (F a G) dochází k nejvýraznějšímu nárůstu drsnosti, což je zřejmě v přímé souvislosti s rychlejším růstem oxidové vrstvy, která má, mimo jiné, za následek pokles tvrdosti u těchto vrstev (obrázek V-1.4). Naopak vrstvy připravené při 50 % N₂,

1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

depoziční teplotě $T_s = 350$ °C a na plovoucím potenciálu vykazují zcela minimální nárůst drsnosti povrchu (obrázek V-1.5).

1.3 Oxidační odolnost vrstev do 1700 °C ve vzduchu

Na základě výsledků mechanických vlastností, morfologie povrchu a jejich závislosti na oxidaci do 1300 °C v syntetickém vzduchu (kapitola V-1.2) byla pro studium oxidační odolnosti vrstev do 1700 °C vybrána vrstva připravená rozprašováním složeného terče $(B_4C)_{25}Si_{75}$ v depoziční atmosféře o složení 50 % N_2 + 50 % Ar bez využití radiofrekvenčního předpětí ($U_s = U_f$), teplotě substrátů $T_s = 350$ °C při délce pulzu 85 μs a opakovací frekvenci 10 kHz (tj. poměru $t_1/T = 0,85$). Celkový tlak depoziční atmosféry byl 0,5 Pa a vzdálenost terč-substrát byla 100 mm (vzorek C v tabulce V-1.1).



Obr. V-1.6: Termogravimetrická analýza do 1700 °C ve vzduchu vrstvy Si-B-C-N připravené při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

Vybraná vrstva $Si_{30-32}B_{10-12}C_{2-4}N_{49-51}$ byla podrobena termogravimetrické analýze, analýze fázového, resp. prvkového složení pomocí XRD a SAED, resp. RBS, XPS a EDS, mechanických vlastností a morfologie povrchu (LCM a AFM) a detailnímu studiu struktury prostřednictvím TEM a HR-TEM před a po oxidaci do 1700 °C.

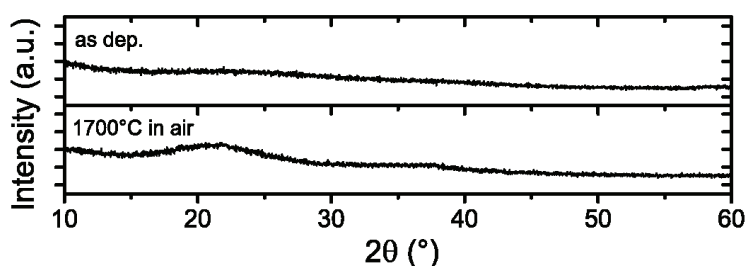
Fázové složení před a po termogravimetrické analýze do 1700 °C

Pro termogravimetrickou analýzu v syntetickém vzduchu do 1700 °C (limit zařízení pro termogravimetrickou analýzu v oxidační atmosféře) byly vrstvy připraveny na substrát SiC. Rychlost ohřevu na maximální teplotu byla 10 °C/min s následným bezprostředním ochlazováním rychlostí 30 °C/min zpět na pokojovou teplotu (to znamená, že vrstva byla vystavena teplotě vyšší než 1000 °C v syntetickém vzduchu déle než 90 minut).

Vrstva vykazuje extrémně vysokou oxidační odolnost do teploty 1400 °C, kdy nedochází k žádným hmotnostním změnám (obrázek V-1.6). Nad touto teplotou dochází k nárůstu hmotnosti vrstvy vlivem vzniku pasivační oxidové vrstvy tvořené téměř stechiometrickým SiO_2 s podílem boru a zřejmě i uhlíku. Při teplotě 1500 °C, resp. 1600 °C dochází k velmi malému nárůstu hmotnosti vzorku o 4,2 $\mu g/cm^2$, resp. 15,4 $\mu g/cm^2$. Vrstva si zachovává svoji výbornou oxidační odolnost i při maximální teplotě 1700 °C, kdy je hmotnostní změna pouze 50,0 $\mu g/cm^2$.

Vynikající oxidační odolnost je spojena s udržení amorfni struktury nejenom vrstvy Si-B-C-N samotné, ale i vzniklé oxidické vrstvy až do teploty 1700 °C. Jak je patrné z ob-

1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

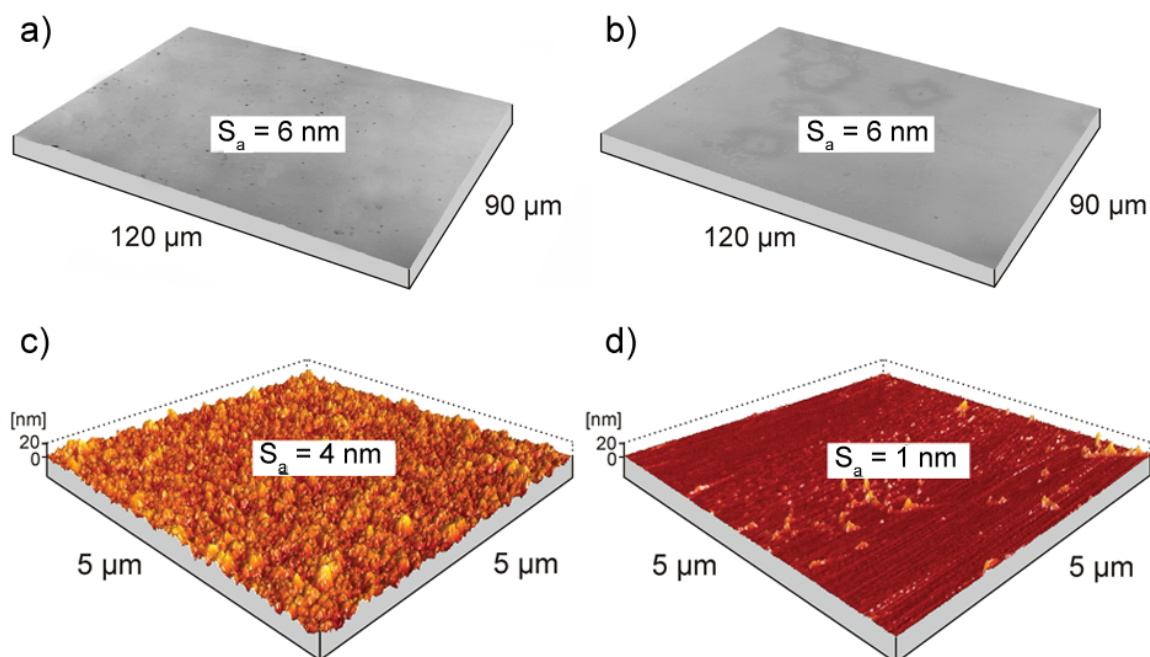


Obr. V-1.7: Difraktogramy vrstvy Si-B-C-N připravené při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V po depozici a po oxidaci do 1700 °C ve vzduchu.

rázku V-1.7, difraktogramy před a dokonce ani po oxidaci nevykazují žádné reflexe, které by naznačovaly strukturální změny spojené s krystalizací vrstvy. Po oxidaci je na difraktogramu patrný velmi široký pík mezi 17 a 27°, který potvrzuje přítomnost amorfního SiO_x.

Morfologie povrchu vrstev před a po oxidaci do 1700 °C

Morfologie povrchu vrstvy připravené za optimálních depozičních podmínek (označené jako C v tabulce V-1.1) byla studována před a po oxidaci do 1700 °C prostřednictvím laserového konfokálního mikroskopu na ploše $120 \times 90 \mu\text{m}^2$ a pomocí AFM na ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (obrázek V-1.8).



Obr. V-1.8: Obrázky povrchů vrstev Si-B-C-N po depozici, resp. po oxidaci ve vzduchu do 1700 °C z LSCM (a), resp. (b) a z AFM (c), resp. (d). Vrstvy byly připraveny při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

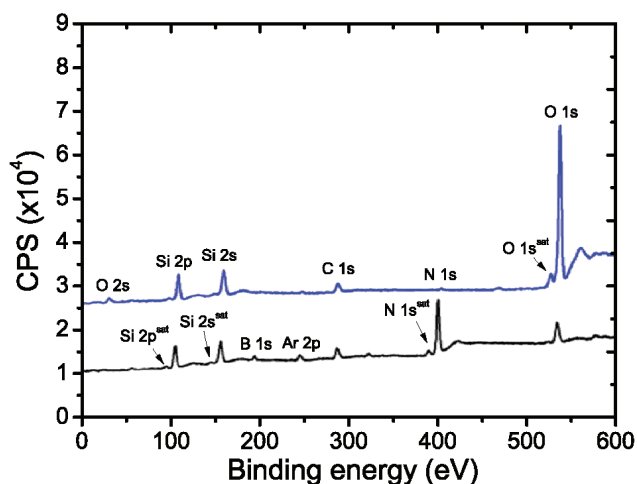
Plošná drsnost S_a povrchu vrstvy před i po oxidaci je na hranici rozlišení laserového konfokálního mikroskopu. S jeho pomocí je však možné vyloučit přítomnost makročásteček a větších defektů, jako jsou trhliny a póry na relativně velké ploše. Jak je patrné z obrázku V-1.8-a,b, povrch vrstvy je zcela bez defektů, a to jak po depozici, tak po oxidaci do 1700 °C.

Detailní analýza povrchu prostřednictvím AFM (obrázek V-1.8-c,d) potvrzuje velmi hladký povrch vrstvy po depozici ($S_a = 4$ nm). Po oxidaci do 1700 °C navíc dochází k poklesu povrchové drsnosti na $S_a = 1$ nm. Ani AFM neodhalilo žádné defekty spojené s přípravou vrstev nebo s jejich následnou oxidací do 1700 °C.

Prvkové složení vrstev před a po oxidaci do 1700 °C

Kvalitativní změny prvkového složení vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ připravené za optimálních depozičních podmínek před a po oxidaci do 1700 °C byly zkoumány prostřednictvím XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) na povrchu vrstvy a EDS (energieově disperzní spektroskopie) v jejím příčném řezu.

Na obrázku V-1.9 jsou zobrazena XPS spektra vrstvy po depozici a po oxidaci do 1700 °C. Spektrum po depozici vykazuje přítomnost křemíku, boru, dusíku, uhlíku, kyslíku a argonu. V případě kyslíku, argonu a z větší části také uhlíku se zřejmě jedná o povrchovou kontaminaci vzorku.



Obr. V-1.9: XPS analýza před (černá křivka) a po oxidaci (modrá křivka) do 1700 °C ve vzduchu vrstvy Si–B–C–N připravené při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V

V XPS spektru vrstvy po oxidaci je patrný významný nárůst signálu odpovídající kyslíku (O 1s) a vymizení signálů odpovídajících dusíku (N 1s) a boru (B 1s). Po oxidaci je tedy povrchová vrstva vzorku tvořena zejména křemíkem (Si 2p a 2s) a kyslíkem (O 1s a 2s). To je dáno růstem oxidové vrstvy na povrchu vzorku (která je tvořena převážně SiO_x) a vznikem těkavých sloučenin N_2 , NO_x , CO_x a B_2O_3 (teplota tání B_2O_3 je ≈ 500 °C a teplota varu ≈ 1860 °C [146]) během žíhání vrstvy. Navíc dochází k posunu signálu odpovídající křemíku (Si 2p, 103,5 eV) směrem k vyšším energiím (o 2,5 eV) ve srovnání s vrstvou před oxidací (101,0 eV). Tento posun signálu potvrzuje vznik vazeb Si–O, a tedy vznik stabilní

oxidové vrstvy na povrchu základní vrstvy Si–B–C–N.

Signály o nízké intenzitě (Si 2p^{sat}, Si 2s^{sat}, N 1s^{sat}, O 1s^{sat}), které se vyskytují přibližně o 10 eV nalevo od hlavních signálů (Si 2p, Si 2s, N 1s a O 1s), odpovídají přidruženým signálům plynoucích z excitace pomocí Al K $\alpha_{3,4}$.

Na obrázku V-1.10-a je příčný řez vrstvou Si–B–C–N po oxidaci do 1700 °C zobrazený pomocí TEM. Z obrázku je patrná třívrstvá struktura vrstvy po oxidaci. Na obrázku V-1.10-b je EDS spektrum získané ze základní vrstvy (v blízkosti SiC substrátu, označena jako Si–B–C–N). Toto spektrum je shodné s EDS spektrem, které bylo získáno u dané vrstvy po depozici. Prvkové složení základní vrstvy po oxidaci do 1700 °C tedy odpovídá prvkovému složení vrstvy Si–B–C–N před oxidací (bor nebyl v obou případech detekován).

V přechodové vrstvě (na obrázku V-1.10-a označené jako SiO_x + BN) je možné rozeznat nanočástice rozptýlené v okolní matici (viz dále). EDS přechodové vrstvy (obrázek V-1.10-c) ukazuje přítomnost křemíku, dusíku, uhlíku a kyslíku.

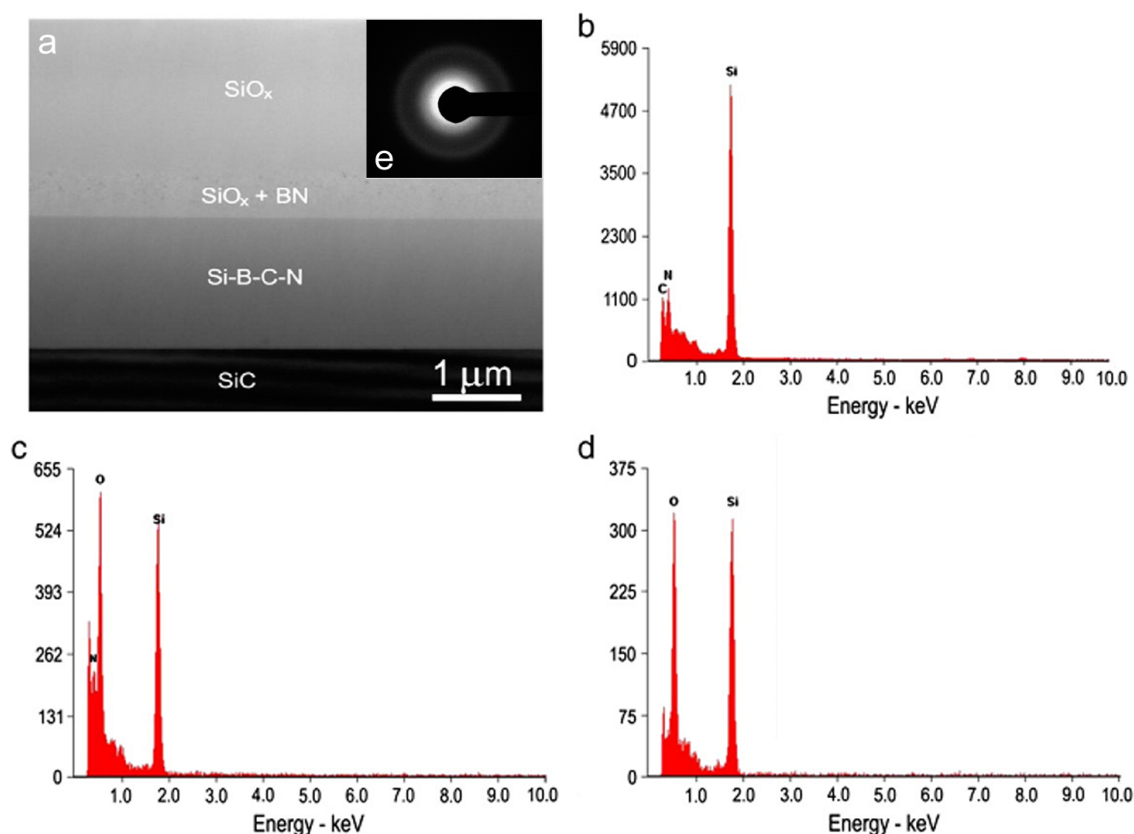
Na obrázku V-1.10-d je EDS spektrum svrchní vrstvy, ve které jsou detekovány pouze křemík, uhlík a kyslík (na obrázku označená jako SiO_x). Ve svrchní vrstvě nebyl detekován dusík, což je v souladu s výsledky získanými pomocí XPS (obrázek V-1.9). Elektronová difrakce (obrázek V-1.10-e) potvrzuje amorfni strukturu základní vrstvy Si–B–C–N. Stejný výsledek, tedy zcela amorfni strukturu, vykazuje i matrice přechodové vrstvy SiO_x + BN a svrchní vrstva SiO_x.

Vytváření amorfni oxidové vrstvy SiO_x se zvyšujícím se podílem boru s rostoucí vzdáleností od povrchu jsou zcela v souladu s dřívějšími výsledky získanými pomocí RBS, ERD a NDP (hloubkové profilování pomocí neutronů) pro vrstvy Si–B–C–N připravené pomocí kontinuálního dc naprašování [147]. Na povrchu zoxidované vrstvy je podíl boru velmi nízký, s rostoucí vzdáleností od povrchu se jeho podíl zvyšuje až dosahuje koncentrace, která je dokonce vyšší než v nežíhaném vzorku. Tato oblast se zvýšeným podílem boru odpovídá nalezené přechodové vrstvě SiO_x + BN z obrázku V-1.10-a.

HR–TEM analýza vrstvy Si–B–C–N po oxidaci do 1700 °C

Pro lepší pochopení procesů vedoucích ke vzniku vrstevné struktury po oxidaci do 1700 °C u vrstvy Si–B–C–N připravené při optimálních depozičních podmínkách C (viz. tabulka V-1.1) byla přechodová oblast podrobena detailní studii pomocí TEM, HR–TEM, SAED a FFT (rychlá Fourierova transformace).

Na obrázku V-1.11-a z TEM je detail přechodové oblasti SiO_x + BN z obrázku V-1.10-a v příčném řezu. Je zde dobře patrné velké množství různě velkých nanokrystalů. Velikost nanokrystalů roste od několika nanometrů v blízkosti rozhraní se základní vrstvou až po několik desítek nanometrů na rozhraní se svrchní vrstvou SiO_x. Obrázek V-1.11-b je SAED oblasti z obrázku V-1.11-a. Difrakčním prstencům označeným 1, 2, 3 a 4 odpovídá mřížková vzdálenost 3,33 Å, 2,10 Å, 1,66 Å a 1,23 Å. Nanokrystal tak mohou být identifikovány



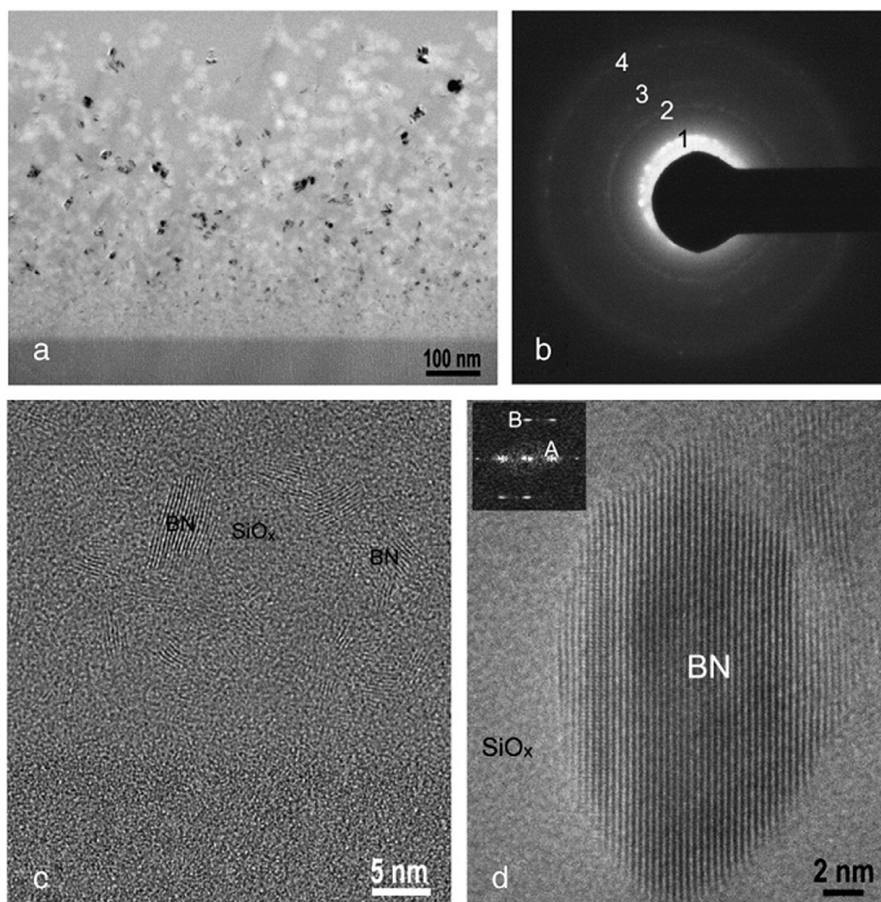
Obr. V-1.10: TEM (a) a EDS příčného řezu vrstvy Si-B-C-N po oxidaci ve vzduchu do 1700 °C. EDS spektra byla získána ze základní vrstvy Si-B-C-N (b), z přechodové vrstvy SiO_x + BN (c) a svrchní vrstvy SiO_x (d).

jako hexagonální nitrid boru s mřížkovými parametry $a = 2,50 \text{ \AA}$ a $c = 6,66 \text{ \AA}$. Difrakčním prstencům 1, 2, 3 a 4 odpovídají indexy 002, 100, 004 a 110.

HR-TEM obrázek V-1.11-c pochází z oblasti v blízkosti rozhraní mezi základní a přechodovou vrstvou. Jsou na něm patrné nanokrystaly h-BN o velikosti 2–5 nm v okolní matici tvořené SiO_x. HR-TEM obrázek V-1.11-d naopak pochází z oblasti rozhraní mezi přechodovou a svrchní vrstvou SiO_x a zachycuje typický nanokrystal z této oblasti o velikosti $\approx 20 \text{ nm}$. FFT (vložený obrázek v obrázku V-1.11-d) potvrzuje, že nanozrna rozptýlená v amorfni matici jsou tvořena hexagonálním nitridem boru. Bodům A a B odpovídají indexy 002 a 010.

Z obrázku V-1.11-a je dále patrné, že přechodová vrstva je rozdělena na dvě oblasti. Přibližně 100 nm širokou oblast v bezprostřední blízkosti rozhraní mezi přechodovou a základní vrstvou. Tato oblast je složena z velmi vysokého počtu zrn h-BN o velikosti 2–5 nm rozptýlených v okolní amorfni matici. Nad touto oblastí se nachází druhá oblast o tloušťce přibližně 500 nm. V této oblasti dochází k postupnému růstu zrn h-BN až na hodnotu kolem 20 nm, zatímco jejich koncentrace se vzdáleností od rozhraní klesá.

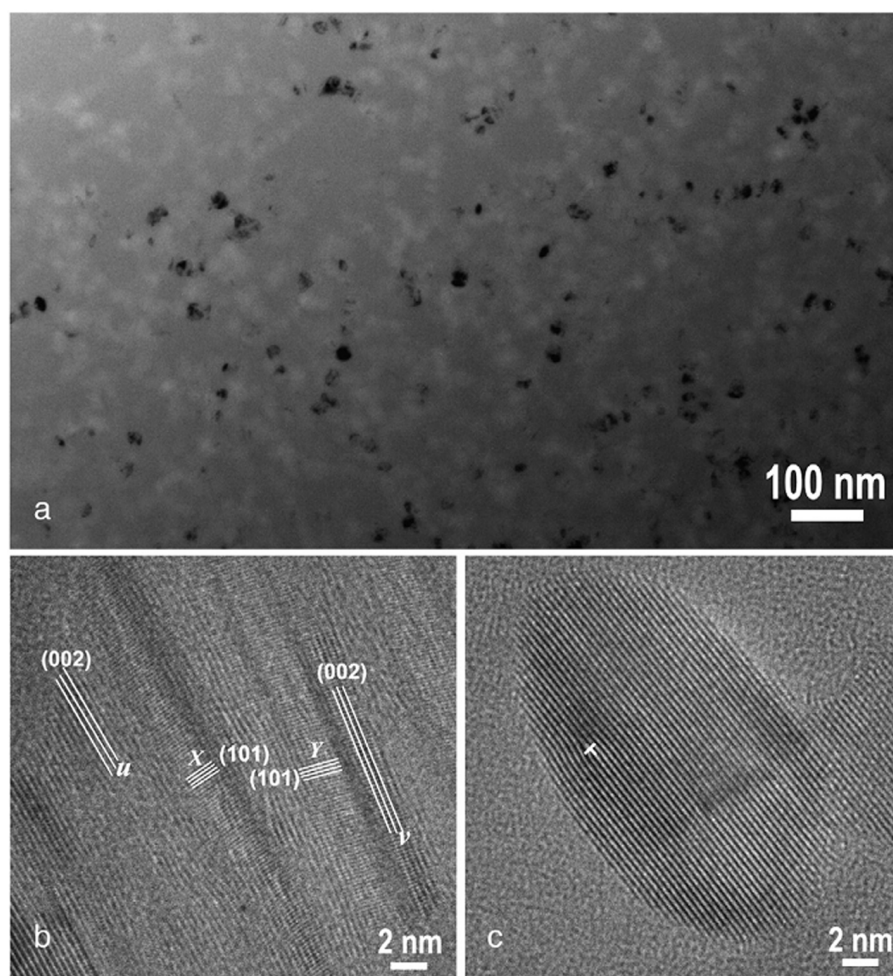
Z uvedených výsledků je patrný mechanismus oxidace vrstev Si-B-C-N: atomy kys-



Obr. V-1.11: TEM (a) a SAED (b) příčného řezu přechodové oblasti vrstvy Si-B-C-N po oxidaci ve vzduchu do 1700 °C. HR-TEM získané ze spodní (c) a svrchní (d) oblasti přechodové zóny. Vložený obrázek je FFT zrna BN z obrázku (d).

líku difundují skrz svrchní a přechodovou vrstvu, přičemž reagují s křemíkem a vytvářejí amorfní strukturu SiO_x . V přechodové vrstvě dochází k nukleaci zrn h-BN. Velikost zrn se směrem k rozhraní mezi přechodovou a základní vrstvou zmenšuje, zatímco jejich koncentrace roste. Na tomto rozhraní je přibližně 100 nm široká oblast s vysokou populací 2–5 nm velkých zrn h-BN rozptýlených v okolní amorfní matici SiO_x , které působí jako difuzní bariéra. Mezi základní a přechodovou vrstvou je patrné pouze několik nm tenké rozhraní oddělující zoxidovanou přechodovou oblast od zcela neovlivněné základní vrstvy, která si zachovává svoji původní strukturu a složení i po oxidaci do 1700 °C.

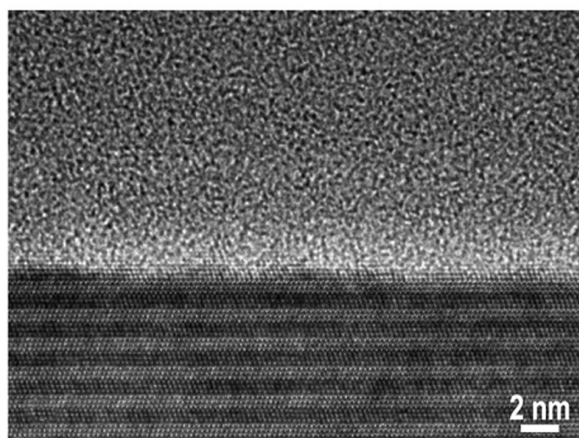
Na obrázku V-1.12-a je obrázek z TEM v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku po oxidaci do 1700 °C. Vzorek byl získán odprašením svrchní a spodní části vrstvy včetně SiC substrátu argonovými ionty. Na obrázku jsou vidět nanokrystaly h-BN o velikosti 14–21 nm. HR-TEM obrázek V-1.12-b ukazuje detail zvrásněné struktury, kterou tvoří deformovaná nanozrna nitridu boru. Mřížkové roviny v oblastech *X* a *Y* mohou být identifikovány jako



Obr. V-1.12: TEM přechodové oblasti v rovině rovnoběžné s povrchem vrstvy Si-B-C-N po oxidaci ve vzduchu do 1700 °C (a) a HR-TEM detaily deformovaných BN nanokrystalů (b) a osamocené nanokrystalu BN s vyznačenou hranovou dislokací (c).

roviny 101 nitridu boru, zatímco v oblastech u a v se jedná o roviny 002. Mřížkové roviny v oblastech X a u jsou natočeny vzhledem k Y , resp. v . Nanokrystaly h-BN v přechodové vrstvě vykazují silně deformovanou a defektní strukturu. Toto tvrzení podporuje i HR-TEM obrázek V-1.12-c, na kterém je izolované zrno nitridu boru o velikosti ≈ 12 nm. Na obrázku je dobře patrná hranová dislokace uvnitř zrna. Porovnáním tvaru nanozrna BN z obrázků V-1.11-d a V-1.12-c je patrné, že nanozrna mají oválný tvar a jsou stlačena podél osy c , což je dáno nižším modulem pružnosti v tomto krystalografickém směru h-BN dokládající přítomnost tlakového pole.

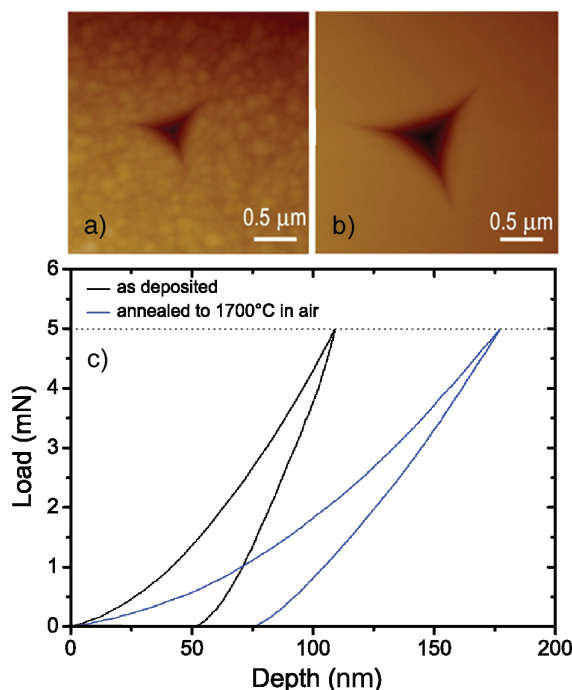
Na HR-TEM obrázku V-1.13 je příčný řez rozhraním mezi základní vrstvou Si-B-C-N a SiC substrátem po oxidaci do 1700 °C. Na obrázku je vidět poškození pouze prvních přibližně pěti monovrstev SiC, což je dáno difuzí mezi substrátem a vrstvou v oblasti rozhraní o tloušťce kolem 2–4 nm. Nad touto defektní strukturou je vidět neovlivněná amorfnní struktura Si-B-C-N.



Obr. V-1.13: HR-TEM příčného řezu rozhraní mezi SiC substrátem a Si-B-C-N vrstvou po oxidaci do 1700 °C.

Mechanické vlastnosti před a po oxidaci do 1700 °C

Vliv oxidace vrstvy do 1700 °C připravené při optimálních depozičních podmínkách na tvrdost a Youngův modul byl zkoumán prostřednictvím nano-indentčního testu. Vzhledem k tloušťce oxidové vrstvy byl použit Berkovichův indentor s maximální zátěžnou silou 5000 μN při zatěžovacím a odlehčovacím čase, resp. setrvání na maximální zátěži 5 s, resp. 2 s. Tvrdost a modifikovaný Youngův modul byly určeny jako průměrné hodnoty z 15 měření (matice 3×5 indentací) se vzdálenostmi mezi jednotlivými vtisky $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.



Obr. V-1.14: Vtisky získané po indentaci před (a) a po oxidaci do 1700 °C ve vzduchu (b) a jim odpovídající zatěžovací křivky (c) vrstev Si-B-C-N připravených při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350 \text{ °C}$ a $U_f \approx -37 \text{ V}$.

Tvrdot vrstvy a Youngův modul před depozicí byly při daných indentačních podmínkách 19,5, resp. 204,9 GPa (obrázek V-1.14-a,c). Po oxidaci dochází k poklesu tvrdosti a Youngova modulu na 9,8, resp. 76,5 GPa (obrázek V-1.14-b,c). To je způsobeno růstem oxidové vrstvy během termogravimetrické analýzy ve vzduchu. Naměřené hodnoty tedy odpovídají mechanickým vlastnostem oxidové vrstvy tvořené amorfním SiO_x (tvrdost čistého SiO_2 je ≈ 11 GPa [148]).

