

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Kombinovaná depozice vrstev Ta-O-N
a kovových klastrů Cu**

Diplomová práce

Šárka Batková

Vedoucí práce:

Ing. Jiří Čapek, Ph.D.

Plzeň 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 6. června 2016

.....

Šárka Batková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu Ing. Jiřímu Čapkovi Ph.D. za odborné vedení a vstřícný přístup. Dále děkuji všem, kteří se podíleli na analýze vrstev a klastrů vytvořených v rámci této práce.

Abstrakt

Tato práce se zabývá kombinovanou depozicí vrstev na bázi Ta-O-N a nanoklastrů mědi. Vrstvy byly připraveny metodou reaktivní vysokovýkonové pulzní magnetronové depozice při průměrné výkonové hustotě v pulzu 1000 W/cm^2 . Reaktivní plyny byly do komory přiváděny pomocí keramické trubičky vzdálené 7 mm od terče pro zvýšení stupně disociace reaktivní směsi (zejména dusíku). Byla demonstrována možnost plynulého řízení podílu dusíku ve vrstvách a tím pádem i úpravy vlastností vrstev, jako je např. snížení šířky zakázaného pásu z hodnoty 4,2 eV na 1,7 eV. Dosažené vlastnosti připravených vrstev jsou slibné pro potenciální využití tohoto tenkovrstvého materiálu pro fotokatalytický rozklad vody. Nanoklastry byly připravovány pomocí zdroje klastrů typu „gas aggregation source“. Nanoklastry byly nejprve deponovány na křemíkové substráty pro průtoky argonu do agregační komory zdroje klastrů 80, 100, 120, 140 a 160 sccm. Nebyl pozorován žádný výrazný trend velikosti a četnosti nanoklastrů. Následně byla provedena kombinovaná depozice vrstvy Ta-O-N a nanoklastrů mědi na povrch vrstvy.

Klíčová slova: HiPIMS, Ta-O-N, fotokatalytický rozklad vody, nanoklastry

Abstract

This thesis deals with combined deposition of Ta-O-N coatings and nanoclusters of copper. The coatings were deposited using reactive high power impulse magnetron sputtering at an average target power density in a pulse of 1000 W/cm^2 . A ceramic tube placed 7 mm from the target was used for admitting the reactive gases into the vacuum chamber in order to increase the degree of dissociation of the reactive gas mixture (especially nitrogen). This approach allowed us to control the amount of nitrogen in the coatings and also to utilize the coating properties. In particular, the band gap width of the coatings was reduced from 4.1 to 1.7 eV, which makes the coatings potential candidates for application as visible-light driven photocatalysts. The nanoclusters were deposited using gas aggregation source. The nanoclusters were first deposited onto silicon substrates at argon flow rates of 80, 100, 120, 140 and 160 sccm. No significant trend in the nanocluster size and amount was observed. Finally, a combined deposition of nanoclusters onto a Ta-O-N coating was performed.

Keywords: HiPIMS, Ta-O-N, photocatalytic water splitting, nanoclusters

Obsah

1 Úvod.....	7
2 Současný stav problematiky	8
2.1 Magnetronové naprašování.....	8
2.1.1 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS).....	9
2.1.2 Reaktivní naprašování.....	11
2.1.2.1 Hystereze	11
2.2 Vrstvy Ta-O-N.....	13
2.2.1 Příprava materiálu Ta-O-N	14
2.2.2 Mechanické a optické vlastnosti	14
2.2.3 Fotokatalytický rozklad vody	16
2.3 Kovové nanoklastry	18
2.3.1 Generování nanoklastrů	18
2.3.2 Aplikace nanoklastrů	20
3 Cíle diplomové práce	21
4 Metody zpracování	22
4.1 Depoziční aparatura	22
4.1.1 Čerpací systém.....	24
4.2 Příprava vzorků.....	25
4.3 Analýza vrstev	26
4.3.1 Měření tloušťky a vnitřního pnutí.....	26
4.3.2 Měření optických vlastností.....	27
4.3.3 Měření fázového složení.....	28
4.3.4 Morfologie povrchu	29
4.3.5 Měření prvkového složení	30
5 Výsledky a diskuze	31

5.1 Stanovení depozičních podmínek pro depozici vrstev	31
5.2 Sloučeninové vrstvy tantalu.....	34
5.2.1 Oxidy tantalu.....	34
5.2.2 Oxynitridy tantalu	37
5.4 Nanoklastry mědi.....	43
4.5 Kombinovaná depozice vrstev Ta-O-N a nanoklastrů mědi.....	46
6 Závěr	48
7 Literatura.....	50

1 Úvod

Výzkum nových tenkovrstvých materiálů s unikátními vlastnostmi patří v současné době ke stále se rozvíjející a velice důležité oblasti moderní fyziky. Takové materiály se nejčastěji používají k povrchovým úpravám, kde velmi tenká (řádově stovky nanometrů až mikrometry) vrstva dodá původnímu objemovému materiálu nové vlastnosti.

Využití tenkovrstvých materiálů lze najít v mnoha oblastech. Příkladem mohou být optické vrstvy k antireflexnímu pokrytí čoček, otěruvzdorné vrstvy na řezné nástroje ve strojírenství nebo kovové vrstvy jako kontakty v polovodičích. Tenkovrstvé materiály mohou mít i velice speciální vlastnosti, jako třeba odolnost vůči extrémním teplotám nebo schopnost ničit bakterie.

Metod přípravy tenkovrstvých materiálů je mnoho, ať už chemických nebo fyzikálních. Takovými metodami jsou např. chemická depozice z plynné fáze a fyzikální depozice napařováním nebo naprašováním. V případě naprašování se využívá plazmatu k vyrážení jednotlivých atomů z terčového materiálu. Jejich následná kondenzace vede k růstu tenkovrstvého materiálu na substrátu (tj. na povlakovaném objektu).

Pro optimalizaci připravených tenkovrstvých materiálů je důležitá jejich následná analýza a charakterizace jejich vlastností. Zjišťují se vlastnosti mechanické (např. tvrdost a vnitřní pnutí), vlastnosti optické (propustnost a odrazivost), a provádí se charakterizace pomocí nejrůznějších spektroskopí a mikroskopí.

Tato práce se zabývá kombinovanou depozicí vrstev na bázi Ta-O-N a kovových nanoklastrů mědi, připravených magnetronovým naprašováním. Cílem je připravit tenkovrstvý materiál, který dokáže fotokatalyticky rozložit vodu, a to po ozáření viditelným světlem.

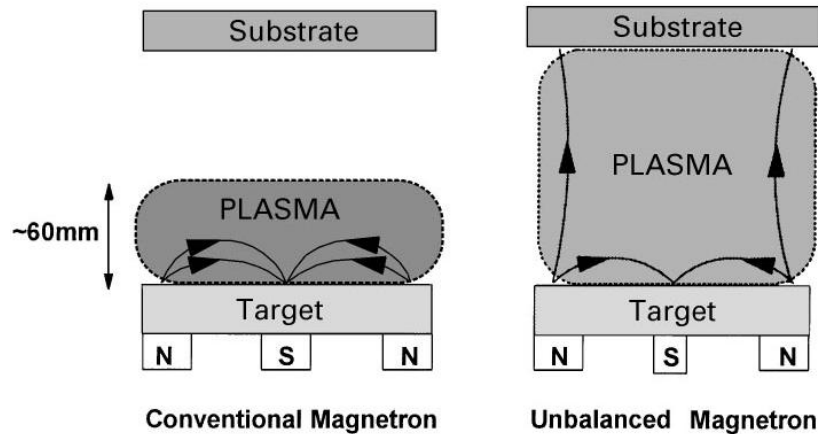
2 Současný stav problematiky

2.1 Magnetronové naprašování

Proces naprašování patří v dnešní době k často používaným metodám depozice tenkovrstvých materiálů. Základní princip spočívá v bombardování terče (zdroje materiálu pro budoucí vrstvu) kladnými ionty pracovního plynu (nejčastěji argonu) za sníženého tlaku (typicky 0,5 - 1 Pa). Výsledkem je vyrážení jednotlivých atomů z terče a jejich následná kondenzace na substrátu. Ionty pracovního plynu jsou vytvářeny v doutnavém výboji, který je zapálen přivedením záporného napětí na terč. Z důvodu potřeby nízkého tlaku probíhá celý proces ve vakuové komoře, která je nejdříve vyčerpána na základní tlak ($< 5 \times 10^{-3}$ Pa) a následně naplněna pracovním plynem.

Kromě atomů jsou z terče vyráženy i sekundární elektrony. Tyto elektrony hrají důležitou roli v udržení plazmatu. Umístí-li se za terč magnet, vytvoří se v jeho blízkosti silné magnetické pole. Působením Lorentzovy síly se dráha sekundárních elektronů zakříví a prodlouží. Elektrony tak zůstávají v blízkosti terče, což vede ke zvýšení pravděpodobnosti ionizujících srážek. Tento jev umožňuje zvýšení rozprašovacího výkonu výboje, a to za použití nižších napětí a tlaků pracovního plynu v porovnání s konfigurací bez magnetů. Mluvíme pak o magnetronovém naprašování [1], [2].

U kruhových terčů jsou magnety uspořádány tak, že jeden pól je umístěn na ose kruhového terče a druhý pól je vytvořen prstencem magnetů kolem vnějšího okraje. Magnetrony lze dále dělit na vyvážené (konvenční) a nevyvážené (viz obr. 2.1). U vyvážených magnetronů je plazma poutáno k terči. U nevyvážených magnetronů je vnější prstenec magnetů silnější než magnet na ose. V takovém případě nejsou všechny siločáry uzavřené, ale některé směřují k substrátu. Část sekundárních elektronů tak může opustit příkatodovou oblast a ionizovat atomy pracovního plynu na své cestě k substrátu. Substrát je tak bombardován ionty, což může vést k výraznému ovlivnění výsledných vlastností připravovaných vrstev [2].



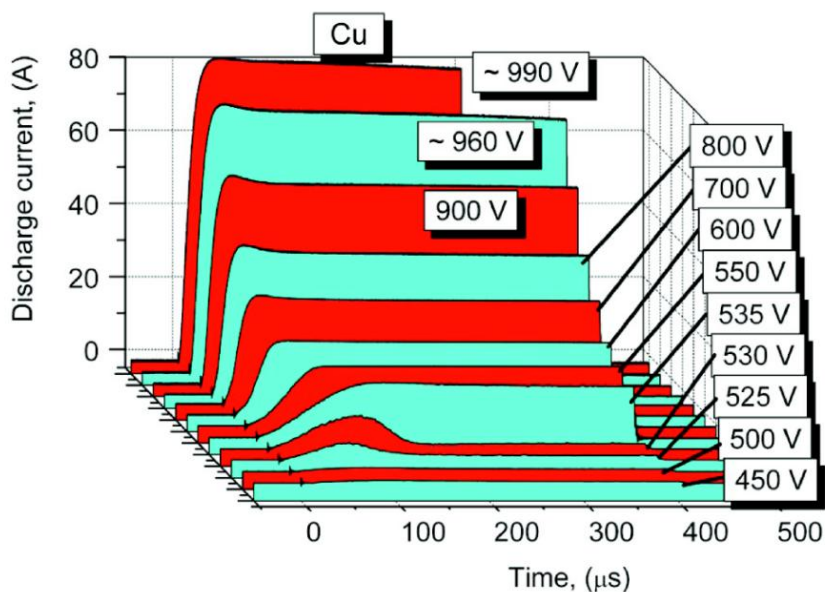
Obr. 2.1: Schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu; převzato z [2].

2.1.1 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS)

Při magnetronovém naprašování je žádoucí vysoký stupeň ionizace rozprášených atomů z důvodu lepší kontroly nad růstem vrstvy (např. aplikací záporného předpětí na substrátu). Toho lze dosáhnout vysokými hodnotami výkonu výboje. Abychom se ale vyhnuli přehřátí terče, je třeba přivedené stejnosměrné napětí pulzovat. Pokud navíc maximální výkon v pulzu převyšuje průměrný výkon v periodě typicky o dva řády, mluvíme pak o vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování, často označovaném jako HiPIMS (z anglického *High Power Impulse Magnetron Sputtering*). Pulzy se vyznačují nízkou střídou, přičemž délka pulzu je obvykle v rozsahu 10–500 μ s a frekvence v rozsahu 1 - 1000 Hz [3].

Výboj odpovídající jednomu pulzu lze v HiPIMS obecně rozdělit na dvě fáze. V první fázi je výboj tvořen převážně ionty pracovního plynu, zatímco ve druhé fázi je více či méně silný příspěvek od iontů rozprášeného materiálu. Výbojový proud je zpravidla charakterizován rychlým počátečním růstem, který je důsledkem efektivního procesu generování sekundárních elektronů ionty pracovního plynu díky jejich vysoké potenciální energii. Se vzrůstajícím výkonem výboje se však zvětšuje i počet rozprášených atomů, které se s atomy pracovního plynu srážejí a plyn tím zahřívají. To má za následek zředění pracovního plynu a tedy i pokles výbojového proudu v druhé fázi pulzu.

Pokud je ale přivedené napětí větší než určitá kritická hodnota, sekundární elektrony mají dostatečně velkou energii k ionizaci velkého množství rozprášených atomů terčového materiálu. Tyto terčové ionty se začnou vracet zpět na terč (tzv. efekt samorozprašování) a částečně převzou roli iontů pracovního plynu při generování sekundárních elektronů (v případě, že ionty mají dostatečnou potenciální energii). Tyto dva efekty mají za následek přechod výbojového proudu v druhé fázi pulzu do vyšších hodnot [5].



Obr. 2.2: Proud v pulzu pro měděný terč a různá napětí; převzato z [4].

Pokud jsou navíc ionty kovu tvořeny dostatečně rychle a generují dostatek sekundárních elektronů, tj. pokud je splněna podmínka:

$$\Pi_{ss} \equiv \alpha\beta\gamma_{ss} = 1, \quad (2.1)$$

kde α je pravděpodobnost ionizace rozprášeného atomu, β je pravděpodobnost, že se nově vzniklý iont vrátí na terč, γ_{ss} je výtěžek samorozprašování, potom se výboj udrží i bez přítomnosti pracovního plynu (tzv. *sustained self-sputtering*). Tento režim je však reálný pouze pro kovy s vysokým výtěžkem samorozprašování, jako je měď nebo stříbro.

