Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

Bakalářská práce

Pulzní magnetronové naprašování multikomponentních vrstev a měření jejich elektrické vodivosti a mechanických vlastností

Michaela Kotrlová

Plzeň 2014

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením pana prof. RNDr. Jaroslava Vlčka, CSc. a odborným dohledem Ing. Pavla Mareše s použitím literatury, jejíž seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 31.7.2014 ……

Michaela Kotrlová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce panu prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za vlídný přístup a motivaci v průběhu celého bakalářského studia. Dále pak Ing. Pavlu Marešovi za jeho ochotu, trpělivost a cenné rady. Děkuji také své rodině, nejbližším přátelům a kolegům za podporu a porozumění, a to jak v oblasti studií, tak i v osobním životě.

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou multikomponentních vrstev na bázi Hf-B-C-N. Zkoumáno bylo celkem šest tenkých vrstev, které byly rozděleny do dvou sérií v závislosti na obsahu Hf v erozní zóně terče (15 % nebo 45 %) a podílu N_2 ve směsi plynů. Tyto vrstvy byly připraveny pulsní magnetonovou depozicí na depoziční aparatuře Balzers BAS 450. Dále pak byly měřeny mechanické vlastnosti, elektrická rezistivita a oxidační odolnost těchto vrstev.

Bylo zjištěno, že s rostoucím podílem N_2 se mění struktura vrstev z krystalické na amorfní. To má za následek snížení tvrdosti vrstev, pokles elektrické vodivosti a Youngova modulu pružnosti. Dále bylo zjištěno, že depoziční rychlost klesá strměji u vrstev s 45 % Hf v erozní zóně terče, což je způsobeno tím, že Hf má mnohem vyšší afinitu k dusíku než B_4C, a proto se snáze otravuje.

Klíčová slova: Pulsní magnetronové naprašování, Hf-B-C-N, mechanické vlastnosti, elektrická rezistivita, oxidační odolnost

Abstract

This bachelor thesis deals with preparation of multicomponent Hf-B-C-N thin films. Six films divided into two series depending on the content of Hf in the target erosion area (15 % or 45 %) and the N_2 fraction in the gas mixture, were studied. These films were deposited using pulsed magnetron sputtering on the Balzers BAS 450 sputtering system. The thesis focuses on the measurement of mechanical properties, electrical resistivity and oxidation resistance of deposited thin films.

It was found that the increase of the nitrogen content causes the change of the structure from nanocrystalline to amorphous. This has resulted in a decrease of the hardness, electrical resistivity and Young´s modulus. Further, the deposition rate decreases in the case of 45 % Hf in the target erosion area, which is caused by higher affinity of Hf for nitrogen compared with B_4C.

Keywords: Pulsed magnetron sputtering, Hf-B-C-N, mechanical properties, electrical resistivity, oxidation resistance

Obsah

1. Úvod **1**

2. Současný stav problematiky **2**

2.1 Vysokoteplotní keramické materiály 2

2.2 Multikomponentní tenké vrstvy na bázi přechodových kovů 3

2.2.1 Materiály na bázi Ti 3

2.2.2 Materiály na bázi Zr 5

2.2.3 Materiály na bázi Hf 8

2.3 Supertvrdé materiály 11

3. Cíle bakalářské práce **15**

4. Metody zpracování **16**

4.1 Rozdělení depozičních procesů 16

4.1.1 Napařování 16

4.1.2 Naprašování 16

4.1.3 Diodové naprašování 17

4.1.3.1 DC naprašování 18

4.1.3.2 RF naprašování 18

4.1.4 Magnetronové naprašování 19

4.1.4.1 Naprašování DC magnetronem 20

4.1.5 Reaktivní naprašování 20

4.1.6 Pulsní magnetronové naprašování 21

4.2 Depoziční aparatura 24

4.2.1 Popis depoziční aparatury 24

4.2.2 Námi použité depoziční parametry 26

4.2.3 Složení terče a rozložení substrátů 26

4.3 Měření mechanických vlastností 27

4.3.1 Měření tvrdosti 27

4.3.2 Měření Youngova modulu pružnosti 29

4.4 Měření depoziční rychlosti a pnutí 30

4.4.1 Tloušťka vrstvy 30

4.4.2 Pnutí ve vrstvě 31

4.5 Určení fázového složení 32

4.5.1 XRD (X-Ray difraction) 32
4.6 Měření rezistivity 33
5. Výsledky a diskuse 35
5.1 Vzorky 35
5.2 Depoziční podmínky 35
5.2.1 Depoziční rychlost 35
5.2.2 Fázové složení 36
5.2.3 Mechanické vlastnosti 38
5.2.4 Rezistivita 41
5.2.5 Oxidační odolnost 42
6. Závěr 44
7. Seznam použitých materiálů 45

1. Úvod

Již od dob prvních lidí tvořily materiály velmi významnou úlohu v každodenním životě člověka. Tato skutečnost měla za následek zkoumání materiálových vlastností a snahu o jejich neustálé vylepšování.

Nejprve byly známé pouze materiály přírodní, jako je například dřevo či kámen. Postupem času však lidé uměli vyrábět třeba keramiku a posléze také kovy. A právě kovové materiály se staly nejvýznamnějšími v celé historii člověka.

Současný vývoj materiálů se však od minulosti poněkud liší. Materiály jsou dnes vytvářeny na základě teoretických výpočtů, kdy se předem určí požadované vlastnosti materiálu a ten se pak vyvíjí. V dnešní době je velký zájem věnován vytváření tenkých vrstev, díky nimž lze významně ovlivnit vlastnosti původního materiálu. Zlepšit lze například tvrdost, otěruvzdornost, chemickou odolnost či elektrické vlastnosti. Díky tomu lze vytvořené materiály použít třeba v elektrotechnice, kosmonautice nebo medicíně.

Tato bakalářská práce se zabývá popisem Hf-B-C-N vrstev, které vykazují vysokou tvrdost a oxidační odolnost. Na KFY ZČU jsou tyto vrstvy vytvářeny metodou pulsního magnetronového naprašování. Následně jsou pak tyto vrstvy podrobeny řadě materiálových testů a mechanickým zkouškám, aby bylo možné co nejpřesněji vyhodnotit výsledné vlastnosti těchto vrstev.