1.4 Vysokoteplotní stabilita vrstev v inertních plynech do 1700 °C

Pro studium vysokoteplotní stability vrstev Si–B–C–N pomocí TGA v heliu do 1400 °C (limit teplotní stability použitého substrátu SiC v heliu) byly vybrány vrstvy o složení $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$, resp. $\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$ připravené pulzním rozprašováním terče $(\text{B}_4\text{C})_{25}\text{Si}_{75}$ bez využití radiofrekvenčního předpětí ($U_s = U_f$) při $T_s = 350$ °C, délce pulzu 85 μs a frekvenci 10 kHz (tj. poměru $t_1/T = 0,85$) v depoziční atmosféře o složení 50 % N_2 + 50 % Ar, resp. 25 % N_2 + 75 % Ar (vrstvy označené jako "C" a "G" v tabulce V-1.1). Žihání vrstev v heliu do 1150, 1300 a 1400 °C probíhalo za podmínek uvedených v kapitole IV-2.7.

Rozdrcené fragmenty vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$, získané postupem uvedeným v kapitole IV-2.7, byly dále podrobeny diferenční skenovací kalorimetrii v argonu do 1600 °C (limit zařízení pro diferenční skenovací kalorimetrii). Nerozdrcené samostatné fragmenty vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ byly rovněž použity pro termogravimetrickou analýzu v heliu do 1700 °C.

Vrstvy byly podrobeny před i po žihání analýze prvkového a fázového složení (RBS, SAED, XRD a XPS), mechanických a optických vlastností a dále analýzám prostřednictvím zobrazovacích metod SEM, TEM a HR-TEM.

Složení vrstev před a po žihání v heliu do 1400 °C

Vrstvy Si–B–C–N byly před a po žihání v heliu do 1300 °C, resp. 1400 °C podrobeny XRD analýze. Vrstvy žíhané do 1300 °C byly připraveny na křemíkový substrát. Nežíhané vrstvy a vrstvy žíhané do 1400 °C byly připraveny na substrát SiC. SiC substrát se na difraktogramech vzorků označených v tabulce V-1.2 jako "C₁, C₃, G₁ a G₃" projevuje reflexí na pozici $2\theta = 36^\circ$ (obrázek V-1.15). Vrstva $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ vykazuje zcela amorfní strukturu i po žihání do 1300 °C, resp. 1400 °C.

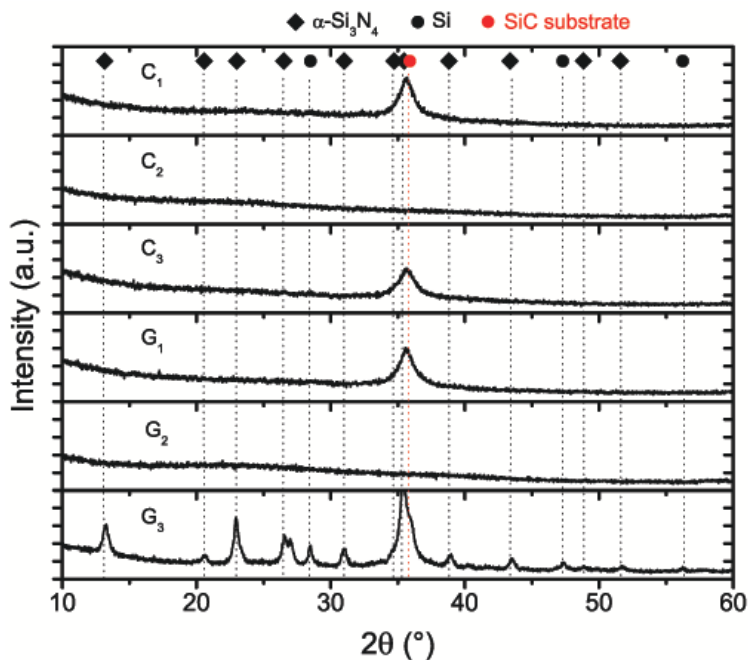
Vrstva $\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$ také nevykazuje do 1300 °C fázové změny a její struktura zůstává zcela amorfní. Při žihání vrstvy do 1400 °C jsou však již patrné reflexe od α -

Tab. V-1.2: Depoziční parametry a vlastnosti (prvkové složení vrstev, složení výbojové atmosféry, tloušťka vrstev, teplota žihání v heliové atmosféře T_a a tepelná vodivost před, resp. po žihání) vrstev Si–B–C–N.

Sample #	Film composition (at. %)	N_2 + Ar (%)	Film thickness (μm)	T_a (°C)	Thermal cond. ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
<i>C</i> ₁	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	50 + 50	2,1	N/A	$1,32 \pm 0,04$
<i>C</i> ₂	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	50 + 50	2,1	1300	$1,24 \pm 0,07$
<i>C</i> ₃	$\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$	50 + 50	2,1	1400	$1,40 \pm 0,20$
<i>G</i> ₁	$\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$	25 + 75	2,8	N/A	$1,40 \pm 0,01$
<i>G</i> ₂	$\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$	25 + 75	2,8	1300	$1,78 \pm 0,05$
<i>G</i> ₃	$\text{Si}_{39-41}\text{B}_{9-11}\text{C}_{2-4}\text{N}_{43-45}$	25 + 75	2,8	1400	3; 35; 6,2; 2,2; 190 ^a

^aVýsledek náhodných TDTR měření v pěti různých oblastech vzorku.

Si₃N₄. Z článků [97, 98, 103], které se zabývají vysokoteplotní stabilitou a ab-initio výpočty vazebné struktury vrstev Si-B-C-N plyne, že dostatečně vysoký poměr N/(Si+B+C) ≥ 1 vede k preferenci vazeb křemíku, boru a uhlíku s dusíkem a také k redukci vazeb Si-Si. Vzhledem k nižšímu poměru N/(Si+B+C) vrstvy Si₃₉₋₄₁B₉₋₁₁C₂₋₄N₄₃₋₄₅, a tedy i vyššímu zastoupení vazeb Si-Si, dochází při teplotách blízkých teplotě tání křemíku (1414 °C) k difuzi atomů křemíku vedoucí k následnému vzniku stabilnější krystalické struktury tvořené α -Si₃N₄.



Obr. V-1.15: Fázové složení vrstev Si-B-C-N před a po žíhání do 1300 °C, resp. 1400 °C v heliové atmosféře. Podmínky přípravy a žíhání vrstev jsou uvedeny v tabulce V-1.1, resp. V-1.2. Červeně je označena reflexe od substrátu SiC.

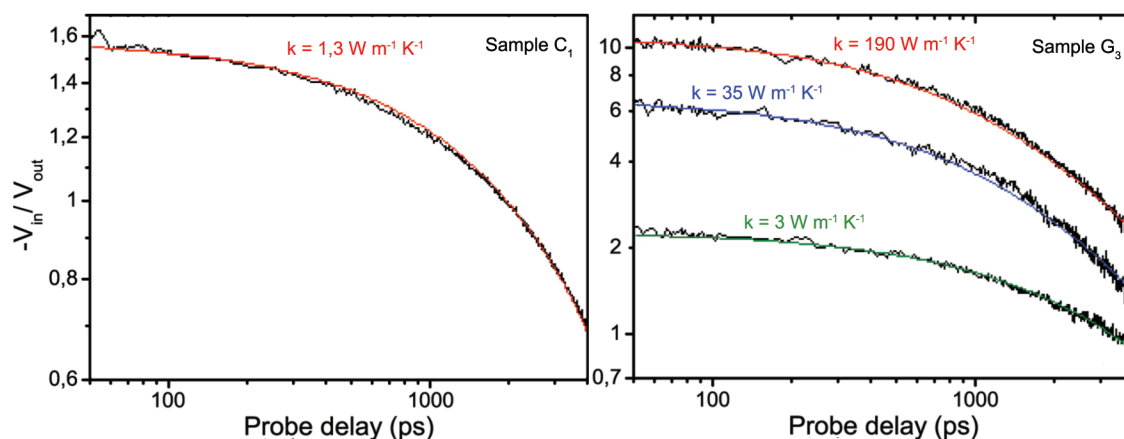
Tepelná vodivost vrstev před a po žíhání v heliu do 1400 °C

Výsledky měření tepelné vodivosti vrstev připravených při 50 % a 25 % N₂ ve výbojové atmosféře metodou TDTR (time-domain thermoreflectance) jsou uvedeny v tabulce V-1.2. Tepelná vodivost byla stanovena u vrstev nežíhaných (vzorky označené C₁, resp. G₁) a vrstev po žíhání v heliu do 1300 °C (C₂, resp. G₂) a 1400 °C (C₃, resp. G₃).

Tepelná vodivost vrstvy připravené při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře dosahuje velmi nízké hodnoty kolem 1,3 Wm⁻¹K⁻¹ (obr. V-1.16-a). Tato vrstva navíc nevykazuje závislost tepelné vodivosti na teplotě žíhání. Necitlivost tepelné vodivosti je úzce spojena se stabilitou její amorfnní struktury. Fázové uspořádání (krystalické nebo amorfnní) u kovalentně a iontově vázaných materiálů má zásadní vliv na hodnotu jejich tepelné vodivosti. Amorfnní materiály, vzhledem k absenci fononových módů, vykazují významně nižší tepelnou vodivost. Vrstva si

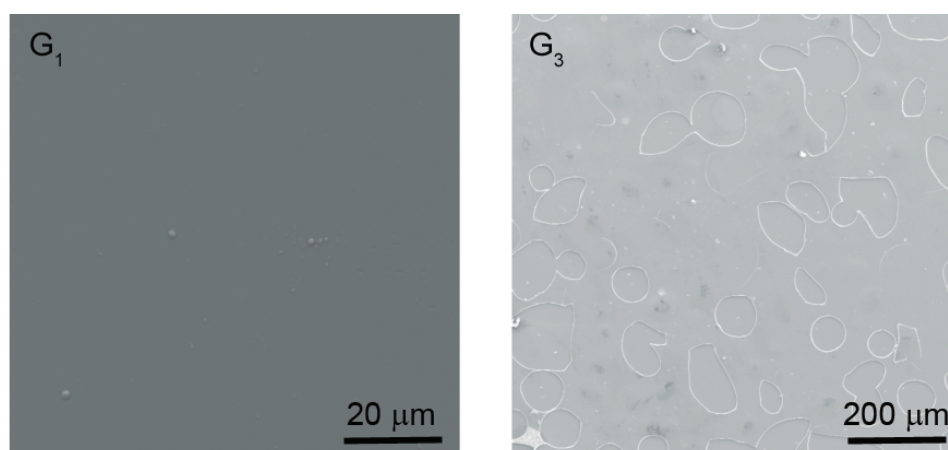
1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

tak, díky mimořádné stabilitě amorfní struktury, dokáže zachovat vlastnosti tepelné bariéry do velmi vysokých teplot.



Obr. V-1.16: Ukázky naměřených TDTR dat (černé křivky) a modelů (barevné křivky) získaných pro vzorky C₁ a G₃. Podmínky přípravy a žíhání vrstev jsou uvedeny v tabulce V-1.1, resp. V-1.2.

Podobnou hodnotu tepelné vodivosti ($1,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) před žíháním vykazuje také vrstva připravená při 25 % N₂ ve výbojové atmosféře. Žíhání vrstvy do 1300 °C vede k mírnému nárůstu tepelné vodivosti na $1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Ačkoli tato vrstva nevykazuje na difraktogramech žádné změny ve fázovém složení (G₂ na obrázku V-1.15), nárůst tepelné vodivosti zřejmě předznamenává difuzní změny ve struktuře materiálu vedoucí při vyšších teplotách (a/nebo delších časech) ke vzniku krystalické struktury a tím i k nárůstu tepelné vodivosti.



Obr. V-1.17: SEM obrázky povrchů vrstev Si-B-C-N připravených při 25 % N₂ ve výbojové atmosféře, po depozici (G₁) a po žíhání v heliové atmosféře do 1400 °C (G₃). Podmínky přípravy a žíhání vrstev jsou uvedeny v tabulce V-1.1, resp. V-1.2.

Na obrázku ze SEM (V-1.17-a) je hladký povrch vrstvy G₁ bez viditelných defektů. Tento obrázek reprezentuje také povrchy vrstev C₁, C₂, C₃, a G₂. Krystalizace vrstvy

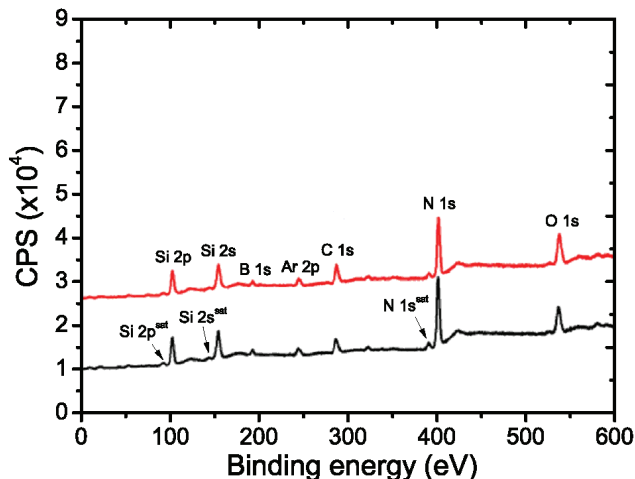
žíhané do 1400 °C (G_3) vede k nárůstu drsnosti povrchu a částečné delaminaci vrstvy od substrátu (obrázek V-1.17-b). Navíc počáteční krystalizace zřejmě není zcela homogenní v celé ploše vzorku.

Naměřené hodnoty tak mají značný rozptyl (obrázek V-1.16-b) a jsou zřejmě částečně ovlivněny (vzhledem k průměru TDTR laserové stopy 50 μm) odhaleným substrátem SiC (tepelná vodivost 370 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [149, 150]). SEM obrázek povrchu vzorku V-1.17-b ukazuje, že plocha delaminovaných míst je menší než plocha pokrytá tenkou vrstvou. Za nárůst tepelné vodivosti po žíhání v heliu do 1400 °C je tak zřejmě zodpovědná zejména krystalizace vrstvy.

Výsledky TDTR měření tepelné vodivosti ukazují, že pro zachování optimálních tepelně-izolačních vlastností vrstev Si–B–C–N za vysokých teplot je nutné udržení amorfnní struktury. Při krystalizaci dochází k nárůstu tepelné vodivosti, vzniku strukturálních nehomogenit, zvýšení pnutí a tím k degradaci vlastností vrstvy.

Analýza struktury vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ před a po žíhání v heliu do 1400 °C

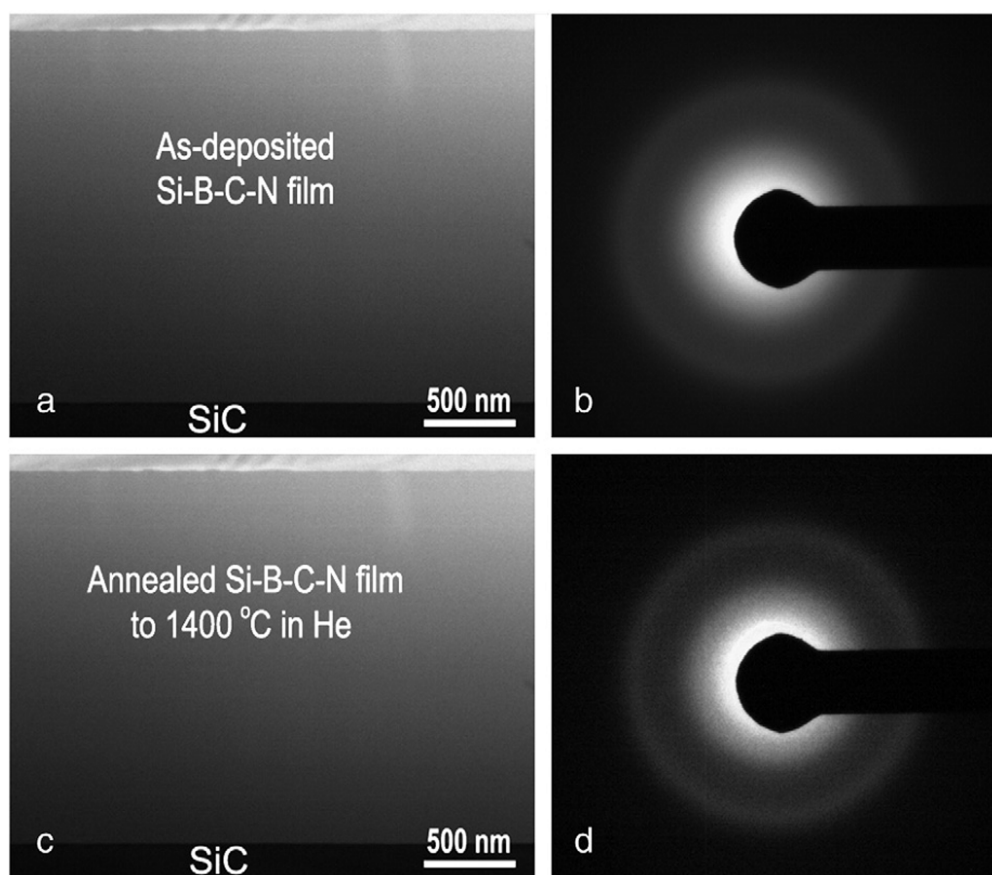
Vzhledem k mimořádné vysokoteplotní stabilitě vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ připravené při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře byly provedeny analýzy struktury této vrstvy pomocí XPS, TEM, HR-TEM a SAED před a po žíhání v heliu do 1400 °C.



Obr. V-1.18: XPS před (černá křivka) a po žíhání (červená křivka) do 1400 °C v He atmosféře vrstev Si-B-C-N připravených při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

Z analýzy pomocí XPS (obrázek V-1.18) je patrné, že zastoupení vazeb před a po žíhání do 1400 °C zůstává zcela beze změny. Vazebné energie křemíku a boru (Si 2p: 101,4 eV a B 1s: 190,5 eV) před i po žíhání jsou posunuty vzhledem k čistým materiálům (Si–Si: 99,6 eV a B–B: 188,5 eV). Navíc signál odpovídající vazbám dusíku (N 1s: 397,5 eV) dokazuje přítomnost směsi nitridů křemíku a boru (397,3 eV, respektive 398,1 eV). To je v souladu s posuny vazebných energií křemíku a boru směrem k energiím nitridů těchto prvků.

Pro porozumění vývoji mikrostruktury vrstvy Si–B–C–N za zvýšených teplot v inertních

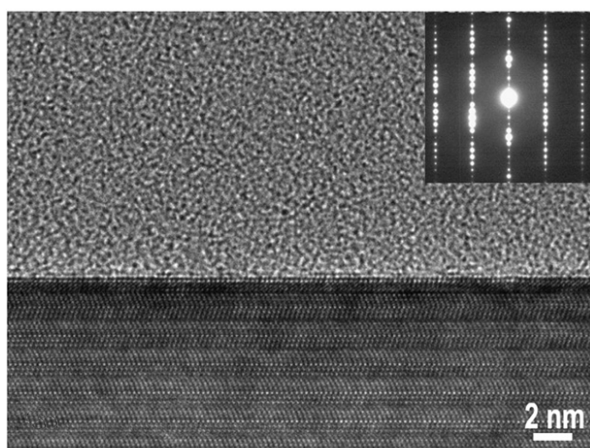


Obr. V-1.19: TEM, resp. SAED příčného řezu po depozici ((a), resp. (b)) a po žíhání ((c), resp. (d)) do 1400 °C v He atmosféře vrstev Si-B-C-N připravených při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

plynech byly pořízeny TEM snímky (obrázek V-1.19-a,c) řezu vrstvy před a po žíhání v heliu do 1400 °C. Vrstvy vykazují zcela homogenní strukturu (V-1.19-a) v celé své tloušťce (2050 nm). Obrázek V-1.19-b získaný pomocí SAED představuje typické difuzní halo amorfni struktury vrstvy.

TEM obrázek V-1.19-c příčného řezu vrstvou po žíhání do 1400 °C ukazuje stejnou amorfni strukturu jako před žíháním. Tento závěr rovněž potvrzuje elektronová difrakce (obrázek V-1.19-d), na které nejsou patrné žádné difrakční linie.

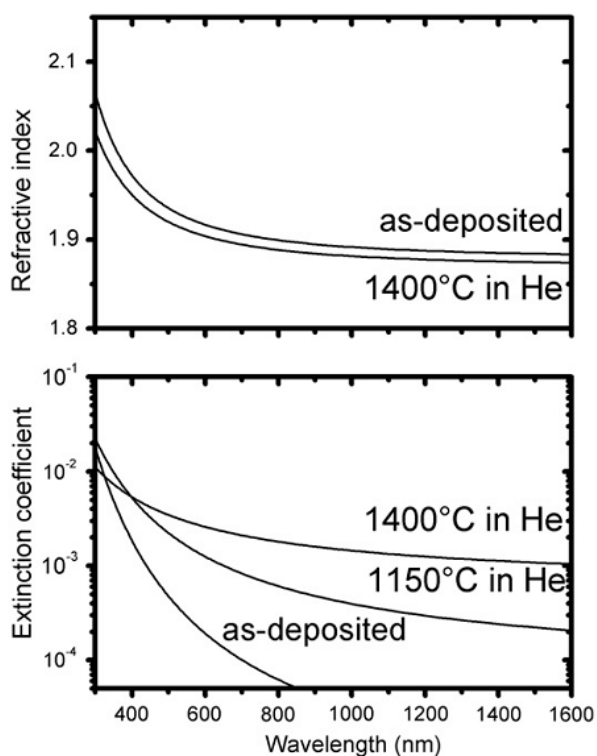
Na HR-TEM obrázku příčného řezu (obr. V-1.20) rozhraní mezi substrátem SiC a vrstvou po žíhání v heliu do 1400 °C je vidět velmi ostré a rovné rozhraní substrát-vrstva. Nad tímto rozhraním je dobře patrná prakticky neovlivněná amorfni struktura vrstvy. Vložený obrázek zachycuje difrakční obrazec (ostré body) substrátu SiC a difuzní halo amorfni vrstvy získané pomocí elektronové difrakce rozhraní substrát-vrstva. Stejnou strukturu rozhraní a vrstvy samotné vykazuje také vzorek před žíháním.



Obr. V-1.20: HR-TEM příčného řezu vrstvy Si-B-C-N po žihání do 1400 °C v He atmosféře. V pravém horním rohu je SAED analýza rozhraní mezi tenkou vrstvou a SiC substrátem.

Optické vlastnosti vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ před a po žihání v heliu do 1400 °C

Studium optických vlastností vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ připravené při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře bylo zaměřeno na změny indexu lomu a extinkčního koeficientu v závislosti na vlnové délce před a po žihání v heliu do 1400 °C (resp. 1150 °C). Index lomu i extinkční koeficient vykazují monotónní pokles v závislosti na vlnové délce před i po žihání (obrázek V-1.21). U nežíhané vrstvy je index lomu $n_{550} = 1,92$ a extinkční koeficient $k_{550} = 3 \times 10^{-4}$ (n_{550} a k_{550} označují index lomu, respektive extinkční koeficient při vlnové délce 550 nm).



Obr. V-1.21: Index lomu (a) a extinkční koeficient (b) před a po žihání do 1150 °C, resp. 1400 °C v He atmosféře vrstev Si-B-C-N připravených při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

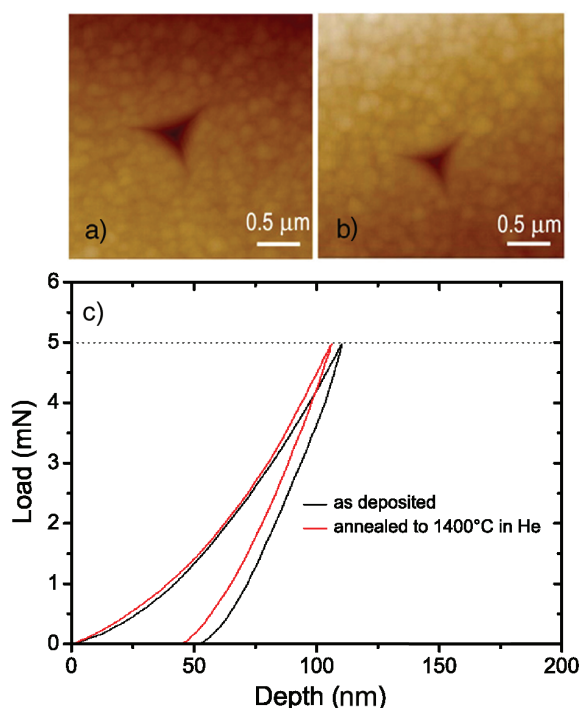
1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si-B-C-N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

Po žíhání do 1400 °C dochází k velmi mírnému poklesu indexu lomu na $n_{550} = 1,91$. To může být způsobeno expanzí vrstvy díky relaxaci tlakového pnutí (0,4 GPa) během žíhání do 1400 °C. I přes přítomnost boru a uhlíku vykazuje vrstva velmi podobné hodnoty indexu lomu jako Si_3N_4 ($\approx 1,88$ v [151]). Rozdíl může být také způsoben nižší koncentrací vodíku u vrstvy Si-B-C-N.

U extinkčního koeficientu dochází k nárůstu na $k_{550} = 1,6 \times 10^{-3}$ po žíhání do 1150 °C, resp. na $k_{550} = 2,9 \times 10^{-3}$ po žíhání do 1400 °C. Tento nárůst je možno vysvětlit velmi malou (pomocí RBS neměřitelnou) změnou prvkového složení způsobenou poklesem koncentrace dusíku v povrchové vrstvě vzorku. Nutno podotknout, že vzhledem k tloušťce připravovaných vrstev (několik μm) vede hodnota extinkčního koeficientu $k_{550} = 2,9 \times 10^{-3}$ pouze k zanedbatelné absorpci záření (ve srovnání s existující reflexí záření).

Mechanické vlastnosti vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ před a po žíhání v heliu do 1400 °C

Studium mechanických vlastností vrstvy připravené při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře bylo provedeno pomocí nanoindentačního měření s maximální zátěžnou silou 5000 μN . Průměrné hodnoty tvrdosti a Youngova modulu byly stanoveny z matice patnácti indentací se vzájemnou vzdáleností jednotlivých vtisků 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Na obrázku V-1.22-c jsou



Obr. V-1.22: Vtisky získané po indentaci před (a) a po žíhání v He atmosféře do 1400 °C (b) a jim odpovídající zatěžovací křivky (c) vrstev Si-B-C-N připravených při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

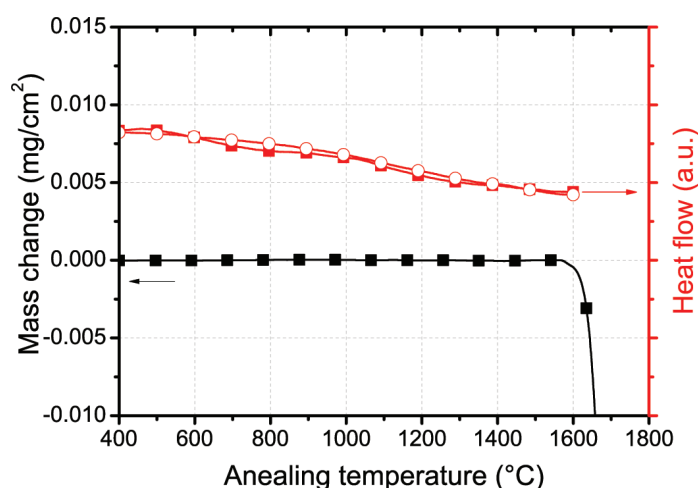
typické křivky závislosti hloubky vniku indenteru na zátěžné síle a jim odpovídající vtisky

ve vrstvě před (obrázek V-1.22-a) a po (obrázek V-1.22-b) žíhání v heliu do 1400 °C. Vrstva před žíháním dosahuje tvrdosti 19,5 GPa a modifikovaného Youngova modulu 204,9 GPa. Po žíhání dochází k nárůstu tvrdosti na 22,1 GPa, respektive Youngova modulu na 210,8 GPa.

To je možné vysvětlit vymizením defektů struktury během žíhání a zřejmě i lepší provázanosti mezi atomy křemíku, boru a uhlíku s dusíkem. Vzhledem k tomu, že nebyla prokázána tendence ke krystalizaci amorfni struktury vrstvy v argonu a heliu až do teploty 1600 °C (viz obrázek V-1.24), nelze nárůst tvrdosti spojovat s její krystalizací.

Teplotní stabilita vrstvy $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ v inertních plynech do 1700 °C

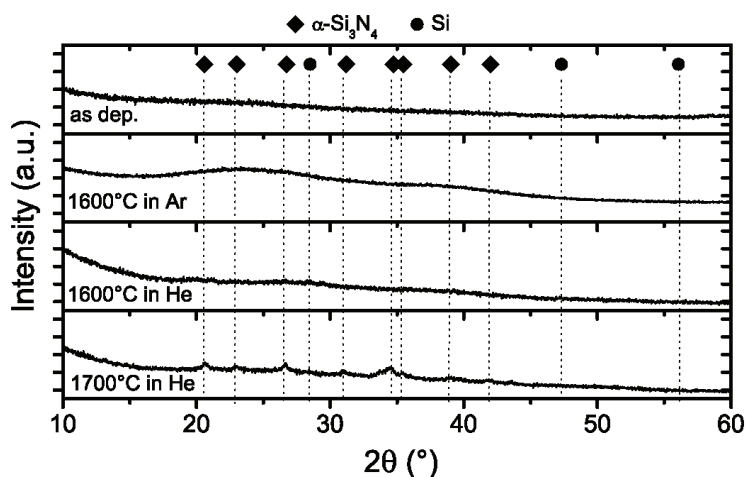
Vysokoteplotní stabilita vrstvy byla zkoumána také prostřednictvím diferenční skenovací kalorimetrie v argonu do 1600 °C a termogravimetrické analýzy v heliu do 1600 °C a 1700 °C. Pro zamezení vlivu substrátů za takto vysokých teplot byly analýzy provedeny na vzorcích v podobě prášku (DSC), resp. fragmentů (TGA), které byly získány z vrstev po odleptání substrátů.



Obr. V-1.23: Termogravimetrická křivka v heliu do 1700 °C (černá křivka) a kalorimetrické křivky fragmentů vrstev žíhaných v argonové atmosféře do 1600 °C (první ohřev - prázdné červené symboly, druhý ohřev - plné červené symboly). Vrstvy byly připraveny při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

Do 1600 °C nebyly prostřednictvím termogravimetrické analýzy pozorovány žádné hmotnostní změny způsobené tepelným rozkladem vrstvy (obrázek V-1.23). Diferenční skenovací kalorimetrie toto potvrzuje absencí signálu odpovídajícího endo- nebo exotermickým reakcím spojeným se strukturálními změnami materiálu vrstvy. To je zcela v souladu s rentgenovou difrakcí materiálu vrstvy před i po žíhání (obrázek V-1.24). Vrstva si v argonu zachovává svoji amorfni strukturu do 1600 °C.

Nad teplotou 1600 °C dochází k rychlému poklesu hmotnosti fragmentů vrstvy, který je způsobený tepelným rozkladem doprovázeným pravděpodobně částečnou ztrátou dusíku dle rovnice II-3.2. Materiál vrstvy po žíhání v heliu do 1700 °C již vykazuje slabé reflexe (obrázek V-1.24) odpovídající počínající krystalizaci jediné detekované fáze $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, přičemž většina materiálu vrstvy zřejmě stále zůstává v amorfni stavu.



Obr. V-1.24: Fázové složení vrstev Si-B-C-N před a po žíhání do 1600 °C v argonové a heliové atmosféře a do 1700 °C v heliové atmosféře. Vrstvy byly připraveny při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře, poměru $t_1/T = 0,85$, $T_s = 350$ °C a $U_f \approx -37$ V.

Fázové transformace bývají spojeny se skokovými změnami objemu materiálu, často jsou doprovázeny vznikem trhlin a mohou vést až k celkové delaminaci vrstvy od substrátu. Z uvedených výsledků vyplývá, že udržení amorfní struktury (zamezení fázovým transformacím) v celém intervalu teplot ($T_a = RT-1700$ °C) je stěžejní nejen pro vysokou oxidační odolnost vrstev Si-B-C-N, ale také pro udržení jejich vysokoteplotní stability v inertních plynech.