Tvar časové závislosti proudu v pulzu obecně závisí na napětí, magnetickém poli magnetronu, tlaku a složení plynu v komoře, rozprašovaném materiálu atd. Na obr. 2.2 je znázorněn proud pro měděný terč a různá napětí. Pro napětí 535 V je vidět typický přechod výbojového proudu do vyšších hodnot při překročení kritické hodnoty napětí v HiPIMS. Tento efekt je možné pozorovat v podstatě u všech materiálů, včetně materiálů s nízkým samorozprašovacím výtěžkem (jako je např. uhlík). Důvodem totiž nemusí být jen dostatečně vysoký samorozprašovací výtěžek, ale i tzv. recyklace argonových atomů [6].

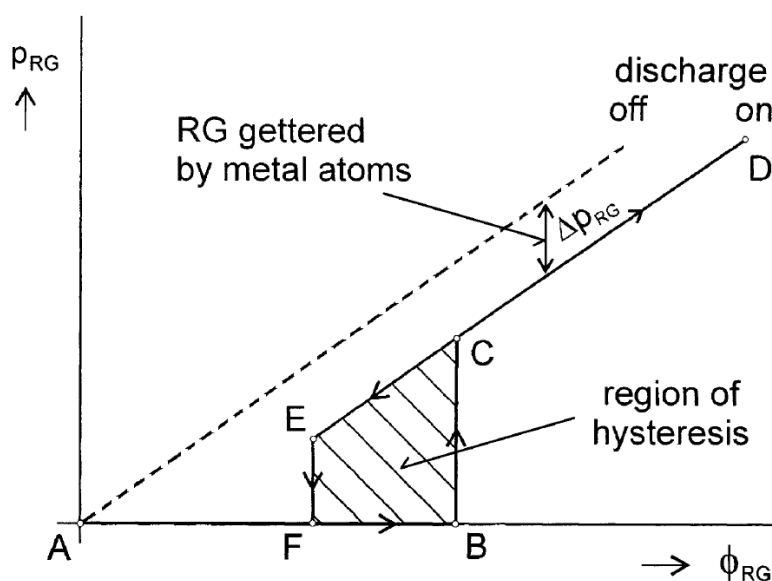
2.1.2 Reaktivní naprašování

Pokud se do komory napouští kromě inertního plynu i plyn reaktivní (nejčastěji kyslík nebo dusík), dojde na površích uvnitř komory k reakci tohoto plynu s rozprašeným materiálem a na substrátu tak vznikají sloučeniny.

2.1.2.1 Hystereze

Ačkoliv nabízí reaktivní naprašování široké možnosti při přípravě sloučeninových vrstev s novými vlastnostmi, přináší s sebou i určité problémy. Jedním z nejdůležitějších je tzv. hysterezní efekt. Tento jev je způsoben dvěma protichůdnými procesy: rozprašováním terče a současným pokrýváním jeho povrchu vzniklými sloučeninami.

Při nízkém průtoku zreaguje veškerý reaktivní plyn s rozprašeným terčovým materiálem, jeho parciální tlak tak zůstává do určitého bodu zanedbatelný. Při určitém průtoku ale dojde k pokrytí terče sloučeninovou vrstvou. V důsledku toho prudce klesne počet kovových atomů vyrážených z terče, které by s reaktivním plynem zreagovaly a stačí tak nepatrné navýšení průtoku k prudkému vzrůstu parciálního tlaku. Při opětovném snižování průtoku nenastane pokles tlaku ve stejném bodě jako nárůst, ale až po úplném odstranění sloučeninové vrstvy ze substrátu.



Obr. 2.3: Závislost parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku do komory pro vypnutý výboj (přerušovaná čára) a výboj (plná čára); převzato z [7].

Pro parciální tlaky spadající do oblasti tzv. přechodového módu (interval BC na obr. 2.3) se systém v případě řízení depozičního procesu průtokem reaktivního plynu stává nestabilní. Dochází ke skokovým změnám, což může zkomplikovat, popřípadě i znemožnit přípravu tenkovrstvých materiálů v tomto rozsahu parciálních tlaků reaktivního plynu.

Kromě hystereze tlakové se projevuje i hystereze napěťová. Se zvyšujícím se průtokem se při pokrytí terče napětí potřebné pro udržení konstantního výkonu mění. To je způsobeno jiným koeficientem emise sekundárních elektronů ze sloučeninové vrstvy než z čistého kovu. Změna napětí tak závisí na rozprašovaném materiálu. Pro některé materiály napětí klesá (např. Al), pro jiné (např. Ti) roste [1].

Rovnováhu mezi toky reaktivního plynu uvnitř komory vyjadřuje následující rovnice:

$$\phi_{RG} = p_{RG}S_{RG} + \phi_{RG}^S, \quad (2.2)$$

kde ϕ_{RG} značí tok reaktivního plynu do komory, p_{RG} je parciální tlak reaktivního plynu, S_{RG} je čerpací rychlost vývěvy a ϕ_{RG}^S vyjadřuje rychlost odstraňování plynu reakcí s rozprašeným materiálem (tzv. sorpční rychlost).

Když se terč pokryje vrstvou, tato rychlost klesne a může tak dojít k výše popsanému hystereznímu chování. Při zvyšování čerpací rychlosti vývěvy má ale sorpční rychlost čím dál tím menší vliv na tlak v komoře a ten je tak určen právě čerpací rychlostí [1]. Z tohoto důvodu lze hysterezní chování potlačit nebo dokonce eliminovat pomocí dostatečně vysoké čerpací rychlosti vývěvy.

Matematicky řečeno, když je derivace $d\phi_{RG}/dp_{RG}$ z rovnice (2.2) kladná, řešení rovnice je stabilní. Když ke členu ϕ_{RG}^S vyjadřujícímu sorpční rychlost budeme přičítat stále větší čerpací rychlost vývěvy, bude nakonec funkce $\phi_{RG} = f(p_{RG})$ všude rostoucí, tj. bude mít kladnou derivaci ve všech bodech. To nastane pokud:

$$S_{RG} > S_C = \left(-\frac{\partial \phi_{RG}^S}{\partial p_{RG}} \right)_{max}, \quad (2.3)$$

kde S_C je kritická čerpací rychlost, udávající minimální čerpací rychlost vývěvy, která je nutná pro eliminaci hystereze [7], [8].

2.2 Vrstvy Ta-O-N

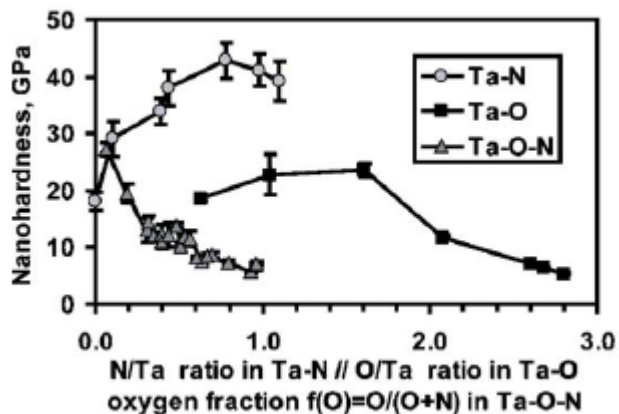
Oxynitridy přechodových kovů jsou považovány za multifunkční materiály. V závislosti na podílu reaktivních plynů lze v těchto materiálech určitou měrou kombinovat vlastnosti oxidů a nitridů. V oxynitridech tantalu se tak může spojit tvrdost nitridů s dielektrickými a optickými vlastnostmi oxidů. Oxynitridy tantalu jsou díky vhodné šířce zakázaného pásu také slibným kandidátem pro fotokatalytický rozklad vody po ozáření světlem ve viditelné oblasti, jehož princip bude popsán níže.

2.2.1 Příprava materiálu Ta-O-N

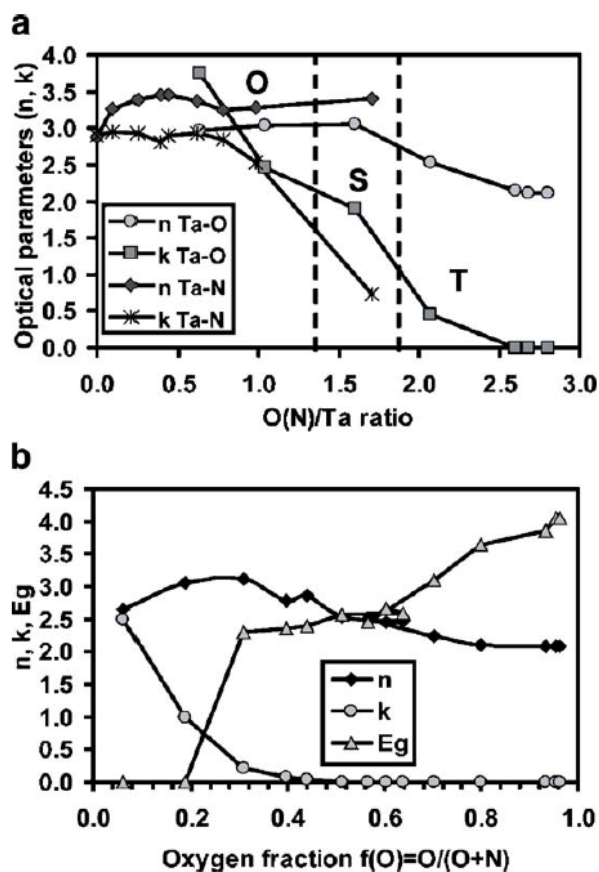
Vhodným způsobem depozice takových vrstev je reaktivní magnetronové naprašování, neboť depoziční proces může být z laboratorních zařízení relativně snadno přenesen do průmyslových systémů. Nicméně velkým problémem při naprašování vrstev Ta-O-N (a obecně všech oxynitridů kovů) je mnohem větší ochota tantalu reagovat s kyslíkem než s dusíkem. Obsah kyslíku ve vrstvách je tak mnohem vyšší než by odpovídalo složení atmosféry v komoře. Tento problém lze řešit depozicí vrstev pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování, jak ukázali Rezek et al. [9]. Autoři díky velmi vysoké výkonové hustotě výboje v pulzu (2000 Wcm^{-2}) a speciálnímu systému napouštění reaktivního plynu do oblasti hustého plazmatu před terčem dosáhli efektivní aktivace (disociace) dusíku, která vedla ke srovnatelné reaktivnosti dusíku a kyslíku s rozprášeným kovem. Autoři ve své práci také demonstrovali vysokou depoziční rychlost vrstev Ta-O-N

2.2.2 Mechanické a optické vlastnosti

Na obr. 2.4 je srovnání nanotvrdosti pro oxidy, nitridy a oxynitridy tantalu v závislosti na podílu reaktivních plynů ve vrstvě. Z obrázku je zřejmé, že nejvyšší tvrdost vykazují nitridy. Tvrdost roste z důvodu většího počtu silných kovalentních vazeb mezi Ta a N (zatímco kyslík tvoří s tantalem vazby iontové) a kvůli velkému vnitřnímu pnutí (dusík se dostává do intersticiálních poloh a dochází k zhuštění), což má ale za následek i špatnou přilnavost k substrátu. Tvrdost oxynitridů klesá se zvětšujícím se podílem kyslíku, neboť roste podíl nekovové oxidové části a tím pádem klesá počet pevných kovalentních vazeb [10].



Obr. 2.4: Závislost nanotvrdosti na podílu reaktivních plynů v oxidech, nitrídech a oxynitrídech tantalů; převzato z [10].



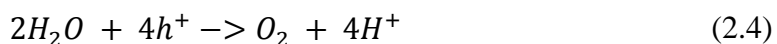
Obr. 2.5: (a) Závislost optických konstant n a k (pro vlnovou délku 633 nm) na podílu reaktivních plynů v oxidech a nitrídech s vyznačenými oblastmi průhlednosti (T), poloprůhlednosti (S) a opacit (O). (b) Závislost optických konstant n a k (pro vlnovou délku 633 nm) a velikosti zakázaného pásu na podílu reaktivních plynů v oxynitrídech tantalů; převzato z [10].

Na obr. 2.5 je srovnání optických konstant pro oxidy, nitridy a oxynitridy tantalu v závislosti na podílu reaktivních plynů ve vrstvě. Optické vlastnosti jsou velmi citlivé na obsah kovové nitridové části. Nitridy deponované při nízkých průtocích dusíku vykazují kovové chování podobné čistému tantalu. Oxidy s nízkým obsahem kyslíku jsou matné, jejich průhlednost se s rostoucím podílem kyslíku zvyšuje. Oxynitridy s malým podílem kyslíku vykazují vlastnosti podobné oxidům a naopak. Z obr. 2.5 (b) je vidět, že zakázaný pás se zmenšuje s rostoucím podílem nitridové složky a pro velmi vysoké podíly dusíku je již neměřitelný [10].

2.2.3 Fotokatalytický rozklad vody

Základní princip rozkladu vody pomocí záření spočívá v absorpci fotonu polovodičovým katalyzátorem, čímž se elektron dostane z valenčního do vodivostního pásu a vytvoří se tak pár elektron-díra. Elektrony se podílejí na redukčních reakcích za vzniku vodíku, díry na oxidačních reakcích za vzniku kyslíku. Obdobné reakce stojí i za elektrolytickým rozkladem nebo fotosyntézou.