I přes to, že je vytváření tenkých vrstev v současné době velice moderní, jedná se o oblast dosti neprobádanou. V dohledné době je tedy třeba vynaložit ještě spoustu úsilí k objasnění některých principů a jevů. Odměnou však bude schopnost vytvářet kvalitnější a odolnější materiály, které bude možné využít v různých směrech lidského života.

2. Současný stav problematiky

2.1 Vysokoteplotní keramické materiály

Pojem vysokoteplotní keramické materiály je užíván pro materiály, které jsou odolné vůči oxidaci až do teplot kolem 2000 °C. Vývoj těchto materiálů byl motivován nedostatečnou oxidační odolností povrchů tehdejší doby. První rozsáhlý výzkum v této oblasti byl prováděn v 60. letech 20. století. Zejména kvůli jejich oxidační odolnosti a vysokému bodu tání je možné tyto materiály použít v kosmonautice či letectví. Vysokoteplotní keramické materiály jsou většinou připraveny slinováním za vysokých teplot a tlaků. Změnou podmínek přípravy těchto materiálů lze měnit také jejich strukturu a vlastnosti. Práce [1] se zabývá procesem oxidace a její rychlostí u vysokoteplotních materiálů při teplotách do 2000 °C.

V poslední době jsou v této oblasti zkoumány zejména diboridy přechodových kovů, především pak ZrB_2 a HfB_2, a to díky jejich vhodným vlastnostem jako je například vysoká tvrdost, vysoká oxidační odolnost, vysoká teplota tání, vysoká odolnost proti opotřebení a také vysoká elektrická vodivost. Díky těmto vlastnostem mohou být výše zmíněné materiály hojně využívány v průmyslu.

Článek [2] pojednává o oxidačním chování $HfB_2 - SiC$ (20 obj. % SiC) během izotermické expozice v rozsahu teplot $1400-2000$ °C. Popisované vzorky byly připraveny plasmovým slinováním při teplotě 2100 °C. Dle uvedených výsledků byla tloušťka oxidační vrstvy, která se vytvořila na povrchu vzorků, menší než 20 μm při teplotě do 1500 °C a vzrostla na 65 μm při teplotě 1800 °C. Dále bylo zjištěno, že tato oxidační vrstva je složena až ze čtyř různých druhů vrstev. Při teplotě do 1800 °C byly zaznamenány vrstvy pouze tři, a to (I) ochranná SiO_2vrstva, (II) mezivrstva porézního HfO_2 a SiO_2, (III) HfO_2vrstva.

Pod teplotou 1600 °C nepokrývá skelná vrstva (I) celý povrch vzorku. Při teplotě 1600 °C je tloušťka této vrstvy v rozmezí $10-20$ μm. S dalším zvyšováním teploty roste i tloušťka vrstvy (I) a při teplotě 1900 °C dosahuje svého maxima (v některých místech více než 100 μm). Při teplotě 2000 °C je pak tloušťka SiO_2vrstvy menší než 30 μm. Při teplotě nad 1500 °C se začínají ve skelné vrstvě vytvářet bubliny, které mají dramatický účinek na morfologii SiO_2vrstvy při teplotě 1900 °C.

Tloušťka vrstvy (II) (porézního HfO_2 vyplněného SiO_2) je při teplotách 1400−1500 °C zanedbatelná. Při 1600 °C je již tloušťka této vrstvy kolem 10 μm a s rostoucí teplotou dále narůstá. Při 1800 °C se začíná měnit morfologie vrstvy. Namísto rovnoosých HfO_2 zrn, která jsou obsažena v původní HfO_2struktuře, se tato zrna stávají více sloupcovitá. Při 2000 °C pak HfO_2struktura výrazně sloupcovitá a celková tloušťka vrstvy (II) vzroste až na 300 μm.

Vrstva (III), převážně HfO_2vrstva, existuje v rozmezí teplot 1400−1700 °C. Pod teplotou 1500 °C je tato vrstva složena kromě HfO_2také z Si, C a O. Při teplotách mezi 1600 a 1700 °C se vrstva (III) nachází pod vrstvou z HfO_2vyplněného SiO_2 a neroste více než na 5 μm. Při teplotách 1800 °C a vyšších je vrstva (III) nahrazena vrstvou (IV).

Vrstva (IV) je složena převážně z HfB_2, ale obsahuje také SiO_2, Si, O a C. Při 1900 °C se z této vrstvy vytvoří dvě zřetelné vrstvy, HfB_2 s SiO_2 a HfB_2 s Si,O a C. Při 2000 °C se vrstva (IV) rozdělí dokonce na tři vrstvy: nejblíže povrchu se nachází HfB_2 s Si,O a C, pak HfB_2 s SiO_2, nakonec další HfB_2 s Si,O a C, která zahrnuje celý střed vzorku.

Ke zvýšení životnosti materiálů používaných při vysokých teplotách (> 1800 °C) je nutné vyvinout robustnější ochranné skelné vrstvy za použití přídavných látek s SiO_2 pro zvýšení viskozity nebo teploty tání č stabilizace krystalické fáze HfO_2.