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

2.1 Volba depozičních podmínek

Tato část dizertační práce je zaměřena zejména na problematiku přípravy a studia vlastností vrstev na bázi ternárních a kvaternárních materiálů Zr–B–C, resp. Zr–B–C–N s okrajovým přesahem do materiálů na bázi B–C a B–C–N. Všechny vrstvy diskutované v této části byly připraveny pomocí pulzního dc magnetronového naprašování z terče B_4C a složeného terče $(B_4C)_{(100-x)}Zr_x$ (kde $x = 0-55$ %) ve výbojových atmosférách N_2 –Ar při celkovém tlaku 0,5 Pa. Vzdálenost terč–substrát $d_{ts} = 100$ mm a tloušťka připravených vrstev se pohybovala v rozmezí 2,2–4,1 μm . Substráty byly během depozice na plovoucím potenciálu $U_f \approx 12-20$ V. Průměrný výkon přes periodu byl pro všechny depozice 500 W.

Výsledky této studie o vrstvách (Zr)–B–C–(N) jsou předmětem článku [III] a byly prezentovány na mezinárodních konferencích v rámci publikací [XXIII, XXIV, XXV, XXVI].

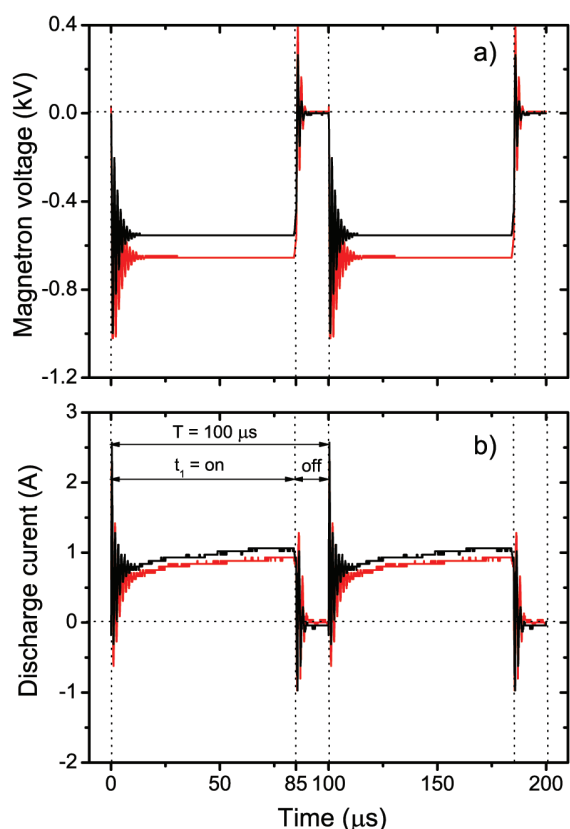
Výbojové charakteristiky

Obdobně, jako tomu bylo v případě přípravy vrstev Si–B–C–N (kapitola V-1.2), dochází i při přípravě vrstev (Zr)–B–C–N z terče $(B_4C)_{(100-x)}Zr_x$ ve výbojové atmosféře N_2 –Ar ke vzniku nevodivých sloučenin na povrchu terče. Vzhledem ke složení terče a výbojové atmosféry se zřejmě jedná o nitridy ZrN_x , c–BN, h–BN a ternární sloučeniny na bázi B–C–N. S ohledem na dostupnost relevantních dat dielektrické pevnosti E_b a dielektrické konstanty ϵ_r můžeme odhadnout parametry pulzního rozprašování terče tak, aby došlo k zamezení vzniku mikrooblouků daných elektrickým průrazem vrstev nevodivých sloučenin vzniklých na povrchu terče.

Přibližnou dobu t_{krit} , za kterou dojde k průrazu vrstvy a tedy vzniku mikrooblouku, můžeme, při předpokladu, že výbojový proud na terč je 1 A, plocha erozní zóny je 140 cm^2 a koeficient sekundární emise elektronů po dopadu iontu na povrch terče je 0,1 [139], stanovit na základě vztahu II-4.13. Pro ZrN dostáváme $t_{krit} = 409-1227$ μs (při $\epsilon_r = 6-10$ a $E_b = 6-10$ MV/cm) [152, 153], pro c–BN $t_{krit} = 194-581$ μs (při $\epsilon_r = 7,1$ [142] a $E_b = 2-6$ MV/cm [143]) a pro h–BN $t_{krit} = 70-209$ μs (při $\epsilon_r = 5,1$ [144] a $E_b = 1-3$ MV/cm [145]).

Vzhledem k uvedeným hodnotám t_{krit} byla pro přípravu vrstev (Zr)–B–C–(N) zvolena stejná délka pulzu jako v případě vrstev Si–B–C–N (kapitola V-1.2), tedy 85 μs a frekvence 10 kHz, tj. poměr $t_1/T = 0,85$. Na obrázku V-2.1 jsou typické průběhy napětí na magnetronu a výbojového proudu na terč během pulzního naprašování vrstev z terčů o složení $(B_4C)_{85}Zr_{15}$, resp. $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ ve výbojových atmosférách s 0 % N_2 , resp. 5 % N_2 .

Typické průběhy napětí na magnetronu a výbojového proudu během pulzního naprašování vrstev (Zr)–B–C–(N) jsou kvalitativně shodné s průběhy získanými při přípravě vrstev Si–B–C–N. Jejich detailnímu popisu je věnována kapitola V-1.2.



Obr. V-2.1: Průběhy napětí na magnetronu (a) a výbojového proudu (b) během depozice vrstev Zr-B-C (červeně) a Zr-B-C-N (černě) při opakovací frekvenci 10 kHz a délce pulzu $t_1 = 85 \mu\text{s}$.

2.2 Vliv podílu Zr v erozní zóně terče B_4C -Zr na vlastnosti a složení vrstev (Zr)-B-C a (Zr)-B-C-N

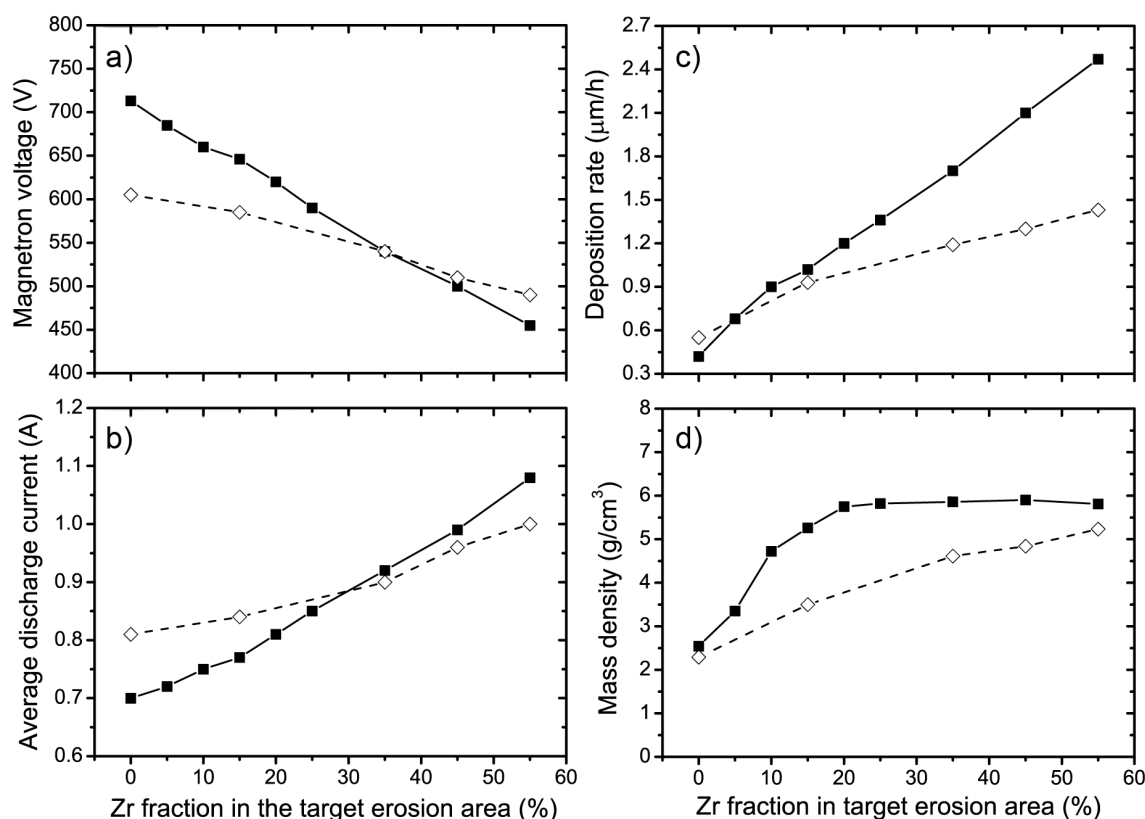
V této kapitole je diskutován vliv podílu Zr v erozní zóně složeného terče $(B_4C)_{(100-x)}Zr_x$ (kde $x = 0-55 \%$) při složení výbojové atmosféry 100 % Ar, resp. 10 % $N_2 + 90 \%$ Ar na depoziční charakteristiky a vlastnosti vrstev (Zr)-B-C, resp. (Zr)-B-C-N. Depoziční teplota byla ve všech případech $450 \text{ }^\circ\text{C}$ a substráty byly během depozice na plovoucím potenciálu.

Depoziční charakteristiky

Zvyšování podílu zirkonia v erozní zóně terče B_4C -Zr vede k téměř lineárnímu nárůstu výbojového proudu. Při rozprašování terče v čistě argonové výbojové atmosféře dochází k nárůstu průměrného výbojového proudu přes periodu (obr. V-2.2-b) z 0,70 A (při 0 % Zr v erozní zóně) na 1,08 A (při 55 % Zr v erozní zóně). Při zachování konstantního průměrného výkonu přes periodu $P_a = 500 \text{ W}$ je nárůst výbojového proudu doprovázen poklesem napětí na magnetronu (obr. V-2.2-a) ze 713 V (při 0 % Zr v erozní zóně) na 455 V (při 55 % Zr v erozní zóně). V případě depoziční atmosféry tvořené 10 % N_2 je nárůst výbojového proudu (obr. V-2.2-b) pomalejší - z 0,81 A (při 0 % Zr v erozní zóně) na 1,0 A (při 55 % Zr v erozní zóně) a tomu odpovídající pokles napětí na magnetronu (obr. V-2.2-a) z 605 V (při 0 % Zr v erozní zóně) na 490 V (při 55 % Zr v erozní zóně).

Nárůst výbojového proudu je dán nižší impedancí plazmatu především v důsledku ros-

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti



Obr. V-2.2: Napětí na magnetronu (a), průměrný výbojový proud přes periodu (b), depoziční rychlost (c) a hustota vrstev (d) v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče při 100 % Ar (plné symboly), resp. 10 % N₂ + 90 % Ar (prázdné symboly) ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě $T_s = 450^\circ\text{C}$ a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

toucího rozprašování atomů Zr a jejich následné snadné ionizace ve výboji. Připomeňme, že ionizační energie atomů Zr je 6,63 eV, zatímco v případě atomů B a C, které jsou s nižším rozprašovacím výtěžkem rozprašovány ze sloučeniny B₄C resp. B₄CN na terči, je ionizační energie 8,30 eV, resp. 11,30 eV.

Ve výbojové atmosféře 10 % N₂ + 90 % Ar dochází k poklesu výskytu atomů Zr ve výbojovém prostoru, protože jsou tyto atomy rozprašovány z části terče, která se pokrývá nitridy zirkonia. To vede ke zvýšení impedance plazmatu. Dalším efektem, který se výrazněji projeví při vyšších podílech Zr na terči, je pokles koeficientu sekundární emise elektronů pro ZrN_x oproti čistému Zr [154], viz obr.V-2.2-ab. Při nízkých podílech Zr na terči se naopak projevuje nárůst koeficientu sekundární emise elektronů pro B₄CN na terči oproti B₄C (obr.V-2.2-ab).

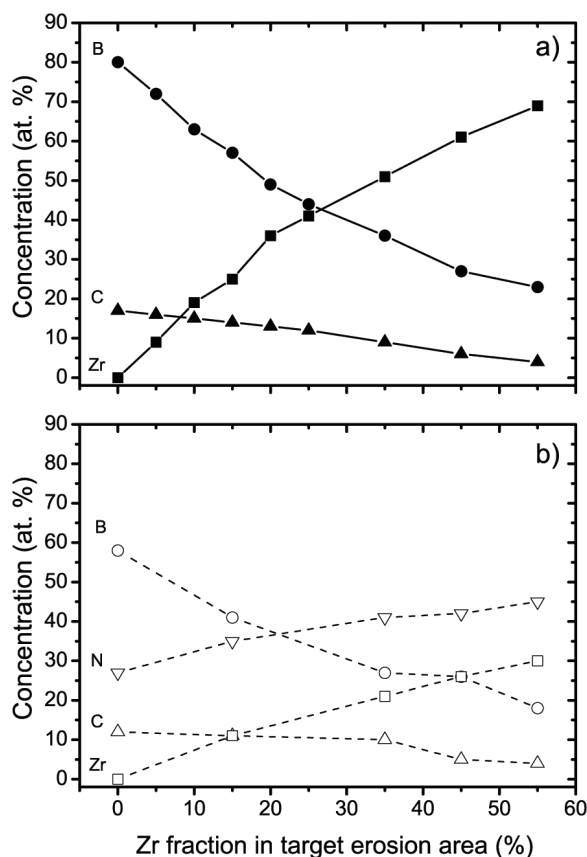
S rostoucím podílem Zr v erozní zóně terče dochází k nárůstu depoziční rychlosti vrstev (obr. V-2.2-c). Vrstvy připravené v čistě argonové atmosféře vykazují nárůst z 0,42 (při 0 % Zr v EZ) až na 2,47 μm/hod (při 55 % Zr v EZ), zatímco u vrstev připravených při

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

10 % N₂ je nárůst pomalejší – z 0,55 (při 0 % Zr v EZ) na 1,43 μm/hod (při 55 % Zr v EZ). Nárůst depoziční rychlosti je dán vyšším rozprašovacím výtěžkem zirkonia ve srovnání s B₄C při rozprašování ionty argonu. Rozdíl v rychlosti nárůstu depoziční rychlosti v závislosti na podílu Zr v erozní zóně je dán zejména omezeným rozprašovacím výtěžkem ze zirkoniové části terče pokryté sloučeninami ZrN_x (při 10 % N₂ ve výbojové atmosféře) a také nárůstem volného objemu ve struktuře vrstev připravených při vysokých podílech Zr (při 100 % Ar ve výbojové atmosféře) vedoucí k zastavení nárůstu jejich hustoty (obr. V-2.2-d) i přes zvyšující se podíl Zr ve vrstvách (obr. V-2.3-a,b).

Prvkové složení

Použitá depoziční aparatura a rozprašovaný terč B₄C jsou dlouhodobě využívány k přípravě vrstev na bázi nitridů (Si–C–N, Si–B–C–N a (Zr)–B–C–N), což mělo za následek adsorpci a subplantaci dusíku do jejich povrchu a jeho uvolnění během depozice (zejména) za zvýšených teplot. To se projevuje zvýšeným obsahem dusíku (2-4 at.%) ve vrstvách připravovaných ve výbojové atmosféře o (teoretickém) složení 100 % Ar. Tyto výsledky jsou plně opakovatelné a byly potvrzeny ověřovací sérií. Podíl kyslíku, vodíku a argonu ve vrstvách byl 0-2 at.%.



Obr. V-2.3: Prvkové složení vrstev (Zr)–B–C (a) a (Zr)–B–C–N (b) v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče při 0 % N₂, resp. 10 % N₂ ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě T_s = 450 °C a předpětí na substrátech U_s = U_f.

Rostoucí množství zirkonia (obr. V-2.3-a a V-2.3-b) v erozní zóně terče (z 0 na 55 %)

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

vede ke zvyšování jeho podílu ve vznikajících vrstvách (z 0 at.% na 69 at.% při 100 % Ar a z 0 at.% na 30 at.% při 10 % N₂ + 90 % Ar) na úkor klesajícího podílu boru (z 80 at.% na 23 at.% při 100 % Ar a z 58 at.% na 18 at.% při 10 % N₂ + 90 % Ar) a uhlíku (ze 17 at.% na 4 at.% při 100 % Ar a z 12 at.% na 4 at.% při 10 % N₂ + 90 % Ar). Vzhledem k vysoké afinitě zirkonia a dusíku dochází při zabudování zirkonia do vrstev také k nárůstu podílu dusíku z 27 at.% (při 0 % Zr v EZ) na 45 at.% (při 55 % Zr v EZ) (obr. V-2.3-b).

Při nižších podílech zirkonia (< 20 %) v erozní zóně dochází u vrstev Zr–B–C s růstem jeho podílu k nárůstu hustoty vrstev z 2,54 g/cm³ na 5,90 g/cm³ při 45 % Zr v EZ (obr. V-2.2-d). To je dáno vyšší hustotou zirkonia ($\rho_{Zr} = 6,5 \text{ g/cm}^3$ [155]) v porovnání s borem ($\rho_B = 2,1 \text{ g/cm}^3$ [156]) a amorfním uhlíkem ($\rho_{a-C} = 2,0\text{--}2,3 \text{ g/cm}^3$ [157]) a vznikem struktury bohaté na ZrB₂ s hustotou 6,09–6,17 g/cm³ [158]. Stojí za povšimnutí, že podílu 20 % Zr v EZ odpovídá poměr $Zr/(B/2+C) \approx 1$ ve vrstvě. Nad 20 % zirkonia v erozní zóně zůstává, i přes stále rostoucí podíl zirkonia ve vrstvách (obr. V-2.3-a), hustota vrstev konstantní.

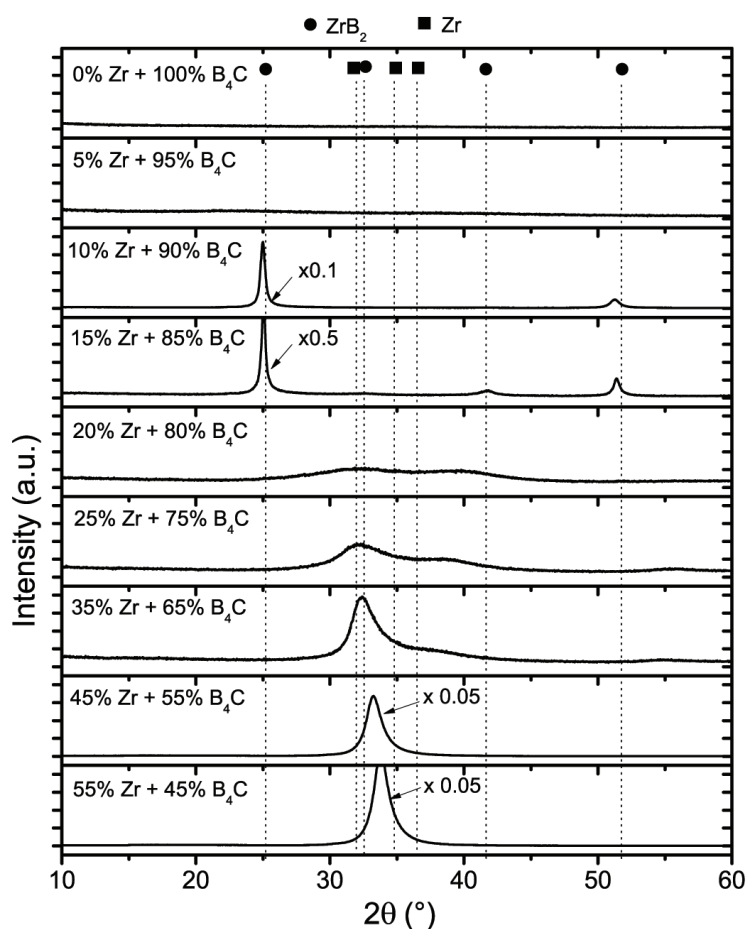
Kombinace vysokého podílu zirkonia ve vrstvě ($Zr/(B/2+C) > 1$) a rostoucí depoziční rychlost vrstev vede k poklesu energie dodané do jednotkového objemu vrstvy dopadajícími ionty a rychlými neutrálními atomy a ke snížení povrchové difuze, a tím ke vzniku struktury s vyšším podílem volného objemu [11].

U vrstev Zr–B–C–N dochází s nárůstem podílu Zr v erozní zóně k nárůstu podílu Zr a N a naopak poklesu podílu B a C ve vrstvách (obr. V-2.3-b), což vede k nárůstu hustoty z 2,29 g/cm³ (při 0 % Zr v EZ), tj. hodnoty blízké amorfnímu nitridu boru (2,29 g/cm³ [159]) na 5,23 g/cm³ (při 55 % Zr v EZ). Hustota vrstev se tak s rostoucím podílem Zr přibližuje hodnotě objemového ZrN ($\rho_{ZrN} = 6,93\text{--}7,32 \text{ g/cm}^3$ [158]), resp. ZrB₂ ($\rho_{ZrB_2} = 6,09\text{--}6,17 \text{ g/cm}^3$).

Fázové složení

Na obrázku V-2.4 jsou difraktogramy vrstev (Zr)–B–C v závislosti na rostoucím podílu zirkonia v erozní zóně terče. Při velmi nízkém podílu Zr v EZ (0 % a 5 %) dochází ke vzniku amorfní struktury. Tyto vrstvy jsou převážně tvořeny strukturou o složení blízkém B₄C s velmi krátkými kovalentními vazbami. Materiály na bázi B–C (často je v literatuře uváděno složení B_{4,3}C, B₆C nebo B_{6,5}C) ochotně vytvářejí komplexní, XRD amorfní strukturu tvořenou dvacetistěny spojenými ve vrcholech lineárními řetězci C–B–C. S dalším zvyšováním podílu zirkonia ve vrstvách dochází ke vzniku krystalické struktury ZrB₂ s hexagonální mřížkou s orientací 001 ($2\theta = 25,2^\circ$), 002 ($2\theta = 51,8^\circ$) a 101 ($2\theta = 41,7^\circ$).

Textura 001 naznačuje vznik sloupcové struktury. Ve vrstvách nebyly detekovány reflexe od krystalického ZrC nebo BN. Uhlík se tedy ve vrstvách může vyskytovat v podobě intersticiálních nebo substitučních atomů v mřížce ZrB₂. Vzhledem k omezené rozpustnosti uhlíku v mřížce ZrB₂ [158] je pravděpodobně část uhlíku, boru, ale zřejmě i zirkonia vyloučena v amorfní formě na hranicích zrn (sloupců). Tím dochází k zamezení růstu, koalescenci a hrubnutí sloupců ZrB₂. Ke vzniku samostatných sloupců ZrB₂ oddělených amorfní fází se jako optimální jeví poměr $Zr/(B/2+C) < 1$, tedy při 10–15 % Zr v erozní zóně terče.

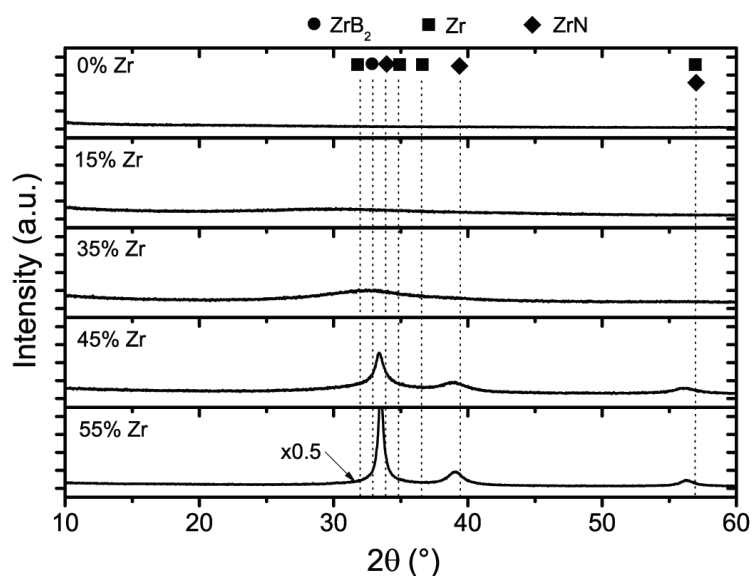


Obr. V-2.4: Fázové složení vrstev (Zr)–B–C v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče při 100 % Ar ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě $T_s = 450$ °C a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

Vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ (připravená při 15 % Zr v erozní zóně) vykazuje velmi podobné prvkové i fázové složení jako vrstvy $Ti_{22}B_{52}C_{14}N_3$ připravené magnetronovým naprašováním a vykazující hexagonální sloupcovou strukturu TiB_2 s průměrem sloupců 10 nm (stanoveno pomocí HR–TEM) [160].

Při 20 % Zr v erozní zóně dochází k rozpadu struktury ZrB_2 s orientací 001, 002 a 101. Patrné jsou velmi široké píky s nízkou intenzitou na pozicích reflexí ZrB_2 s orientací 100 ($2\theta = 32,6^\circ$) a 101 ($2\theta = 41,7^\circ$) a Zr s orientací 100 ($2\theta = 32,0^\circ$), 002 ($2\theta = 34,8^\circ$) a 101 ($2\theta = 36,5^\circ$). S dalším růstem podílu Zr v erozní zóně, a tedy i v samotných vrstvách, dochází ke vzniku struktury $ZrB_{x<2}$ a postupnému posunu píky k reflexi Zr s orientací 002 ($2\theta = 34,8^\circ$).

Přípravou vrstev v depoziční atmosféře s 10 % N_2 dochází k posunu krystalizace směrem k vyšším podílům zirkonia v erozní zóně terče (obr. V-2.5). Do 35 % Zr v erozní zóně vykazují vrstvy amorfni strukturu. Při vyšších podílech Zr (45 a 55 %) dochází ke krystalizaci fáze ZrN s orientacemi 111 ($2\theta = 33,9^\circ$), 200 ($2\theta = 39,3^\circ$) a 220 ($2\theta = 56,8^\circ$) s

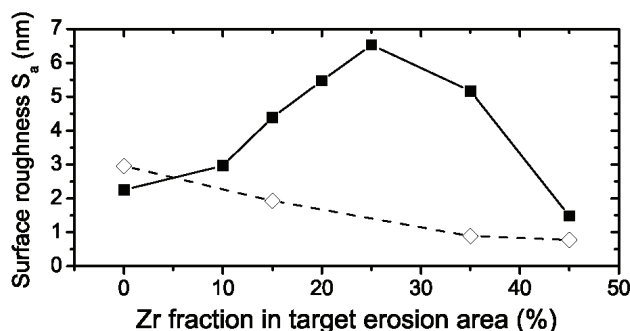


Obr. V-2.5: Fázové složení vrstev (Zr)-B-C-N v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče při 10 % N₂ ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě T_s = 450 °C a předpětí na substrátech U_s = U_f.

reflexemi posunutými směrem k nižším úhlům, což může být dáno částečným rozpuštěním atomů uhlíku a boru ve struktuře krystalitů ZrN. Zbylé atomy uhlíku a boru jsou, vzhledem k jejich omezené rozpustnosti v ZrN, zřejmě vyloučeny v amorfni formě po hranicích zrn.

Morfologie povrchu

Všechny vrstvy diskutované v této kapitole měly homogenní morfologii s drsností S_a mezi 0,8 a 6,5 nm bez patrných makrodefektů. Drsnost vrstev S_a byla stanovena pomocí AFM na ploše 20 × 20 μm² (obr. V-2.6) a detaily morfologie povrchu na ploše 5 × 5 μm² (obr. V-2.7).



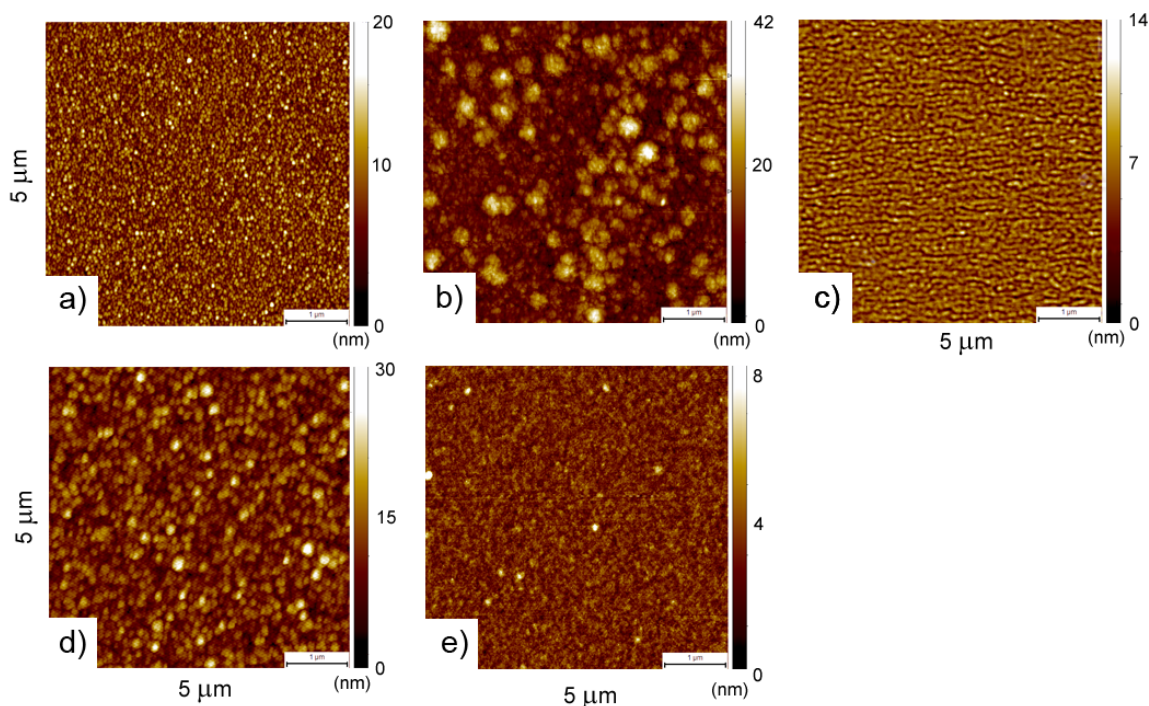
Obr. V-2.6: Povrchová drsnost S_a vrstev (Zr)-B-C a (Zr)-B-C-N stanovena pomocí AFM na ploše 20 × 20 μm² v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče při 0 % N₂ (plné symboly), resp. 10 % N₂ (prázdné symboly) ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě T_s = 450 °C a předpětí na substrátech U_s = U_f.

Z obrázku V-2.6 je patrná závislost drsnosti vrstev na podílu Zr v erozní zóně terče. U vrstev připravených v čistě argonovém výboji vede nárůst podílu Zr v erozní zóně k růstu drsnosti S_a z 2,3 nm (při 0 % Zr) na 6,5 nm (při 25 % Zr). Nárůst drsnosti vrstev zřejmě souvisí se vznikem fáze ZrB₂ s orientacemi 001 a 002 při 10 %, resp. 15 % Zr v EZ (viz obr. V-2.4) a její přeměnou na ZrB₂ s preferovanou orientací 100 při 20, resp. 25 % Zr v EZ. S

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

dalším nárůstem podílu Zr v EZ dochází k opětovnému poklesu drsnosti až na 1,5 nm při 55 % Zr v EZ.

Na detailu morfologie vrstev je dobře patrný rozdíl mezi povrchem vrstvy o složení $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ se sloupcovou strukturou (připravenou při 15 % Zr v EZ, obr. V-2.7-b) s dobře patrnými útvary o průměru několika desítek nanometrů a vrstvami o složení $B_{80}C_{17}N_2$ (0 % Zr v EZ), resp. $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$ (45 % Zr v EZ) s velice homogenními povrchy o nízké drsnosti (obr. V-2.7-a), resp. (obr. V-2.7-c).