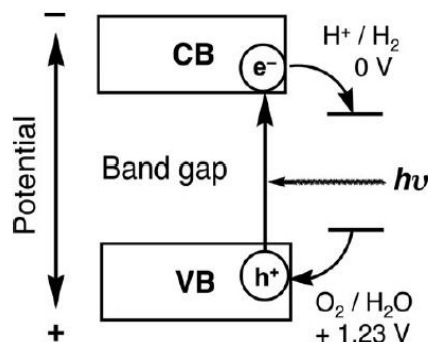
Oxidaci vody za vzniku kyslíku lze zapsat jako:



a následnou redukci vzniklých vodíkových protonů za vzniku plynného vodíku:



Nejdůležitějšími parametry vhodného fotokatalytického materiálu jsou šířka zakázaného pásu a energetické umístění vodivostního a valenčního pásu. Dno vodivostního pásu musí být výš než redoxní potenciál a horní hladina valenčního pásu musí být níž než oxidační potenciál pro rozklad vody (viz obr. 2.6). Aby rozklad proběhl, stačí teoreticky zakázaný pás materiálu o šířce 1,23 eV (při současném optimálním umístění valenčního a vodivostního pásu), čemuž odpovídá dopadající světlo o vlnové délce asi 1100 nm. Pro fotokatalytický rozklad vody lze tedy použít i světlo ve viditelné oblasti.



Obr. 2.6: Schéma energetického umístění vodivostního a valenčního pásu nutného pro fotokatalytický rozklad vody; převzato z [11].

Při popisu rozkladu vody pomocí záření lze rozlišit dva pojmy, a to fotokatalytický a fotoelektrochemický rozklad. Při fotoelektrochemickém rozkladu je potřeba dvou vodivě spojených elektrod, kdy na fotoaktivní elektrodě probíhá oxidace a na protielektrodě probíhá díky přeneseným elektronům redukce. Při fotokatalytickém rozkladu se výše popsané reakce dějí na jednom povrchu.

Jedním z nejpoužívanějších fotokatalyzátorů je v současné době TiO_2 , protože je stabilní, nekorozivní, šetrný k životnímu prostředí, cenově výhodný a jeho vodivostní i valenční pás umožňují rozklad vody. Jeho efektivita je však poměrně nízká. Důvodem je hlavně šířka zakázaného pásu (3,2 eV), které odpovídá UV záření tvořící pouze malou část slunečního záření. Pro vyšší efektivitu je tedy v první řadě nutné snížit hodnotu zakázaného pásu použitého fotokatalytického materiálu. Jedním z kandidátů je oxynitrid tantalu, jehož hodnota zakázaného pásu může být (díky jiným energiím 2p orbitalů dusíku [11]) pouze 2,3 eV (viz obr. 2.5b v předchozí kapitole), což odpovídá viditelnému světlu o vlnové délce 540 nm.

Další efekt přispívající k nízké účinnosti procesu rozkladu vody pomocí fotokatalytických materiálů je rychlá rekombinace vygenerovaných elektronů a děr. Tento problém lze řešit aplikací kokatalyzátoru v podobě kovových částic na povrchu katalyzátoru. Pokud je Fermiho hladina těchto částic energeticky níž než vodivostní pás katalyzátoru, elektrony jsou do nich přeneseny, zatímco díry zůstanou. Tímto způsobem dochází k zachytávání elektronů, které tak mohou větší měrou přispět k redukčním reakcím [12]. Takovými částicemi mohou být například kovové klastry, o kterých pojednává následující kapitola.

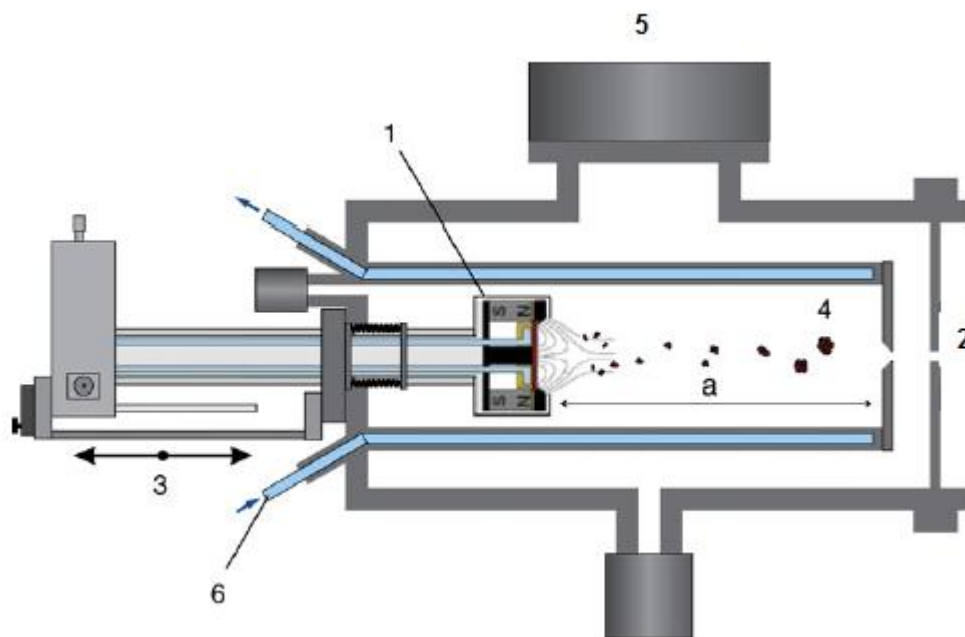
2.3 Kovové nanoklastry

Klastry (z anglického *clusters*, do češtiny by se dalo přeložit jako shluky) jsou částice obecně nanometrových rozměrů, které budí v posledních letech velký zájem díky svým unikátním vlastnostem a široké oblasti použití. Unikátnost jim dodává zejména jejich poměr povrchu ku objemu, který je mnohem větší než u objemových materiálů. Povrchové atomy mají jinou elektronovou konfiguraci a pokud je tento poměr dostatečně velký, tj. částice jsou dostatečně malé, tento rozdíl se může projevit na vlastnostech. Nanoklastry tak mohou sloužit jako dobré katalyzátory. Jejich velkou výhodou je také možnost regulovat jejich velikost [13].

2.3.1 Generování nanoklastrů

Zdroje nanočástic mohou pracovat na různých principech. Existují zdroje, ve kterých jsou klastry odštěpovány ze zdrojových materiálů, například svazkem dopadajících iontů. Ve většině zdrojů ale dochází k růstu nanoklastrů atom po atomu uvnitř agregační oblasti, a to za přítomnosti inertního plynu. Jako příklad lze uvést nadzvukovou expanzi, kdy se vypařený kov smíchá s inertním plynem a po vstupu do vakua adiabaticky expanduje. Takto rychlé zchlazení má za následek shlukování atomů do nanoklastrů [14].

Často používaným zdrojem klastrů je tzv. *Gas Aggregation Source* (zkráceně GAS, obr. 2.7). Jeho princip spočívá v rozprašování (popřípadě odpařování) zdrojového materiálu v tzv. agregační komoře do toku inertního plynu, nejčastěji argonu nebo helia. Tento plyn je chlazený vodou nebo dusíkem a jeho teplota a tlak tak způsobí prudké ochlazení materiálu a následné shlukování atomů. Takto vzniklé nanoklastry pak spolu s plynem opouštějí agregační komoru úzkým otvorem do vakuové komory kde je umístěn substrát. Na rozdíl od předchozí metody dochází ke vzniku nanoklastrů ještě před vstupem do vakua. Hlavní výhodou GAS je tak úplné oddělení procesu tvorby nanoklastrů od zbytku depoziční komory. Lze jej tedy snadno spojit s dalšími vakuovými systémy materiálové depozice.



Obr 2.7: Schéma zdroje nanoklastrů GAS: (1) magnetron, (2) otvor vstupující do vakuové komory, (3) posouvání magnetronu v podélném směru, (4) agregační komora, (5) vývěva, (6) chlazení agregační komory; převzato z [15].

Vznik nanoklastrů lze rozdělit do dvou fází, a to nukleace a růst. Nejprve musí srážkou tří částic ($M + M + Ar \rightarrow M_2 + Ar$) vzniknout dvouatomový dimer (přítomnost argonového atomu je nutná pro odvod přebytečného tepla a dodržení zákonů zachování) a následně může začít růst nanoklastrů připojováním jednotlivých atomů. Aby k takovým procesům docházelo, je potřeba uvnitř agregační komory udržovat tlak pracovního plynu několik desítek až stovek Pascalů. Právě tlak je totiž jedním z nejdůležitějších parametrů při tvorbě nanoklastrů. Při agregaci v čisté argonové atmosféře lze v závislosti na tlaku rozlišit dva módy. Při nižších tlacích dominují dvou-částicové srážky, což má za následek malé množství velkých nanoklastrů. Při vyšších tlacích naopak dominují tří-částicové srážky, kdy se nanoklastrů generuje více, ale jejich růst je omezen. Když se navíc do atmosféry přidá kyslík (v případě potřeby oxidových klastrů), může to při určitém kritickém průtoku pro určité kovy zvýšit depoziční rychlost a stabilitu celého procesu [16]. Při použití systému s magnetronem lze navíc depoziční rychlost nanoklastrů zvýšit pulzováním toku inertního plynu, což přináší jistý kompromis mezi nízkými tlaky potřebnými pro rozprašování a vysokými tlaky pro agregaci [17].

Dalšími důležitými parametry ovlivňujícími tvorbu nanoklastrů jsou kromě tlaku plynu v agregační komoře a jeho složení i teplota, vzdálenost štěrbin od zdroje materiálu a velikost štěrbin. S rostoucí teplotou plynu se mění teplotní gradient a nukleační zóna se posune do oblasti menší hustoty, tím pádem se tvoří menší nanoklastry. S větší vzdáleností štěrbin od zdroje materiálu, tj. s delším časem pro růst, roste i jejich velikost. Velikost štěrbin ovlivňuje rychlost průtoku plynu a tedy dobu strávenou v agregační komoře (dobu pro růst) [18]. Při použití magnetronového rozprašování zdroje materiálu jsou důležité i parametry výboje a magnetické pole magnetronu. Lze navíc použít pulzní magnetronový systém, přičemž délka pulzů a jejich frekvence silně ovlivňují velikost nanoklastrů.

Při použití zdroje GAS s magnetronem je možné dosáhnout velikostí nanoklastrů od 200 atomů po 15000, z nichž značná část je elektricky nabitá z důvodu přítomnosti velkého množství elektronů, iontů a energetických částic v plazmatu u terče. Tyto částice způsobují ionizaci rozprášených atomů, přenos náboje a jiné procesy vedoucí k nabití nanoklastrů.

2.3.2 Aplikace nanoklastrů

Jak již bylo zmíněno, nanoklastry deponované na povrch materiálu mohou sloužit jako velice účinné katalyzátory. Mohou také ničit bakterie nebo sloužit v biosenzorech. Intenzivně zkoumanými nanočásticemi jsou nanoklastry oxidů titanu, používaných v kosmetice, potravinářství a fotovoltaice a oxidů hliníku pro zvýšení otěruvzdornosti a tvrdosti [19].

Další velkou oblastí pro využití nanoklastrů je optika a mikroelektronika. Shluky atomů např. germania nebo křemíku vykazují fotoluminiscenci závislou na jejich velikosti. Mohou být také součástí různých mikroelektronických zařízení (pamětí, procesorů atd.). Izolované nanoklastry mohou navíc vykazovat kvantové vlastnosti [20].

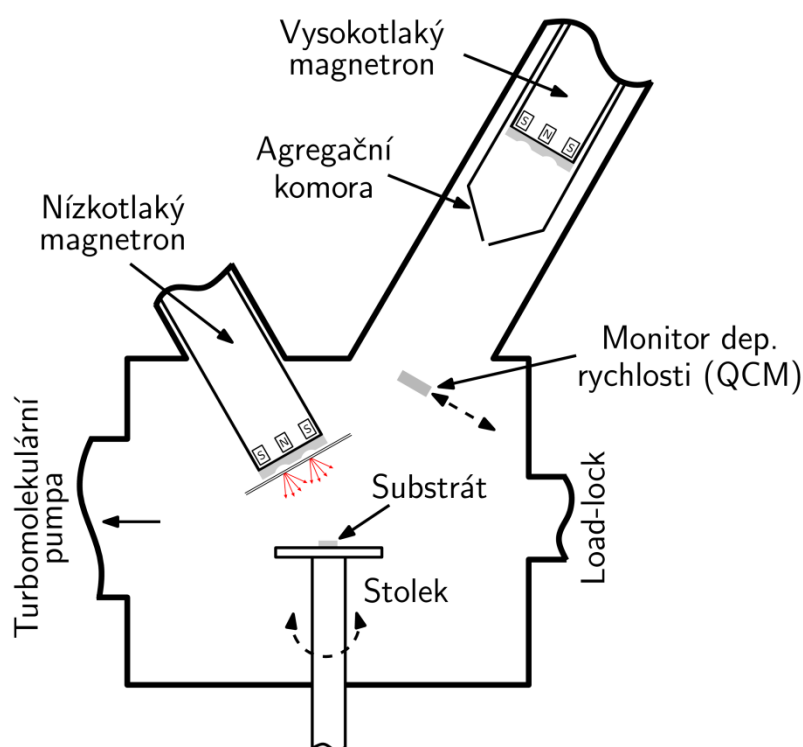
3 Cíle diplomové práce

1. Prostudovat a shrnout současný stav problematiky v oblasti přípravy a vlastností tenkovrstvých materiálů s obsahem kovových klastrů.
2. Zvládnout kombinovanou přípravu vrstev na bázi Ta-O-N a kovových klastrů Cu na depozičním zařízení a provést charakterizaci jejich vlastností na přístrojích pro měření morfologie povrchu, tloušťky, vnitřního pnutí a optických vlastností.
3. Vyhodnotit výsledky měření a pokusit se nalézt korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

4 Metody zpracování

4.1 Depoziční aparatura

Vrstvy Ta-O-N a nanoklastry mědi byly v této práci připravovány pomocí speciálně navržené depoziční aparatury, která umožňuje kombinovanou depozici tenkovrstvých materiálů a nanoklastrů (obr. 4.1).



Obr. 4.1: Schéma depozičního systému.

System se skládá z vodou chlazené vakuové komory (nerezová ocel) o průměru 500 mm a výšce 400 mm. K hornímu víku komory je připevněn magnetron pro depozici tenkovrstvých materiálů atom po atomu a také zdroj nanoklastrů (úhel náklonu obou zdrojů od svislé osy komory je 30°). Osy obou zdrojů směřují do středu držáku substrátů, který umožňuje rotaci vzorku, ohřevu vzorku do 850 °C a aplikaci předpětí. System je dále vybaven tzv. load-lockem, který umožňuje rychlou výměnu vzorků bez nutnosti zavzdušňování a opětovného čerpání celé vakuové komory.