2.2 Multikomponentní tenké vrstvy na bázi přechodových kovů

2.2.1 Materiály na bázi Ti

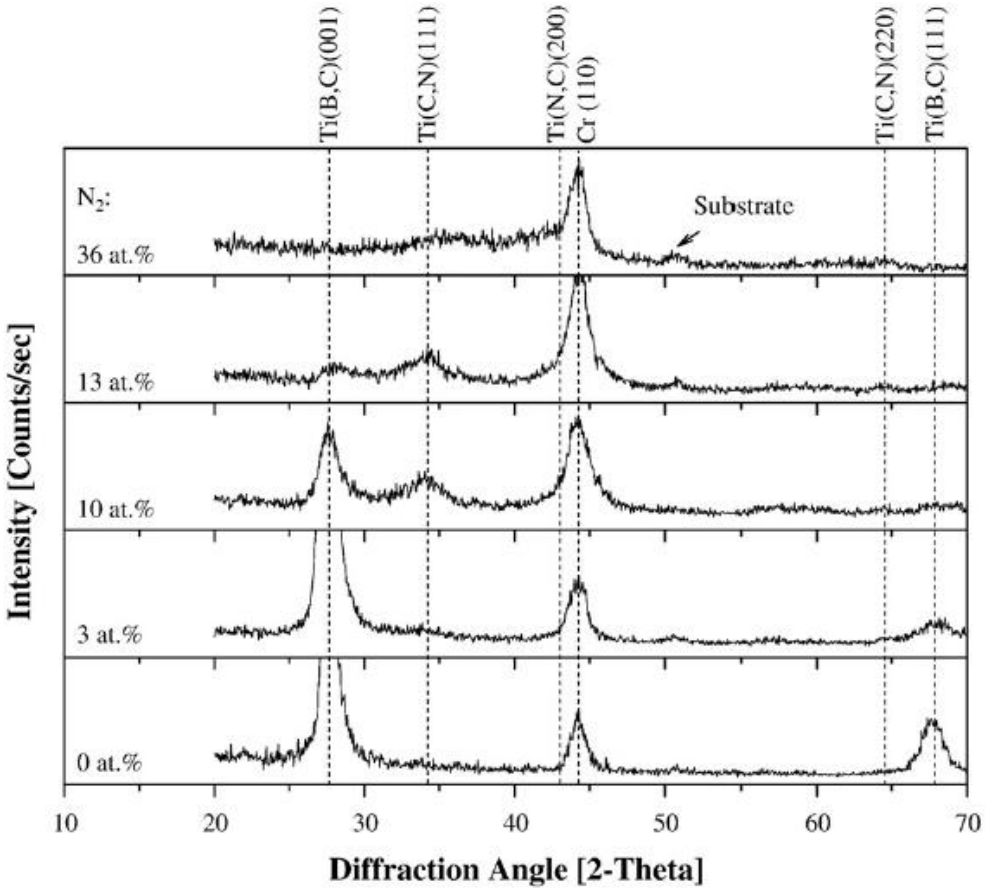
Článek [3] popisuje strukturu a vlastnosti nanokompozitních Ti-B-C-N vrstev s proměnným množstvím obsaženého N_2 připravených s $TiB_2 - TiC$ (20 obj. % TiC) terčem ve směsi Ar-N_2 reaktivních plynů metodou pulsního magnetronového naprašování (P-CFUBMS) [4]. Bylo zjištěno, že struktura, mechanické vlastnosti a odolnost proti opotřebení Ti.B-C-N vrstev vykazují velkou závislost na obsaženém dusíku.

V případě 3 % obsahu N_2 byly Ti-B-C-N vrstvy charakterizovány jako směs nanokolumnárních zrn krystalického Ti(B,C), malého objemového podílu bez uhlíku, amorfního BN a CN_X, které vykazovaly supertvrdost 48,5 GPa. Tyto vrstvy měly ve

srovnání s Ti-B-C povrchy velmi podobnou odolnost proti opotřebení, a to díky malému podílu amorfní fáze ve struktuře vrstvy.

Při zvýšení obsahu N_2 na $10 - 13\ \%$ nahrazují atomy dusíku atomy boru v tuhém roztoku Ti(B, C). Tím dochází k redukci Ti(B, C) fáze doprovázené tvorbou nanokrystalického Ti(C, N) a amorfního BN. Tyto povrchy lze charakterizovat jako nanokrystalické Ti(B, C) a Ti(C, N) fáze zasazené do amorfní BN, CN_X a bezuhlíkaté matrice, ve které byl zaznamenán mírný pokles tvrdosti vrstev ($37 - 45$ GPa) a zlepšení odolnosti proti opotřebení.

Další zvýšení obsahu N_2 na $36\ \%$ mělo za následek výrazné zredukování tvrdé Ti(B, C) fáze a významný nárůst objemového podílu amorfního BN ve vrstvě. Následkem toho došlo k poklesu tvrdosti (15 GPa) a odolnosti proti opotřebení Ti-B-C-N vrstev. Na obrázku 1 je zobrazena XRD analýza Ti-B-C-N vrstev s různým obsahem dusíku.



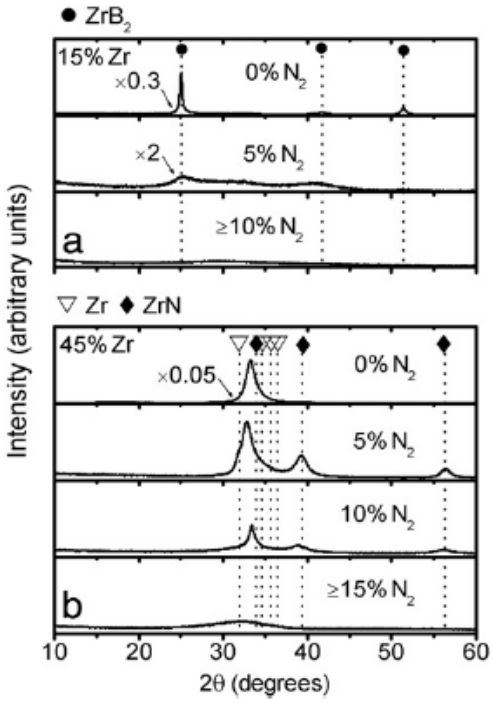
Obr. 1:XRD Ti-B-C-N vrstev v závislosti na obsahu N_2. Převzato z [3].

2.2.2 Materiály na bázi Zr

Nitridy, boridy a karbidy přechodových kovů se vyznačují velkou tvrdostí, což umožňuje aplikaci těchto materiálů v různých odvětvích. ZrN materiály vykazují větší odolnost proti korozi a nižší elektrický odpor [5] než TiN materiály, avšak srovnatelné mechanické vlastnosti.

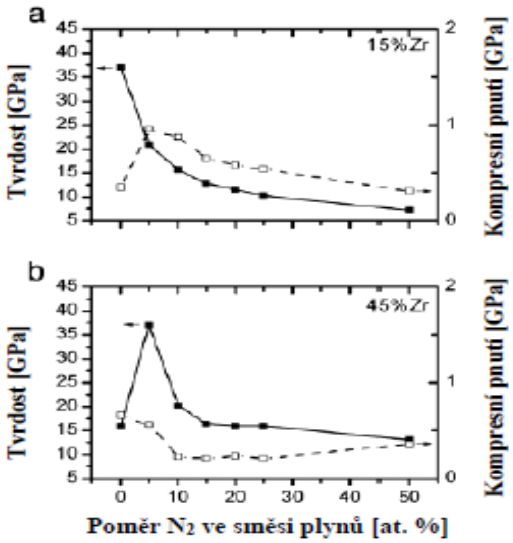
Článek [6] se zabývá přípravou nanokompozitních Zr-B-C-N vrstev deponovaných na křemíkové a skleněné substráty metodou pulsního magnetronového naprašování v N-Ar směsi za použití $B_4C - Zr$ terče s 15 % nebo 45 % Zr v erozní zóně terče. Planární nevyvážený magnetron byl řízen pulsním DC napájecím zdrojem s opakovací frekvencí 10 kHz a s délkou pulzů 85 % periody. Celkový tlak byl 0,5 Pa a teplota substrátu 450 °C. Byly vytvořeny vysoce kvalitní vrstvy bez vad tloušťky $3{,}5-4{,}1$ μm s hladkým povrchem (průměrná drsnost $R_a \leq 4$ nm) a dobrou přilnavostí k substrátu při nízkém tlakovém pnutí (méně než 0,9 GPa).