Obr. V-2.7: AFM vrstev (Zr)–B–C–(N) připravených rozprašování terčů B_4C (a), $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ (b) a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ (c) v EZ při 100 % Ar ve výbojové atmosféře, resp. terčů B_4C (d) a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ (e) v EZ při 10 % N_2 ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě $T_s = 450$ °C a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

U vrstev připravených v depoziční atmosféře o složení 10 % N_2 + 90 % Ar je patrný pozitivní vliv dusíku v kombinaci s rostoucím podílem Zr v erozní zóně terče na snížení drsnosti vrstev (obr. V-2.6). Nejvyšší drsnost ($S_a = 3,0$ nm) vykazuje vrstva připravená při 0 % Zr v EZ (obr. V-2.7-d). S rostoucím podílem Zr v EZ dochází k monotónnímu poklesu drsnosti až na $S_a = 0,8$ nm (při 45 % Zr v EZ, obr.V-2.7-e).

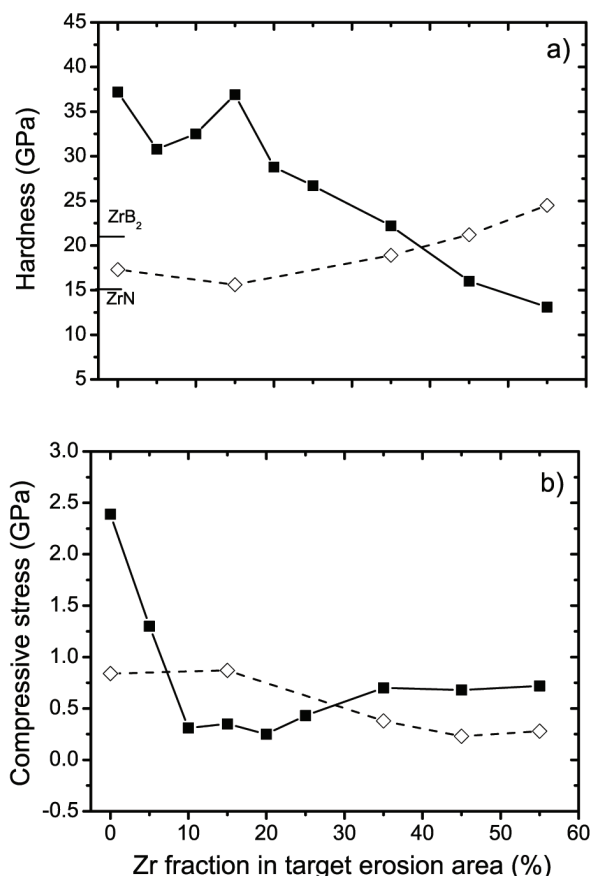
Mechanické vlastnosti

Změny prvkového a fázového složení v závislosti na složení terče se významnou měrou podílejí na změnách mechanických vlastností vrstev (obr. V-2.8). Zejména vrstvy připravené ve výbojové atmosféře o složení 0 % N_2 + 100 % Ar vykazují dobře patrnou závislost na fázovém složení a povaze vazebné struktury. Vrstvy o složení $B_{80}C_{17}N_2$ (připravené při 0 % Zr v erozní zóně terče) vykazují vysokou hodnotu tvrdosti 37 GPa spojenou s vysokým

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

tlakovým pnutím 2,4 GPa. Jedná se o amorfnní vrstvy a jejich intrinsická tvrdost a tlakové pnutí jsou dány zejména krátkými kovalentními vazbami B–C, B–B a C–C (kovalentní poloměry boru, resp. uhlíku jsou 0,84 Å, resp. 0,77 Å [158]).

Zvýšení podílu zirkonia v erozní zóně na 5 % vede ke vzniku amorfnních vrstev o složení $Zr_9B_{72}C_{16}N_2$ a k poklesu tvrdosti na 31 GPa. To je dáno zejména poklesem tlakového pnutí na 1,3 GPa způsobeným relaxací struktury s 9 % zirkonia (s výrazně větším kovalentním poloměrem než bor a uhlík - 1,45 Å [161]).



Obr. V-2.8: Tvrdost (a) a tlakové pnutí (b) vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče B_4C –Zr při 100 % Ar (plné symboly), resp. 10 % N_2 (prázdné symboly) ve výbojové atmosféře, depoziční teplotě $T_s = 450$ °C a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

Další nárůst podílu zirkonia v erozní zóně (na 10 %, resp. 15 %) vede k opětovnému růstu tvrdosti na 33 GPa, resp. 37 GPa při pokračujícím poklesu tlakového pnutí na hodnotu 0,3 GPa, resp. 0,4 GPa. To je dáno vznikem nanokrystalické struktury, ve které jsou zrna ZrB_2 zřejmě obklopena amorfnní maticí tvořenou převážně uhlíkem a borem. Takováto struktura dokáže velmi účinně bránit vzniku a pohybu dislokací. Neuspořádaná struktura na hranicích zrn navíc napomáhá k relaxaci tlakového pnutí.

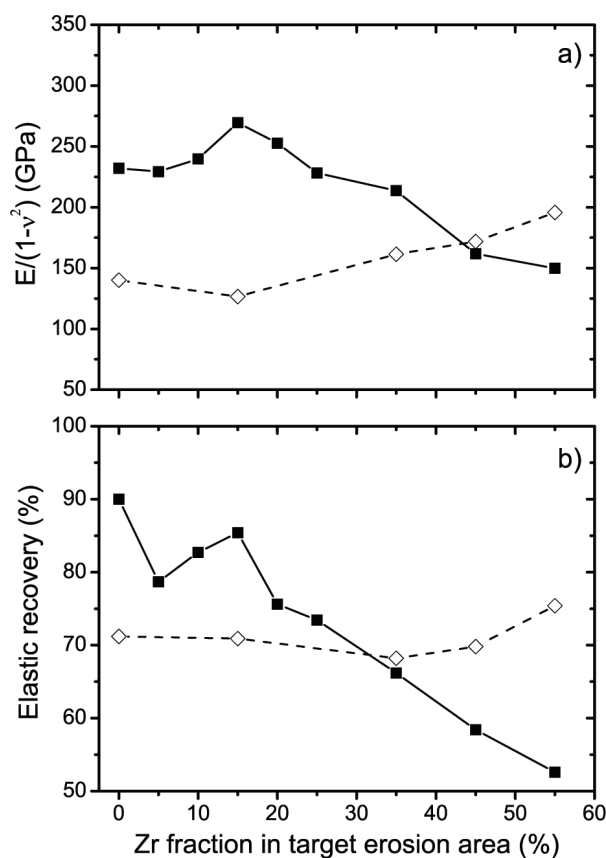
Při podílu zirkonia v erozní zóně terče nad 15 % dochází k postupnému poklesu tvrdosti (až na 13,1 GPa při 55 % Zr v erozní zóně terče), který je spojen s rostoucím podílem zirkonia ve vrstvách, a tedy s mechanickými vlastnostmi blízcími se čistému zirkoniu, a také se zvýšením volného objemu ve struktuře vrstev (viz. obr. V-2.2-d). Pnutí ve vrstvách se s počínající krystalizací fáze Zr s orientací 002 (nad 25 % Zr v erozní zóně - obr. V-2.5)

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

a pravděpodobným růstem velikosti zrn mírně zvyšuje na hodnotu 0,7 GPa.

Modifikovaný Youngův modul a elastické zotavení vrstev vykazují podobné trendy jako tvrdost. Při nízkých podílech Zr v erozní zóně se modifikovaný Youngův modul amorfnní struktury (Zr)–B–C pohybuje kolem 230 GPa. Se vznikem nanokrystalické fáze ZrB_2 dochází k jeho nárůstu až na 270 GPa (při 15 % Zr v EZ). Další nárůst podílu Zr v EZ je doprovázen poklesem modifikovaného Youngova modulu až na 150 GPa (při 55 % Zr v EZ). Elastické zotavení vrstev dosahuje lokálních maxim při 0 %, resp. 15 % Zr v EZ (90 %, resp. 85 %). S rostoucím podílem zirkonia ve vrstvách dochází k jeho postupnému poklesu až na 53 % při 55 % Zr v EZ.

Vrstvy připravené ve výbojové atmosféře o složení 10 % N_2 + 90 % Ar vykazují při nízkých podílech zirkonia (0 %, resp. 5 %) v erozní zóně tvrdost amorfnní struktury 17,3 GPa, resp. 15,6 GPa a tlakové pnutí 0,8 GPa, resp. 0,9 GPa (obr. V-2.8-a, resp. V-2.8-b). Nižší tvrdost v porovnání s vrstvami připravenými při 100 % Ar ve výbojové směsi je způsobena zejména vysokou afinitou boru a dusíku vedoucí ke vzniku struktury bohaté na amorfnní nitrid boru (tvrdost a–BN \approx 10 GPa [159]). S počínající krystalizací fáze ZrN (obr. V-2.5) dochází k nárůstu tvrdosti až na 25 GPa. Krystalizace fáze ZrN je navíc spojena s poklesem tlakového pnutí na 0,2 - 0,3 GPa.



Obr. V-2.9: Modifikovaný Youngův modul (a) a elastické zotavení (b) vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče B_4C –Zr při 100 % Ar (plné symboly), resp. 10 % N_2 (prázdné symboly) ve výbojové atmosféře, deponiční teplotě $T_s = 450$ °C a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

Modifikovaný Youngův modul, resp. elastické zotavení vrstev (Zr)–B–C–N s amorfnní

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

strukturou dosahuje hodnot 127–161 GPa, resp. 68–71 % (obr. V-2.9). S rostoucím podílem krystalické fáze ZrN dochází k jejich nárůstu až na 196 GPa, resp. 75 % při 55 % Zr v erozní zóně.

2.3 Vliv složení výbojové atmosféry na složení a vlastnosti vrstev (Zr)-B-C-(N)

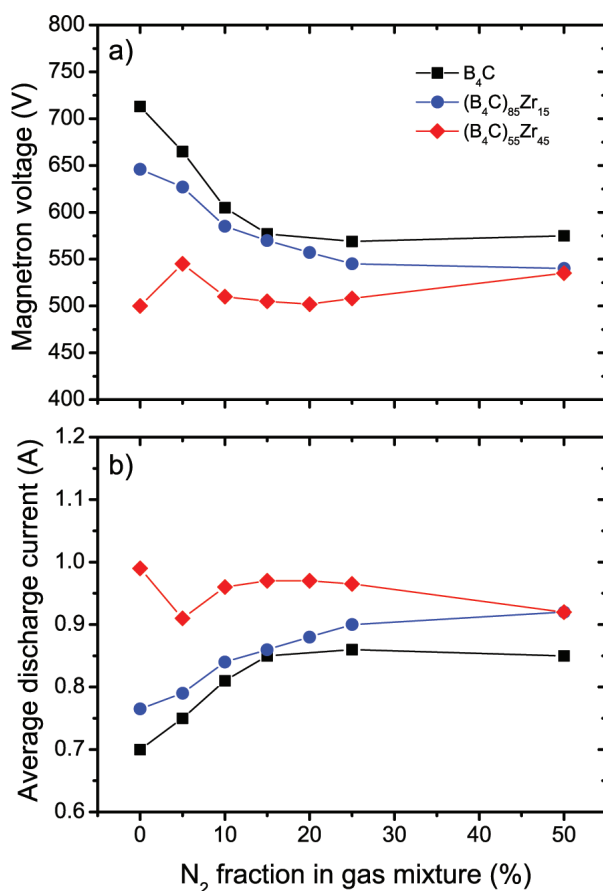
Úvod

V rámci této studie jsou prezentovány výsledky vlivu dusíku na intrinsicky tvrdé, amorfni materiály na bázi B-C a na ternární vrstvy na bázi Zr-B-C.

Vrstvy byly připraveny pomocí stejnosměrného pulzního magnetronového naprašování z terče $(B_4C)_{(100-x)}Zr_x$ (kde $x = 0, 15$ a 45 %) ve výbojové atmosféře o složení Y % N_2 + $(100-Y)$ % Ar (kde $Y = 0-50$ %) při celkovém tlaku $0,5$ Pa. Vzdálenost terč - substrát byla 100 mm a depoziční teplota substrátů $T_s = 450$ °C. Průměrný výkon přes periodu byl během všech depozicí 500 W, délka pulzu 85 μ s při frekvenci 10 kHz. Tloušťka připravených vrstev byla $2,2-4,2$ μ m.

Depoziční charakteristiky

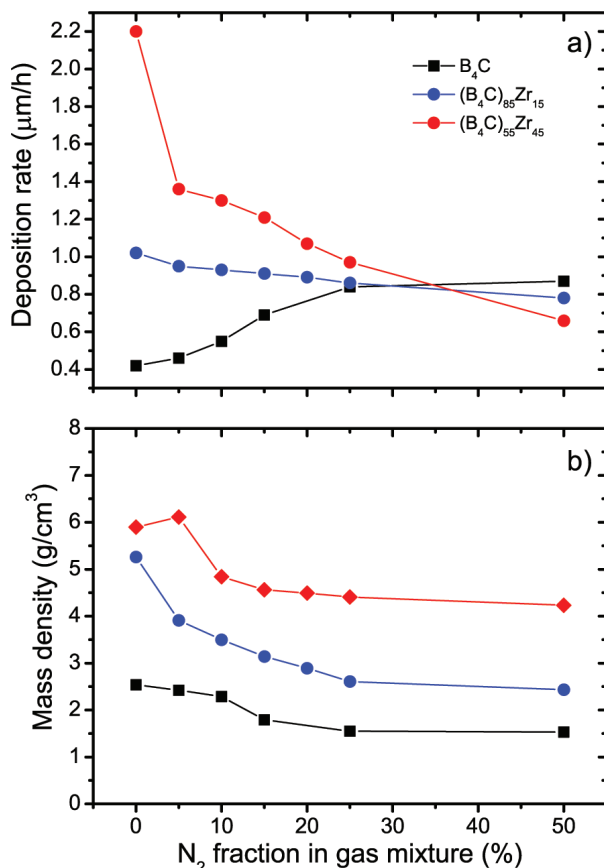
Závislosti napětí na magnetronu a průměrného výbojového proudu na terč přes periodu v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře jsou patrné z obr. V-2.10. Při nízkém podílu zirkonia (0 a 15 %) dochází s rostoucím podílem N_2 ve výbojové atmosféře k nárůstu průměrného výbojového proudu přes periodu (pro terč B_4C z $0,70$ A při 0 % N_2 na $0,85$ -



Obr. V-2.10: Napětí na magnetronu (a) a průměrný výbojový proud přes periodu (b) v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře vrstev Zr-B-C-(N) připravených rozprašováním terčů B_4C , $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ při depoziční teplotě $T_s = 450$ °C a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

0,86 A při 15–50 % N₂ a pro terč (B₄C)₈₅Zr₁₅ z 0,76 A při 0 % N₂ na 0,92 A při 50 % N₂) a vzhledem k P_a = konst. k poklesu napětí na magnetronu (pro terč B₄C z 713 V při 0 % N₂ na 569–577 V při 15–50 % N₂ a pro terč (B₄C)₈₅Zr₁₅ z 648 V při 0 % N₂ na 540 V při 50 % N₂). To je způsobeno klesající impedancí plazmatu především vlivem růstu sekundární emise elektronů z nitridové vrstvy na povrchu terče B₄C.



Obr. V-2.11: Depoziční rychlost (a) a hustota (b) v závislosti na podílu N₂ ve výbojové atmosféře vrstev Zr–B–C–(N) připravených rozprašováním terčů B₄C, (B₄C)₈₅Zr₁₅ a (B₄C)₅₅Zr₄₅ při depoziční teplotě T_s = 450 °C a předpětí na substrátech U_s = U_f.

S tím, jak roste podíl zirkonia na terči, dochází ke změně trendu ve vlivu dusíku na průměrný výbojový proud přes periodu a napětí na magnetronu. Při 45 % Zr v erozní zóně dochází s rostoucím podílem dusíku k poklesu průměrného výbojového proudu přes periodu (z 0,99 A při 0 % N₂ na 0,92 A při 50 % N₂), resp. nárůstu napětí na magnetronu (z 500 V při 0 % N₂ na 535 V při 50 % N₂). Při nízkém podílu dusíku ve výbojové atmosféře je pro depoziční podmínky rozhodující vliv vysokého výskytu atomů Zr s nízkou ionizační energií ve výbojovém prostoru a vyššího koeficientu sekundární emise elektronů při rozprašování zirkonia ionty argonu. S rostoucím podílem dusíku ve výbojové atmosféře dochází k poklesu výskytu atomů Zr ve výbojovém prostoru a k poklesu koeficientu sekundární emise elektronů vlivem vzniku nitridové vrstvy na povrchu zirkoniové části terče. Zdánlivě anomální chování průměrného výbojového proudu na terč přes periodu (resp. napětí na magnetronu) při 5 % N₂ ve výbojové atmosféře (viz obr.V-2.10) je dáno prudkým poklesem výskytu atomů Zr ve výbojovém prostoru a poklesem sekundární emise elektronů vlivem vzniku sloučenin ZrN_x na povrchu terče, které nejsou plně kompenzovány nárůstem sekundární

emise elektronů z nitridové vrstvy na povrchu terče B_4C .

Vliv složení depoziční atmosféry na depoziční rychlost je na obrázku V-2.11-a. Depoziční rychlost při rozprašování terče B_4C v depoziční atmosféře bohaté na argon dosahuje nízkých hodnot ($0,42 \mu\text{m/hod}$ při 100 % Ar). S rostoucím podílem dusíku ve výbojové atmosféře dochází k nárůstu depoziční rychlosti až na $0,87 \mu\text{m/hod}$ (při 50 % N_2). To je dáno pozitivním vlivem chemického rozprašování na depoziční rychlost a nárůstem rozprašovacího výtěžku při rozprašování terče B_4C ionty dusíku [162].

Zvýšením podílu zirkonia na terči na 15 % dochází k nárůstu depoziční rychlosti při nízkých podílech dusíku ve výbojové atmosféře. To je dáno vysokým rozprašovacím výtěžkem při rozprašování zirkonia ionty argonu. Při nárůstu podílu N_2 ve výbojové atmosféře dochází k poklesu rozprašovacího výtěžku na části terče tvořeného zirkoniovými destičkami a naopak nárůstu rozprašovacího výtěžku na části B_4C . Výsledná depoziční rychlost je dána kombinací těchto dvou protichůdných jevů.

Ještě lépe je toto chování patrné u vrstev připravených při vysokém podílu zirkonia (45 %) v erozní zóně terče (obr. V-2.11-a). Výrazný je zejména pokles depoziční rychlosti z $2,20 \mu\text{m/hod}$ na $1,36 \mu\text{m/hod}$ po přidání 5 % N_2 do výbojové atmosféry s dalším pozvolným poklesem až na $0,66 \mu\text{m/hod}$ při 50 % N_2 .

Prvkové složení

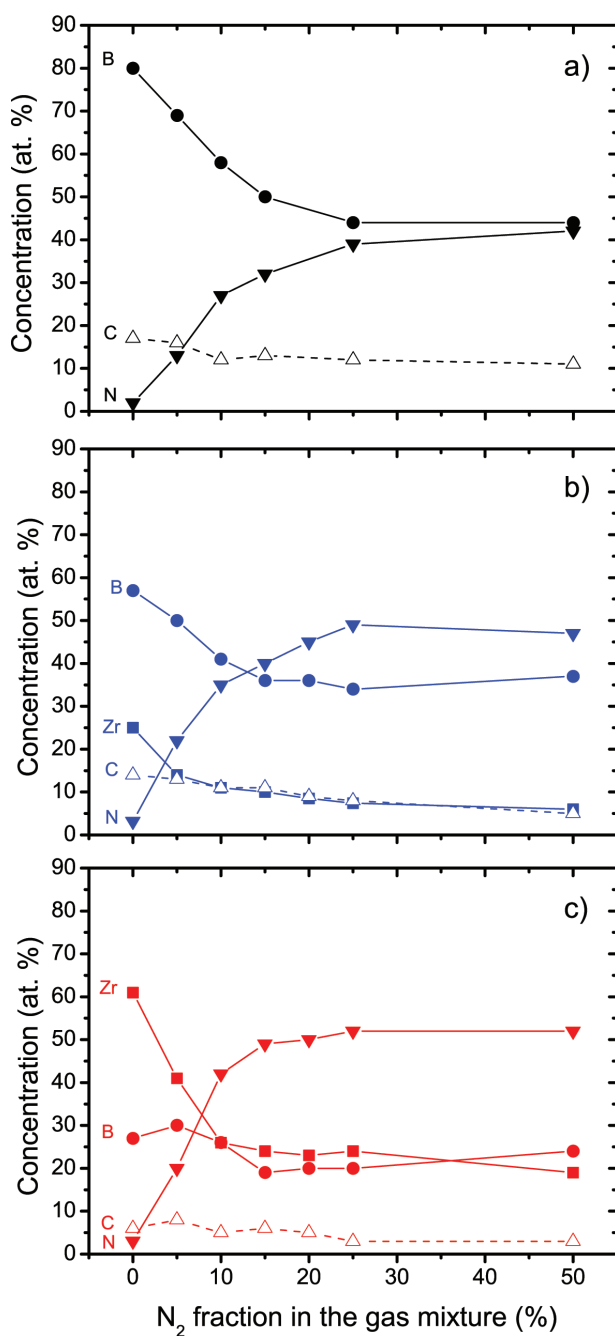
Nárůst podílu N_2 ve výbojové atmosféře vede k očekávanému zakomponování dusíku do vrstev a tedy k nárůstu jeho koncentrace (obr. V-2.12).

U vrstev B–C–(N) (obr. V-2.12-a) je nárůst podílu dusíku ve výbojové atmosféře z 5 % N_2 na 50 % N_2 doprovázen růstem jeho koncentrace ve vrstvách z 13 at.% na 42 at.% na úkor boru, resp. uhlíku, jejichž podíl ve vrstvách klesá z 69 at.% na 44 at.%, resp. z 16 at.% na 11 at.%.

Vrstvy Zr–B–C–(N) (obr. V-2.12-b) připravené při 15 % Zr v erozní zóně terče vykazují podobný trend jako vrstvy B–C–(N) (obr. V-2.12-a), tedy s růstem podílu dusíku ve výbojové atmosféře dochází k nárůstu jeho koncentrace ve vrstvách. Při 25 % N_2 ve výbojové atmosféře dochází k saturaci jeho koncentrace na hodnotě 49 at.%. Koncentrace zirkonia, boru a uhlíku s rostoucím podílem dusíku klesá. Významný je zejména pokles koncentrace zirkonia z 25 at.% (při 100 % Ar ve výbojové atmosféře) na 14 at.% (při 5 % N_2 ve výbojové atmosféře) doprovázený následným poklesem na 6 at.% (při 50 % N_2 ve výbojové atmosféře). Tento rychlý pokles koncentrace Zr ve vrstvě je dán snížením rozprašovacího výtěžku Zr při pokrytí zirkoniové části terče nitridy zirkonia.

Zatímco vrstvy připravené při nízkých podílech zirkonia v erozní zóně terče (0 a 15 %) vykazují monotónní změny koncentrací jednotlivých prvků v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře, u vrstev připravených při vysokých podílech Zr ve výbojové atmosféře (45 %) můžeme pozorovat odlišné chování (obr. V-2.12-c). Při nárůstu podílu N_2 ve výbojové atmosféře z 0 % na 5 % dochází k rychlému poklesu koncentrace zirkonia ve vrstvách

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

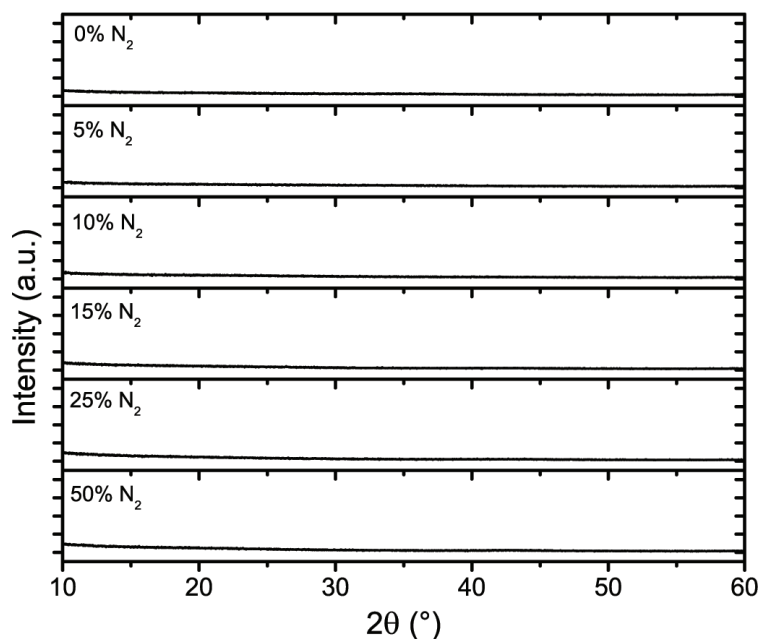


Obr. V-2.12: Prvkové složení vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře při rozprašování terčů B_4C (a), $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ (b) a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ (c) při depoziční teplotě $T_s = 450\text{ °C}$ a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

o 20 at.%. Tento pokles není zcela kompenzován nárůstem koncentrace dusíku (ze 3 na 20 at.%), což vede k růstu koncentrace boru a uhlíku. Při zvýšení podílu N_2 ve výbojové atmosféře na 10 % koncentrace Zr ve vrstvách dále rychle poklesne při výrazném růstu koncentrace dusíku a poklesu koncentrace boru a uhlíku. Další nárůst podílu N_2 nad 10 % ve výbojové atmosféře již nemá významný vliv na prvkové složení vrstev a vede ke vzniku vrstev o přibližném složení $Zr_{19-24}B_{19-24}C_{3-6}N_{49-52}$.

Fázové složení

Vzhledem k volbě depozičních podmínek (zejména relativně nízké depoziční teplotě $T_s = 450\text{ °C}$ a $U_s = U_f$ při vzdálenosti terče-substrát $d_{ts} = 100\text{ mm}$) vykazují všechny depozované vrstvy připravené rozprašováním terče B_4C ve výbojové atmosféře Ar- N_2 amorfni strukturu (nebyly detekovány žádné reflexe odpovídající krystalickému BN, viz. obr. V-2.13).



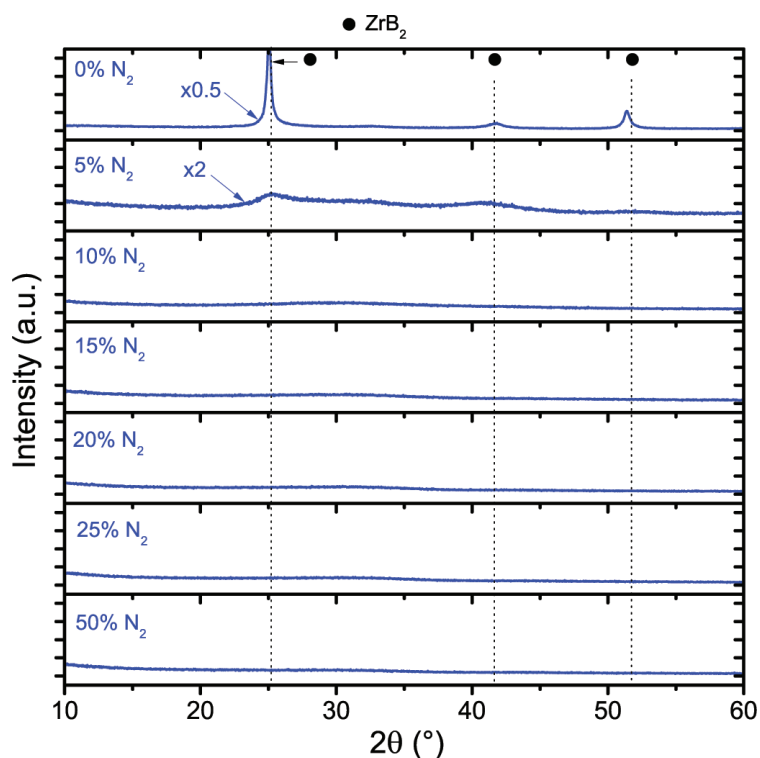
Obr. V-2.13: Fázové složení vrstev B–C–(N) v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře při rozprašování terče B_4C při depoziční teplotě $T_s = 450\text{ °C}$ a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

Jak je vidět na obrázku V-2.14, vrstvy připravené v čistě argonové atmosféře při 15 % Zr v erozní zóně vykazují sérii difrakčních píků pocházejících od polykrystalické struktury ZrB_2 s orientací 001 ($2\theta = 25,2^\circ$), 002 ($2\theta = 51,8^\circ$) a 101 ($2\theta = 41,7^\circ$) vytvářející sloupcovou strukturu. Podrobné informace o této vrstvě jsou uvedeny v kapitole 2.2.

Přidáním 5 % N_2 do výbojové atmosféry vede ke vzniku vrstev o složení $Zr_{14}B_{50}C_{13}N_{22}$ s významně nižší intenzitou signálů příslušejících reflexím od struktury ZrB_2 . Objevuje se nový velice široký pík s nízkou intenzitou na pozici $2\theta \approx 32^\circ$. Z XRD není patrná přítomnost reflexí od krystalického BN nebo ZrC . Atomy uhlíku a dusíku jsou přítomny v podobě amorfni fáze a pravděpodobně také v podobě intersticiálních a substitučních atomů v mřížce ZrB_2 . Vrstva o složení $Zr_{14}B_{50}C_{13}N_{22}$ tedy může být charakterizována jako nanostrukturální materiál, ve kterém jsou zrna ZrB_2 obklopena vysokým podílem amorfni struktury tvořené atomy boru, uhlíku a dusíku.

Při dalším nárůstu podílu N_2 nad 5 % ve výbojové atmosféře dochází ke vzniku zcela

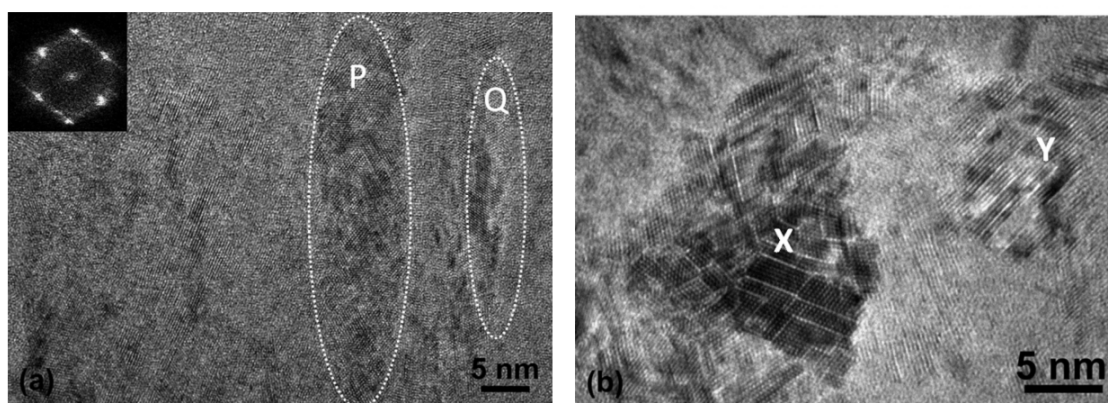
2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti



Obr. V-2.14: Fázové složení vrstev Zr–B–C–(N) v závislosti na podílu N₂ ve výbojové atmosféře při rozprašování terče (B₄C)₈₅Zr₁₅ při depoziční teplotě T_s = 450 °C a předpětí na substrátech U_s = U_f.

amorfni struktury bez patrných reflexí.