Magnetron pro depozici vrstev je standardní nízkotlaký magnetron pracující v typickém rozsahu tlaků 0,5 – 1 Pa. Zdroj klastrů (typ GAS) používá také magnetron jako zdroj jednotlivých atomů (viz kapitola 2.3.1), tento magnetron je však speciálně navržen pro provoz za zvýšeného tlaku (typicky 100 – 200 Pa). Oba magnetrony pracují s terčem o průměru 50 mm. K napájení magnetronů byly použity zdroj SIPP2000USB od firmy Melec GmbH (maximální průměrný výkon 10 kW, maximální napětí v pulzu 1000 V, maximální proud v pulzu 500 A, opakovací frekvence pulzů DC – 50 kHz) nebo zdroj HPM 2/1 od firmy Hüttinger Elektronik (maximální průměrný výkon 20 kW, maximální napětí v pulzu 2000 V, maximální proud v pulzu 1000 A, opakovací frekvence pulzů 2 – 500 Hz)

Argonový plyn byl do komory přiváděn trubičkou vyústěnou u stěny vakuové komory. Pro napouštění reaktivního plynu byl použit speciální rozvod plynu zakončený korundovou trubičkou (vnější průměr 1,6 mm a vnitřní průměr 1 mm), který umožňuje přivedení reaktivního plynu do oblasti hustého plazmatu před terčem (vzdálenost trubičky od terče byla 7 nebo 10 mm). Reaktivní plyn byl směřován k substrátu dvěma otvory (průměr 0,9 mm a vzájemná vzdálenost 30 mm) v korundové trubičce. Do agregační komory zdroje klastrů byl argon přiváděn vlastním přívodem, který je umístěn za vysokotlakým magnetronem.

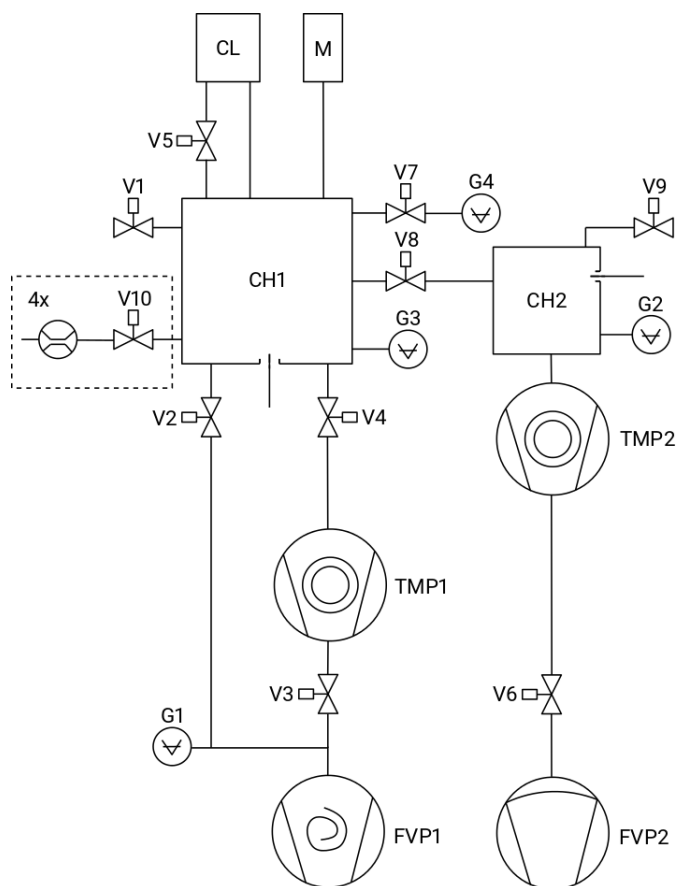
Pro určování rychlosti depozice klastrů je v komoře umístěn tzv. QCM (z anglického *Quartz Crystal Microbalance*) Inficon STM-2. Jedná se o kmitající křemenný krystal, jehož vlastní frekvence se mění díky malým přírůstkům hmotnosti způsobených dopadajícími částicemi. Depoziční rychlost je pak přímo úměrná rychlosti poklesu rezonanční frekvence krystalu.

Depoziční systém je dále vybaven monitorem depozičních procesů SPM 220 od firmy Pfeiffer Vacuum. Jedná se o hmotnostní spektrometr PrismaPlus (s kvadrupólovou separací iontů) s vlastní turbomolekulární vývěvou a tlakovou měrkou. Tento přístroj umožňuje nezávislé a velmi přesné sledování jednotlivých parciálních tlaků plynů uvnitř komory.

4.1.1 Čerpací systém

Pro dosažení vysokého vakua v komoře je potřeba dvoustupňový čerpací systém. Komora je nejprve předčerpána na tlak řádově jednotek Pa pomocí vývěvy typu „scroll“ Edwards XDS35i (čerpací rychlost pro dusík 35 m³/h), na obr. 4.2 označenou jako FVP1. Pro dosažení vysokého vakua (řádově až 10⁻⁵ Pa) slouží následně turbomolekulární vývěva Pfeiffer HiPace 1200 (čerpací rychlost pro dusík 1250 l/s), označená jako TMP1. Obdobný čerpací systém slouží i pro čerpání vakuové komory systému „load-lock“, s tím rozdílem, že FVP2 je membránová vývěva Pfeiffer MVP 160-3 (čerpací rychlost pro dusík 9,6 m³/h) a TMP2 je turbomolekulární vývěva Pfeiffer HiPace 80 (čerpací rychlost pro dusík 67 l/s).

Další vakuové prvky čerpacího systému jsou následující: G4 - kapacitní měrka MKS 627D s rozsahem do 10Pa. G1 - Piraniho měrka Pfeiffer TPR 280 s rozsahem 5·10⁻⁴ - 1000 mbar. G3 a G2 - měrky Pfeiffer PKR 251 kombinující Piraniho měrku a měrku se studenou katodou (měřící rozsah 5·10⁻⁹ - 1000 mbar). V1 a V9 - zavzdušňovací ventily (obě komory lze zavzdušnit jak vzduchem tak dusíkem), V4 - škrťací ventil, V5 - ventil pro snazší čerpání agregáční komory zdroje klastrů (při depozici klastrů je ventil uzavřen), V7 - ventil pro ochranu kapacitní měrky před vysokým tlakem (např. při zavzdušnění komory).



Obr. 4.2: Schéma vakuového systému.

4.2 Příprava vzorků

Vrstvy byly deponovány na křemík Si(100) a na sklo. Křemíkové substráty měly rozměr 20 x 25 mm, popř. 5 x 35 mm pro určení vnitřního pnutí, skleněné substráty pak 20 x 15 mm. Substráty byly před depozicí čištěny izopropylalkoholem a následně destilovanou vodou v ultrazvukové čističce.

4.3 Analýza vrstev

4.3.1 Měření tloušťky a vnitřního pnutí

Pro měření tloušťky a vnitřního pnutí vrstev byl použit profilometr Dektak 8 Stylus od firmy Veeco. Tento přístroj je vybaven diamantovým hrotem, který přejíždí přes povrch vzorku a nerovnosti povrchu způsobují jeho vertikální vychýlení. Toto vychýlení je převedeno na elektrický signál, který je následně převeden na signál digitální a zobrazen na obrazovce ve formě grafu.

Před depozicí byla na substrátu vytvořena značka (křížek) pomocí permanentního popisovače. Ta byla po depozici odleptána (spolu s vrstvou v daném místě) pomocí acetonu a došlo tak k vytvoření ostrého přechodu mezi nanesenou vrstvou a substrátem. Z naměřeného profilu přechodu lze následně stanovit tloušťka vrstvy. Z tloušťky lze následně určit depoziční rychlost jako podíl tloušťky vrstvy a doby depozice.

Vnitřní pnutí ve vrstvách bylo tako vyšetřováno profilometrem a stanoveno podle Stoneyho formule:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}} \right) \frac{E}{(1-\nu)} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (4.1)$$

kde R_{post} je poloměr křivosti substrátu po depozici, R_{pre} je poloměr křivosti substrátu před depozicí, E je Youngův modul pružnosti substrátu, ν je Poissonova konstanta substrátu, t_s je tloušťka substrátu a t_f je tloušťka vrstvy.

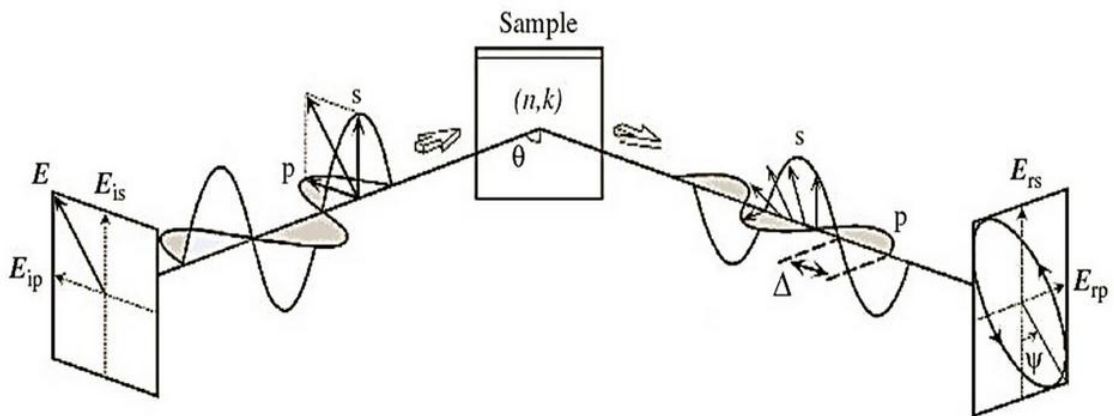
Poloměry křivosti se vypočítají jako:

$$R_{post} = \frac{L^2 + 4\delta_{post}^2}{8\delta_{post}} \quad R_{pre} = \frac{L^2 + 4\delta_{pre}^2}{8\delta_{pre}} \quad (4.2)$$

kde L je délka provedeného skenu a δ_{post} a δ_{pre} jsou změřené velikosti průhybu, tj. vzdálenosti od nulové hodnoty odpovídající počátku skenu k vrcholu prohnutí po a před depozicí [21]. Pokud je hodnota pnutí σ kladná, jedná se tahové napětí, pokud je naopak záporná, pak se jedná o tlakové napětí.

4.3.2 Měření optických vlastností

Optické konstanty (index lomu n a extinkční koeficient k) a šířka zakázaného pásu byly měřeny pomocí spektroskopického elipsometru od firmy J.A. Woollam Co. Elipsometrie využívá změny polarizace světla po odrazu od materiálu. Kromě optických konstant lze pomocí elipsometrie změřit i tloušťku vrstvy.



Obr. 4.3: Schéma polarizace světla po odrazu od vzorku; převzato z [22].

Změna polarizace po odrazu je vyjádřena pomocí veličiny Ψ , vyjadřující poměr amplitud p- a s-složky (složka v rovině dopadu a kolmá na rovinu dopadu) a Δ , vyjadřující jejich fázový posuv (viz obr. 4.3). Pro zpracování naměřených dat a převod těchto veličin na optické konstanty je potřeba vytvořit model z vypočtených dat pro odhadnuté parametry a následně fitováním zmenšovat chybu mezi daty vypočtenými a naměřenými.

Vytvořený model je definován právě vztahy pro optické konstanty n a k (popřípadě komplexní relativní permitivitu ϵ), tzv. disperzní vztahy. Takové vztahy jsou vyjádřeny pomocí parametrů, jejichž hodnota se upravuje pro co nejlepší fit. Tyto parametry mohou navíc přinést užitečné informace, například oblast zakázaného pásu. Je potřeba vybrat správný disperzní vztah s ohledem na optické vlastnosti materiálu. Pro průhledné materiály je vhodný Cauchyho vztah, pro materiály s měřitelným zakázaným pásem je vhodný Tauc-Lorentzův nebo Cody-Loentzův vztah.

4.3.3 Měření fázového složení

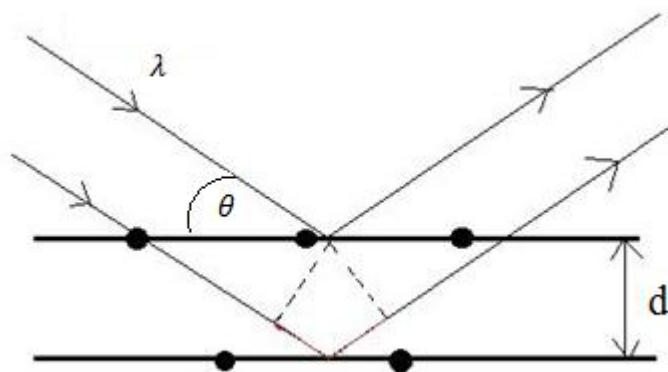
Fázové složení vrstev bylo určováno pomocí rentgenové difrakce (často označované jako XRD a anglického *X-Ray Diffraction*). Jedná se o nedestructivní metodu, jejíž princip spočívá v ozařování vzorku zářením v rentgenovém spektru a vychází z pravidelného periodického uspořádání atomů v krystalické mřížce. Pokud na tyto atomy dopadá rentgenové záření, jejich elektrony se rozkmitají a stávají se zdrojem nového rentgenového záření o stejné frekvenci a vlnové délce jako dopadající svazek. Pokud jsou navíc meziatomové vzdálenosti srovnatelné s vlnovou délkou rentgenových paprsků, rozptýlené vlny pak mohou navzájem interferovat a díky pravidelnému uspořádání v krystalické mřížce může dojít v určitých směrech k zesílení (obr. 4.4).

Aby mohl tento jev probíhat, musí být splněna Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (4.3)$$

kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka, d je mezivrstevná vzdálenost a θ je úhel mezi dopadajícím paprskem a rovinou odrazu.