V čistém Ar s 15 % Zr v erozní zóně terče byly připraveny tvrdé (37 GPa) nanokolumnární vrstvy složení $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ s velmi nízkým tlakovým pnutím (0,4 GPa), vysokou elektrickou vodivostí (elektrický odpor $R = 2{,}3 \times 10^{-6}$ Ωm) a vysokou oxidační odolností na vzduchu až do 650 °C. Při složení směsi 5 % N_2 + 95 % Ar se 45 % Zr v erozní zóně terče byly vyvinuty tvrdé (37 GPa) nanokompozitní $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ vrstvy s nízkým tlakovým pnutím (0,6 GPa), s dokonce vyšší elektrickou vodivostí ($R = 1{,}7 \times 10^{-6}$ Ωm) než tomu bylo u vrstev vytvořených v čistém Ar a vysokou oxidační odolností na vzduchu do teplot 550 °C. Další nárůst podílu N_2 (> 5 %) ve směsi plynů má za následek výrazný pokles tvrdosti vrstev a rapidní nárůst jejich elektrického odporu a oxidační odolnosti na vzduchu při zvýšených teplotách díky nárůstu objemového podílu amorfní fáze s vysokým obsahem dusíku (více než 52 %) v materiálu. Na obrázku 2 je znázorněna XRD Zr-B-C-N vrstev připravených s 15 % (a) nebo 45 % (b) Zr v erozní zóně $B_4C - Zr$ terče s proměnným podílem N_2 ve směsi reaktivních plynů. Jsou zde vyznačeny hlavní difrakční píky ZrB_2 (a), Zr a ZrN (b).



Obr. 2:XRD Zr-B-C-N vrstev s 15 % (a) nebo 45 % (b) Zr v erozní zóně terče s různým obsahem N_2 ve směsi reaktivních plynů. Převzato z [6].

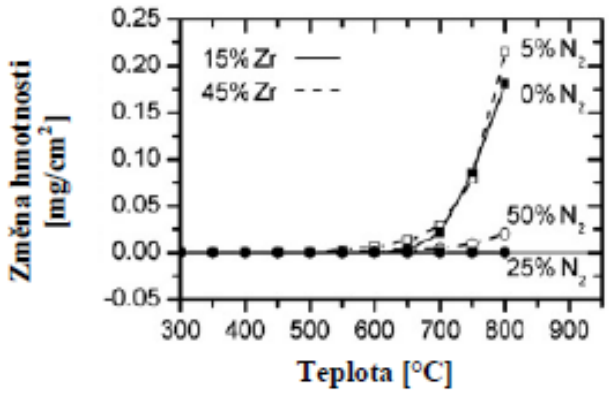
Na obrázku 3 je pak uvedena závislost tvrdosti a pnutí ve vrstvách při různém poměru dusíku ve směsi reaktivních plynů.



Obr. 3: Tvrdost a kompresní pnutí Zr-B-C-N vrstev připravených s 15 % (a) nebo 45 % (b) Zr v erozní zóně $B_4C - Zr$ terče s různým podílem dusíku ve směsi pracovních plynů. Převzato z [6].

Měření oxidační odolnosti bylo prováděno na vrstvách typu ZrB_2, a to na $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ vytvořené v čistém argonu s 15 % Zr v erozní zóně terče a na nanokompozitní $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ vrstvě vytvořené ve směsi 5 % N_2 + 95 % Ar s 45 % Zr v erozní zóně terče. Důvodem byla jejich vysoká tvrdost (37 GPa) a nízký elektrický odpor ($2{,}3 \times 10^{-6}$ Ωm a $1{,}7 \times 10^{-6}$ Ωm). Vyšetřována byla také oxidační odolnost amorfních izolačních vrstev - $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ deponované ve směsi 25 % N_2 + 75 % Ar s 15 % Zr v erozní zóně terče a $Zr_{19}B_{24}C_3N_{52}$ deponované ve směsi 50 % N_2 + 50 % Ar s 45 % Zr v erozní zóně terče. Na obrázku 4 jsou pak uvedeny termogravimetrické oxidační křivky zmíněných materiálů při oxidačním testu v syntetickém vzduchu do teploty 800 °C.

Jak může být pozorováno na obrázku 4, u vrstev $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ není zjištěna žádná hmotnostní změna až do teploty 650 °C, u vrstev $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ pak do teploty 550 °C. Přestože je oxidační odolnost těchto tvrdých vrstev nižší, je-li srovnávána s vrstvami $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ a $Zr_{19}B_{24}C_3N_{52}$, je vzhledem k jejich vysoké tvrdosti a elektrické vodivosti pořád poměrně vysoká. Nárůst v jejich hmotnosti je zapříčiněn oxidací Zr a B, což má za následek vytvoření povrchové vrstvičky složené ze ZrO_2 a B_2O_3. Lepši oxidační odolnost nanokompozitních vrstev $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ v porovnání s $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ (asi o 100 °C) je možné vysvětlit nižším obsahem Zr v této vrstvě. Nárůst poměru dusíku ve vrstvách Zr-B-C-N způsobil vyšší oxidační odolnost zmíněných materiálů. Tato skutečnost je zobrazena pro amorfní $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ a $Zr_{19}B_{24}C_3N_{52}$ na obrázku 4. Vyšší oxidační odolnost popisovaných vrstev je však propojena s významně nižší tvrdostí a elektrickou vodivostí. U $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ vrstvy nebyla zpozorována žádná oxidace dokonce až do teploty 800 °C a vrstva si uchovala amorfní strukturu.