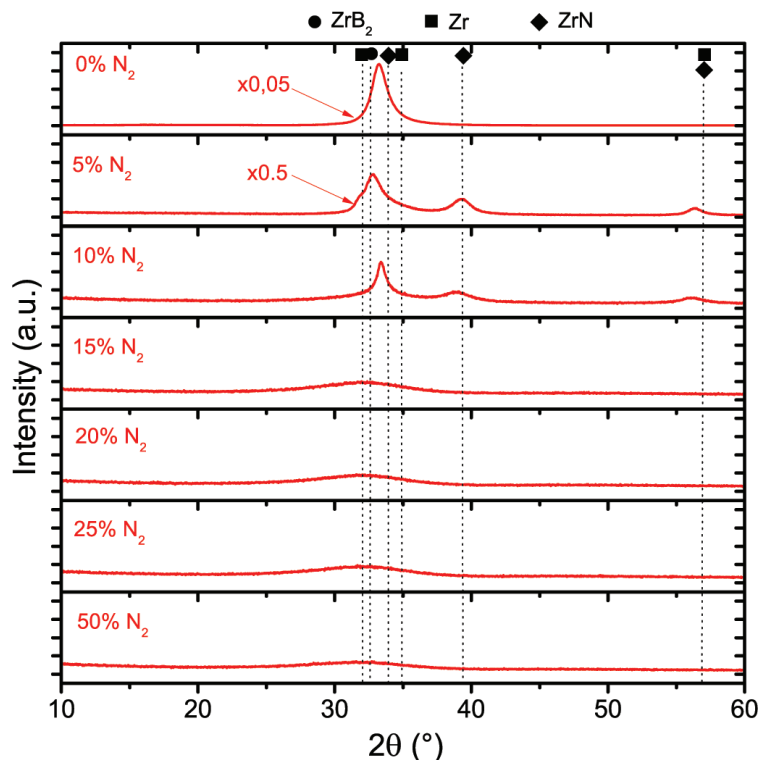
Vrstva Zr₆₁B₂₇C₆N₃ připravená v čistě argonové atmosféře při 45 % Zr v erozní zóně terče vykazuje samostatný, intenzivní difrakční pík na pozici 2θ = 33,2° (obr. V-2.16). Pokud vezmeme v úvahu difrakční linie zirkonia s hexagonální mřížkou (2θ = 32,0°, 34,8° a 36,5° odpovídající orientacím 100, 002 a 101) a s kubickou mřížkou (2θ = 35,8° odpovídající



Obr. V-2.15: HR–TEM snímek struktury vrstvy o složení Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ v příčném řezu (a) s vyznačenou nanosloupcovou strukturou (označenou P a Q) a vloženým obrázkem z FFT analýzy uvedených oblastí a HR–TEM snímek řezu v rovině rovnoběžné s povrchem vrstvy (b) s dobře patrnou vnitřní strukturou nanosloupců (označenou X a Y) [163].

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

orientaci 110) spolu s posunem a rozšířením difrakčních píků vlivem přítomnosti atomů B, C a N, můžeme předpokládat, že detekovaný signál pochází od struktury tvořené na Zr bohatým tuhým roztokem Zr(B,C,N).



Obr. V-2.16: Fázové složení vrstev Zr–B–C–(N) v závislosti na podílu N₂ ve výbojové atmosféře při rozprašování terče (B₄C)₅₅Zr₄₅ při depoziční teplotě T_s = 450°C a předpětí na substrátech U_s = U_f.

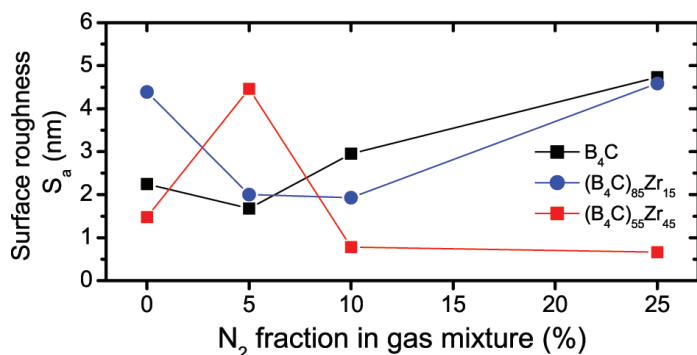
Přidáním 5 % N₂ do výbojové atmosféry dochází ke změně struktury vrstvy o prvkovém složení Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀. Dochází k poklesu intenzity a posunu reflexe od tuhého roztoku Zr(B,C,N) na pozici 2θ ≈ 33° a ke vzniku dvou reflexí od nanokrystalického ZrN na pozicích 2θ ≈ 39,3° a 56,5° odpovídajících kubické mřížce s orientacemi 111, 200 a 220). Vrstva Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ tak může být charakterizována jako nanokompozitní materiál se dvěma nanokrystalickými fázemi a vysokou hustotou 6,11 g/cm³ (obr. V-2.11-b). Tato unikátní nanokompozitní struktura vrstvy Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀, která je tvořena nanosloupci o výšce několika desítek nanometrů a průměru přibližně 5–20 nm oddělenými amorfni maticí, byla nedávno potvrzena komplexní studií [163] s využitím metod HR-TEM a SAED (V-2.15-a). Nanosloupce vykazují vnitřní uspořádání složené z jednotlivých nanodomén se strukturou odpovídající Zr(B,N) (při zanedbání nízkého podílu C) o průměru přibližně 1–2 nm oddělených atomární monovrstvou (bílé linie na obr.V-2.15-b).

Dalším zvýšením podílu N₂ na 10 % ve výbojové atmosféře dochází k rozšíření a poklesu intenzit reflexí od ZrN a k poklesu intenzity a posunu reflexe od nanokrystalického Zr(B,C,N) směrem k reflexi odpovídající ZrN (obr V-2.16). Nad 10 % N₂ ve výbojové atmosféře dochází k rozpadu nanokrystalické a vzniku amorfni struktury a poklesu hustoty

vrstev (obr. V-2.11-b).

Povrchová drsnost vrstev

Všechny vrstvy vykazovaly nízké hodnoty povrchové plošné drsnosti S_a mezi 0,6 a 4,8 nm. Drsnosti povrchu vrstev uvedené na obrázku V-2.17 byly stanoveny na ploše $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ a doplněny o detailní měření povrchové struktury s velmi vysokým rozlišením u vybraných vrstev na ploše $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (obrázek V-2.18) z odlišné oblasti vzorku. Všechny vrstvy vykazují velmi homogenní povrchovou strukturu bez výskytu defektů nebo makročástic. To je způsobeno využitím pulzního zdroje, kdy ani při naprašování v reaktivní dusíkové atmosféře nedochází ke vzniku nestabilit depozičního procesu, které mohou být spojeny s výskytem makročástic v deponované vrstvě.



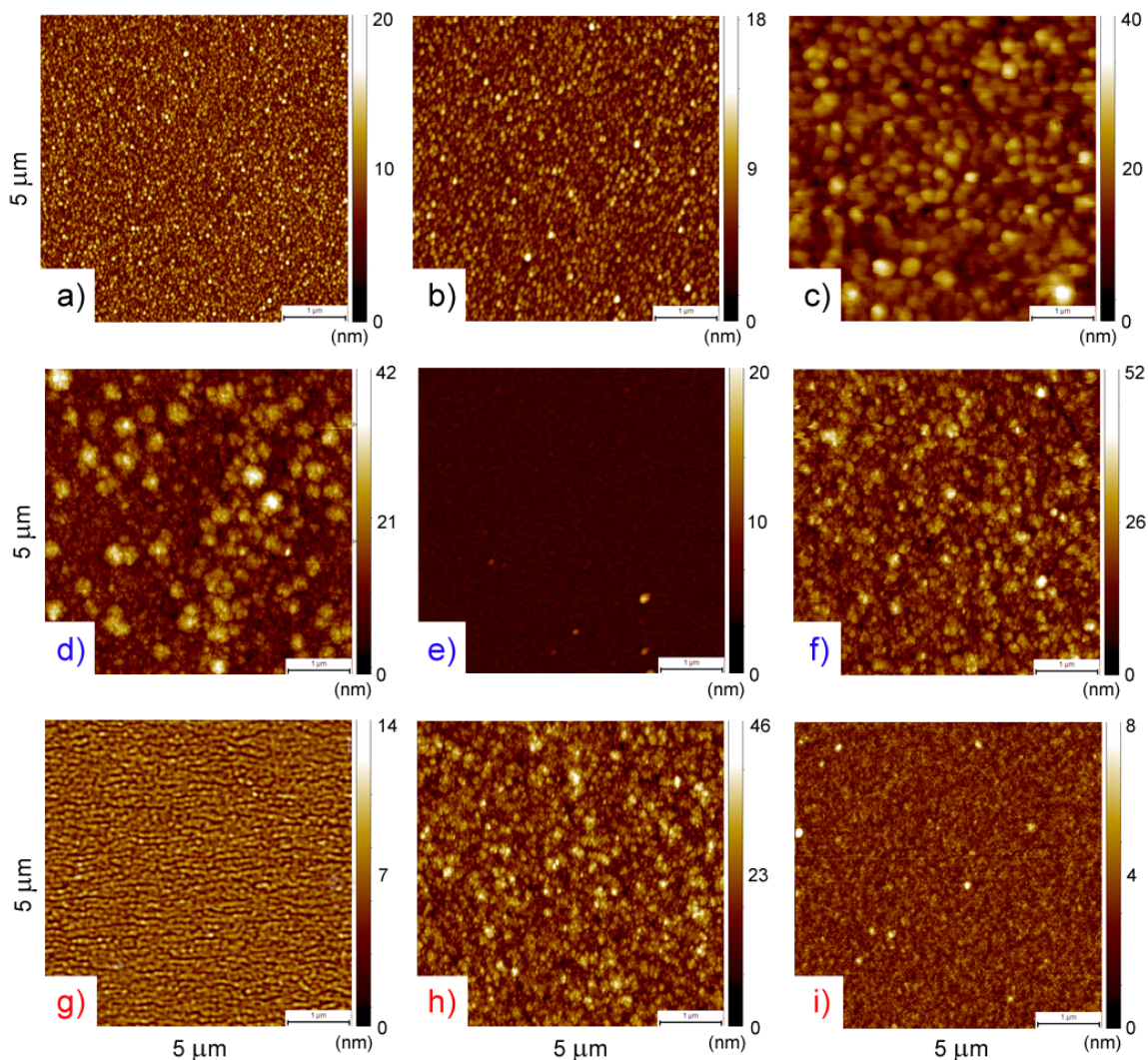
Obr. V-2.17: Plošná drsnost S_a , stanovená na ploše $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře při různých podílech Zr v erozní zóně terče, depoziční teplotě $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

Z obrázku V-2.17 je dobře patrná závislost povrchové drsnosti vrstev na jejich vnitřní struktuře. Amorfnní vrstvy B–C–(N) vykazují při nízkém podílu N_2 ve výbojové atmosféře (0, resp. 5 %) drsnosti 2,25, resp. 1,68 nm. S rostoucím podílem N_2 ve výbojové atmosféře dochází k nárůstu drsnosti až na hodnotu 4,73 nm (při 25 % N_2). Nárůst povrchové drsnosti při vysokých podílech N_2 je spojen se vznikem neuspořádané struktury [162] s velmi nízkou hustotou (viz. obr. V-2.11-b).

Vrstva Zr–B–C připravená při 15 % Zr v erozní zóně vykazuje relativně vyšší drsnost 4,39 nm, která má původ v její nanokrystalické struktuře. Na AFM snímku povrchu této vrstvy (obr. V-2.18-d) jsou dobře patrné struktury vystupující nad okolní povrch, jejichž velikost se pohybuje v řádu desítek až stovek nanometrů. Přidáním dusíku do výbojové atmosféry dochází ke vzniku amorfnní struktury, která je doprovázena poklesem drsnosti na 2,00, resp 1,93 nm (při 5, resp. 10 % N_2). Další nárůst podílu dusíku ve výbojové atmosféře je, podobně jako v případě vrstev B–C–N, spojen se vznikem vrstev s vyšší porozitou (tedy nižší hustotou, viz. obr. V-2.11-b), která se na povrchu vrstev projevuje v podobě zvýšené drsnosti.

Velmi nízkých hodnot povrchové drsnosti dosahují vrstvy na bázi Zr–B–C–(N) připravené rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$. Vrstva připravená v čistě argonové atmosféře vykazuje drsnost 1,48 nm s velmi homogenní povrchovou strukturou (obr. V-2.18-g). Při 5 % N_2 ve výbojové atmosféře dochází k nárůstu drsnosti na 4,46 nm. Tento nárůst je

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)-B-C-(N) a jejich vlastnosti



Obr. V-2.18: AFM vrstev (Zr)-B-C-(N) připravených rozprašováním terčů B_4C (a, b, c), $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ (d, e, f) a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ (g, h, i), vždy při 0, 5 a 25 % N_2 ve výbojové atmosféře.

způsoben vznikem nanokrystalické struktury, která je doprovázena vznikem povrchových struktur o průměru přibližně 10-100 nm homogenně rozložených na ploše vzorku. Zvýšením podílu N_2 ve výbojové atmosféře (nad 5 % N_2) dochází k opětovnému poklesu drsnosti až na 0,42 nm při 25 % N_2 ve výbojové atmosféře.

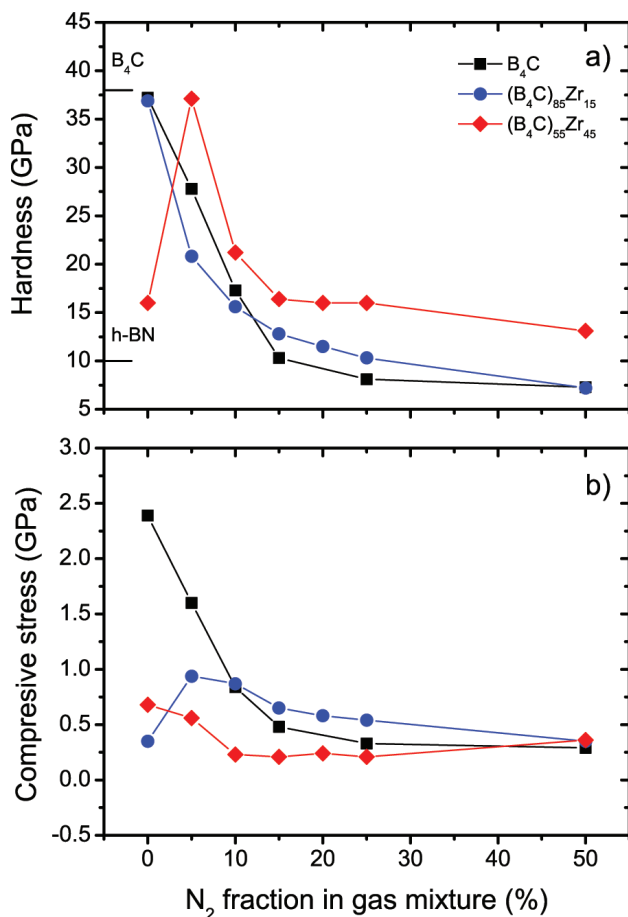
Pozitivní vliv zirkonia na snížení drsnosti vrstev je dán vysokou afinitou zirkonia a dusíku, díky které je omezen vznik neuspořádané struktury a-BN při vysokých podílech N_2 ve výbojové atmosféře.

Mechanické vlastnosti

Vrstvy připravené rozprašováním terče B_4C vykazují silnou monotónní závislost tvrdosti a tlakového pnutí na podílu N_2 ve výbojové atmosféře (obr. V-2.19-a,b). Vysoká tvrdost vrstvy $B_{80}C_{17}N_2$ (37 GPa) připravené při 100 % Ar ve výbojové atmosféře je dána krátkými

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)-B-C-(N) a jejich vlastnosti

kovalentními vazbami B-C, B-B a C-C. Vysoká tvrdost intrinsicky tvrdých kovalentně vázaných tenkovrstvých materiálů bývá spojena s vysokými hodnotami tlakových pnutí (v případě vrstvy $B_{80}C_{17}N_2$ 2,4 GPa), což klade vyšší nároky na vhodnou volbu substrátů a omezuje jejich praktické využití.



Obr. V-2.19: Tvrdost (a) a tlakové pnutí (b) vrstev (Zr)-B-C-(N) v závislosti na podílu N₂ ve výbojové atmosféře při rozprašování terčů B_4C , $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ při depoziční teplotě $T_s = 450$ °C a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

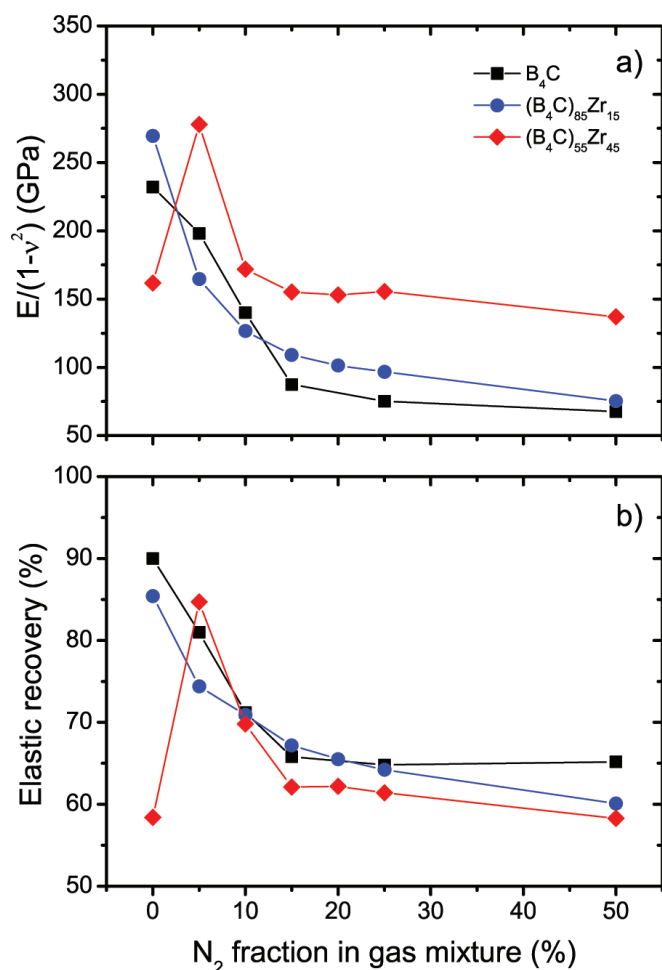
Přidání N₂ do výbojové atmosféry vede ke zvýšení podílu a-BN ve vrstvách, který je spojen s rychlým poklesem tvrdosti a tlakového pnutí. Při podílu N₂ > 15 % ve výbojové atmosféře dochází k poklesu tvrdosti pod 10 GPa. Tento pokles je způsoben vznikem neuspořádané struktury B-C-N s nízkou hustotou (obr. V-2.11).

Podobnou závislost tvrdosti na podílu N₂ ve výbojové atmosféře vykazují vrstvy připravené rozprašováním terče $(B_4C)_{85}Zr_{15}$. V tomto případě jsou mechanické vlastnosti ovlivněny nanostrukturou vrstev připravených při nízkých podílech N₂ (0 a 5 %) ve výbojové atmosféře. Zásadní rozdíl je však ve schopnostech nanostruktury Zr-B-C-N při relaxaci tlakového pnutí (0,4 GPa při 100 % Ar v depoziční atmosféře).

Přechod k amorfni struktuře je doprovázen poklesem tvrdosti na 21 GPa a nárůstem tlakového pnutí na 0,9 GPa (při 5 % N₂) s následným opětovným poklesem až na 0,4 GPa. Pokles tvrdosti i tlakového pnutí při vyšších podílech N₂ ve výbojové atmosféře je opět (jako v případě vrstev B-C-N) způsoben nárůstem podílu a-BN ve vrstvách [162].

Odlišné chování z hlediska tvrdosti vrstev v závislosti na podílu N₂ ve výbojové at-

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti



Obr. V-2.20: Modifikovaný Youngův modul (a) a elastické zotavení (b) vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na podílu N_2 ve výbojové atmosféře při rozprašování terčů B_4C , $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ a $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ při depoziční teplotě $T_s = 450^\circ C$ a předpětí na substrátech $U_s = U_f$.

mosféře vykazují vrstvy připravené rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$. Vrstva $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$ připravená v čistě argonové atmosféře dosahuje tvrdosti 16 GPa a tlakového pnutí 0,7 GPa (obr. V-2.19-a,b). Nižší hodnota tvrdosti i tlakového pnutí je dána převažujícím kovovým charakterem vrstev vzhledem k vysokému podílu zirkonia. Při 5 % N_2 ve výbojové atmosféře dochází ke vzniku unikátní nanokompozitní struktury (viz. obr. V-2.15) se dvěma nanokrystalickými fázemi $ZrN/Zr(B,C,N)$ [163], která má za následek prudký nárůst tvrdosti na 37 GPa při současném snížení tlakového pnutí na 0,6 GPa. Další nárůst podílu N_2 ve výbojové atmosféře je spojený s postupným rozpadem nanokrystalické struktury na amorfni, doprovázeným poklesem tvrdosti až na 13 GPa při hodnotě tlakového pnutí 0,4 GPa. Zvýšený podíl zirkonia v erozní zóně terče vede k vyšším hodnotám tvrdosti při vysokých podílech N_2 ve výbojové atmosféře. To je dáno zejména vyšším podílem vazeb Zr–N, které omezují vznik struktury bohaté na a–BN s velmi nízkou tvrdostí [159].

Modifikovaný Youngův modul, resp. elastické zotavení vrstev připravených rozprašováním terče B_4C , vykazují, podobně jako tvrdost, velmi silnou závislost na podílu N_2 ve výbojové atmosféře (obr. V-2.20). Nejvyšších hodnot (232 GPa, resp. 90 %) dosahují vrstvy

připravené v čistě argonové atmosféře. Již při podílu 15 % N₂ ve výbojové atmosféře dochází k poklesu modifikovaného Youngova modulu, resp. elastického zotavení na 87 GPa, resp. 66 %.

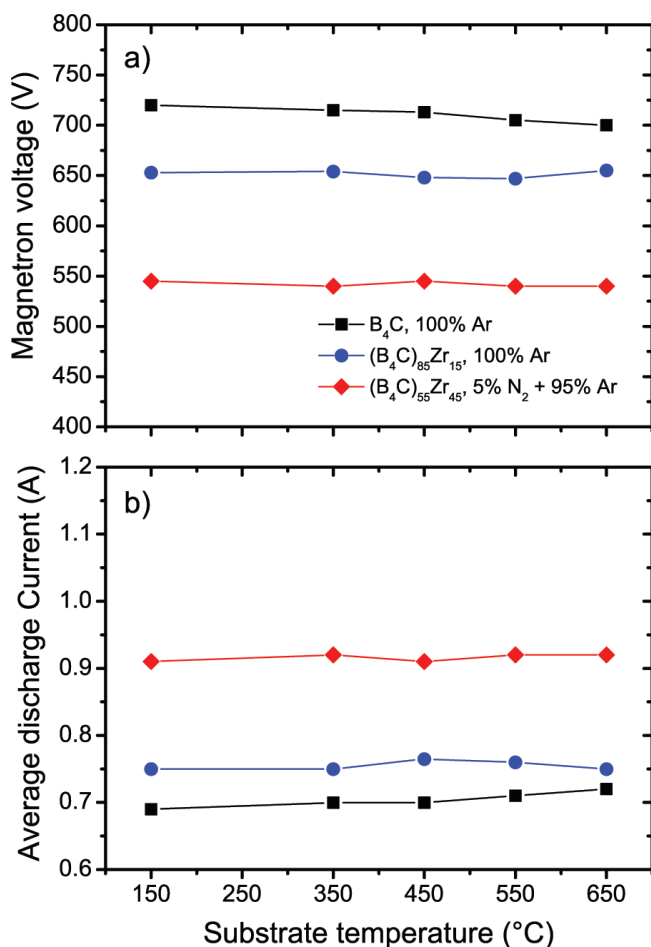
Také vrstvy připravené při 15 % Zr v erozní zóně terče vykazují rychlý pokles Youngova modulu, resp. elastického zotavení z 270 GPa, resp. 85 % (při 100 % Ar ve výbojové atmosféře) na 75 GPa, resp. 60 % (při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře). Zejména přidání 5, resp. 10 % N₂ do výbojové atmosféry vede k velmi rychlé změně (rychlejší než v případě vrstev B–C–N) mechanických vlastností spojené s rozpadem nanostruktury vrstev.

V případě vrstev Zr–B–C–N připravených při 45 % Zr v erozní zóně je (stejně jako v případě tvrdosti) dobře patrná závislost modifikovaného Youngova modulu a elastického zotavení na vnitřní struktuře vrstev. Vrstva s vysokým podílem vazeb Zr–Zr (připravená při 100 % Ar ve výbojové atmosféře) dosahuje nízkých hodnot modifikovaného Youngova modulu a zejména elastického zotavení (162 GPa a 58 %). Při zvýšení podílu N₂ ve výbojové atmosféře na 5 % vedoucímu ke vzniku zmíněné unikátní nanokompozitní struktury dochází k významnému nárůstu modifikovaného Youngova modulu (na 278 GPa) a elastického zotavení (na 85 %). Další nárůst podílu N₂ na 10 % ve výbojové atmosféře vede k opětovnému poklesu modifikovaného Youngova modulu na 172 GPa, resp. elastického zotavení na 70 % spojeným se zánikem nanostruktury vrstev a vznikem amorfni struktury.

2.4 Vliv depoziční teploty na složení a vlastnosti vrstev (Zr)-B-C-(N)

Úvod

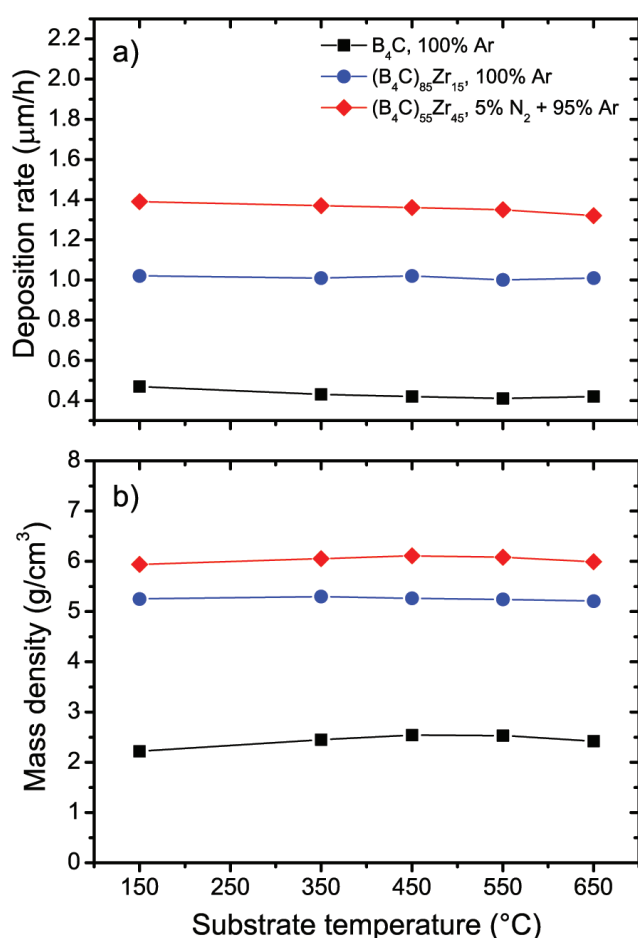
Depoziční teplota patří mezi depoziční parametry, které mohou zásadním způsobem ovlivnit složení a vlastnosti vrstev. Z tohoto důvodu byl studován vliv depoziční teploty v rozsahu od 150 °C (bez externího přehřevu) až do 650 °C, zejména na fázové složení vrstev a s ním úzce spojené mechanické vlastnosti. Pro studium vlivu depoziční teploty byly vybrány nanokompozitní vrstvy, které za standardních depozičních podmínek ($T_s = 450$ °C, $U_s = U_f$) vykazovaly nejvyšší tvrdost 37 GPa ($Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ a $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$), doplněné o intrinsicky tvrdou vrstvu $B_{80}C_{17}N_2$. Vrstvy $B_{80}C_{17}N_2$, resp. $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ byly připraveny rozprašováním terče B_4C , resp. $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ v čistě argonové atmosféře. Vrstva $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ byla připravena rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ ve výbojové atmosféře o složení 5 % N_2 + 95 % Ar. Ostatní depoziční parametry byly pro všechny vrstvy shodné, tj. celkový tlak 0,5 Pa, vzdálenost terč - substrát $d_{ts} = 100$ mm a substráty na plovoucím potenciálu. Průměrný výkon přes periodu byl během všech depozic 500 W, délka pulzu 85 μ s při frekvenci 10 kHz. Tloušťka připravených vrstev byla 2,6–4,3 μ m.



Obr. V-2.21: Napětí na magnetronu (a) a průměrný výbojový proud přes periodu (b) vrstev (Zr)-B-C-(N) v závislosti na depoziční teplotě T_s při různých podílech N_2 ve výbojové atmosféře a Zr v erozní zóně terče a substrátech na plovoucím potenciálu.

Depoziční charakteristiky

Vliv depoziční teploty na napětí na magnetronu a průměrný výbojový proud na terč přes periodu je prakticky zanedbatelný (obr. V-2.21). Nejvyšší napětí na terči (700 - 720 V) a tomu odpovídající nejnižší průměrný výbojový proud na terč (0,69 - 0,72 A) vykazují vrstvy připravené rozprašováním terče B_4C . S nárůstem podílu zirkonia na terči na 15 % dochází vlivem zvýšení vodivosti plazmatu k nárůstu průměrného výbojového proudu na terč na 0,75 - 0,76 A při poklesu napětí na magnetronu na 647 - 655 V. Nejvyšší průměrný výbojový proud na terč (0,91 - 0,92 A) a tomu odpovídající nejnižší napětí na magnetronu (540-545 V) vykazují vrstvy připravené rozprašováním terče o složení $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ ve výbojové atmosféře 5 % N_2 + 95 % Ar.

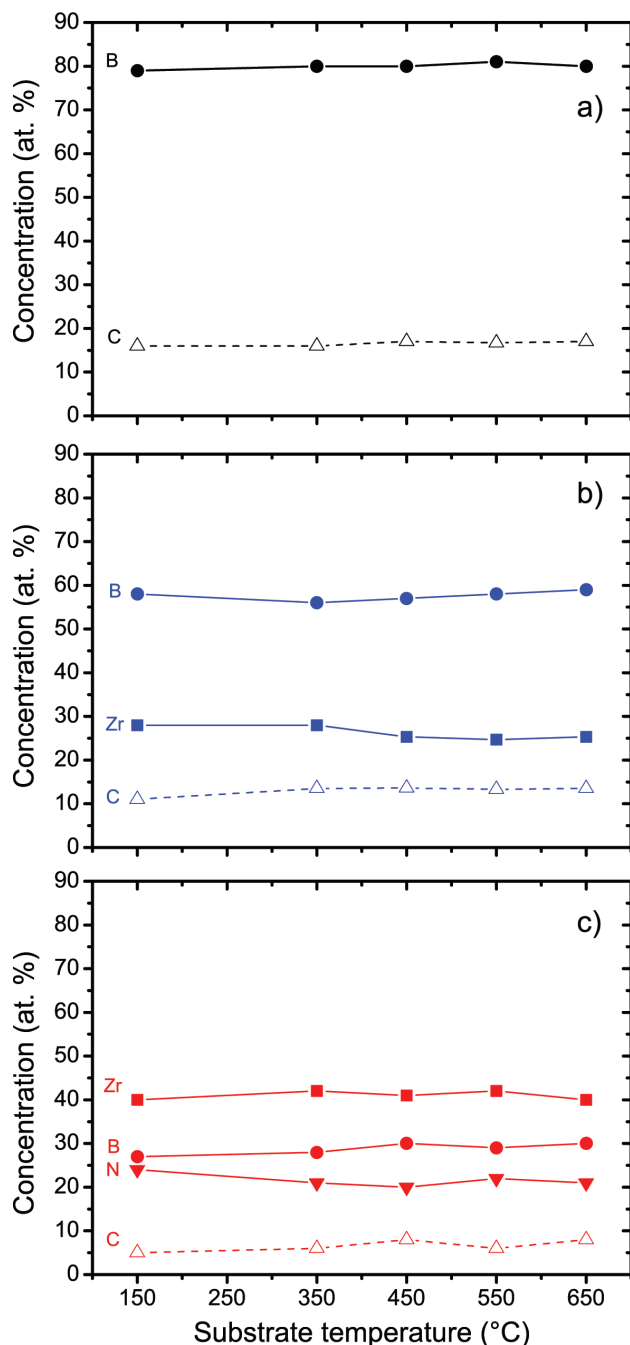


Obr. V-2.22: Depoziční rychlost (a) a hustota (b) vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na depoziční teplotě T_s při různých podílech N_2 ve výbojové atmosféře a Zr v erozní zóně terče a substrátech na plovoucím potenciálu.