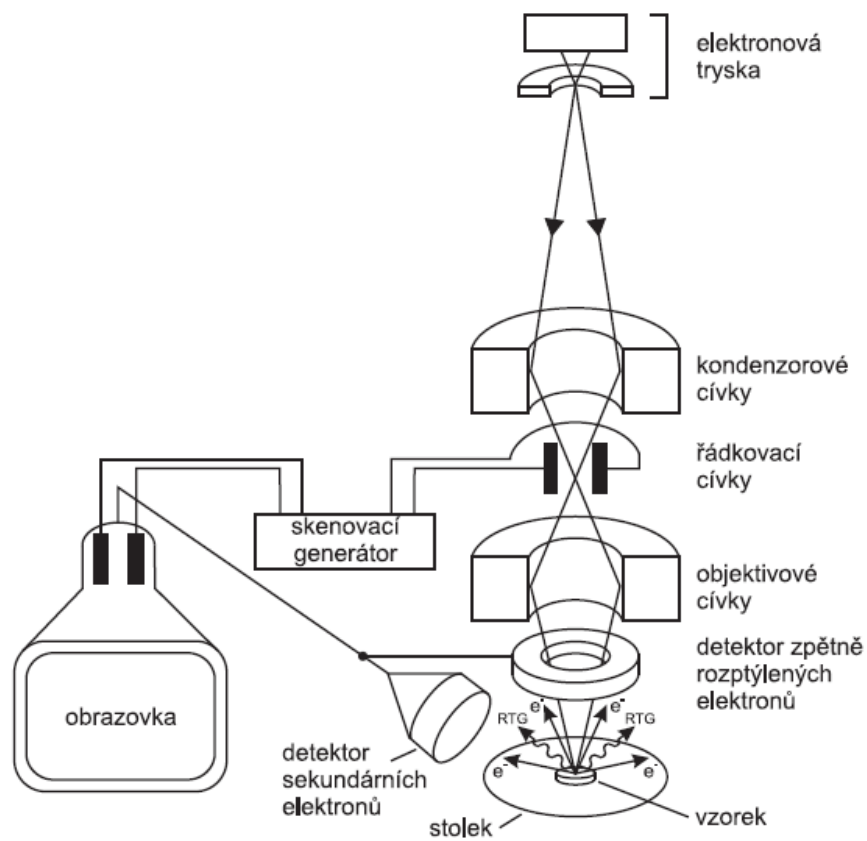
Výsledkem rentgenové difrakční analýzy je rentgenogram, neboli křivka závislosti intenzity difraktovaného záření na dvojnásobku úhlu θ . Porovnáním s rentgenogramy v databázi pak lze na základě polohy jednotlivých difrakčních píků určit, o jaký materiál se jedná. V této práci byl pro měření fázového složení použit difraktometr PANalytical X'Pert PRO.



Obr. 4.4: Schéma rentgenové difrakce na krystalických rovinách.

4.3.4 Morfologie povrchu

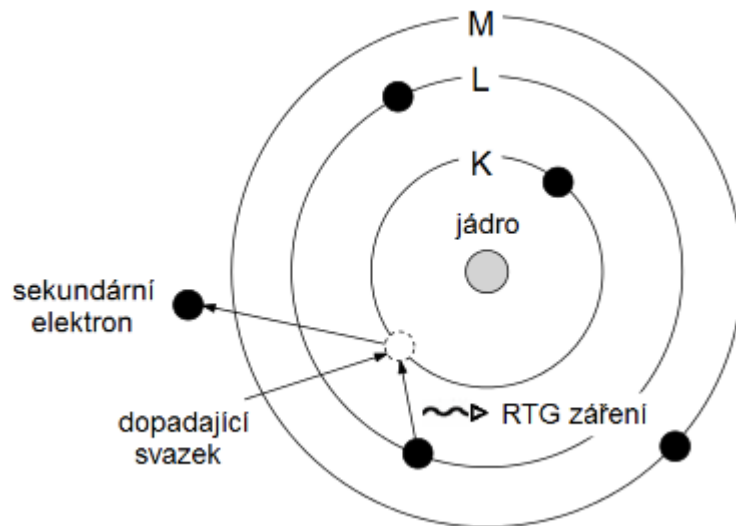
Morfologie povrchu byla zkoumána na skenovacím elektronovém mikroskopu SU-70 od firmy Hitachi, jehož schéma je na obr. 4.5. Ten se skládá z elektronové trysky, ze které vylétávají vysoce urychlené primární elektrony. Ty jsou následně sadou elektromagnetických čoček a clonek zaostřeny na povrch zkoumaného objektu. Jako zdroj elektronů se používá žhavé wolframové vlákno. Po dopadu elektronů na povrch dochází k pružnému či nepružnému rozptylu. Po pružném odrazu nesou zpětně odražené elektrony informaci o hmotnostech rozptylujících atomů. Nepružný rozptyl způsobí emisi sekundárních elektronů, jejichž počet dává informaci o topografii povrchu. Tato metoda umožňuje nejen velké zvětšení, ale i velkou hloubku ostrosti.



Obr. 4.5: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu.

4.3.5 Měření prvkového složení

Prvkové složení vrstev bylo zjišťováno na skenovacím elektronovém mikroskopu pomocí metody EDS (z anglického *Energy Dispersive Spectroscopy*). Ta spočívá v interakci elektronového svazku s povrchem, popsané v předchozím odstavci. Po vyražení sekundárního elektronu zůstane v atomu díra, která je (pokud se nachází ve vnitřních slupkách atomu) zaplněna jiným elektronem. Ten ztratí svou energii vyzářením rentgenového záření (obr. 4.6), které je charakteristické pro daný prvek. Analýzou tohoto záření je tak možné zjistit prvkové složení materiálu v daném bodě.



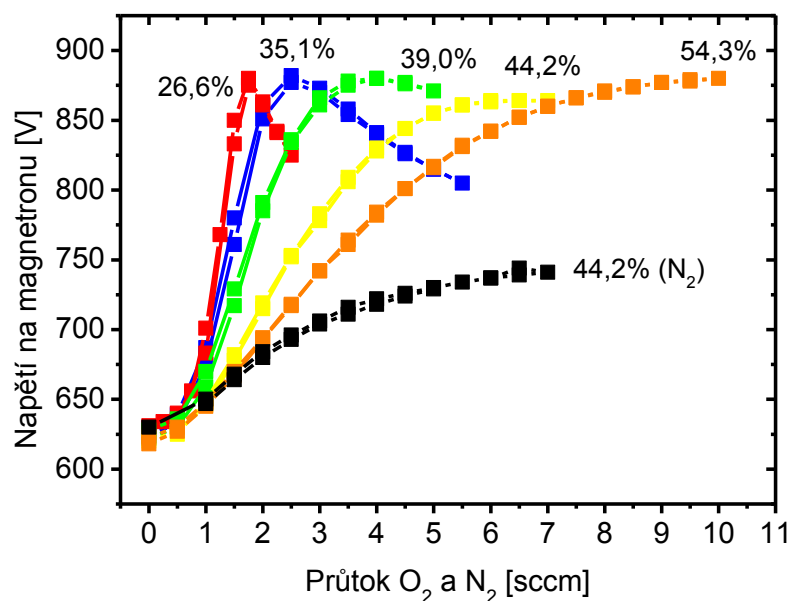
Obr. 4.6: Schéma generování charakteristického rentgenového záření.

5 Výsledky a diskuze

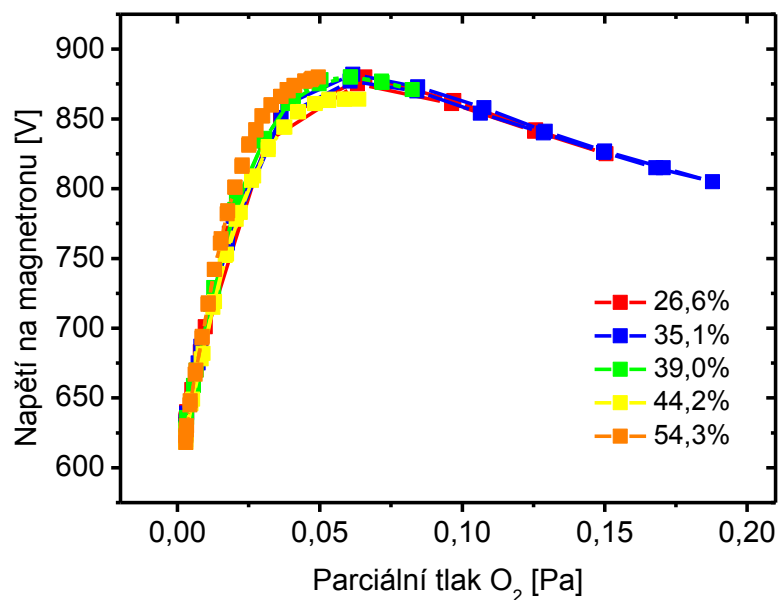
Hlavním cílem této práce bylo zvládnout kombinovanou přípravu vrstev na bázi Ta-O-N a kovových nanoklustrů mědi. Pozornost byla nejdříve věnována nalezení optimálních depozičních podmínek umožňujících přípravu vrstev Ta-O-N s kontrolovatelným obsahem dusíku. Následně byl zkoumán proces přípravy měděných nanoklustrů. Nakonec byly oba procesy zkombinovány a byl připraven tenkovrstvý materiál Ta-O-N, jehož povrch byl modifikován měděnými nanoklasty.

5.1 Stanovení depozičních podmínek pro depozici vrstev

Pro stanovení vhodných pracovních podmínek pro depozici vrstev byly nejprve proměřeny průběhy napětí na magnetronu v závislosti na průtoku reaktivního plynu (tzv. hysterezní křivky) pro různé stupně otevření škrtícího ventilu (obr. 5.1). Při těchto experimentech byl tlak argonu v komoře ve všech případech 0,5 Pa a k napájení magnetronu byl použit zdroj SIPP2000USB od firmy Melec. Délka pulzu byla 100 μ s, opakovací frekvence pulzů 400 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.



Obr. 5.1: Napětí na magnetronu v závislosti na průtoku kyslíku (v případě černé křivky na průtoku dusíku) pro různé stupně otevření škrťacího ventilu (nízkému stupni otevření odpovídá nízká čerpací rychlost turbomolekulární vývěvy). Délka pulzu byla 100 μ s, opakovací frekvence pulzů 400 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.



Obr. 5.2: Závislost napětí na parciálním tlaku kyslíku pro různé stupně otevření škrťacího ventilu. Délka pulzu byla 100 μ s, opakovací frekvence pulzů 400 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

Hodnota napětí na magnetronu potřebná pro udržení konstantního výkonu ve všech případech roste s rostoucím průtokem reaktivního plynu z důvodu snižujícího se koeficientu emise sekundárních elektronů. Z naměřených dat je dále zřejmé, že hysterezní chování nelze pozorovat ani při nízkém stupni otevření škrtícího ventilu. Sorpční schopnost toku rozprášených atomů tantalu (za daného výkonu výboje) je totiž poměrně nízká a tlak v komoře je tak určen čerpací rychlostí turbomolekulární vývěvy i v případě nízkého stupně otevření škrtícího ventilu. Nicméně v důsledku strmosti křivky by pro příliš nízký stupeň otevření ventilu bylo obtížnější dosáhnout stabilních podmínek pro depozici. Při stupni otevření 54,3% je nárůst napětí sice nejpozdvolnější, průtok argonu je ale v tomto případě relativně velký a turbomolekulární vývěva by byla nadměrně namáhána. Pro další experimenty byl tedy zvolen stupeň otevření škrtícího ventilu 44,2%, čemuž odpovídá průtok argonu 50 sccm.

Poklesy hodnoty napětí při zvýšených průtocích kyslíku, které jsou nejvíce zřetelné pro křivky naměřené při nízkém stupni otevření ventilu (26,6; 35,1 a 39,0%), souvisí s růstem celkového tlaku v komoře během měření. S nižším stupněm otevření škrtícího ventilu totiž dochází k vyššímu nárůstu tlaku se zvyšujícím se průtokem reaktivního plynu a následně i k rychlejšímu poklesu hodnoty napětí (z důvodu růstu výbojového proudu s růstem tlaku). Uvedené vysvětlení tohoto efektu potvrzuje obr. 5.2, kde jsou vykresleny jednotlivé závislosti hodnoty napětí na parciálním tlaku kyslíku. V tomto případě jsou všechny křivky pro různé stupně otevření škrtícího ventilu obdobné. Poznamenejme, že pomalejší růst napětí na magnetronu v případě dusíku oproti kyslíku (černá a žlutá křivka v obr. 5.1) je důsledkem vyšší emise sekundárních elektronů z dusíkové sloučeniny oproti kyslíkové sloučenině.

V průběhu výše diskutovaných měření bylo zjištěno, že hlavně z důvodu relativně nízké sekundární emise elektronů z tantalového terče (která s přidáním reaktivního plynu dále klesá) a napěťovému limitu zdroje (1000 V) není možné dosáhnout zvýšené hodnoty průměrné výkonové hustoty výboje v pulzu (alespoň 500 W/cm^2), která je nutná pro efektivní aktivaci dusíku v reaktivní směsi a jeho následné zabudování do rostoucí vrstvy [9]. Z tohoto důvodu bylo nutné zvýšit hodnotu tlaku argonu na 1 Pa (při průtoku 50 sccm; stupeň otevření škrtícího ventilu 38,6%), snížit délku pulzu na 50 μs a použít zdroj HPM 2/1 od firmy Hüttinger s napěťovým limitem 2000 V. Tyto nové podmínky umožnily dosažení hodnoty výkonové hustoty v pulzu 1000 W/cm^2 i během reaktivní depozice. Zároveň však bylo nutné snížit opakovací

frekvenci pulzů na 170 Hz, aby zůstala zachována výkonová hustota výboje v periodě (200 W) a nedošlo tak k přehřátí terče. Je třeba poznamenat, že provedené změny neměly žádný zásadní vliv na stabilitu depozičních podmínek při přípravě sloučeninových vrstev tantalu, které jsou diskutovány v následujících dvou kapitolách.