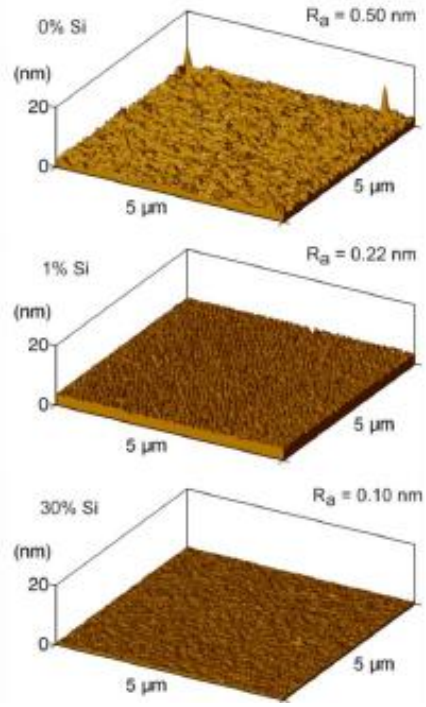
Obr. 4: Termogravimetrická analýza Zr-B-C-N vrstev.Vrstvy byly vytvořeny v čistém Ar a ve směsi 25 % N_2 + 75 % Ar s 15 % Zr v erozní zóně terče (plná kolečka) a ve směsi 5 % N_2 + 95 % Ar a 50 % N_2 + 50 % Ar s 45 % Zr v erozní zóně terče (prázdná kolečka). Převzato z [6].

2.2.3 Materiály na bázi Hf

Článek [7] se zabývá popisem přípravy Hf-B-Si-C vrstev. Ty byly naprášeny na křemíkové a skleněné substráty metodou pulsního magnetronového naprašování na aparatuře Balzers BAS 450 PM s planárním nevyváženým magnetronem [8] za použití $B_4C - Hf - Si$ terče (s pevným 15 % podílem Hf a proměnným $0 - 50$ % podílem Si v erozní zóně terče) v čistém argonu. Magnetron byl řízen pulsním DC napájecím zdrojem s opakovací frekvencí 10 kHz a s délkou pulzů 85 % periody a průměrným výkonem na terč v periodě 500 W. Základní tlak byl 3×10^{-3}Pa, vzdálenost terč – substrát byla 100 mm a teplota substrátů byla regulována infrazářičem na 450 °C.

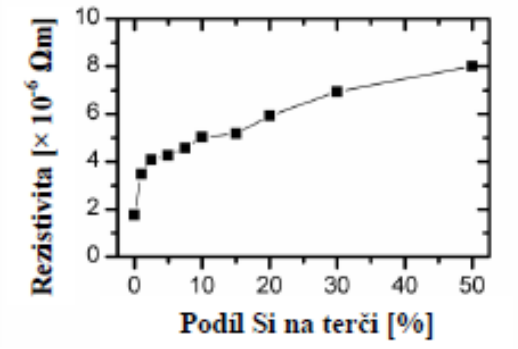
Práce [7] studuje především vliv obsaženého Si. Bylo zjištěno, že nanokolumnární Hf-B-C (bez obsahu Si) vrstva vykazuje vysokou tvrdost (37 GPa) a vysokou elektrickou vodivost (elektrický odpor $R = 1{,}8 \times 10^{-6}\ \Omega m$). Bylo u ní však zjištěno vysoké tlakové pnutí (4,9 GPa). To může být způsobeno vyšší energií dodanou do vrstev atomy Ar odraženými od terče. Tuto energii získají srážkami s hmotnějšími atomy Hf (které jsou v porovnání s atomy Zr 2x hmotnější). Poměr kinetických energií odražených a dopadajících Ar atomů je $(m_M - m_{Ar})^2/(m_M + m_{Ar})^2 = 0{,}4$ pro $M =$ Hf (0,15 pro $M = Zr$). Vysoce texturovaná nanokolumnární Hf-B-Si-C vrstva připravená s 1 % Si v erozní zóně vykazuje podobnou tvrdost (34 GPa) při nižším tlakovém pnutí (1,8 GPa). Další zvýšení obsahu Si na 7,5 % má za následek vytvoření

nanokompozitní Hf-B-Si-C vrstvy s tvrdostí 37 GPa, nízkým tlakovým pnutím 0,9 GPa a významnou odolností proti oxidaci na vzduchu (změna hmotnosti po žíhání nad 800 °C byla menší než 0,03 mg/cm^2). Pro všechny tyto vrstvy na bázi HfB_2 byl zjištěn relativně vysoký poměr H/E^* (okolo 0,15), který indikuje vysokou mez pružnosti. Nejvyšší oxidační odolnost na vzduchu (neměřitelně malou změnu hmotnosti po žíhání nad 800 °C) byla zjištěna u amorfní Hf-B-Si-C vrstvy připravené s podílem 30 % Si v erozní zóně terče. Všechny vrstvy také vykazují velmi hladké povrchy bez defektů s průměrnou drsností od 1 nm. Tato skutečnost je zobrazena na obrázku 5.



Obr. 5: Morfologie povrchu Hf-B-Si-C vrstev při různém podílu (0-30 %) Si v erozní zóně terče. Převzato z [7].

Dále byl zkoumán také elektrický odpor Hf-B-Si-C vrstev za pokojové teploty. Velmi vysoká elektrická vodivost (elektrický odpor $R = 1{,}8 \times 10^{-6}$ Ωm) byla zjištěna u vrstev, které neobsahovaly Si, tedy u Hf-B-C vrstev. Zvyšující se podíl Si (až na 50 %) měl za následek postupné snižování elektrické vodivosti materiálu. To může být vysvětleno rostoucím objemovým podílem amorfní fáze s vyšším podílem Si v materiálu. Tato závislost je zobrazena na obrázku 6.

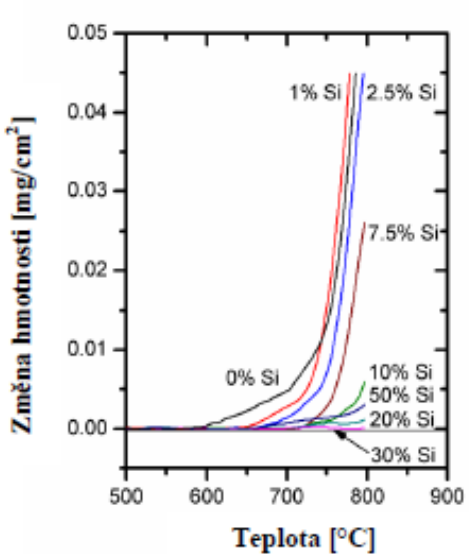


Obr. 6: Vliv obsahu Si v erozní zóně terče na elektrický odpor Hf-B-Si-C vrstev. Převzato z [7].