Vliv depoziční teploty na depoziční rychlost je patrný z obrázku V-2.22-a. Vlivem tepelně indukované desorpce částic z povrchu vznikajících vrstev a nárůstu jejich hustoty dochází k poklesu depoziční rychlosti. Pokles z 0,47 při $T_s = 150$ °C na 0,41-0,42 μm/hod. při $T_s > 350$ °C vykazují vrstvy připravené rozprašováním terče B_4C v čistě argonové atmosféře. U vrstev připravených rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ v atmosféře o složení 5 % N_2 + 95 % Ar dochází k poklesu depoziční rychlosti z 1,39 μm/hod (při $T_s = 150$ °C) na

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

1,32 $\mu\text{m}/\text{hod}$ (při $T_s = 650\text{ }^\circ\text{C}$). Depoziční rychlost vrstev připravených z terče $(\text{B}_4\text{C})_{85}\text{Zr}_{15}$ v čistě argonové atmosféře se pohybuje mezi 1,00 a 1,02 $\mu\text{m}/\text{hod}$ bez patrné závislosti na depoziční teplotě.



Obr. V-2.23: Prvkové složení vrstev (Zr)–B–C–(N) připravených rozprašováním terčů B_4C (a) a $(\text{B}_4\text{C})_{85}\text{Zr}_{15}$ (b) v čistě argonové výbojové atmosféře a $(\text{B}_4\text{C})_{55}\text{Zr}_{45}$ (c) ve výbojové atmosféře o složení 5 % N_2 + 95 % Ar v závislosti na depoziční teplotě T_s při substrátech na plovoucím potenciálu.

Při depozicích bez externího ohřevu substrátů ($T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$) vykazují vrstvy připravené rozprašováním terče B_4C a $(\text{B}_4\text{C})_{85}\text{Zr}_{15}$ v čistě argonové atmosféře, resp. $(\text{B}_4\text{C})_{55}\text{Zr}_{45}$ v atmosféře 5 % N_2 + 95 % Ar nižší hustotu (2,22 a 5,25, resp. 5,94 g/cm^3) (obr. V-2.22-b), která je dána omezenou tepelnou desorpcí slabě vázaných částic. Tyto vrstvy vykazují také zvýšený podíl vodíku (2–3 at.%). S rostoucí teplotou dochází k nárůstu hustoty vrstev až

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

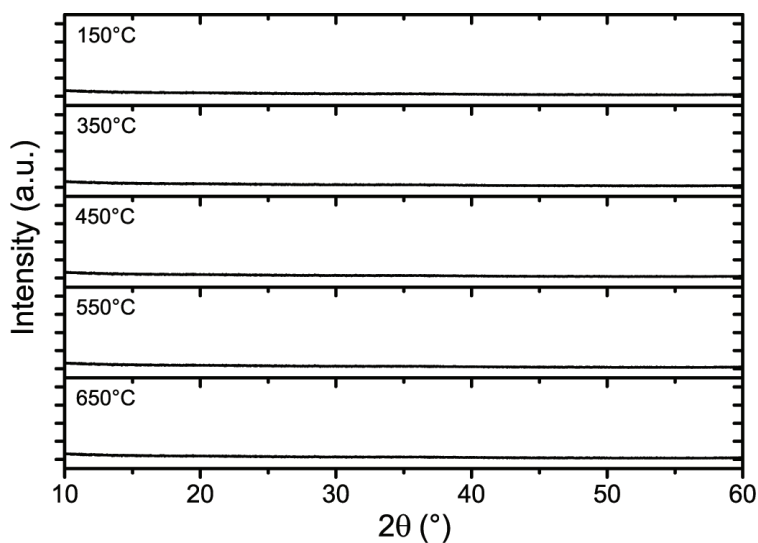
na $2,54 \text{ g/cm}^3$ při $T_s = 450 \text{ °C}$ a $5,30 \text{ g/cm}^3$ při 350 °C , resp. $6,11 \text{ g/cm}^3$ při 450 °C .

Prvkové složení

Depoziční teplota nemá výrazný vliv na prvkové složení vrstev (obr V-2.23). V rámci chyby měření nejsou patrné změny v koncentracích základních prvků (boru, uhlíku, zirkonia a dusíku) a vrstvy tak vykazují přibližné prvkové složení $B_{79-81}C_{16-18}N_{1-3}$, $Zr_{25-28}B_{56-59}C_{11-14}N_{1-3}$ a $Zr_{40-42}B_{27-30}C_{5-8}N_{20-24}$. Vrstvy připravené za nižších depozičních teplot vykazují zvýšený obsah vodíku (do 3 at.%). S rostoucí teplotou (nad 350 °C) dochází k poklesu podílu vodíku na hodnoty $< 1 \text{ at.}\%$. U vrstev připravených v čistě argonové atmosféře dochází s rostoucí depoziční teplotou k nárůstu podílu dusíku (z přibližně 1 at.% při 150 °C na 2-3 at.% při 650 °C) desorbovaného z vnitřních stěn a vybavení depoziční aparatury (viz. kapitola 2.2).

Fázové složení

Fázové složení vrstev B–C–(N) nevykazuje patrnou závislost na teplotě (obr. V-2.24). Až do nejvyšší teploty ($T_s = 650 \text{ °C}$) si vrstvy zachovávají XRD amorfnní strukturu. U materiálů na bázi karbidu boru se krystalizační teplota (v závislosti na dalších parametrech) pohybuje kolem 1500 °C [164, 165].

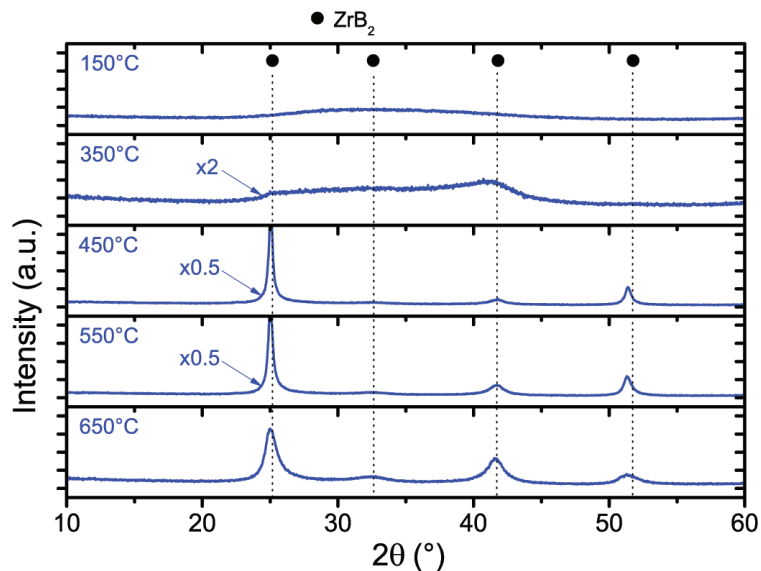


Obr. V-2.24: Fázové složení vrstev připravených rozprašováním terče B_4C v čistě argonové výbojové atmosféře v závislosti na depoziční teplotě T_s při substrátech na plovoucím potenciálu.

Vrstvy Zr–B–C připravené rozprašováním terče o složení $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ v čistě argonové výbojové atmosféře vykazují závislost na depoziční teplotě patrnou z obrázku V-2.25. Při depoziční teplotě 150 °C (bez externího předehřevu substrátů) se struktura vrstvy jeví jako XRD amorfnní. Při teplotě 350 °C již dochází k velmi slabému nárůstu intenzity signálů v oblastech odpovídajících polykrystalické struktuře ZrB_2 s orientacemi 001 ($2\Theta = 25,2^\circ$),

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

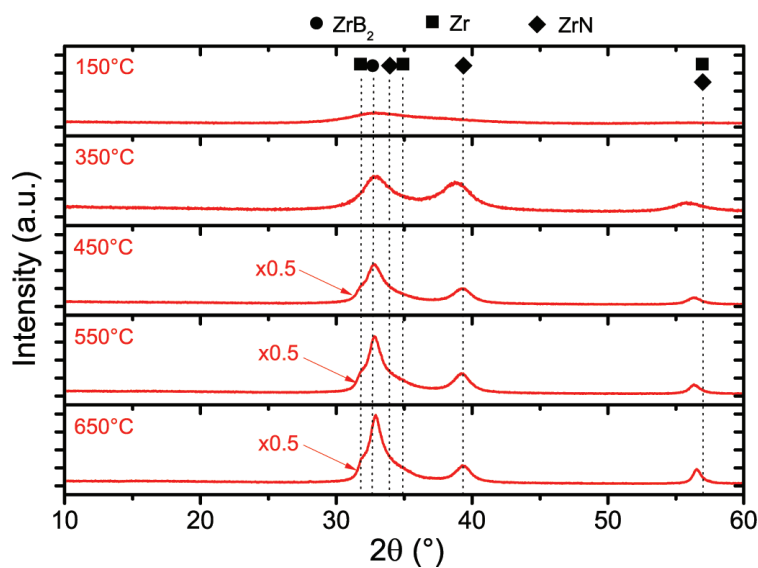
100 ($2\Theta = 32,6^\circ$) a 101 ($2\Theta = 41,7^\circ$). Nad touto teplotou dochází ke vzniku reflexí odpovídajících krystalické struktury ZrB_2 s hexagonální mřížkou s orientací 001 ($2\Theta = 25,2^\circ$), 002 ($2\Theta = 51,8^\circ$) a 101 ($2\Theta = 41,7^\circ$). Při teplotě $T_s = 650^\circ\text{C}$ dochází k opětovnému poklesu



Obr. V-2.25: Fázové složení vrstev připravených rozprašováním terče $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ v čistě argonové výbojové atmosféře v závislosti na depoziční teplotě T_s při substrátech na plovoucím potenciálu.

intenzity píků odpovídajících orientacím 001 a 002 a nárůstu intenzity píků odpovídající orientacím 100 a 101. Preference orientace 101 na úkor orientací 001 a 002 byla pozorována také u supertvrdých TiB_2 vrstev připravených při $T_s > 500^\circ\text{C}$ [54, 55].

V případě vrstev Zr–B–C–N připravených rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ ve výbo-



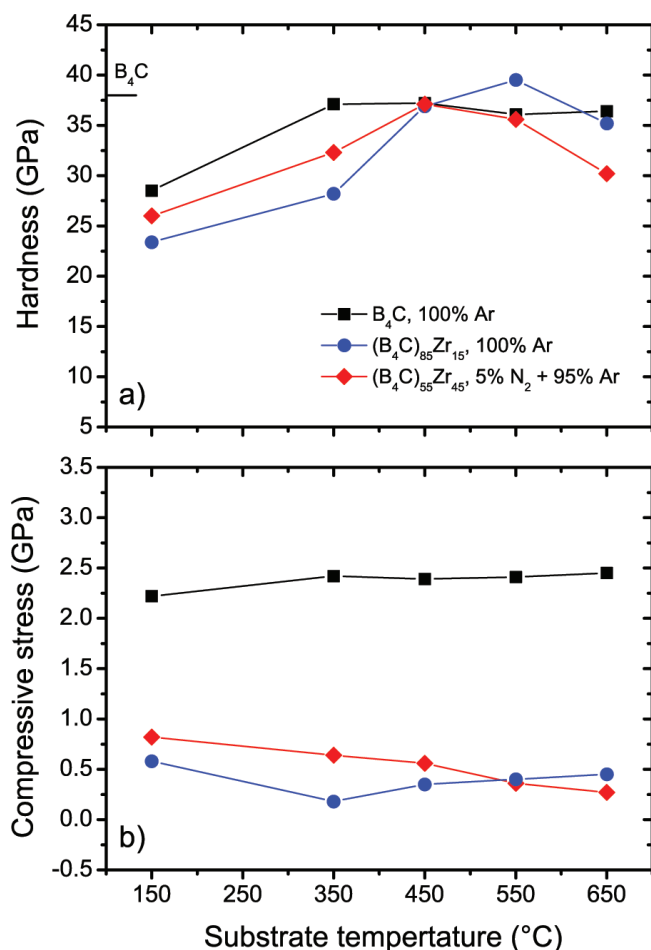
Obr. V-2.26: Fázové složení vrstev připravených rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ ve výbojové atmosféře o složení 5 % N_2 + 95 % Ar v závislosti na depoziční teplotě T_s při substrátech na plovoucím potenciálu.

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

kové atmosféře o složení 5 % N₂ + 95 % Ar dochází při teplotě 150 °C ke vzniku velmi širokého píku o nízké intenzitě představující přechod mezi amorfni strukturou Zr–B–C–N a krystalickými fázemi tvořenými tuhým roztokem Zr(B,C,N) a ZrN. Při depoziční teplotě 350 °C dochází ke vzniku nových oddělených reflexí na pozicích 2 Θ \approx 33°, resp. 39,5° a 56,5° odpovídajících zřejmě tuhému roztoku Zr(B,C,N) a fázi ZrN s pravděpodobným výskytem boru a uhlíku v intersticiálních a substitučních polohách. S rostoucí depoziční teplotou nad 350 °C je patrný nárůst intenzity signálů odpovídajících fázi ZrN (2 Θ = 39,5 a 56,5°) a tuhému roztoku Zr(B,C,N) (2 Θ = 33,9°).

Mechanické vlastnosti

Změna fázového složení v závislosti na depoziční teplotě velmi dobře koreluje se změnami mechanických vlastností vrstev (obr. V-2.27 a V-2.28).



Obr. V-2.27: Tvrdost (a) a tlakové pnutí (b) vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na depoziční teplotě T_s při různých podílech N₂ ve výbojové atmosféře a Zr v erozní zóně terče a substrátech na plovoucím potenciálu.

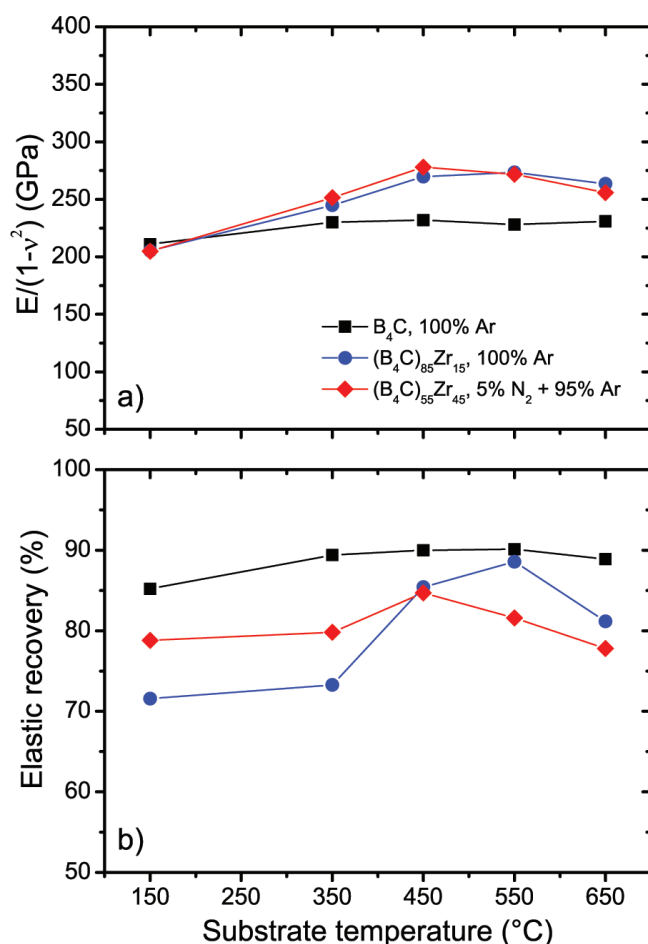
Vrstvy připravené rozprašováním terče B₄C v čisté argonové atmosféře, jejichž struktura si zachovává v celém intervalu depozičních teplot (150–650 °C) amorfni charakter, vykazují při $T_s \geq 350$ °C konstantní hodnotu tvrdosti 36 - 37 GPa, tlakového pnutí 2,4 GPa, modifikovaného Youngova modulu (228 - 232 GPa) a elastického zotavení (89 - 90 %). Nižší hodnoty tvrdosti (29 GPa), tlakového pnutí (2,2 GPa), modifikovaného Youngova modulu

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

(211 GPa) a elastického zotavení (85 %) při $T_s = 150$ °C (bez externího předehřevu) jsou dány sníženou tepelnou desorpcí vodíku a slabě vázaných atomů z vrstev během depozice, což vede mimo jiné k poklesu hustoty vrstev (viz. obr V-2.22).

Výrazně vyšší závislost na depoziční teplotě vykazují vrstvy, u kterých dochází vlivem rostoucí depoziční teploty ke vzniku krystalické struktury (obr. V-2.27).

Amorfni vrstvy připravené rozprašováním terče $(B_4C)_{85}Zr_{15}$ v čistě argonové atmosféře při $T_s = 150$ °C dosahují tvrdosti 23 GPa, tlakového pnutí 0,6 GPa, modifikovaného Youngova modulu 205 GPa a elastického zotavení 72 %. S rostoucí depoziční teplotou nad 350 °C dochází ke vzniku nanokrystalické struktury vrstev (obr.V-2.25) a s tím spojenému nárůstu jejich tvrdosti na 35 - 39 GPa, modifikovaného Youngova na 264 - 273 GPa a elastického zotavení na 81 - 88 % při nízké hodnotě tlakového pnutí (0,4-0,5 GPa) zůstává zachována. Nejvyšší tvrdosti (39 GPa) dosahují vrstvy připravené při $T_s = 550$ °C.



Obr. V-2.28: Modifikovaný Youngův modul (a) a elastické zotavení (b) vrstev (Zr)–B–C–(N) v závislosti na depoziční teplotě T_s při různých podílech N_2 ve výbojové atmosféře a Zr v erozní zóně terče a substrátech na plovoucím potenciálu.

Podobné chování vykazují také vrstvy připravené rozprašováním terče $(B_4C)_{55}Zr_{45}$ ve výbojové atmosféře 5 % N_2 + 95 % Ar. Vrstvy připravené při $T_s = 150$ °C vykazují tvrdost 26 GPa, tlakové pnutí 0,8 GPa, modifikovaný Youngův modul 205 GPa a elastické zotavení 79 %. S rostoucí depoziční teplotou (na 450 °C) dochází k růstu tvrdosti na 37 GPa, modifikovaného Youngova modulu na 278 GPa a elastického zotavení na 85 % za poklesu

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

tlakového pnutí na 0,6 GPa. Další nárůst depoziční teploty (až na 650 °C) zřejmě vede ke změnám v nanostruktuře zrn tvořené Zr(B,N) (viz. obr. V-2.15), zvětšování jejich velikosti nad optimální hodnotu, rostoucí preferenci fáze ZrN a tedy k opětovnému poklesu tvrdosti na 30 GPa, modifikovaného Youngova modulu na 256 GPa a elastického zotavení na 78 % při stále klesající hodnotě tlakového pnutí na 0,3 GPa.

Z uvedeného je patrné, že pro vytvoření nanostrukturálních vrstev je depoziční teplota důležitým depozičním parametrem, který zásadně ovlivňuje jejich strukturu a s ní spojené mechanické vlastnosti. Naopak vrstvy na bázi B-C si v celém intervalu depozičních teplot zachovaly XRD amorfni strukturu a jejich mechanické vlastnosti tak nevykazují patrnou závislost na depoziční teplotě.

2.5 Oxidační odolnost vrstev (Zr)–B–C–(N)

Odolnost vrstev (Zr)–B–C–(N) proti oxidaci byla stanovena pomocí termogravimetrické analýzy v syntetickém vzduchu do teploty 800 °C. Pro analýzu byly vybrány dvě skupiny vrstev.

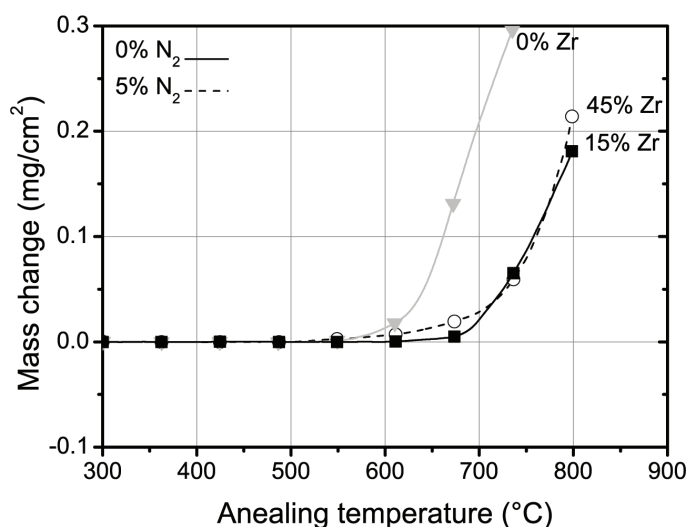
První skupina byla tvořena nanokrystalickými vrstvami připravenými při nízkém podílu dusíku ve výbojové atmosféře (0, resp. 5 %) při rozdílném podílu zirkonia v erozní zóně terče (15, resp. 45 %). Tyto vrstvy s prvkovým složením $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$, resp. $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ vykazovaly velmi vysoké hodnoty tvrdosti ≈ 37 GPa. Termogravimetrická analýza byla pro srovnání doplněna o XRD amorfni vrstvu $B_{80}C_{17}N_2$ vykazující tvrdost rovněž ≈ 37 GPa.

Do druhé skupiny byly vybrány vrstvy připravené při vysokém podílu dusíku ve výbojové atmosféře (25, resp. 50 %) při rozdílném podílu zirkonia v erozní zóně terče (15, resp. 45 %), doplněné o vrstvu připravenou při 0 % Zr v EZ a 50 % N_2 ve výbojové atmosféře. Tyto vrstvy o prvkovém složení $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$, resp. $Zr_{19}B_{24}C_3N_{52}$ a $B_{44}C_{11}N_{42}$ vykazují relativně nižší tvrdosti (10, resp. 13 a 7 GPa, viz. obr. V-2.19-a), ale jejich potenciál pro přípravu vrstev s dobrou oxidační odolností za zvýšených teplot je vyšší vzhledem k jejich amorfni struktuře, vyššímu podílu dusíku a přítomnosti zirkonia (s výjimkou $B_{44}C_{11}N_{42}$).

Vrstvy byly připraveny na Si(100) substráty při depozičních podmínkách probíraných v kapitole V-2.3. Rychlost ohřevu během TGA byla 10 °C/min s následným bezprostředním ochlazováním rychlostí 30 °C/min zpět na pokojovou teplotu.

TGA do 800 °C vrstev připravených při nízkém podílu N_2 ve výbojové atmosféře

Během oxidačního testu do 800 °C došlo k nárůstu hmotnosti všech tří zkoumaných vrstev. Nárůst hmotnosti je způsoben vznikem pasivační vrstvy tvořené (v závislosti na prvkovém složení) oxidy boru a zirkonia. Nárůst hmotnosti vrstvy $B_{80}C_{17}N_2$ začíná při



Obr. V-2.29: Termogravimetrická analýza do 800 °C v syntetickém vzduchu vrstev (Zr)–B–C–(N) připravených při nízkém podílu N_2 (0 % a 5 %) ve výbojové atmosféře a různých podílech Zr (0 %, 15 % a 45 %) v erozní zóně terče.

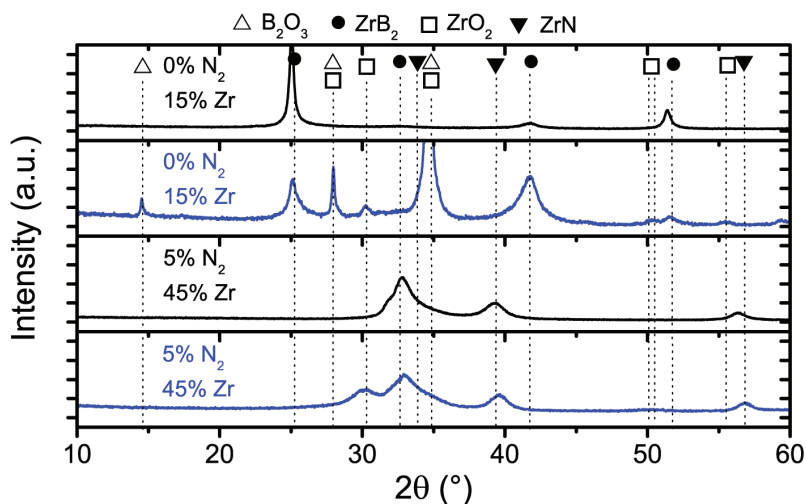
teplotě 550 °C (viz. obr. V-2.29). Nad touto teplotou dochází k velmi rychlé oxidaci vrstvy.

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

Zatímco při $T_a = 600\text{ °C}$ je nárůst hmotnosti pouze $13\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$, při $T_a = 700\text{ °C}$ již $208\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a při $T_a = 800\text{ °C}$ dokonce $443\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Nárůst hmotnosti vrstvy během oxidace je způsobena vznikem oxidové vrstvy tvořené BO_x .

Dle očekávání dochází u vrstev s podílem zirkonia ke zlepšení oxidační odolnosti vrstev. Zirkonium vytváří za zvýšených teplot v oxidačním prostředí vysoce stabilní oxid ZrO_2 , který napomáhá pasivovat povrch před další oxidací a tím zpomaluje nárůst hmotnosti vrstev.

Nárůst hmotnosti vrstvy $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$ začíná při $T_a \approx 530\text{ °C}$. Další nárůst hmotnosti je však oproti vrstvě $\text{B}_{80}\text{C}_{17}\text{N}_2$ výrazně pomalejší. Při $T_a = 600\text{ °C}$ je nárůst hmotnosti $6\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$, při 700 °C $28\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a při $T_a = 800\text{ °C}$ $215\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Po oxidaci dochází u vrstvy k mírnému poklesu intenzity signálu na pozici $2\Theta \approx 33^\circ$ (odpovídající tuhému roztoku $\text{Zr}(\text{B,C,N})$) a vzniku širokého píku na pozici $2\Theta \approx 30^\circ$ odpovídajícího ZrO_2 . Reflexe od B_2O_3 nebyly detekovány.

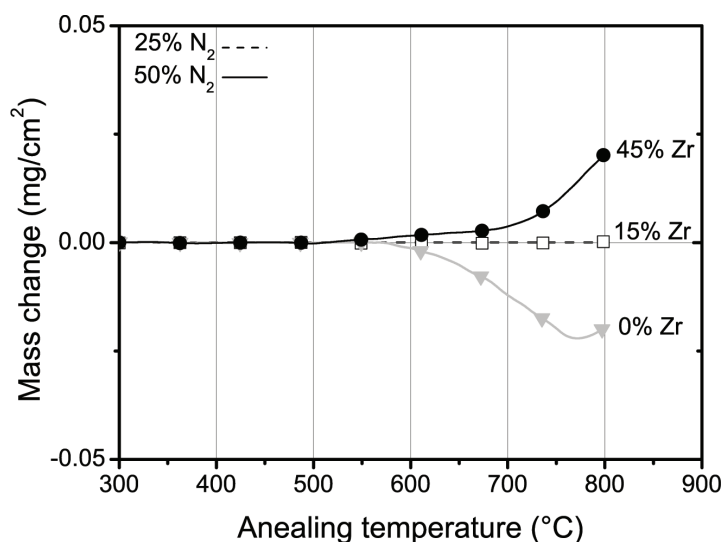


Obr. V-2.30: Fázové složení vrstev Zr–B–C–(N) připravených při nízkém podílu N_2 (0 %, resp. 5 %) ve výbojové atmosféře a podílech Zr 15 %, resp. 45 % v erozní zóně terče před (černě) a po oxidaci (modře) do 800 °C v syntetickém vzduchu.

Nejnižší hmotnostní změny vykazuje vrstva $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$, u které začíná růst hmotnosti až při teplotě $T_a \approx 640\text{ °C}$. Při $T_a = 700\text{ °C}$ je hmotnostní nárůst $21\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a při teplotě $T_a = 800\text{ °C}$ $181\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Vznik pasivační oxidové vrstvy je doprovázen poklesem intenzity dvou reflexí, odpovídajících fázi ZrB_2 s orientacemi 001 ($2\Theta = 25,2^\circ$) a 002 ($2\Theta = 51,8^\circ$), a nárůstem intenzity reflexe od orientace 101 ($2\Theta = 41,7^\circ$). Vzniklá oxidová vrstva je na difraktogramech charakterizována reflexemi na pozicích $2\Theta = 27,9^\circ$, $30,5^\circ$, $34,8^\circ$, $50,0^\circ$, $50,5^\circ$ a $55,5^\circ$, které odpovídají fázi ZrO_2 a také B_2O_3 na pozicích $2\Theta = 14,6^\circ$, $27,9^\circ$ a $34,8^\circ$ (viz. obr. V-2.30).

TGA do 800 °C vrstev připravených při vysokém podílu N₂ ve výbojové atmosféře

Vrstva B₄₄C₁₁N₄₂ připravená rozprašováním terče B₄C při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře vykazuje nejslabší odolnost proti (aktivní) oxidaci, která se projevuje poklesem hmotnosti vrstvy začínající při teplotě T_a ≈ 590 °C (obr. V-2.31). Vzhledem k nízkému podílu B/(N+C), nedokáže vznikající oxidová vrstva (tvořená amorfním BO_x) ochránit vstvu před aktivní oxidací spojenou se ztrátou uhlíku a dusíku ze své struktury. S rostoucí teplotou dochází ke ztrátě dusíku a uhlíku, a tedy ke zvyšování podílu B/(C+N) vedoucí ke vzniku pasivační vrstvy BO_x, která působí jako difuzní bariéra a tím zpomaluje další ztrátu atomů dusíku a uhlíku. Při teplotě T_a = 770 °C již celková změna hmotnosti vrstvy dosahuje kladných hodnot. Nad teplotou 800 °C potom dochází k velmi rychlému nárůstu hmotnosti vrstvy a její degradaci.



Obr. V-2.31: Termogravimetrická analýza do 800°C v syntetickém vzduchu vrstev (Zr)–B–C–N připravených při vysokém podílu N₂ (25, resp. 50 %) ve výbojové atmosféře a různých podílech Zr (0 %, 15 % a 45 %) v erozní zóně terče.

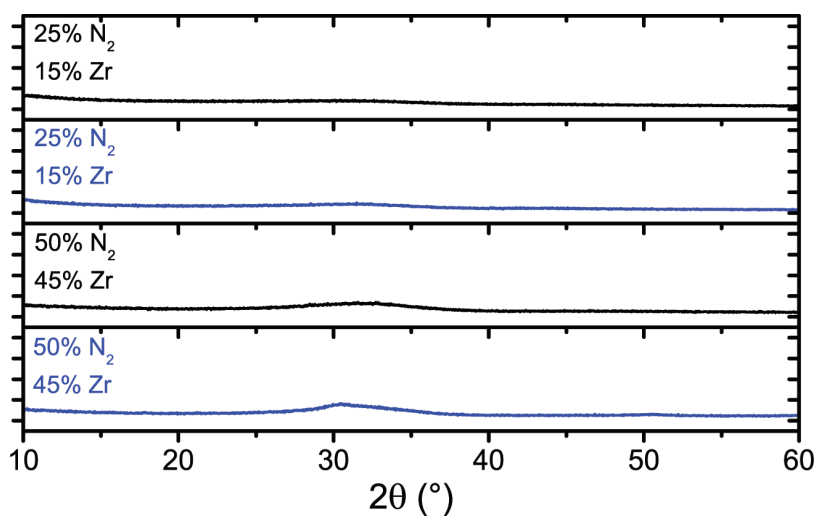
Vrstvy Zr₇B₃₄C₈N₄₉, resp. Zr₁₉B₂₄C₃N₅₂ připravené rozprašováním terčů (B₄C)₈₅Zr₁₅, resp. (B₄C)₅₅Zr₄₅ ve výbojové atmosféře o složení 25 % N₂ + 75 % Ar, resp. 50 % N₂ + 50 % Ar vykazují nižší hmotnostní změny oproti vrstvě připravené rozprašováním terče B₄C (obr. V-2.31) i ostatním vrstvám s nízkým podílem dusíku (obr. V-2.29).

U vrstvy Zr₁₉B₂₄C₃N₅₂ dochází od teploty T_a ≈ 650 °C k pomalému nárůstu hmotnosti. Při teplotě T_a = 700 °C tvoří hmotnostní nárůst 4 μg/cm² a při T_a = 800 °C pouhých 20 μg/cm². Vrstva si i po oxidaci do 800 °C zachovala svoji amorfni strukturu (obr. V-2.32).

U vrstvy Zr₇B₃₄C₈N₄₉ nebyly ani po oxidaci do 800 °C detekovány žádné hmotnostní změny (při T_a = 800 °C ≪ 1 μg/cm²), což naznačuje rovnováhu mezi aktivní a pasivní oxidací. Také tato vrstva nevykazuje po oxidaci do 800 °C žádné změny fázového složení (obr. V-2.32) a její amorfni struktura zůstává zachována.