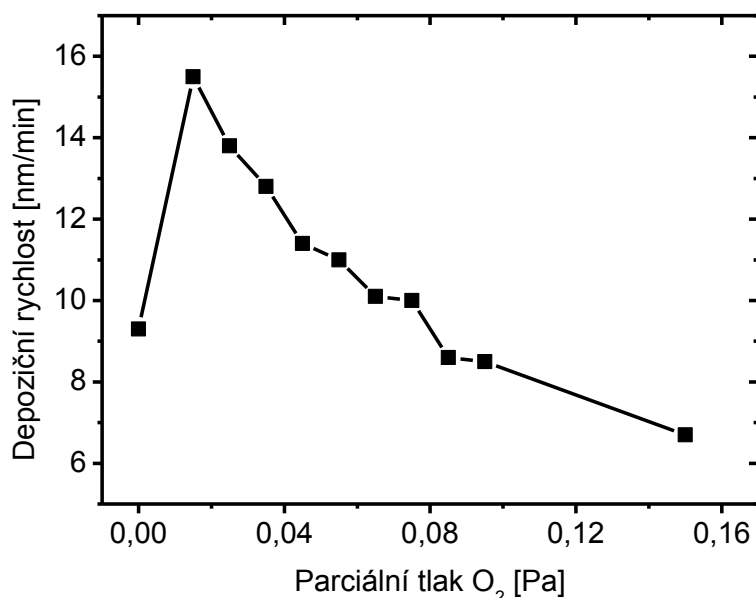
5.2 Sloučeninové vrstvy tantalu

Z důvodu potlačeného hysterezního chování byla pro přípravu sloučeninových vrstev v této práci zvolena metoda konstantního parciálního tlaku reaktivního plynu v komoře pomocí zpětnovazební regulace (PID) průtoku reaktivního plynu.

5.2.1 Oxidy tantalu

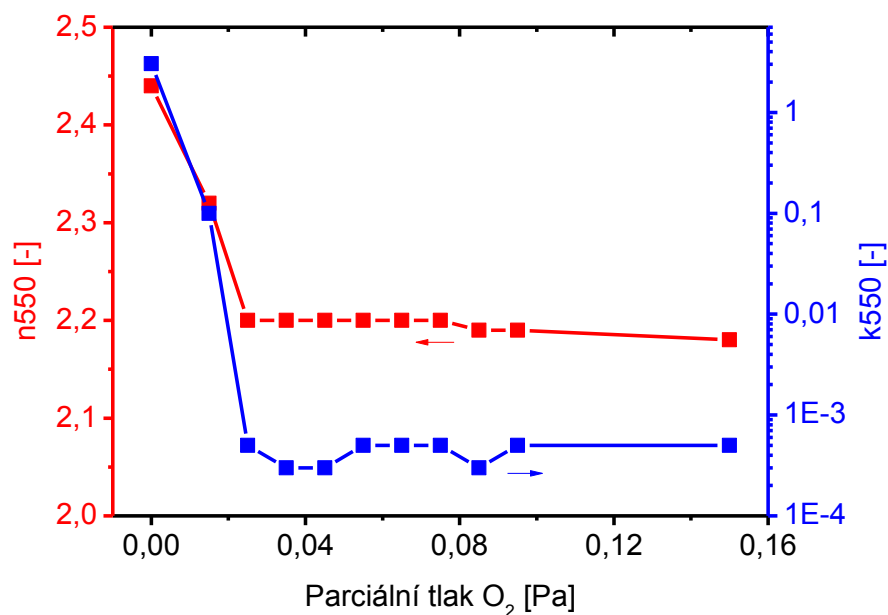
Nejdříve byla připravena a vyšetřována série oxidů tantalu v závislosti na parciálním tlaku kyslíku za účelem nalezení optimálního parciálního tlaku pro následnou depozici oxynitridů tantalu. Vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla v tomto případě nastavena na 10 mm.

Na obr. 5.3 je znázorněna závislost depoziční rychlosti vrstev na parciálním tlaku kyslíku v komoře. Při nízkém parciálním tlaku kyslíku ($<0,03$ Pa) je povrch terče stále z velké míry nepokrytý sloučeninou. Z tohoto důvodu je tok rozprášených atomů od terče stále relativně vysoký. Vrstvu rostoucí na substrátu však kromě atomů tantalu tvoří navíc i atomy kyslíku, což vede k nárůstu depoziční rychlosti. S dalším růstem parciálního tlaku kyslíku se ale pokrývá stále větší část terče a převládne efekt snížení depoziční rychlosti kovových atomů z důvodu obecně nižšího rozprašovacího výtěžku kovu z oxidové vrstvy než z čistého kovu. Klesá tím pádem i depoziční rychlost oxidů.



Obr. 5.3 : Závislost depoziční rychlosti oxidových vrstev tantalu na parciálním tlaku kyslíku v komoře řízené PID regulací. Vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 10 mm, délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

Na obr. 5.4 jsou znázorněny optické konstanty pro vlnovou délku 550 nm pro oxidové vrstvy tantalu deponované při různém parciálním tlaku. Index lomu n popisuje rychlost šíření světla v dané látce a extinkční koeficient k udává míru útlumu procházejícího záření absorpcí. Čistě kovová tantalová vrstva je neprůhledná, index lomu i extinkční koeficient tak mají vysokou hodnotu. Se zvyšujícím se parciálním tlakem kyslíku dochází k rychlému poklesu hodnot n i k až na hodnoty, které jsou typické pro stechiometrické oxidy tantalu. Z obrázku je dále vidět, že pro vrstvy deponované při parciálním tlaku kyslíku 0,025 Pa a vyšším se optické konstanty téměř neliší. Další analýzy však nebyly provedeny a nelze tak jednoznačně rozhodnout zda složení vrstev odpovídá spíše fázi TaO₂ nebo Ta₂O₅, popřípadě při jakém parciálním tlaku se začne tvořit druhý oxid. Depozice byla provedena i při výrazně vyšším parciálním tlaku 0,15 Pa, ani v tomto případě ale nelze pozorovat změnu optických konstant odpovídající změně stechiometrie vrstev.



Obr. 5.4 : Index lomu a extinkční koeficient pro vlnovou délku 550 nm pro oxidy deponované při různých parciálních tlacích kyslíku řízených PID regulací. Vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 10 mm, délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

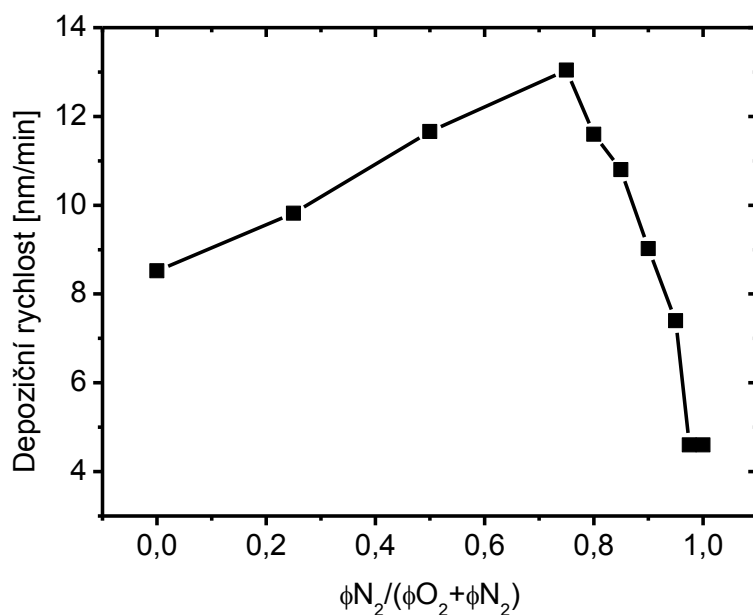
U připravených oxidů bylo také provedeno měření pnutí. Pro čistě kovovou tantalovou vrstvu bylo naměřeno tahové pnutí 1,25 GPa. Po přidání kyslíku došlo ke zřetelnému poklesu pnutí, které bylo z důvodu malé hodnoty těžko měřitelné pouze z průhybu křemíkového proužku. Tento pokles je pravděpodobně způsoben snížením koeficientu teplotní roztažnosti, vyplňováním vakancí ve vrstvě kyslíkovými atomy a/nebo zabudováváním kyslíkových atomů do krystalové mřížky v intersticiálních polohách. První efekt vede k poklesu termálního tahového pnutí, které je způsobené rozdílným koeficientem tepelné roztažnosti tantalu a křemíkového substrátu. Další dva efekty pak vedou ke vzniku dodatečného tlakového pnutí ve vrstvách, které do určité míry vyrovnává původně přítomné pnutí tahové [23]. Hodnoty vnitřního pnutí pro oxidové vrstvy byly tak výrazně menší než 1 GPa, a to bez výrazné závislosti na parciálním tlaku kyslíku.

5.2.2 Oxynitridy tantalu

Pro následnou depozici oxynitridů bylo žádoucí zachovat co nejvyšší depoziční rychlost. Zároveň ale bylo potřeba zvolit celkový parciální tlak reaktivních plynů tak, aby i při malých podílech reaktivních plynů v celkovém toku byly jejich průtoky dostatečné pro úspěšnou regulaci. Celkový parciální tlak reaktivních plynů v komoře při depozici oxynitridů tantalu byl tedy zvolen 0,095 Pa.

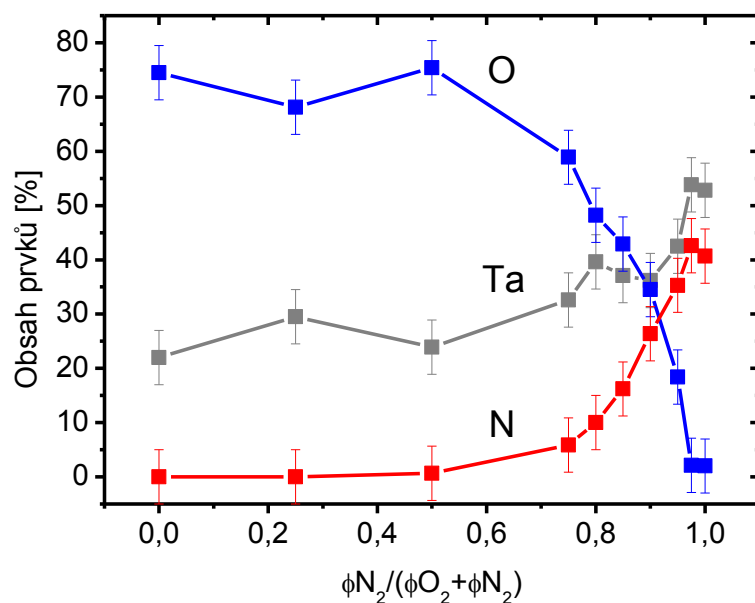
Pro efektivní depozici oxynitridů bylo potřeba disociovat a aktivovat dusík. Bylo tedy nutné umístit přívodní trubičku reaktivních plynů ještě blíže k terči (tj. do oblasti ještě hustšího plazmatu) než v případě oxidů. Jako optimální byla zvolena vzdálenost trubičky od terče 7 mm.

Na obr. 5.5 je znázorněna depoziční rychlost pro různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do komory. Vyšší depoziční rychlosti pro vrstvy připravené při 25% až 85% dusíku v celkovém toku reaktivních plynů pravděpodobně souvisí se změnami hustoty rostoucí vrstvy [9] a zároveň se změnou stechiometrie sloučeniny na povrchu terče a stupněm jeho pokrytí. Maximální depoziční rychlost byla dosažena při 75% dusíku v celkovém toku.



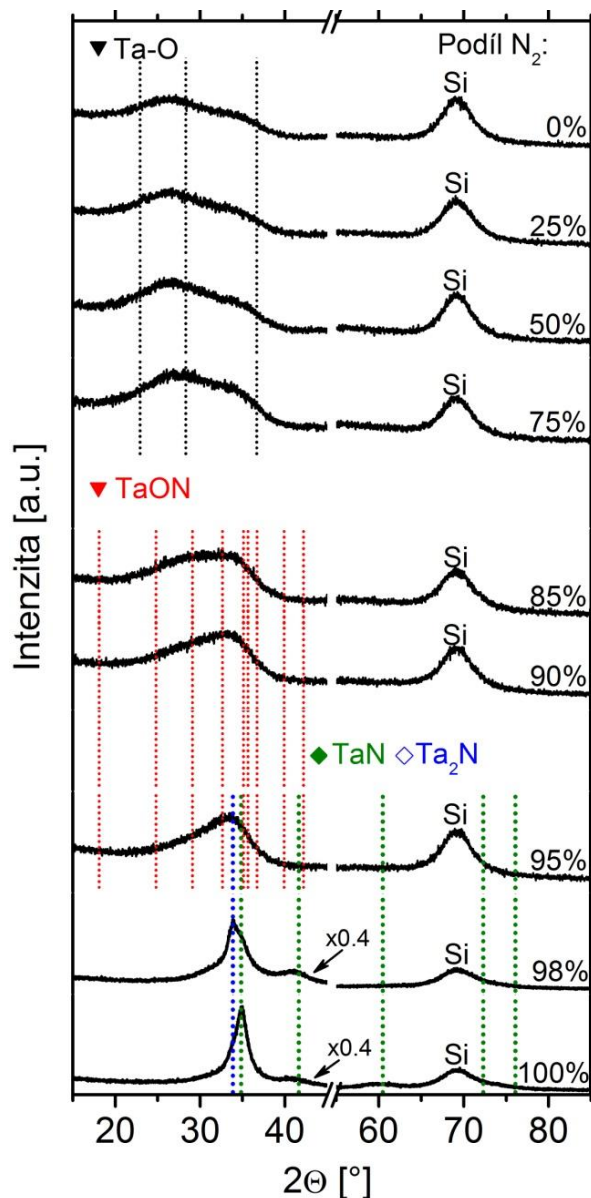
Obr. 5.5: Závislost depoziční rychlosti oxynitridových vrstev na podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do komory. Celkový tlak byl ve všech případech 0,095 Pa a vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 7 mm, Délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

Z obr. 5.6 je vidět, že pro podíly dusíku v toku reaktivních plynů menší než 50% je obsah atomárního dusíku ve vrstvách minimální a to i přesto, že reaktivní plyny byly přivedeny trubičkou do oblasti hustého plazmatu před terčem. Nicméně pro podíly nad 50% lze již vidět nárůst podílu dusíku za současného poklesu podílu kyslíku a tato závislost je poměrně plynulá. Za zvolených depozičních podmínek je tedy možné řídit výsledný obsah dusíku ve vrstvě. S rostoucím podílem dusíku v toku reaktivních plynů zároveň roste i podíl tantalu ve vrstvách. To může být způsobeno větším rozprašovacím výtěžkem z terče v důsledku změny stechiometrie sloučeniny na povrchu terče a také se stupněm pokrytí povrchu terče sloučeninou. Nicméně podíl prvků je vyjádřen v procentech a vyšší podíl tantalu tak nemusí nutně znamenat jeho větší absolutní množství ve vrstvách.