Autoři článku se dále zabývali oxidační odolností Hf-B-Si-C vrstev. Obrázek 7 znázorňuje termogravimetrické oxidační křivky osmi Hf-B-Si-C vrstev připravených s 0 - 50 % podílem Si v erozní zóně terče, které byly žíhané v syntetickém vzduchu do 800 °C. Jak je vidět z obrázku 7, oxidace Hf-B-C vrstev je patrná při 600 °C a výsledný hmotnostní přírůstek po žíhání byl větší než 0,05 mg/cm^2. Nárůst hmotnosti vrstvy byl způsoben oxidací B a Hf. Tato oxidace vedla k následnému vytvoření povrchové vrstvičky složené z B_2O_3 a HfO_2, jejíž tloušťka byla přibližně 100 nm.

Zvyšování podílu Si v Hf-B-Si-C vrstvách znamenalo zvyšování oxidační odolnosti vrstev. Vrstvy připravené s malým podílem Si v erozní zóně terče (1 a 2,5 %) vykazovaly srovnatelné hmotnostní přírůstky po žíhání jako v případě Hf-B-C vrstvy, ale jejich oxidační odolnost vzrostla na 640 °C, resp. 660 °C. V případě nanokompozitní Hf-B-Si-C vrstvy vytvořené se 7,5 % Si byla zjištěna oxidační odolnost až do teploty 700 °C a celkový přírůstek hmotnosti byl do 0,03 mg/cm^2. Tloušťka povrchové vrstvičky byla cca 280 nm. Po zvýšení obsahu Si na 10 % se pak tloušťka této vrstvičky snížila až na 130 nm.

I další zvyšování podílu Si v erozní zóně terče (20 - 30 %) mělo za následek zvyšování odolnosti proti oxidaci. Mimořádně vysokou oxidační odolnost pak vykazovaly amorfní Hf-B-Si-C vrstvy, které byly vytvořené při 30 % podílu Si na terči. Jejich celkový přírůstek hmotnosti po žíhání nebyl téměř žádný. Avšak při příliš vysokém podílu Si v erozní zóně terče (50 %) dochází k poklesu oxidační odolnosti vrstev na 650 °C.



Obr. 7: Termogravimetrické oxidační křivky Hf-B-Si-C vrstev s proměnným (0 - 50 %) obsahem Si v erozní zóně terče. Převzato z [7].

2.3 Supertvrdé materiály

Supertvrdé materiály jsou složené z alespoň dvou oddělených fází s amorfní a/nebo nanokrystalickou strukturou. Jedná se o nanokompozitní povlaky, mezi jejichž nejdůležitější vlastnosti patří v první řadě velmi malá velikost zrn (méně než 10 nm) tvořících materiál. Pro srovnání, velikost zrn běžných materiálů bývá větší než 100 nm. Dále pak okraje oblastí, které obalují jednotlivá zrna, jež zde v porovnání s hrubozrnnými materiály hrají mnohem důležitější roli. Díky těmto vlastnostem je chování supertvrdých materiálů velmi odlišné od chování materiálů běžných, a to jak ve fyzikálních, tak i funkčních oblastech [9].

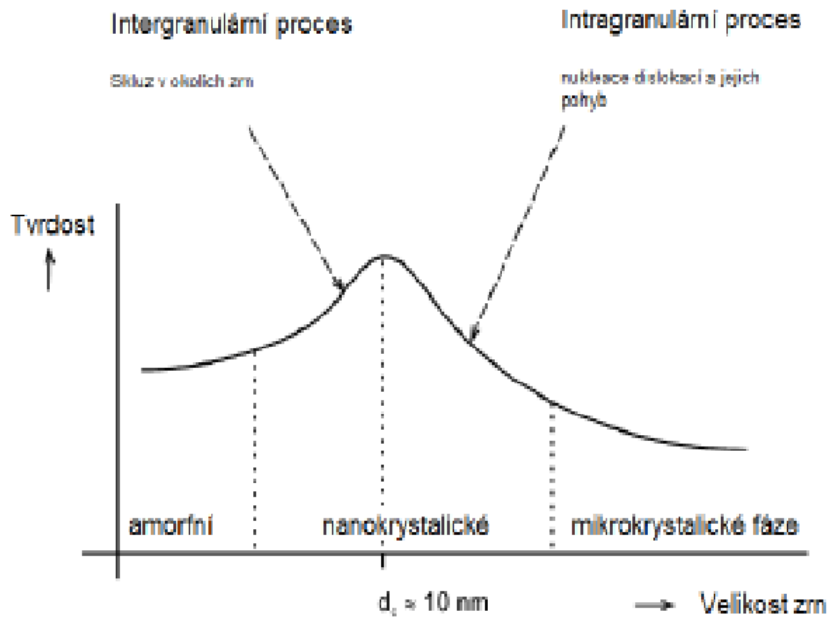
Supertvrdé materiály dělíme dle dosažené tvrdosti na materiály tvrdé s tvrdostí menší než 40 GPa, supertvrdé s tvrdostí v intervalu 40-80 GPa a ultratvrdé s tvrdostí nad 80 GPa.

Vícefázové nanokompozitní materiály jsou v dnešní době děleny do dvou skupin, jejichž tvrdost je velmi rozdílná. Setkat se lze jak s materiály s tvrdostí relativně nízkou (10 GPa), tak s materiály vykazujícími tvrdost velmi vysokou (kolem 70 GPa). Dle experimentů je pro dosažení takto vysoké tvrdosti nutné vytvoření multifázové vrstvy [10].

V době, kdy povrch zrn převáží v důležitosti nad objemem zrn, je možné pozorovat nové vlastnosti nanokompozitů. V této době se procesy jako interakce okolí zrn či klouzání zrn stanou výrazně důležitějšími. Následkem toho jsou pozorovány jedinečné fyzikální a funkční vlastnosti [9].

Výsledná tvrdost nanokompozitního materiálu může být ve srovnání s tvrdostí jednotlivých fází kompozitu více než dvojnásobná. Hlavními mechanismy zodpovědnými za nárůst tvrdosti jsou pohyb dislokací při plastické deformaci, soudržné síly mezi atomy a nanostruktura materiálů.