Z uvedených výsledků je patrný pozitivní vliv zirkonia na oxidační odolnost vrstev na bázi B-C. K zásadnímu zlepšení oxidační odolnosti do 800 °C však dochází až díky synergickému působení zirkonia spolu s dusíkem. Zirkonium je důležité z hlediska tvorby

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti



Obr. V-2.32: Fázové složení vrstev Zr–B–C–N připravených při vysokém podílu N₂ (25 %, resp. 50 %) ve výbojové atmosféře a podílech Zr 15 %, resp. 45 % v erozní zóně terče před (černě) a po oxidaci (modře) do 800 °C v syntetickém vzduchu.

vysoce stabilních oxidů ZrO_x a dusík napomáhá vytvářet a stabilizovat amorfni strukturu vrstev, která vykazuje velmi dobrou odolnost proti oxidačnímu působení za vysokých teplot.

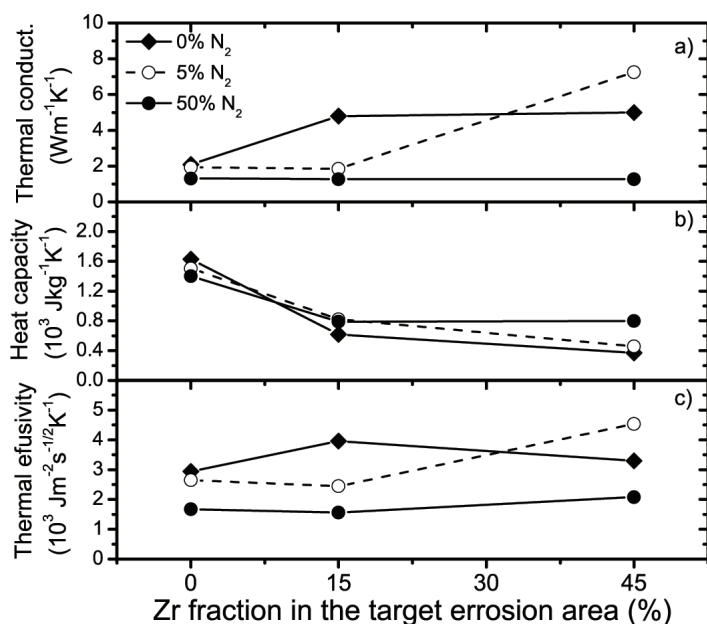
2.6 Tepelné vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N)

Tepelné vlastnosti (tepelná vodivost, tepelná kapacita a tepelná efuzivita) byly zkoumány pomocí metody pulzní fototepelné radiometrie při teplotě 120 °C u vrstev připravených při podílech zirkonia v erozní zóně terče 0, 15 a 45 % a třech různých podílech N₂ (0, 5 a 50 %) ve výbojové atmosféře N₂–Ar.

Vrstvy připravené při 50 % N₂ ve výbojové atmosféře (o prvkovém složení B₄₄C₁₁N₄₂, Zr₆B₃₇C₅N₄₇ a Zr₁₉B₂₄C₃N₅₂, které odpovídá podílu zirkonia v EZ 0, 15 a 45 %) nevykazují závislost na podílu Zr v erozní zóně terče (obr. V-2.33-a). Amorfní struktura vrstev stojí za nízkými hodnotami tepelné vodivosti (1,3 Wm⁻¹K⁻¹).

S klesajícím podílem N₂ ve výbojové atmosféře, a tedy s rostoucím podílem krystalické fáze, dochází k nárůstu tepelné vodivosti vrstev. Dobře patrný je zejména nárůst tepelné vodivosti z 2,1 na 4,8 Wm⁻¹K⁻¹ vrstev připravených v čistě argonové výbojové atmosféře při zvýšení podílu Zr v erozní zóně z 0 % na 15 %, kterému odpovídá složení vrstev B₈₀C₁₇N₂ a Zr₂₅B₅₇C₁₄N₃ a které je doprovázeno vznikem nanokrystalické struktury (obr. V-2.4).

V případě vrstev připravených při 5 % N₂ ve výbojové atmosféře dochází k nárůstu tepelné vodivosti z 1,9 Wm⁻¹K⁻¹ na 7,3 Wm⁻¹K⁻¹ při nárůstu podílu Zr z 15 % na 45 %. I v tomto případě je nárůst tepelné vodivosti vrstev o složení Zr₁₄B₅₀C₁₃N₂₂ a Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ spojený s přechodem od amorfní k nanokrystalické struktuře. (obr. V-2.14).



Obr. V-2.33: Tepelná vodivost (a), tepelná kapacita (b) a tepelná efuzivita (c) vrstev (Zr)–B–C–(N) připravených při 0 %, 5 % a 50 % N₂ ve výbojové atmosféře v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče.

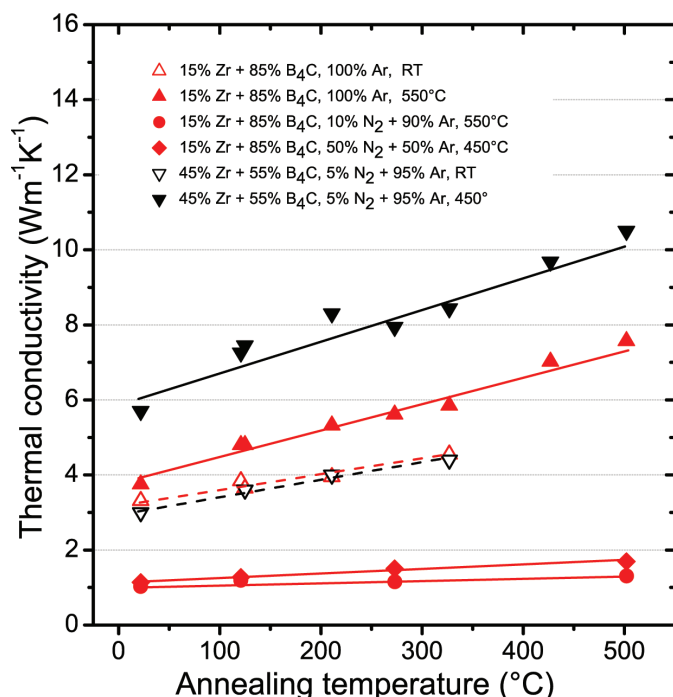
Tepelná kapacita (obr. V-2.33-b) vrstev (Zr)–B–C–(N) klesá s rostoucím podílem zirkonia ve vrstvách, což velmi dobře koresponduje s hodnotami uváděnými v literatuře při pokojové teplotě ($C_{B_4C} = 800-1500 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C_{BN} = 1300-1700 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [166], $C_{Zr} = 200-500 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [158], $C_{ZrB_2} = 390-440 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [167, 168]) a $C_{ZrN} = 370 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [168].

Tepelná efuzivita vykazuje podobné trendy jako tepelná vodivost, roste se zvyšujícím se podílem krystalické fáze, tedy s rostoucím podílem zirkonia a klesajícím podílem dusíku

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

ve vrstvách.

Obrázek V-2.34 nabízí srovnání závislosti tepelné vodivosti na teplotě žíhání vrstev připravených při rozdílných depozičních podmínkách. Nejnižší hodnoty tepelné vodivosti a také nejslabší závislost tepelné vodivosti na teplotě žíhání vykazují vrstvy připravené při nízkém podílu zirkonia v erozní zóně terče (15 %) a při vyšších podílech dusíku ve výbojové atmosféře (10 a 50 %) vedoucí ke vzniku vrstev s amorfni strukturou. Jedná se o vrstvy, které vykazují také velmi dobrou odolnost proti oxidaci za zvýšených teplot (viz. obr. V-2.31).



Obr. V-2.34: Tepelné vodivosti vrstev Zr–B–C–(N) připravených při různých depozičních podmínkách v závislosti na teplotě žíhání do 500 °C ve vakuu.

U vrstev připravených bez externího ohřevu substrátů při depozici (při 15 %, resp. 45 % Zr v EZ a 0, resp. 5 % N₂ ve výbojové atmosféře) dochází k omezení vzniku krystalické struktury (obr. V-2.25 a V-2.26), a tím ke snížení tepelné vodivosti, oproti vrstvám připravených za stejných depozičních podmínek ale při T_s = 450 °C, resp. 550 °C (obr. V-2.34). U těchto vrstev došlo během analýzy (při teplotě T_a > 300 °C) k jejich delaminaci ze substrátů.

Nejvyšší tepelnou vodivost a také její nejsilnější závislost na teplotě žíhání vykazují vrstvy o složení Zr₂₅B₅₇C₁₄N₃ resp. Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ s nanokrystalickou strukturou připravené při 15 %, resp. 45 % Zr v EZ a 0 %, resp. 5 % N₂ ve výbojové atmosféře při T_s = 550 °C, resp. 450 °C.

Uvedené výsledky naznačují, že tepelná vodivost a efuzivita vrstev (Zr)–B–C–(N) jsou ovlivňovány zejména jejich fázovým složením. Tepelná kapacita vykazuje výraznější závislost na prvkovém složení, resp. podílu Zr v erozní zóně terče.

2.7 Elektrické vlastnosti vrstev (Zr)–B–C–(N)

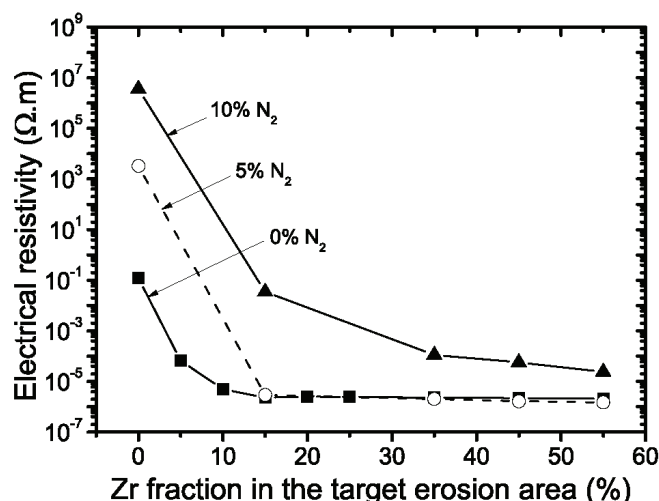
Měrný elektrický odpor vrstev byl stanoven čtyřbodovou metodou. Pro stanovení vlivu zirkonia na měrný elektrický odpor byly vybrány tři série připravené při 0–55 % zirkonia na terči a při různých podílech dusíku ve výbojové atmosféře (0, 5 a 10 %). Vrstvy byly připraveny při $T_s = 450$ °C, $U_s = U_f$ a celkovém tlaku 0,5 Pa.

Pro stanovení vlivu dusíku byly vybrány tři série připravené při 0–50 % N_2 ve výbojové atmosféře, při podílech zirkonia na terči 0, 15 a 45 %. Vrstvy byly připraveny při $T_s = 450$ °C, $U_s = U_f$ a celkovém tlaku 0,5 Pa.

Vliv složení terče na elektrické vlastnosti

Dle očekávání vede zvýšení podílu Zr v erozní zóně terče ke snížení měrného odporu vrstev (obr. V-2.35). Vrstvy připravené rozprašováním v čisté argonové výbojové atmosféře vykazují rychlý pokles měrného odporu z $1,2 \times 10^{-1}$ Ωm (při 0 % Zr v erozní zóně) na $6,7 \times 10^{-5}$ Ωm (při 5 % Zr v erozní zóně). S dalším nárůstem podílu Zr v erozní zóně dochází k poklesu až na $2,3 \times 10^{-6}$ Ωm (při 15 % Zr v erozní zóně). Tohoto lokálního minima dosahuje vrstva s nanokrystalickou strukturou tvořenou především hexagonální fází ZrB_2 (obr. V-2.4).

Nárůst podílu zirkonia v erozní zóně terče na 20 %, resp. 25 % Zr vede k amorfizaci struktury vrstev o prvkovém složení $Zr_{36}B_{49}C_{13}N_2$, resp. $Zr_{41}B_{44}C_{12}N_2$ (obr. V-2.4) a i přes nárůst podílu zirkonia ve vrstvách dochází k mírnému nárůstu jejich měrného odporu (na $2,6 \times 10^{-6}$, resp. $2,5 \times 10^{-6}$ Ωm). S růstem podílu zirkonia na terči až na 55 % již dochází k plynulému poklesu měrného odporu až na $2,1 \times 10^{-6}$ Ωm spojeného se vznikem struktury s vysokým zastoupením vazeb Zr-Zr a Zr-B s kovovou povahou.



Obr. V-2.35: Elektrický měrný odpor vrstev (Zr)–B–C–(N) připravených při nízkém podílu N_2 (0 %, 5 % a 10 %) ve výbojové atmosféře v závislosti na podílu Zr v erozní zóně terče.

Ještě rychlejší pokles měrného odporu v závislosti na podílu Zr v erozní zóně vykazují vrstvy připravené při 5 % N_2 ve výbojové atmosféře (obr. V-2.35). Změna měrného odporu o 9 řádů (z $3,3 \times 10^3$ u vrstvy $B_{69}C_{16}N_{13}$ na $2,9 \times 10^{-6}$ Ωm u vrstvy $Zr_{14}B_{50}C_{13}N_{22}$)

je způsobena nárůstem podílu Zr v erozní zóně z 0 na 15 %. Další nárůst podílu Zr v erozní zóně je doprovázen plynulým poklesem měrného odporu až na $1,5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Při 45 % Zr v erozní zóně tedy vykazují vrstvy připravené ve výbojové atmosféře o složení 5 % N_2 + 95 % Ar systematicky nižší měrný odpor než vrstvy připravené v čisté argonové atmosféře. To je zřejmě způsobeno vznikem zmíněné unikátní nanokompozitní struktury složené z nanokrystalických fází ZrN a Zr(B,C,N), s vysokým objemovým podílem hranic zrn, které mohou fungovat jako vodivostní cesty skrz materiál vrstvy.

Při nárůstu podílu N_2 ve výbojové atmosféře na 10 % dochází k omezení vzniku krystalických fází (obr. V-2.5) a také k systematickému nárůstu měrného odporu oproti vrstvám připraveným při 5 % N_2 (obr. V-2.35). Při 0 % Zr v erozní zóně terče je měrný odpor vrstev $3,6 \times 10^6 \Omega\text{m}$. S nárůstem podílu Zr na 15 % dochází k jeho poklesu o 8 řádů na $3,5 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$. Nárůst podílu Zr v erozní zóně až na 55 % vede k poklesu měrného odporu na $2,4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, což je stále o jeden řád výš než v případě vrstev připravených při 0 a 5 % N_2 ve výbojové atmosféře.

Zakomponování zirkonia do vrstev B–C–(N) má vliv na snížení jejich elektrického měrného odporu. Tento vliv je výrazný zejména u vrstev s nižším podílem dusíku. Vliv fázového složení vrstev na měrný odpor je spíše minoritní.

Vliv složení výbojové atmosféry na elektrické vlastnosti

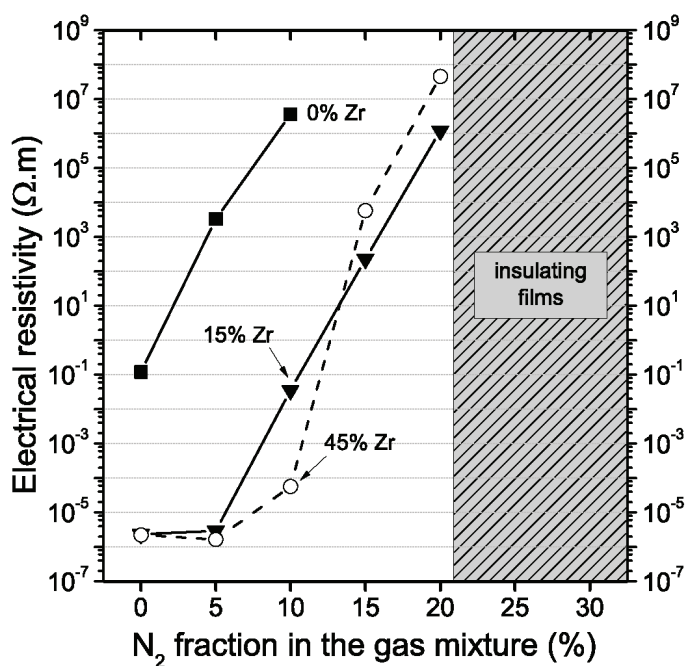
Na obr. V-2.36 je závislost měrného odporu na podílu N_2 ve výbojové atmosféře vrstev připravených při 0, 15 a 45 % Zr v erozní zóně terče. Vrstvy připravené rozprašováním čistého B_4C terče vykazují nejvyšší hodnoty elektrické vodivosti při daných podílech dusíku ve výbojové atmosféře ($1,2 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$ při 100 % Ar ve výbojové atmosféře). Měrný odpor těchto vrstev navíc vykazuje rychlý nárůst již při nízkých podílech N_2 ve výbojové atmosféře ($3,3 \times 10^3 \Omega\text{m}$ při 5 % a $3,6 \times 10^6 \Omega\text{m}$ při 10 % N_2).

Velmi nízký měrný odpor vykazují vrstvy $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$, resp. $\text{Zr}_{61}\text{B}_{27}\text{C}_6\text{N}_3$ připravené v čisté argonové výbojové atmosféře rozprašováním terčů s podílem Zr ($2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ při 15 %, resp. $2,2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ při 45 % Zr v erozní zóně). Zvýšení podílu dusíku ve výbojové atmosféře na 5 % vede u vrstev připravených při 15 % Zr ($\text{Zr}_{14}\text{B}_{50}\text{C}_{13}\text{N}_{22}$) v erozní zóně k nárůstu měrného odporu na $2,9 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, zatímco v případě vrstev připravených při 45 % Zr ($\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$) v erozní zóně dochází k překvapivému, nicméně plně reprodukovatelnému poklesu měrného odporu na $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Ten je zřejmě způsoben výskytem fáze ZrN (viz obr. V-2.16) a také vyšší hustotou vrstev ($\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$) ($6,11 \text{ g/cm}^3$) oproti $\text{Zr}_{61}\text{B}_{27}\text{C}_6\text{N}_3$ ($5,90 \text{ g/cm}^3$).

Při 10 % N_2 v erozní zóně terče je rozdíl ještě markantnější. Zatímco nanokrystalická vrstva $\text{Zr}_{26}\text{B}_{26}\text{C}_5\text{N}_{42}$ připravená při 45 % Zr v erozní zóně vykazuje měrný odpor $5,7 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, u amorfni vrstvy $\text{Zr}_{11}\text{B}_{41}\text{C}_{11}\text{N}_{35}$ připravené při 15 % Zr v erozní zóně dochází k nárůstu měrného odporu na $3,5 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$.

Další nárůst N_2 ve výbojové atmosféře vede k rychlému růstu měrného odporu až na

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti



Obr. V-2.36: Elektrický měrný odpor vrstev (Zr)–B–C–(N) připravených při různém podílu Zr (0 %, 15 % a 45 %) v erozní zóně terče v závislosti na podílu N₂ ve výbojové atmosféře.

$4,6 \times 10^7 \Omega\text{m}$ (při 45 % Zr v erozní zóně), resp. $1,2 \times 10^6 \Omega\text{m}$ (při 15 % Zr v erozní zóně). Rychlejší nárůst měrného odporu vrstev při vyšších podílech Zr a N₂ je zřejmě způsoben zvýšením podílu amorfni nestechiometrické fáze ZrN_x (kde $x > 1$) [169].

Jak bylo potvrzeno ab-initio výpočty atomové a elektronové struktury vrstev (Zr)–B–C–(N) [170], je kovový charakter vrstev řízen zejména podílem dusíku.

Oddíl VI

Závěr

Uvedené výsledky dokládají, že pulzní dc magnetronové naprašování při frekvenci pulzů 10 kHz a délce pulzu 85, resp. 50 μs je vhodnou technikou pro přípravu vrstev s vynikající vysokoteplotní stabilitou, vysokou optickou transparentí a relativně vysokou tvrdostí (v případě vrstev Si–B–C–N) a také vrstev s velmi vysokou tvrdostí, nízkým elektrickým měrným odporem a dobrou oxidační odolností (v případě vrstev (Zr)–B–C–(N)).

1 Vysokoteplotní stabilita vrstev Si–B–C–N připravených pulzním magnetronovým naprašováním

V oblasti studia vrstev Si–B–C–N byly cíle dizertační práce splněny s těmito výsledky:

1. První skupina výsledků byla zaměřena na oxidační odolnost vrstev do 1300 °C v syntetickém vzduchu a na volbu optimálních depozičních podmínek (depoziční teplota, předpětí na substrátech, podíl N_2 ve výbojové atmosféře a poměr t_1/T) z hlediska vysokoteplotní stability vrstev. Všechny připravené vrstvy prokázaly vynikající oxidační odolnost. Během termogravimetrické analýzy nedošlo ke změnám hmotnosti vzorků způsobené aktivní nebo pasivní oxidací. Vrstvy si i po oxidaci do 1300 °C zachovaly svoji amorfní strukturu.

Kombinace pulzního naprašování a rf předpětí na substrátech ($U_b = -100 \text{ V}$) měla za následek výrazný nárůst tlakového pnutí ve vrstvách ($\approx 1,7 \text{ GPa}$).

Jako optimální z hlediska oxidační odolnosti do 1300 °C se ukázala vrstva o prvkovém složení $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ připravená při depozičních podmínkách: složení výbojové atmosféry 50 % N_2 + 50 % Ar, teplota substrátů $T_s = 350 \text{ °C}$, substráty na plovoucím potenciálu a poměr $t_1/T = 0,85$. Vrstva připravená za těchto depozičních podmínek vykazovala mírný nárůst tvrdosti po oxidaci z 22,1 na 24,0 GPa a nízkou hodnotu drsnosti povrchu $R_a = 6 \text{ nm}$, která zůstala zachována i po oxidaci do 1300 °C.

Mírný nárůst tvrdosti a neměnná drsnost povrchu po oxidaci do 1300 °C jsou důsledkem schopnosti vrstev vytvářet hustou oxidovou pasivační vrstvu s hladkým povrchem bez defektů.

2. Vrstvy připravené za optimálních depozičních podmínek byly podrobena termogravimetrické analýze do 1700 °C v syntetickém vzduchu. Do 1400 °C vrstvy nevykazovaly žádné hmotnostní změny. I při maximální teplotě 1700 °C došlo pouze k velmi malému nárůstu hmotnosti vzorku o 50,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ vlivem vzniku pasivační oxidové vrstvy.

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

Vrstva si i po oxidaci do 1700 °C zachovala zcela amorfní strukturu a velmi nízkou povrchovou drsnost (1 nm.)

Detailní analýzy prokázaly, že vnější ochranná oxidová vrstva je v blízkosti povrchu vzorku tvořena převážně křemíkem a kyslíkem bez patrných signálů od dusíku a boru.

Výslednou strukturu vytvořenou po oxidaci vrstvy Si–B–C–N je možno rozdělit do tří oblastí: (i) oblast nejbližší povrchu vzorku je tvořena amorfním SiO_x , (ii) přechodová oblast je tvořena nanokrystaly h–BN rozptýlenými v amorfni matrici SiO_x a (iii) základní vrstva je tvořena neovlivněnou strukturou Si–B–C–N.

Přechodová oblast významně přispívá k mimořádné oxidační odolnosti vrstev Si–B–C–N. Směrem k rozhraní mezi přechodovou oblastí a základní neovlivněnou vrstvou roste výskyt populace a klesá velikost nanokrystalů h–BN. Na tomto rozhraní je přibližně 100 nm široká oblast tvořená velkým množstvím 2–5 nm velkých zrn rozptýlených v okolní amorfni matrici, která působí jako účinná druhá difuzní bariéra chránící základní vrstvu před oxidací.

3. Vrstvy připravené za optimálních depozičních podmínek nevykazují žádné změny fázového nebo prvkového složení do 1400 °C v heliu. Velmi dobrá stabilita vlastností žíhaných vrstev je prezentována na základě výsledků měření tepelných, optických a mechanických vlastností. Vrstvy vykazovaly, vzhledem k chybě měření, zanedbatelnou změnu tepelné vodivosti ($1,3\text{--}1,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), minimální pokles indexu lomu ($n_{550} = 1,92$ na $1,91$), poměrně malý nárůst extinkčního koeficientu ($k_{550} = 3 \times 10^{-4}$ na $2,9 \times 10^{-3}$) a malý nárůst tvrdosti ($z 19,5$ na $22,1 \text{ GPa}$) po žíhání do 1400 °C v heliu.

K poklesu hmotnosti vrstvy během termogravimetrické analýzy došlo až nad teplotou 1600 °C. Až do této teploty si vrstva také zachovala zcela amorfní strukturu. Počáteční krystalizace byla zaznamenána až u vrstvy žíhané do 1700 °C v heliu.

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

V oblasti studia vrstev (Zr)–B–C–(N) byly cíle dizertační práce splněny s těmito výsledky:

1. Vrstvy $\text{B}_{80}\text{C}_{17}\text{N}_2$ připravené rozprašováním terče B_4C v čistě argonové výbojové atmosféře při $T_s = 450 \text{ °C}$ a $U_s = U_f$ vykazovaly amorfní strukturu s vysokou tvrdostí (37 GPa) doprovázenou vysokou hodnotou tlakového pnutí (2,4 GPa). Nárůst podílu zirkonia v erozní zóně terče na 10 %, resp. 15 % vedl k přípravě nanostrukturálních vrstev o složení $\text{Zr}_{19}\text{B}_{63}\text{C}_{15}\text{N}_2$, resp. $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$ s vysokou tvrdostí (33, resp. 37 GPa) a velmi nízkým tlakovým pnutím (0,3 GPa resp. 0,4 GPa). Struktura těchto vrstev je

2 Základní studie vytváření velmi tvrdých vrstev na bázi (Zr)–B–C–(N) a jejich vlastnosti

tvořena nanokrystaly ZrB_2 obklopenými v amorfni matrici tvořenu zejména uhlíkem a borem.

Zakomponování zirkonia do vrstev vedlo k poklesu elektrického měrného odporu vrstev z $1,20 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$ (u vrstvy $\text{B}_{80}\text{C}_{17}\text{N}_2$) na $2,32 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ (u vrstvy $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$).

Vytvoření nanokrystalické struktury dále vedlo k podstatnému nárůstu tepelné vodivosti vrstev z $2,09 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (u vrstvy $\text{B}_{80}\text{C}_{17}\text{N}_2$) na $4,80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (u vrstvy $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$).

- Zatímco u vrstev s nízkým podílem zirkonia (15 %) v erozní zóně vede nárůst podílu dusíku na 5 % ve výbojové atmosféře při $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ a $U_s = U_f$ k amorfizaci struktury vrstev spojené s poklesem tvrdosti, u vrstev s vysokým podílem zirkonia (45 %) je nárůst podílu dusíku na 5 % doprovázen vznikem vrstev o složení $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$, jejichž unikátní nanokompozitní struktura je tvořena směsí nanozrn $\text{ZrN}/\text{Zr}(\text{B},\text{C},\text{N})$, s vysokou tvrdostí (37 GPa) a s nízkým tlakovým pnutím (0,6 GPa).

Nanostrukturní vrstva $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$ vykazuje relativně vysokou tepelnou vodivost ($7,26 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) a velmi nízké hodnoty elektrického měrného odporu ($1,65 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Tato hodnota je dokonce nižší než v případě na zirkonium bohatých vrstev $\text{Zr}_{61}\text{B}_{27}\text{C}_6\text{N}_3$ ($2,20 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$).

Nárůst podílu dusíku ve výbojové atmosféře nad 15 % vedl (bez ohledu na podíl zirkonia v erozní zóně terče) k přípravě amorfni vrstev s nižší tvrdostí ($< 15 \text{ GPa}$), vysokým elektrickým měrným odporem ($> 10^5 \Omega\text{m}$) a nízkou tepelnou vodivostí ($< 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

- Na změny fázového složení, a tedy i na vznik nanostrukturních vrstev, měla vedle složení terče a výbojové atmosféry vliv také depoziční teplota substrátů. Prvkové složení vrstev připravených při $T_s = 150 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ nevykazovalo (v rámci chyby měření) patrné změny.

Vrstvy o přibližném složení $\text{B}_{79-81}\text{C}_{16-18}\text{N}_{1-3}$ si udržely v celém intervalu depozičních teplot amorfni strukturu a také jejich mechanické vlastnosti nevykázaly závislost na depoziční teplotě.

Vrstvy o přibližném složení $\text{Zr}_{25-28}\text{B}_{56-59}\text{C}_{11-14}\text{N}_{1-3}$ měly za nízkých teplot (150, resp. 350 $^\circ\text{C}$) amorfni strukturu s relativně nižší tvrdostí (23, resp. 28 GPa). Nárůst depoziční teploty nad 350 $^\circ\text{C}$ vedl ke vzniku vrstev (s nejvyšší dosaženou tvrdostí 39 GPa při $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$), jejichž struktura je tvořena zrny ZrB_2 obklopenými amorfni matricí převážně tvořenu borem a uhlíkem.

Také vrstvy o přibližném složení $\text{Zr}_{40-42}\text{B}_{27-30}\text{C}_{5-8}\text{N}_{20-24}$ vykazovaly při $T_s = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ amorfni strukturu s nižší tvrdostí (26 GPa), která se při $T_s \geq 350 \text{ }^\circ\text{C}$ mění na strukturu nanokrystalickou tvořenu směsí zrn $\text{ZrN}/\text{Zr}(\text{B},\text{C},\text{N})$ s nejvyšší dosaženou tvrdostí 37 GPa při $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Zakomponování zirkonia do vrstev mělo pozitivní vliv na oxidační odolnost vrstev. U velmi tvrdých vrstev (se shodnou tvrdostí 37 GPa) došlo ke zpomalení nárůstu hmotnosti vzorků ze $443 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ u vrstvy $\text{B}_{80}\text{C}_{17}\text{N}_2$ na $215 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ u vrstvy $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$, resp. $181 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ u vrstvy $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$ během oxidace do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ v syntetickém vzduchu. Oxidová vrstva byla v případě vrstvy $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$ tvořena kombinací ZrO_2 a B_2O_3 a v případě vrstvy $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$ ZrO_2 , bez patrných reflexí od B_2O_3 .

Zvýšení podílu dusíku ve výbojové atmosféře (na 50 %, resp. 25 %) v kombinaci se zirkoniem vedlo k dalšímu zlepšení oxidační odolnosti vrstev. Vrstva $\text{Zr}_{19}\text{B}_{24}\text{C}_3\text{N}_{52}$ vykazovala nárůst hmotnosti pouze $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. U vrstvy $\text{Zr}_7\text{B}_{34}\text{C}_8\text{N}_{49}$ nebyly ani po oxidaci do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ detekovány žádné hmotnostní změny. Obě tyto vrstvy si i po oxidaci do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ udržely zcela amorfni strukturu.

Oddíl VII

Literatura

Citovaná literatura

- [1] J. Lee, N. Novikov. *Inovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing*. NATO Science Series (2004).
- [2] M. Dayan, M. Shengli, K. Xu. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 382.
- [3] P. Karvankova, M. G. J. Veprék-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Veprék. *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 149.
- [4] J. Prochazka, P. Karvankova, M. G. Veprék-Heijman, S. Veprék. *Materials Science & Engineering A* 384 (2004) 102.
- [5] H. Polakova, J. Musil, J. Vlcek, J. Allaart, C. Mitterer. *Thin Solid Films* 444 (2003) 189.
- [6] S. Mishra, A. Bhattacharyya, P. Mahato, L. Pathak. *Surface and Coatings Technology* 207 (2012) 19.
- [7] J. Musil, P. Karvankova, J. Kasl. *Surface and Coatings Technology* 139 (2001)(1) 101.
- [8] S. Veprék, H. Mannling, M. Jilek, P. Holubar. *Material Science and Engineering A* 366 (2004) 202.
- [9] J. Musil, J. Vlcek. *Surface and Coatings Technology* 142 (2001) 557.
- [10] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. Nam, J. Han. *Thin Solid Films* 475 (2005) 208.
- [11] J. Musil. *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering, Chapter 10 in the Book Nanostructured Hard Coatings*. Kluwer Academic, New York (2005).
- [12] S. Veprék, R. Zhang, M. Veprék-Heijman, S. Sheng, A. Argon. *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1898.
- [13] S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt. *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 45.
- [14] J. Sibilía. *A Guide to Materials Characterisation and Chemical Analysis*. Wiley-VCH (1996).