Obr. 5.6: Relativní obsah jednotlivých prvků v připravených oxynitridových vrstvách tantalu v závislosti na podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do komory s vyznačenými chybovými úsečkami. Celkový tlak reaktivních plynů byl 0,095 Pa, vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 7 mm, délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

Na obr. 5.7 jsou znázorněny difraktogramy pro oxynitridovou sérii. Pro vrstvy s nízkým obsahem dusíku pozorujeme velice široký pík, který je charakteristický pro amorfni strukturu materiálu (alespoň z pohledu rentgenové difrakce). Od 85% podílu dusíku v toku reaktivních plynů se začíná difrakční pík měnit a jeho maximum se posouvá na pozici odpovídající přítomnosti nanokrystalické fáze TaON. Nicméně pík zůstává velice široký, může to tedy také znamenat přítomnost několika fází najednou, a to jak oxynitridových, tak čistě oxidových a nitridových. Při 95% podílu dusíku se již začíná objevovat krystalický pík. Až při 98% podílu se ale objevuje ostrý a zřetelný pík hexagonální fáze Ta₂N, který při 100% podílu vystřídá pík kubické fáze TaN.



Obr. 5.7: Rentgenová difrakce připravených oxynitridových vrstev Ta v závislosti na podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do komory. Celkový tlak reaktivních plynů byl 0,095 Pa, vzdálenost přírodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 7 mm, délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

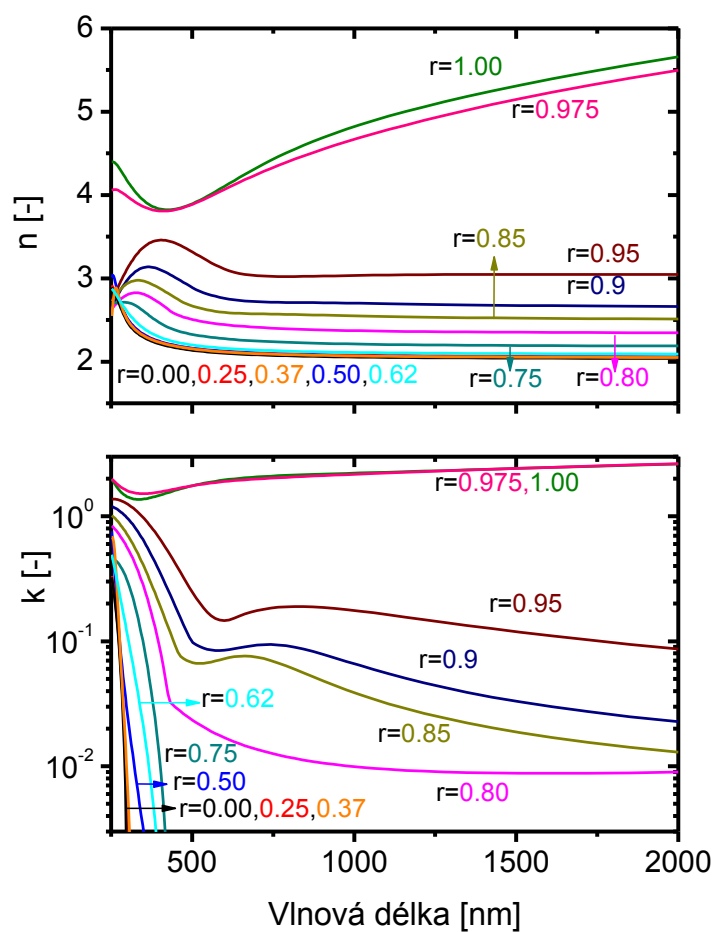
Na obr. 5.8 jsou znázorněny optické konstanty n a k pro všechny vrstvy z oxynitridové série a pro široké spektrum vlnových délek. Na obr. 5.9 je pak šířka zakázaného pásu v závislosti na různém podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do komory. E_g je zakázaný pás, E_t je interval energie kde stavy elektronů ještě úplně nevymizely, respektive součet intervalů energií na obou stranách zakázaného pásu.

Vrstvy připravené při podílu dusíku 0, 25 a 37% vykazují v podstatě stejné optické vlastnosti, typické pro oxidy. Jejich zakázaný pás je přibližně 4 eV (pro 37% je trochu užší, zřejmě z důvodu již nenulového obsahu dusíku ve vrstvě) s ostrým přechodem (tj. nulovým E_t), dá se proto předpokládat vysoká elektrická rezistivita.

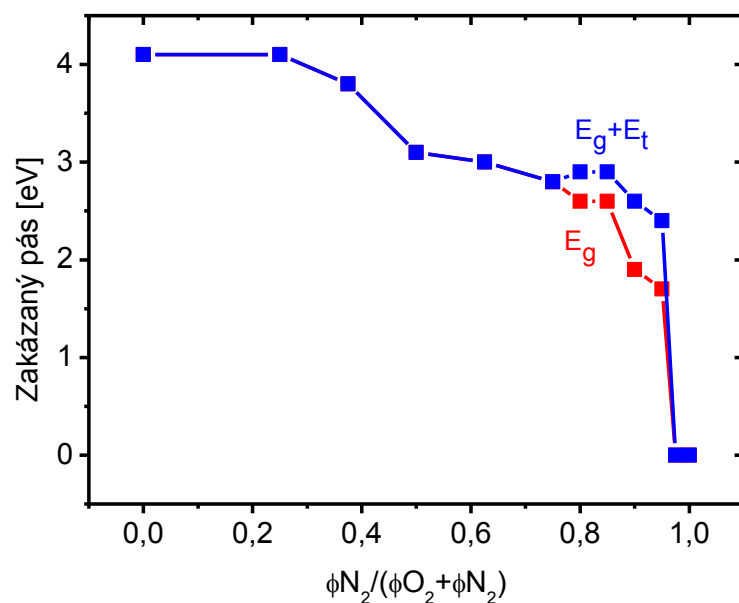
Pro vrstvu připravenou při podílu dusíku 50% je již zakázaný pás výrazněji užší (3,1 eV), o čemž svědčí i mírně rozdílný extinkční koeficient (absorpce delších vlnových délek), přestože obsah dusíku ve vrstvě je stále minimální. Index lomu je stejný jako v předchozích dvou případech. Vrstvy připravené při podílu dusíku 62 a 75% mají již vyšší obsah dusíku, přesto se zakázaný pás liší pouze nepatrně (3 a 2,8 eV). I tento rozdíl se ale projevuje na extinkčním koeficientu. Index lomu je o něco málo vyšší.

Vrstvy připravené při podílu dusíku 80 až 95% již mají nenulovou oblast E_t , samotný zakázaný pás se ale zužuje, čemuž odpovídá i prudký nárůst extinkčního koeficientu pro 500 nm (již oblast viditelného světla). Nenulová oblast E_t je pravděpodobně způsobena velkým počtem defektů ve vrstvách [9] a souvisí s tím i nenulový extinkční koeficient pro všechny vlnové délky. Šířka oblasti $E_g + E_t$ je pro vrstvy při 80 a 85% stejná (2,6 + 0,3 eV), nicméně extinkční koeficient se poměrně výrazně liší, což zřejmě svědčí o rozdílné pravděpodobnosti výskytu elektronových stavů v této oblasti.

Nitridové vrstvy připravené při podílu dusíku 97,5 a 100% vykazují v podstatě stejné chování, pouze index lomu se mírně liší. Již neměřitelný zakázaný pás potvrzuje jejich kovový charakter. Stejně tak je tomu důkazem vysoký extinkční koeficient pro všechny vlnové délky.



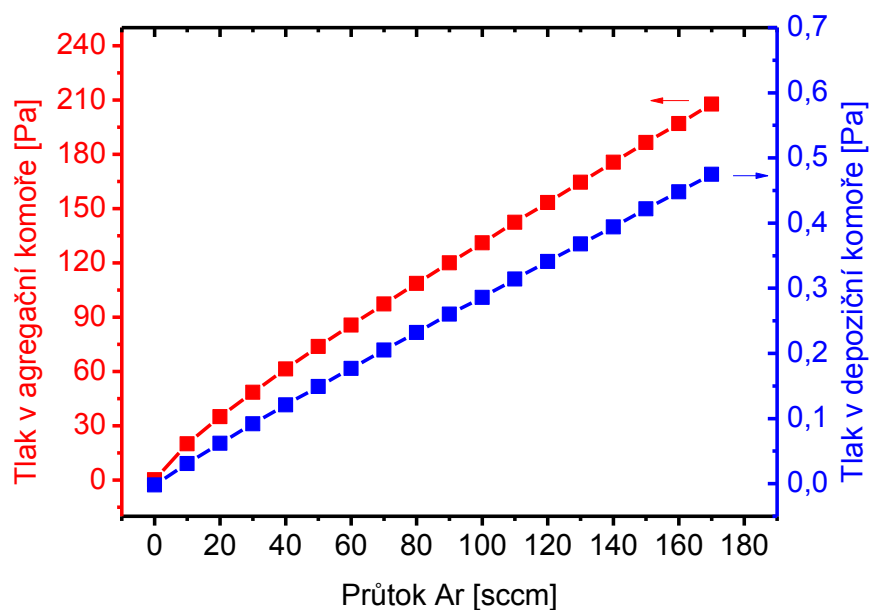
Obr. 5.8: Optické konstanty n a k připravených oxynitridových vrstev tantalu pro různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do kmory ($r = \phi_{N_2}/(\phi_{O_2} + \phi_{N_2})$). Celkový tlak reaktivních plynů byl 0,095 Pa, vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 7 mm, délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.



Obr. 5.9: Šířka zakázaného pásu a intervalu E_t připravených oxynitridových vrstev tantalu v závislosti na podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do komory. Celkový tlak reaktivních plynů byl 0,095 Pa, vzdálenost přívodní trubičky reaktivních plynů od terče byla 7 mm, délka pulzu byla 50 μ s, opakovací frekvence pulzů 170 Hz a průměrný výkon v periodě 200 W.

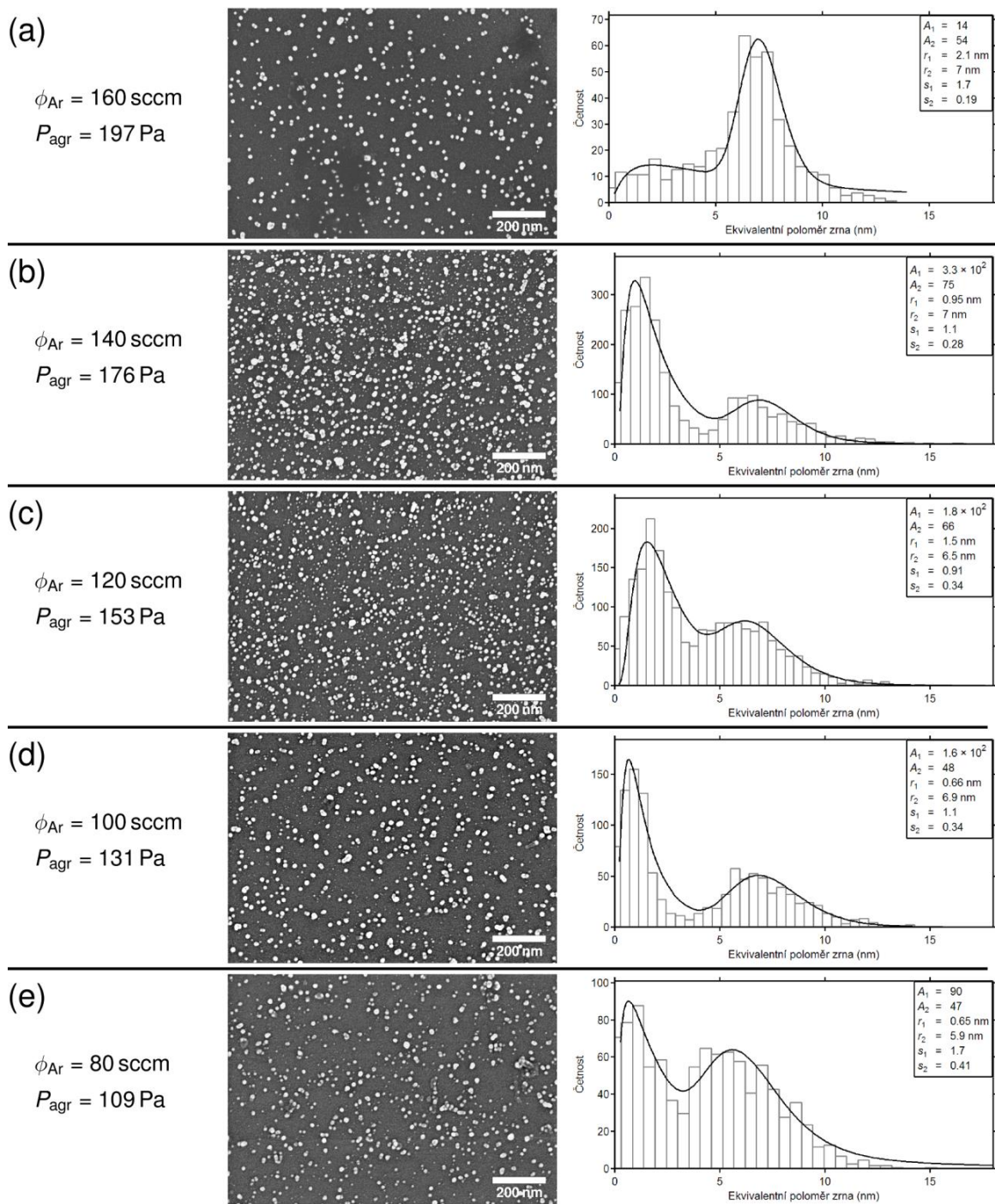
5.4 Nanoklastry mědi

Před samotnou depozicí nanoklastrů byla měřena závislost tlaku v agregační komoře zdroje klastrů a v depoziční komoře na průtoku argonu do agregační komory. Vzdálenost magnetronu ve zdroji klastrů od štěrbin byla 15 cm, škrtící ventil byl plně otevřen a průměr štěrbin byl 4 mm. Tato závislost je znázorněna na obr. 5.10. Z obrázku lze vidět, že přestože tlak v agregační komoře zdroje klastrů dosahoval během měření až 200 Pa, tlak v hlavní depoziční komoře se ani při velkých průtocích argonu příliš neměnil a zůstal na nízkých hodnotách (desetiny Pa). To potvrzuje, že lze tyto dva systémy spojit a provádět tak kombinované depozice vrstev a kovových nanoklastrů.