Na obrázku 8 je znázorněna závislost vlivu velikosti zrn na vlastnostech jednotlivých fází a na tvrdosti materiálu. Je patrné, že při kritické velikosti zrn $d_c \approx 10$ nm dosahuje tvrdost své maximální hodnoty. U zrn s velikostí větší než je kritická velikost dochází k výraznému poklesu tvrdosti. Důvodem je nukleace dislokací a jejich pohyb. V tomto případě mluvíme o intragranulárním procesu. U zrn s velikostí nižší než je kritická velikost dochází taktéž k poklesu tvrdosti, tentokrát je důvodem skluz v okolích zrn. Pak hovoříme o intergranulárním procesu.

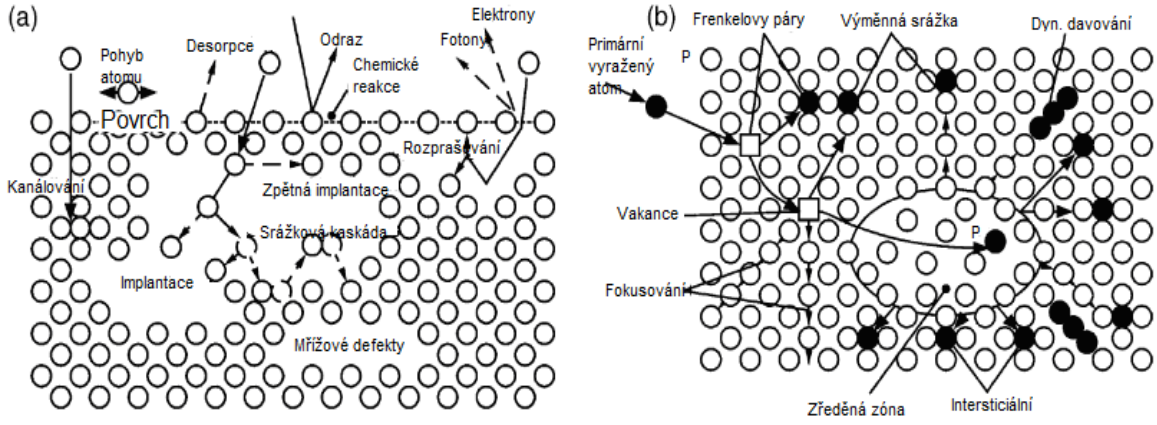


Obr. 8: Vliv velikosti zrn na charakter jednotlivých fází a na tvrdost nanokompozitů. Převzato z [9].

U materiálů tvořených zrny o velikosti menší než je kritická velikost je počet atomů v okolí zrn větší než 10 % a dislokace se ještě nevytvořily. Hlavní úlohu zde hrají chemické vazby mezi jednotlivými prvky vyskytujícími se v materiálu. Nárůst tvrdosti nanokompozitních materiálů je vysvětlován výskytem směsi minimálně dvou odlišných typů zrn, neboť vlastnosti nanokompozitů silně závisí na velikosti zrn, prvkovém složení, krystalografické orientaci, geometrii a na struktuře mříže [11]. V dnešní době jsou však vztahy mezi vlastnostmi nanokompozitních materiálů nedostatečně prozkoumány, a tedy i jejich výroba je poměrně obtížná [9].

Vysoké tvrdosti mohou dále dosahovat také materiály amorfní. V tomto případě mohou být tvrdé filmy tvořeny pouze jednou fází (např. TiN, CrN). Zvýšení tvrdosti jednofázového materiálu se uskutečňuje bombardováním rostoucího povlaku ionty při nízkých teplotách. Ionty reaktivního a inertního plynu získané z plazmatu jsou při magnetronovém naprašování urychlovány záporným předpětím směrem ke vznikající vrstvě. Při určování vznikající struktury musí být brány v potaz i poruchy mříže a jejich vliv na pnutí ve vrstvách [11].

Na obrázku 9 a) je zobrazen vliv dopadajících iontů na pevnou látku. Na obrázku 9 b) je znázorněno vytváření případných poruch mříže.



Obr. 9: Vliv dopadajících iontů na pevnou látku (a) a vznik mřížových poruch (b). Převzato z [9].

Aby mohl dopadající iont vyrazit atom z jeho rovnovážné polohy v krystalové mříži, musí disponovat dostatečnou energií. Při srážce předá dopadající iont většinu své energie tomuto atomu. Ten se pak může podílet na dalších srážkách a dochází ke vzniku neizotropní srážkové kaskády. To má za následek přeuspořádání atomů v mříži. Zároveň může docházet k implantování dopadajících částic do substrátu. Lze využít tzv. kanálování. V tomto případě má dopadající částice dostatečnou energii a dopadá pod úhlem, při kterém dojde ke srážce až hluboko ve vzorku [11].

Vlivem přeuspořádávání atomů dochází k nárůstu počtu vakancí a zvyšuje se pravděpodobnost, že dojde k přesunu atomu do intersticiální polohy. Bodové poruchy vedou k rozšiřování a tvorbě dalších defektů, jejichž rekombinace způsobuje pokles celkové deformační energie mříže.

3. Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současný stav problematiky v oblastech přípravy a vlastností multikomponentních materiálů na bázi Hf-B-C-N.

2. Zvládnout přípravu vrstev na bázi Hf-B-C-N na depoziční aparatuře Balzers BAS 450.

3. Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky, vnitřního pnutí a elektrické rezistivity vrstev.

4. Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev, především pak jejich oxidační odolnosti.

4. Metody zpracování

4.1 Rozdělení depozičních procesů

Metody zpracování dělíme na dvě základní metody – chemickou (CVD – Chemical Vapour Deposition) a fyzikální (PVD – Physical Vapour Deposition).

CVD je chemický proces využívající směs reaktivních plynů zahřátých na teplotu přibližně 1000 °C. Reakční složky, které jsou přiváděné do aparatury v plynné fázi, vytvoří heterogenní reakcí vrstvu na povrchu substrátu. Dalším vývojovým stupněm u CVD bylo snížení depoziční teploty až na 300 °C, a to pomocí plazmatu (PECVD) nebo snížení tlaku (LPCVD) [11].

Při PVD depozicích nedochází k uvolňování nebezpečných látek a tato metoda bývá většinou ekologicky šetrná. PVD funguje na fyzikálním principu odpaření nebo odprášení materiálu vyskytujícího se na terči a jeho převedení do plynné fáze. Terč bývá tvořen například Si, Ti, Al, Cr, atd. Dalším krokem je přenesení těchto par k substrátu a vytvoření tenké vrstvy na povrchu substrátu. Vrstvy lze vytvářet na površích z oceli, hliníku či plastu. Vrstvy vytvořené metodou PVD jsou velmi tenké a jejich tloušťku lze řídit. Je možné také vytvářet mnoho různých typů vrstev, a tím například zajistit velmi dobrou otěruvzdornost a odolnost proti vysoké teplotě. Tento proces probíhá ve vakuu a většinou při nižších teplotách než u CVD [12].