- [15] S. Pennycook, A. Lupini, M. Varela, A. Borisevich, Y. Peng, M. Oxley, K. Benthem, M. Chisholm. *Scanning Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization*. Springer New York (2007).
- [16] L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer (2008).
- [17] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer (1998).
- [18] J. C. H. Spence. *High-Resolution Electron Microscopy*. Oxford University Press (2013).
- [19] C. Subramanian, K. Strafford. *Wear* 165 (1993) 85.
- [20] K. W. Lee, Y.-W. Chung, C. Korach, L. M. Keer. *Surface and Coatings Technology* 194 (2005) 184.
- [21] D. V. Shtansky, S. A. Kulinich, E. A. Levashov, A. N. Sheveiko, F. V. Kiriuhancev, J. J. Moore. *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 330.
- [22] P. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil. *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 725.
- [23] J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, P. Mayrhofer. *Surface and Coatings Technology* 120 (1999) 179.
- [24] R. A. Andrievski, A. M. Glezer. *Scripta Materialia* 44 (2001) 1621.
- [25] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. *Progress in Materials Science* 51 (2006) 1032.
- [26] R. Andrievski. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6112.
- [27] J. Koehler. *Physical Review B* 2 (1970) 547.
- [28] S. Veprek, S. Reiprich. *Thin Solid Films* 268 (1995) 64.
- [29] A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, J. Moore. *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. NATO Science Series (2003).
- [30] P. B. Barna, M. Adamik. *Thin Solid Films* 317 (1998) 27.
- [31] A. Anders. *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087.
- [32] B. Movchan, A. Demchishin. *Phys. Met. Metallogr.* 28 (1969) 83.
- [33] J. Thornton. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239.

- [34] S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, J. Schwan, S. Westermeyr, M. Scheib, P. Becker, H. Oechsner, G. Dollinger, A. Bergmaier. *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 839.
- [35] B. Kramer. *Thin Solid Films* 108 (1983) 107.
- [36] M. Guziewicz, A. Piotrowska, E. Kaminska, K. Golaszewska, A. Turos, E. Mizera, A. Winiarski, J. Szade. *Solid-State Electronics* (1999).
- [37] A. Belyaev, N. Boltovets, L. Kapitanchuk, R. Konakova, V. Milenin. *Semiconductors* 43 (2009) 6.
- [38] R. He, D. Fang, P. Wang, X. Zhang, R. Zhang. *Ceramics International* 40 (2014) 9549.
- [39] J. Deng, J. Liu, J. Zhao, W. Song. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 26 (2008) 164.
- [40] J. H. Choi, Y. Kim, J. S. Lim, M. Park, S.-J. Chung, S. Kang, K. Cho, C. Y. Yoo, J. Moon, H. Lee, K. Kim, H. Choi, J. Chung. *The Electrochemical Society* 33 (2010) 299.
- [41] M. Pukari. *Experimental and Theoretical studies of nitride fuels*. Ph.D. thesis, Royal Institute of Technology, Sweden (2013).
- [42] A. Fragiell, M. Staia, J. Munoz-Saldana, E. Puchi-Cabrera, C. Cortes-Escobedo, L. Cota. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3653.
- [43] E. Silva, M. R. de Figueiredo, R. Franz, R. E. Galindo, C. Palacio, A. Espinosa, S. C. V., C. Mitterer, S. Carvalho. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2134.
- [44] A. Ubleis, C. Mitterer, R. Ebner. *Surface and Coatings Technology* 60 (1993) 571.
- [45] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang. *Thin Solid Films* 405 (2002) 162.
- [46] J. Adachi, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka. *Journal of Alloys and Compounds* 399 (2005) 242.
- [47] R. A. Andrievski, G. V. Kalinnikov. *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 573.
- [48] B. Grancic, M. Mikula, L. Hrubá, M. Gregor, M. Stefecka, A. Csuba, E. Dobrocka, A. Plecenik, P. Kus. *Vacuum* 80 (2005) 174.
- [49] D. H. Jung, H. Kim, G. R. Lee, B. Park, J. J. Lee, J. H. Joo. *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 638.
- [50] V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra. *Materials Characterization* 59 (2008) 1015.

- [51] Y. Lu, Y. Shen, K. Li, H. Chen. *Surface & Coatings technology* 201 (2006) 1228.
- [52] K. Chu, Y. Shen. *Wear* 265 (2008) 516.
- [53] L. Garcia-Gonzalez, J. Hernandez-Torres, P. Garcia-Ramirez, J. Martinez-Castillo, A. Saucedo, A. Herrera-May, F. Espinoza-Beltran. *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007) 362.
- [54] C. Lopez-Cartes, D. Martinez-Martinez, J. Sanchez-Lopez, A. Fernandez, A. Garcia-Luis, M. Brizuela, J. Onate. *Thin Solid Films* 515 (2007) 3590.
- [55] M. Mikula, B. Grancic, V. Bursikova, A. Csuba, M. Drzik, S. Kavecky, A. Plecenik, P. Kus. *Vacuum* 82 (2008) 278.
- [56] M. Mikula, B. Grancic, T. S. Roch, T. S. Plecenik, I. Vavra, E. Dobrocka, A. Satka, V. Bursikova, M. Drzik, M. Zahoran, A. Plecenik, P. Kus. *Vacuum* 85 (2011) 866 .
- [57] P. Karvankova, M. Veprek-Heijman, D. Azinovic, S. Veprek. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 2978.
- [58] S. Abraham, J. T. Ok, K. H. Kim. *Journal of Materials Processing Technology* 187-188 (2007) 571.
- [59] M. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, P. Gibson, W. Gissler. *Vacuum* 53 (1999) 113.
- [60] C. Mitterer, P. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlcek. *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 405 .
- [61] E. Kelesoglu, C. Mitterer. *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 1483.
- [62] P. Mayrhofer, M. Stoiber. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6148.
- [63] P. Kiryukhantsev-Korneev, D. Shtansky, M. Petrzhik, E. Levashov, B. Mavrin. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6143. The International Conference on Superhard Coatings, The International Conference on Superhard Coatings.
- [64] G. Zhang, L. Wang, P. Yan, Q. Xue. *Journal of Alloys and Compounds* 486 (2009) 227.
- [65] P. V. Kiryukhantsev-Korneev, J. Pierson, M. Petrzhik, M. Alnot, E. Levashov, D. Shtansky. *Thin Solid Films* 517 (2009) 2675.
- [66] E. Hegedus, I. Kovacs, B. Pecz, L. Toth, K. Budna, C. Mitterer. *Vacuum* 82 (2007) 209.
- [67] C.-L. Chang, C.-S. Huang, J.-Y. Jao. *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 2730.

- [68] M. Audronis, P. Kelly, A. Leyland, A. Matthews. *Thin Solid Films* 515 (2006) 1511.
- [69] M. Audronis, P. Kelly, R. Arnell, A. Valiulis. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 4166.
- [70] M. Audronis, A. Leyland, P. Kelly, A. Matthews. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 3970.
- [71] M. Audronis, P. Kelly, R. Arnell, A. Leyland, A. Matthews. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 1366.
- [72] K. Dahm, L. Jordan, J. Haase, P. Dearnley. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 413.
- [73] H. Choi, B. Park, J. Lee. *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 982.
- [74] J. Lin, J. Moore, W. Moerbe, M. Pinkas, B. Mishra, G. Doll, W. Sproul. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28 (2010) 2.
- [75] P. A. Dearnley, M. Schellewald, K. L. Dahm. *Wear* 259 (2005) 861.
- [76] K. Bunda, P. Mayrhofer, J. Neidhardt, E. Hegedus, I. Kovacs, L. Toth, B. Pecz, C. Mitterer. *Surface and Coatings Technology* (2008).
- [77] J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo. *Thin Solid Films* 494 (2006) 161.
- [78] Y. Lu, Z.-J. Liu, Y. Shen. *Acta Materialia* 54 (2006) 2897.
- [79] Y. G. Y. G. S. Lu, Z.-J. Liu. *Surface & Coatings Technology* (2006).
- [80] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, K. H. Kloos. *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 279.
- [81] P. Losbichler, C. Mitterer. *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 567.
- [82] E. Bachelet, R. Brunetaud, D. Coutsouradis, P. Esslinger, J. Ewald, I. Kvernes, V. Regis, R. Singer. *High Temperature Materials for Power Engineering*. Kluwer Academic Publishers (1990).
- [83] N. R. Council. *Aeronautical Technology 2000: A Projection of Advanced Vehicle Concepts*. National Academy Press (1985).
- [84] A. N. Amin. *Titanium Alloys - Toward Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*. InTech (2012).
- [85] N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University Press (2006).

- [86] D. Young. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier (2008).
- [87] M. Weinmann, R. Haug, J. Bill, M. de Guire, F. Aldinger. *Applied Organometallic Chemistry* 12 (1998) 725.
- [88] H. Jungermann, M. Jansen. *Mat. Res. Inovat.* 2 (1999) 200.
- [89] M. Christ, G. Thurn, M. Weinmann, J. Bill, F. Aldinger. *American Ceramic Society* 83 (2000) 3025.
- [90] H. Schmidt, G. Borchardt, S. Weber, H. Scherrer, H. Baumann, A. Muller, J. Bill. *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 232.
- [91] A. van den Beukel, E. Huizer, A. Mulder, S. van der Zwaag. *Acta Metall.* 34 (1986) 483.
- [92] M. Christ, A. Zimmermann, F. Aldinger. *J. Mater. Res.* 16 (2001) 1994.
- [93] A. Muller, P. Gerstel, M. Weinmann, J. Bil, F. Aldinger. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2655.
- [94] H. Seifert, J. Peng, J. Golczewski, F. Aldinger. *Applied Organometallic Chemistry* 15 (2001) 794.
- [95] J. Vlcek, S. Potocky, J. Cizek, J. Houska, M. Kormunda, P. Zeman. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23 (2005)(6) 1513.
- [96] J. Vlcek, S. Hreben, J. Kalas, J. Capek, V. Perina, Y. Setsuhara. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 26 (2008)(5) 1101.
- [97] J. Capek, S. Hreben, P. Zeman, J. Vlcek, R. Cerstvy, J. Houska. *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 466.
- [98] S. Hreben, J. Kalas, J. Vlcek, J. . Capek, P. Zeman, V. Perina, Y. Setsuhara. *ICPIG* (2007).
- [99] J. Kalas, R. Vernhes, S. Hreben, J. Vlcek, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu. *Thin Solid Films* 518 (2009)(1) 174.
- [100] J. Vlcek, S. Potocky, J. Houska, P. Zeman., V. Perina., Y. Setsuhara. *Transition Materials Research Society Japan* 31 (2006) 447.
- [101] J. Houska, J. Vlcek, S. Potocky, V. Perina. *Diamond and Related Materials* 16 (2007)(1) 29.
- [102] J. Cizek, J. Vlcek, S. Potocky, J. Houska, Z. Soukup, J. Kalas, P. Jedrzejowski, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu. *Thin Solid Films* (2008).

- [103] J. Houska, J. Vlcek, S. Hreben, M. Bilek, , D. McKenzie. *Europhysics Letters* 76 (2006)(3) 512.
- [104] T. Parthasarathy, R. Rapp, M. Opeka, R. Kerans. *Acta Materialia* 55 (2007) 5999.
- [105] P. Sarin, P. Driemeyer, R. Haggerty, D.-K. Kim, J. Bell, Z. Apostolov, W. Kriven. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010)(11) 2375.
- [106] Y. Kuzminov, E. Lomonova, V. Osiko. *Cubic Zirconia and Skull Melting*. Cambridge International Science Publishing Ltd. (2008).
- [107] D. L. Perry. *Handbook of Inorganics Compounds*. CRC Press, Taylor & Francis Group (2011).
- [108] L. Silvestroni, G. Meriggi, D. Sciti. *Corrosion Science* 83 (2014) 281.
- [109] A. Paul. *Chemistry of Glasses*. Chapman and Hall Ltd. (1990).
- [110] A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas. *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 413 .
- [111] H.-C. Oh, S.-H. Lee, S.-C. Choi. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 42 (2014) 132 .
- [112] S. Kim, J.-M. Chae, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, H.-T. Kim, B.-K. Jang. *Ceramics International* 40 (2014) 3477 .
- [113] D.-W. Ni, G.-J. Zhang, F.-F. Xu, W.-M. Guo. *Scripta Materialia* 64 (2011) 617 .
- [114] F. Monteverde, A. Bellosi. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1025.
- [115] M. Lieberman, A. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc. (1994).
- [116] B. N. Jones, V. Palitsin, R. Webb. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (2010) 1714.
- [117] P. Baroch. *Reaktivni magnetronove naprasovani vrstev na bazi Ti*. Ph.D. thesis, University of West Bohemia, Czech republic (2004).
- [118] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*. Addison–Wesley (1964).
- [119] J. Sicha. *Pulsed reactive deposition of photoactive oxide films*. Ph.D. thesis, University of West Bohemia, Czech republic (2008).
- [120] A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard. *Plasma Physics*. Springer (2005).

- [121] J. Musschoot, J. Haemers. *Vacuum* 84 (2009) 488.
- [122] P. J. Kelly. *Plasma Processes and Polymers* 4 (2007) 246.
- [123] A. Onifade, P. Kelly. *Thin Solid Films* 494 (2006) 8.
- [124] G. Brauer. In *Comprehensive Materials Processing*. Elsevier, Oxford (2014).
- [125] J. Gunnars. *Materials Science and Engineering A* 336 (2002) 7.
- [126] D. A. Lucca, K. Herrmann, M. J. Klopstein. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 59 (2010) 803.
- [127] J. L. He, S. Veprek. *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 374.
- [128] M. Mayer. *Users guide, Forschungszentrum Julich, Institute for Plasma Physics, Germany* (1998).
- [129] P. Zeman, J. Capek, R. Cerstvy, J. Vlcek. *Thin Solid Films* 519 (2010) 306.
- [130] J. Gengler, C. Muratore, A. Roy, J. Hu, A. Voevodin, S. Roy, J. Gord. *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 2117.
- [131] J. Martan, O. Herve, V. Lang. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 064903.
- [132] J. Vlcek, K. Rusnak, V. Hajek, L. Martinu. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 582.
- [133] J. Vlcek, K. Rusnak, V. Hajek, L. Martinu. *Journal of Applied Physics* 86 (1999)(7) 3646.
- [134] J. Vlcek, M. Kormunda, J. Cizek, Z. Soukup, V. Perina, J. Zemek. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 1287.
- [135] J. Vlcek, M. Kormunda, J. Cizek, V. Perina, J. Zemek. *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 74.
- [136] J. Houska, M. Bilek, O. Warschkow, D. McKenzie, J. Vlcek. *Physical Review B* 72 (2005) 1.
- [137] J. Houska, J. Kalas, J. Vlcek, M. M. M. Bilek, D. R. McKenzie. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007) 1.
- [138] B. Yao, L. Liu, W. Su. *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 2464.
- [139] D. Depla, X. Li, S. Mahieu, R. D. Gryse. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 202003.
- [140] J. K. Nelson. *Dielectric Polymer Nanocomposites*. Springer New York (2010).

- [141] R. E. Sah, M. Deen, J. Zhang, J. Yota, Y. Kamakura. *Silicon Nitride, Silicon Dioxide, and Emerging Dielectrics 9*. Electrochemical Society, Inc (2007).
- [142] P. Gielisse, S. Mitra, J. Plendl, R. Griffis, L. Mansur, R. Marshall, E. Pascoe. *Phys. Rev.* 155 (1967) 1039.
- [143] T. Brozek, J. Szmidt, A. Jakubowski, A. Olszyna. *Diamond Relat. Mater* 3 (1994) 720.
- [144] R. Geick, C. Perry, G. Rupprecht. *Phys. Rev.* 146 (1966) 543.
- [145] J. H. Edgar. *Properties of Group III Nitrides*. INSPEC, Institution of Electrical Engineers (1994).
- [146] N. B. of Consultants & Engineers. *The Complete Book on Glass and Ceramics Technology*. Asia Pacific Busines Press Inc. (2005).
- [147] S. Hreben. *Reaktivni magnetronova depozice vrstev Si-B-C-N s vysokou oxidacni odolnosti pri teplotach nad 1500 °C*. Ph.D. thesis, University of West Bohemia, Czech republic (2008).
- [148] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, Y. Tian. *Physical Review Letters* 91 (2003).
- [149] L. Snead. *J. Nucl. Mater.* 524 (2004) 329.
- [150] E. Lopez-Honorato, C. Chiritescu, P. Xiao, D. Cahill, G. Marsh, T. Abram. *J. Nucl. Mater* 378 (2008) 35.
- [151] R. Vernhes, O. Zabeida, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu. *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 063308.
- [152] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press (1998).
- [153] S. Kar, M. Houssa, S. V. Elshocht, D. Landheer, D. Misra, K. Kita. *Physics and Technology of High-k Materials 8*. The Electrochemical Society (2010).
- [154] D. Depla, S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*. Springer (2008).
- [155] R. Adamson, P. Rudling. In *Materials Ageing and Degradation in Light Water Reactors*. Woodhead Publishing (2013).
- [156] U. Kuhlmann, H. Werheit, T. Lundstram, W. Robers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994) 579.
- [157] M. Iwaki. *Surface and Coatings Technology* 158 (2002) 377.
- [158] R. Riedel. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH (2000).

- [159] T. E. Warner. *Synthesis, Properties and Mineralogy of Important Inorganic Materials*. Wiley (2011).
- [160] J. Lin, J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W. Sproul. *Acta Materialia* 58 (2010) 1554.
- [161] D. Ebbing, S. D. Gammon. *General Chemistry, Enhanced Edition*. Cengage Learning (2011).
- [162] V. Todi. *Investigation of Reactively Sputtered Boron Carbon Nitride Thin Films*. Ph.D. thesis, University of Central Florida, Orlando (2011).
- [163] M. Zhang, J. Jiang, J. Houska, J. Kohout, J. Vlcek, E. I. Meletis. *Acta Materialia* 77 (2014) 212.
- [164] W. Rees, D. Seyferth. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 10 (1989) 837.
- [165] D. Zhu, W. Kriven. *Developments in Advanced Ceramics and Composites*. The American Ceramic Society (2005).
- [166] H. O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides*. Elsevier Science (1996).
- [167] N. P. Bansal. *Handbook of Ceramic Composites*. Kluwer Academic Publishers (2005).
- [168] M. Warlimont. *Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Berlin Heidelberg (2005).
- [169] D. H. Kim, C. M. Kim, E. H. Kim, Y. C. Shin, T. G. Kim, C. H. Roh, C.-K. Hahn. *Journal of the Korean Physical Society* 55 (2009)(3) 1149.
- [170] J. Houska, J. Kohout, J. Vlcek. *Thin Solid Films* 542 (2013) 225.

Seznam prací dizertanta

Články v impaktovaných časopisech

- [I] J.J. Gengler, J. Hu, J.G. Jones, A.A. Voevodin, P. Steidl, J. Vlcek. *Thermal conductivity of high-temperature Si-B-C-N thin films*, Surface & Coatings Technology, 206 (2011) 7.
- [II] J. Vlcek, P. Steidl, J. Kohout, R. Cerstvy, P. Zeman, S. Proksova, V. Perina. *Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology 215 (2013) 186.
- [III] J. Vlček, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Houška, J. Kohout. *Pulsed reactive magnetron sputtering of high-temperature Si-B-C-N films with high optical transparency*, Surface and Coating Technology 226 (2013) 34.
- [IV] J. He, M. Zhang, J. Jiang, J. Vlcek, P. Zeman, P. Steidl, E.I. Meletis. *Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si-B-C-N films*, Thin Solid Films, 542 (2013) 167.

Příspěvky na konferencích

- [V] P. Calta, J. Čapek, P. Zeman, P. Steidl, R. Čerstvý, J. Vlček. *Properties of the thermally stable Si-B-C-N coatings prepared by reactive dc magnetron co-sputtering*, 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 27 - May 1, 2009, San Diego, USA, (poster presentation).
- [VI] P. Steidl, J. Čapek, P. Zeman, P. Calta, R. Čerstvý, J. Vlček. *Thermally stable Si-B-C-N coatings prepared by reactive dc magnetron co-sputtering*, European Materials Research Society 2009 Spring Meeting, June 8 - 12, 2009, Strasbourg, France, (poster presentation).
- [VII] P. Steidl, P. Calta, J. Vlcek, P. Zeman. *Pulsed magnetron sputtering of hard amorphous Si-B-C-N coatings with high thermal stability and oxidation resistance*, 37th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 26 - 30, 2010, San Diego, USA, (poster presentation).
- [VIII] J. Vlček, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý. *High-temperature stable Si-B-C-N amorphous films for mechanical and optical interfaces*, May 2 - 6, 2010, Air Force Research Laboratory, Dayton, USA, (oral presentation).
- [IX] P. Calta, P. Steidl, J. Vlček, P. Zeman. *Hard amorphous Si-B-C-N coatings with high thermal stability and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering*, Potential and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings, May 26 - 28, 2010, Pilsen, Czech Republic, (oral presentation).

- [X] J. Vlček, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý. *High-temperature stable Si-B-C-N amorphous films for mechanical and optical interfaces*, June 2010, University of Siegen, Germany (oral presentation).
- [XI] J. Vlček, J. Lazar, J. Rezek, P. Calta, P. Steidl. *Two types of pulsed magnetron systems - characterization and application*, 1st International Conference on Fundamentals and Industrial Applications of HIPIMS, July 6 - 7, 2010, Sheffield, United Kingdom (oral presentation).
- [XII] Petr Steidl, Pavel Calta, Jaroslav Vlcek, Petr Zeman. *Hard amorphous Si-B-C-N coatings with high thermal stability and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering*, Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, September 11 - 16, 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (poster presentation).
- [XIII] Jiri Houska, Simon Kos, Petr Zeman, Jiri Capek, Pavel Calta, Petr Steidl, Jaroslav Vlcek. *New Si-B-C-N materials: Combining electrical conductivity with extremely high thermal stability*, Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, September 11 - 16, 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (poster presentation).
- [XIV] Jaroslav Vlcek, Jan Lazar, Jiri Rezek, Pavel Calta, Petr Steidl. *Two pulsed magnetron systems - characterization and application*, Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, September 11 - 16, 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (oral presentation).
- [XV] Jamie Gengler, John Jones, Andrey Voeodin, Petr Steidl, Jaroslav Vlcek. *High Temperature Stability of Amorphous Si-B-C-N Thin Films*, 6th Annual Dayton Engineering Sciences Symposium, October 25, 2010, Dayton, Ohio, USA, (oral presentation).
- [XVI] Jaroslav Vlcek, Petr Steidl, Pavel Calta and Petr Zeman. *Pulsed Magnetron Deposition of High-Temperature Si-B-C-N Films*, 3rd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March 6 - 9, 2011, Nagoya, Japan (oral presentation).
- [XVII] J.J. Gengler, J.G. Jones, A.A. Voevodin, P. Steidl, J. Vlcek. *Thermal Conductivity of Si-B-C-N Thin Films*, 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, May 2 - 7, 2011, San Diego, California, USA, (oral presentation).
- [XVIII] P. Steidl, J. Kohout, J. Houska, S. Proksova, J. Vlcek. *Mechanical and Optical Properties of Hard Zr-B-C-Si-N films prepared by pulsed magnetron sputtering*, European Materials Research Society 2011 Spring Meeting, May 9 - 13, 2011, Nice, France, (poster presentation).

- [XIX] J. Vlcek, P. Steidl, P. Calta, P. Zeman. *High-Temperature Stable Si-B-C-N Amorphous Films for Mechanical and Optical Interfaces*, European Materials Research Society 2011 Spring Meeting, May 9 - 13, 2011, Nice, France, (oral presentation).
- [XX] J. Vlcek, P. Steidl, P. Calta, P. Zeman. *Pulsed Magnetron Deposition of High-Temperature Si-B-C-N Films*, Potential and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings, June 6 - 8, 2011, Pilsen, Czech Republic, (oral presentation).
- [XXI] J. Vlcek, J. Rezek, P. Steidl. *Progress in high-power pulsed magnetron sputtering*, 11th International Symposium on Sputtering & Plasma Process, July 6 - 8, 2011, Kyoto, Japan (oral presentation)
- [XXII] J. Vlcek, J. Rezek, P. Steidl. *Pulsed Magnetron Sputtering Systems for Reactive Deposition of Oxide and Nitride Films*, AVS 58th International Symposium and Exhibition, October 30 - November 4, 2011, Nashville, USA, (oral presentation).
- [XXIII] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý. *Hard nanocrystalline Zr-B-C-(N) films prepared by pulsed magnetron sputtering*, 10th International Conference on Reactive Sputter Deposition, December 8 - 9, 2011, Linköping, Sweden (poster presentation).
- [XXIV] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý. *Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films prepared by pulsed magnetron sputtering*, 39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 23 - 27, 2012, San Diego, USA (oral presentation).
- [XXV] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý. *Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films prepared by pulsed magnetron sputtering*, Potential and applications of thin ceramic and metal coatings 2012, May 28 - 30, Pilsen, Czech Republic (oral presentation).
- [XXVI] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, P. Zeman. *Hard nanocrystalline Zr-B-C-(N) films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering*, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, September 10 - 14, 2012, Garmisch-Partenkirchen, Germany (oral presentation).

Resumé (česky)

První část dizertační se zabývá podrobnou studií mikrostruktury a mechanických a optických vlastností vrstev Si–B–C–N připravených reaktivní pulzní magnetronovou depozicí a následně žíhaných až do 1700 °C ve vzduchu a inertních plynech.

Si–B–C–N vrstvy o prvkovém složení $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ připravené v depoziční atmosféře o složení 50 % Ar + 50 % N_2 vykazují amorfní strukturu. XPS analýza prokázala, že dostatek dusíku ve vrstvách podporuje vznik vazeb křemíku a boru s dusíkem a omezuje vznik vazeb Si–Si. Bylo prokázáno, že žíhání vrstev do 1400 °C v heliu nemá vliv na fázové ani prvkové složení vrstev. U těchto vrstev došlo pouze k mírnému nárůstu tvrdosti z 19,5 GPa po depozici na 22,1 GPa po žíhání, při zachování amorfní struktury. Díky tomu zůstala hodnota tepelné vodivosti vrstev na nízké hodnotě kolem $1,3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, což z těchto vrstev dělá vhodného kandidáta pro tepelné bariéry. Materiál vrstev (fragments nebo prášek bez substrátů) zůstaly amorfní po žíhání v inertních plynech (He a Ar) do 1600 °C bez patrných strukturních transformací a bez detekovatelných hmotnostních změn během žíhání.

Vrstvy žíhané do 1700 °C ve vzduchu vykazují třívrstvou strukturu složenou z: původní neovlivněné amorfní vrstvy, přechodové vrstvy složené z nanokrystalů BN rozpuštěných v amorfní matici SiO_x a svrchní vrstvy složené z amorfního SiO_x ochuzeného o bor a dusík. K nukleaci nanokrystalů BN dochází na rozhraní mezi neovlivněnou a přechodovou vrstvou a jejich rozměr roste podél přechodové vrstvy. Oxidační mechanismus těchto vrstev tak zahrnuje difuzi kyslíku skrz svrchní a přechodovou vrstvu k rozhraní mezi přechodovou a neovlivněnou základní vrstvou, vznik amorfního SiO_x reakcí kyslíku s křemíkem obsaženým ve struktuře vrstev doprovázeným růstem nanokrystalů BN podél přechodové vrstvy a konečně oxidaci nitridu boru. Vysoká oxidační odolnost těchto vrstev je dána přítomností nanozrn BN v přechodové vrstvě, která působí jako účinná difuzní bariéra pro kyslík.

Druhá část dizertační práce se zaměřena na přípravu a studium vlastností vrstev (Zr)–B–C–(N). Pulzní reaktivní magnetronové naprašování při frekvenci pulzů 10 kHz s konstantním poměrem $t_1/T = 0,85$, tedy při délce napěťového pulzu 85 μs se ukázalo jako vhodná technika pro reprodukovatelnou přípravu vysoce kvalitních vrstev Zr–B–C–N s hladkým povrchem (průměrná drsnost $S_a \leq 4 \text{ nm}$) bez defektů a dobrou adhezí k substrátům.

Byly připraveny dva nové nanokrystalické materiály Zr–B–C–(N) se slibnými vlastnostmi. V čisté argonové výbojové atmosféře, při 15 % Zr v erozní zóně terče byla připravena vrstva o složení $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$ s nanosloupcovou strukturou tvořenou fází ZrB_2 vzkazující vysokou tvrdost (37 GPa), nízké tlakové pnutí (0,4 GPa), vysokou elektrickou vodivost (elektrický měrný odpor $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) a oxidační odolností do 650 °C.

Ve výbojové atmosféře o složení 5 % N_2 + 95 % Ar a při 45 % Zr v erozní zóně terče byla připravena vrstva $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_8\text{N}_{20}$ s nanokompozitní strukturou ZrN/Zr(B,C,N) vykazující vysokou tvrdost (37 GPa), nízké tlakové pnutí (0,6 GPa), ještě vyšší elektrickou vodivost (elektrický měrný odpor $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) a oxidační odolností do 550 °C.

Resumé (anglicky)

The first part of the thesis is focused on the detailed study of the microstructure and mechanical and optical properties of Si–B–C–N films prepared by reactive pulsed magnetron sputtering and consequently treated in air and inert gases up to 1700 °C.

Si–B–C–N films with a chemical composition of $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ deposited in a 50 % Ar + 50 % N_2 gas mixture have an amorphous structure. XPS showed that excess of N in the films promotes local bonding of Si, B with N limiting Si–Si bonds. Annealing to 1400 °C in He found to have no effect on the film structure or composition. This film was found to possess a somewhat higher hardness (22.1 GPa) compared to the as-deposited film (19.5 GPa). The $\text{Si}_{30-32}\text{B}_{10-12}\text{C}_{2-4}\text{N}_{49-51}$ films remained amorphous upon annealing to 1400 °C. Consequently, the thermal conductivity of these films remained low near $1,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, thereby endorsing these films as ideal for thermal barrier coatings. The film materials (film fragments or powders without a substrate) remained amorphous after annealing in inert gases (He and Ar) up to 1600 °C without any structural transformations and detectable mass changes during the annealing.

The film annealed to 1700 °C in air was found to exhibit a three-layered structure: the original, unaffected amorphous innermost layer, a transition layer consisting of BN nanocrystals dispersed in an amorphous SiO_x matrix followed by a top layer of amorphous SiO_x depleted in B and N. The BN nanocrystals nucleate at the base film/transition layer interface and grow in size across the transition layer. The oxidation mechanism of these films seems to involve oxygen diffusion through the top and transition layers to the base layer interface, reaction with Si in the amorphous structure to form SiO_x and concomitant precipitation of BN nanocrystals, growth of the boron nitride nanocrystals across the transition layer and final oxidation of the boron nitride. The high oxidation resistance of the films is attributed to the presence of BN in front of the base layer interface that can act as a barrier to oxygen diffusion.

The second part of the thesis is focused on the preparation and study of properties of (Zr)–B–C–(N) films. A pulsed reactive magnetron sputtering at a repetition frequency of pulses of 10 kHz with a fixed 85 % duty cycle, i.e. at a voltage pulse duration of 85 μs , was found to be a suitable technique for a reproducible fabrication of high-quality defect-free Zr–B–C–N films with smooth surfaces (the average roughness $S_a \leq 4 \text{ nm}$) and good adhesion to substrates. Two new nanocrystalline Zr–B–C–N films with promising properties were formed. Hard (37 GPa) nanocolumnar ZrB_2 -type films of the $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$ composition with a very low compressive stress (0,4 GPa), high electrical conductivity (electrical resistivity of $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) and high oxidation resistance in air up to 650 °C were prepared in pure argon at a 15 % Zr fraction in the target erosion area. Hard (37 GPa) nanocomposite $\text{Zr}_{41}\text{B}_{30}\text{C}_3\text{N}_{20}$ films with a low compressive stress (0,6 GPa), even higher electrical conductivity (electrical resistivity of $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) and high oxidation resistance in air

up to 550 °C were deposited in a 5 % N₂ + 95 % Ar gas mixture at a 45 % Zr fraction in the target erosion area.