Obr. 5.10: Závislost tlaku v agregační komoře zdroje klastrů a v depoziční komoře na průtoku argonu do agregační komory pro vzdálenost magnetronu ve zdroji klastrů od štěrbin 15 cm, plně otevřený škrtecí ventil a průměr štěrbin 4 mm.

Následně bylo provedeno pět depozic nanoklastrů na křemíkové substráty pro průtoky argonu 80 až 160 sccm. K napájení magnetronu v agregační komoře byl použit zdroj SIPP2000USB od firmy Melec ve stejnosměrném módu a při konstantním výkonu 150 W. Obrázky z elektronového mikroskopu a odpovídající četnosti nanoklastrů v závislosti na jejich velikosti jsou znázorněny na obr. 5.11.



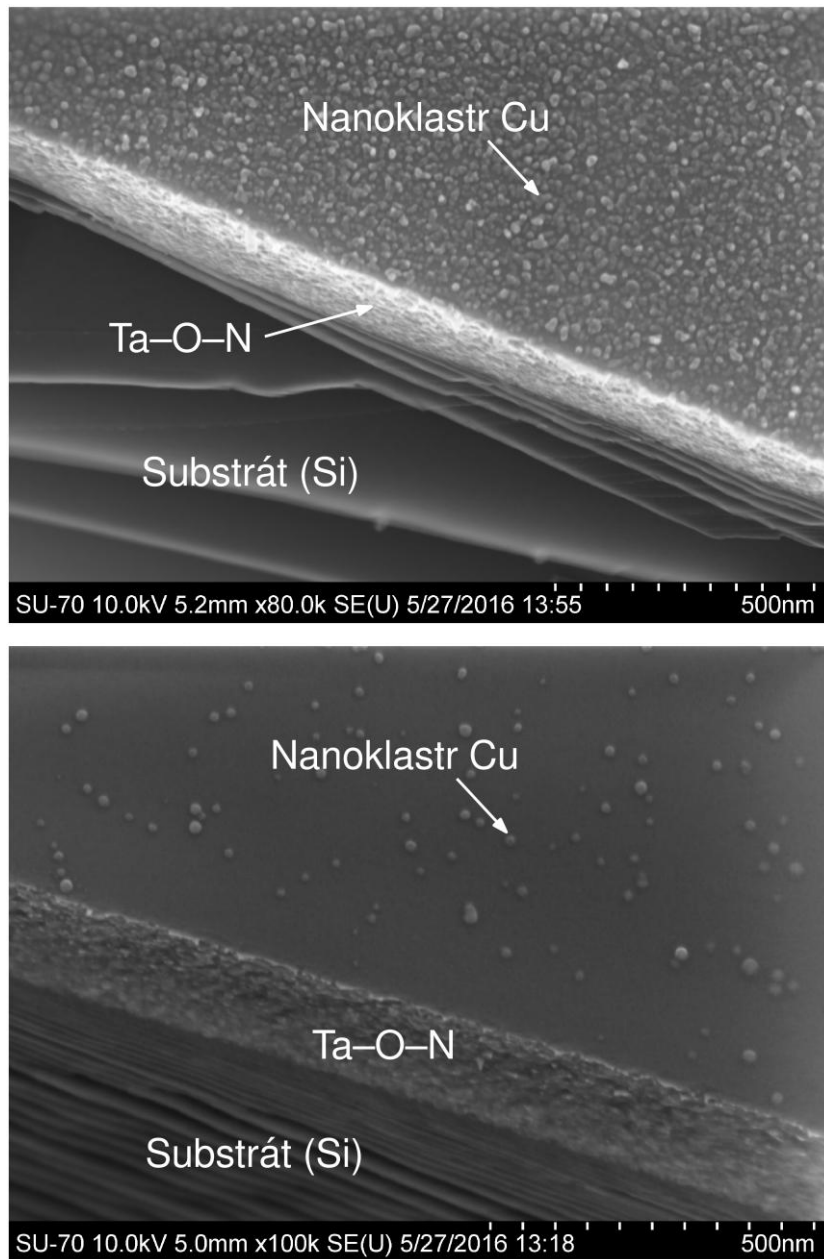
Obr. 5.11: Zobrazení nanoklastrů elektronovým mikroskopem a jejich odpovídající četnosti v závislosti na velikosti pro průtoky argonu do agregáční komory zdroje klastrů 80, 100, 120, 140 a 160 sccm. Četnosti jsou proloženy křivkou dvou logaritmicko-normálních rozdělení. K napájení magnetronu v agregáční komoře byl použit zdroj SIPP2000USB od firmy Melec ve stejnosměrním módu a při konstantním výkonu 150 W.

Četnosti byly proloženy křivkou dvou logaritmicko-normálních rozdělání. Pro každý vzorek lze pozorovat dva oddělené píky (první pík na pozici od 0,66 nm do 2,1 nm, druhý pík na pozici od 5,9 nm do 7 nm) v četnosti pro různé velikosti nanoklastrů, v některých případech velice výrazné. Jak ukázali A. Marek et al. [24], toto chování se může projevit při určitém velmi malém parciálním tlaku kyslíku v agregační komoře. V případě experimentů na obr. 5.11 sice kyslík do agregační komory napouštěn nebyl, nicméně i tak je možná jeho přítomnost např. desorpcí ze stěn. Dalším možným vysvětlením existence píku, který odpovídá větším nanoklastrům, by mohlo být i vzájemné slévání jednotlivých menších nanoklastrů po jejich dopadu na substrát.

Podle teorie při nižších tlacích dominují dvou-částicové srážky, což má za následek malé množství velkých nanoklastrů. Při vyšších tlacích naopak dominují tří-částicové srážky, kdy se klastrů generuje více, ale jejich růst je omezen. Nicméně pro experimentální výsledky nelze pozorovat žádnou výraznou závislost velikosti a počtu nanoklastrů na tlaku v agregační komoře. Různý počet nanoklastrů na substrátu je ale pravděpodobně důsledkem toho, že analýza na elektronovém mikroskopu byla pro každý vzorek provedena na jiném místě vzorku (tento rozdíl v množství nanoklastrů lze vidět i na obr. 5.12).

4.5 Kombinovaná depozice vrstev Ta-O-N a nanoklastrů mědi

Na závěr byla provedena kombinovaná depozice měděných nanoklastrů na již vytvořenou vrstvu Ta-O-N. Jednalo se o vrstvu vytvořenou při podílu dusíku v toku reaktivních plynů 90% (další depoziční podmínky viz kapitola 5.2.2). Měděné nanoklastry byly deponovány při tlaku v agregační komoře 176 Pa (průtok argonu 140 sccm) a při výkonu DC výboje 150 W. Na obr. 5.12 lze vidět snímky z elektronového mikroskopu provedené na různých místech výsledných vzorků, na kterých jsou vidět jak nanoklastry, tak oxynitridová vrstva a křemíkový substrát.



Obr. 5.12: Zobrazení měděných nanoklastrů na vrstvě oxynitridu tantalu elektronovým mikroskopem. Každý snímek je pořízen na jiném místě vzorku. Vrstva Ta-O-N byla připravena při podílu dusíku v toku reaktivních plynů 90% na křemíkový substrát. Nanoklastry byly deponovány při tlaku v agregáční komoře 176 Pa při výkonu DC výboje 150 W.

6 Závěr

Tato diplomová práce se věnuje kombinované depozici vrstev Ta-O-N a měděných nanoklastrů. Vrstvy byly připraveny vysoko-výkonovým pulzním magnetronovým naprašováním, klastry pak pomocí zdroje typu GAS (tzv. *gas aggregation source*). Současný stav problematiky obou oblastí je shrnuta v kapitole 2 a byl tak splněn první cíl této práce.

Druhým cílem bylo zvládnout přípravu vrstev a kovových nanoklastrů na depozičním zařízení a provést charakterizaci jejich vlastností na přístrojích pro měření morfologie povrchu, tloušťky, vnitřního pnutí a optických vlastností. Depoziční aparatura a přístroje použité pro analýzu vrstev jsou popsány v kapitole 4. Úkol byl splněn samostatným provedením řady depozic a podílením se na následných analýzách připravených vzorků.

Hlavním cílem této diplomové práce pak bylo vyhodnotit výsledky měření a pokusit se nalézt korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev. Výsledkům je věnována kapitola 5. Nejprve byly proměřeny hysterezní křivky (závislosti napětí na průtoku reaktivního plynu) kvůli nalezení optimálních podmínek pro depozici. Ukázalo se, že hysterezní chování se neobjevuje ani při nízkých čerpacích rychlostech turbomolekulární vývěvy. Následně byla připravena a vyšetřována série oxidů tantalu v závislosti na parciálním tlaku kyslíku za účelem nalezení optimálního parciálního tlaku pro následnou depozici oxynitridů tantalu. Celkový parciální tlak reaktivních plynů v komoře při depozici oxynitridů byl zvolen 0,095 Pa a pro efektivní aktivaci dusíku byla zvolena poloha přívodní trubičky reaktivních plynů 7 mm od terče. Pro podíl dusíku v toku reaktivních plynů nad 50% bylo možné pozorovat plynulý nárůst podílu dusíku za současného poklesu podílu kyslíku v připravených vrstvách. Za zvolených depozičních podmínek bylo tedy možné řídit výsledný obsah dusíku ve vrstvě a tím pádem i šířku zakázaného pásu v široké oblasti hodnot od 4,1 do 1,7 eV. Vrstvy se sníženým zakázaným pásem lze tedy potenciálně využít pro fotokatalytický rozklad vody po ozáření světlem ve viditelné oblasti.

Pro další možné zvýšení efektivity fotokatalytického jevu bylo provedeno několik zkušebních depozic měděných nanoklastrů. Nanoklastry byly nejprve deponovány na křemíkové substráty při různých tlacích v agregační komoře. Nebyla pozorována žádná výrazná závislost mezi velikostí nanoklastrů a tlakem v agregační komoře. Pro všechny vzorky ale došlo k rozdělení četnosti nanoklastrů mezi dva píky, což může být způsobeno přítomností zbytkového množství kyslíku v agregační komoře nebo sléváním malých nanoklastrů do větších. Nakonec byla provedena kombinovaná depozice nanoklastrů na již vytvořenou vrstvu Ta-O-N.

Jako další krok v tomto výzkumu je zejména nutné proměřit polohu valenčního a vodivostního pásu připravených oxynitridových vrstev. Dále je nutné detailně prozkoumat možnosti depozice nanoklastrů, zejména pak závislosti velikosti a hustoty toku klastrů na parametrech, jako je složení a teplota plynu, vzdálenost výstupní štěrby od povrchu terče, velikost štěrby, výkon a další parametry výboje.

7 Literatura

- [1] W. D. Westwood: Sputter Deposition, New York, AVS, 2003.
- [2] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159.
- [3] D. Lundin, K. Sarakinos, An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering, *Journal of Materials Research* 27 (2012) 780.
- [4] A. Anders et al., High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 113303.
- [5] J. Čapek et al., Steady state discharge optimization in high-power impulse magnetron sputtering through the control of the magnetic field, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 023301.
- [6] A. Anders, J. Čapek, M. Hála, L. Martinu, The ‘recycling trap’: a generalized explanation of discharge runaway in high-power impulse magnetron sputtering, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 012003.
- [7] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček et al., Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *Thin Solid Films* 475 (2005) 208.
- [8] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskočil, Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 19 (1986) L187.
- [9] J. Rezek et al., High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of Ta–O–N films with tunable composition and properties, *Thin Solid Films* 566 (2014) 70.
- [10] O. Banakh et al., Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 513 (2006) 136.

- [11] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253.
- [12] Ch. Liao, Ch. Huang, J. C. S. Wu, Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting, *Catalysts* 2 (2012) 490.
- [13] J. D. Aiken III, R. G. Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145 (1999) 1.
- [14] C. Binns, Nanoclusters deposited on surfaces, *Surface Science Reports* 44 (2001) 1.
- [15] V. Straňák et al., Size-controlled formation of Cu nanoclusters in pulsed magnetron sputtering system, *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 2755.
- [16] J. Polášek, K. Mašek, A. Marek, J. Vyskočil, Effects of oxygen addition in reactive cluster beam deposition of tungsten by magnetron sputtering with gas aggregation, *Thin Solid Films* 591 (2015) 194.
- [17] S. Dracheľ, V. Straňák et al., Pulsed gas aggregation for improved nanocluster growth and flux, *Phys. Status Solidi A* 211 (2014) 1189.
- [18] I. M. Goldby, Dynamics of molecules and clusters at surfaces, disertační práce, University of Cambridge, 1996.
- [19] A. Shelemin et al., Preparation of metal oxide nanoparticles by gas aggregation cluster source, *Vacuum* 120 (2015) 162.
- [20] K. Wegner et al., Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) R439.
- [21] Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual, Veeco Instruments Inc., 2005.
- [22] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [23] D. Winau et al., The influence of oxygen on intrinsic stress and growth of iron and nickel films, *Applied Physics Letters* 59 (1991) 1072.

- [24] A. Marek et al., Gas aggregation nanocluster source - Reactive sputter deposition of copper and titanium nanoclusters, Surface & Coatings Technology 205 (2011) S573.