4.1.1 Napařování

Při této metodě zahřejeme materiál tak, aby došlo k jeho odpařování. Vzniklé páry necháme stoupat k povrchu substrátu, kde dojde ke kondenzaci a vytvoření tenké vrstvy. K odpařování terče lze použít laser, obloukový výboj či elektronový svazek [11].

4.1.2 Naprašování

Základním principem naprašování je vyrážení materiálu z terče energetickými ionty a následná kondenzace materiálu na substrátu. Terč, na který je přivedeno záporné napětí, nazýváme též katoda. Na substrátu, který je umístěn naproti terči, dojde k vytvoření vrstvy. V těsné blízkosti terče hoří doutnavý výboj neboli plazma. Jedná se o vysoce ionizovaný plyn, který je tvořen elektrony, ionty a neutrálními částicemi.

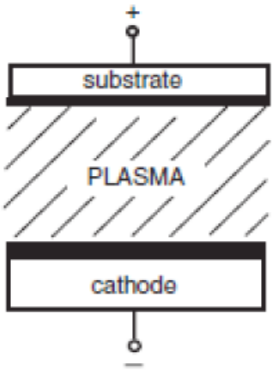
Komora, ve které naprašování probíhá, je napuštěná pracovním plynem (převážně se jedná o Ar). V této komoře je tlak pracovního plynu snížen až na 10^{-3} Pa. Kladné ionty plynu, které jsou urychlovány elektrickým polem, dopadají na povrch plochého nebo válcového terče. Tím dojde k vyražení neutrálních atomů z povrchu terče, které následně projdou oblastí ionizovaného plynu, dopadají na povrch substrátu, zkondenzují a vytvoří tenkou vrstvu.

Děj probíhá za přítomnosti plazmatu buď v inertním (chemicky nereaktivním) plynu, kdy je v komoře přítomen pouze Ar, nebo ve směsi inertního a reaktivního plynu. Při druhém způsobu se atomy reaktivního plynu dostanou do tenké vrstvy a ovlivní tak její vlastnosti. Jako reaktivní plyn je často volen kyslík nebo dusík. V tomto případě mluvíme o reaktivní depozici [11].

4.1.3 Diodové naprašování

Při diodovém naprašování je substrát umístěn na kladné elektrodě (anodě) a bombardován proudem elektronů. Substrát je též obklopen plazmatem [13]. Tento proces se uskutečňuje při napětí 1 - 5 kV a tlaku většího než 1 Pa.

Jednou z nevýhod diodového naprašování je rychlost naprašování, která je mnohem nižší než u napařování. Proto také není tento způsob vhodný pro použití v průmyslu. Uspořádání tohoto naprašování je znázorněné na obrázku 10. Diodové naprašování je děleno na DC a RF naprašování.



Obr. 10: Schematické zobrazení uspořádání přístroje při diodovém naprašování. Převzato z [13].

4.1.3.1 DC naprašování

Nejjednodušší a zároveň nejstarší metodou je DC naprašování, které se jinak nazývá také katodové. Na terč je přivedeno záporné napětí o velikosti několika kV. Celý proces se musí odehrávat za poměrně vysokého tlaku. Platí, že s klesajícím tlakem klesá také ionizační účinnost a pod hodnotou 10 mTorr nejsme již schopni udržet ani samotný výboj. Avšak při přílišném zvýšení tlaku roste četnost srážek rozprášených iontů a tím klesá účinnost depozice [12].

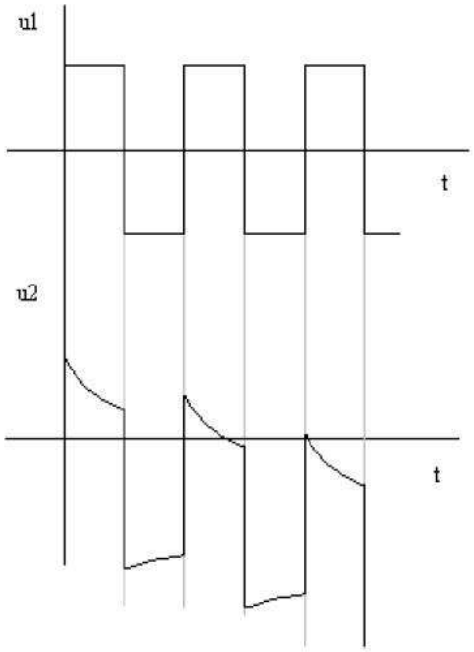
Nevýhodou DC diodového naprašování je pomalý růst vrstvy, nemožnost rozprašovat dielektrické materiály, nutnost chlazení aparatury (čímž roste množství spotřebované energie) a v neposlední řadě také vysoké DC napětí. Největší potíží ale zůstává nutnost udržení určitého tlaku pro optimální průběh výboje. Toto je jeden z hlavních důvodů, proč se výše popisovaná metoda v dnešní době již téměř nepoužívá [14].

4.1.3.2 RF naprašování

Metoda radiofrekvenčního naprašování umožňuje (oproti DC naprašování) depozici elektricky nevodivých materiálů. Hlavním principem je přivedení střídavého signálu nejčastěji o frekvenci 13,56 MHz na elektrody. Dochází k reagování iontů na změnu elektrického pole a vytvoření výboje na obou elektrodách. RF výboj má vyšší ionizační účinnost než DC. Při stejném příkonu zdroje je výboj udržitelný za nižších tlaků, přičemž minimální tlak klesá s rostoucí frekvencí [14]. Elektroda, na kterou je připojeno střídavé napětí, se v důsledku vyšší pohyblivosti elektronů nabíjí záporně. Elektroda s nevodivým materiálem se chová jako střídavě nabíjený a vybíjený kondenzátor.

Z důvodu větší pohyblivosti elektronů oproti kladným iontům dochází na terči k poklesu napětí. Napětí tedy s časem postupně klesá až do záporných hodnot. Jeho průběh je znázorněn na obrázku 11, kde u_1 je napětí přivedené na elektrodu s dielektrickým materiálem a u_2 je reálné napětí systému. Nabíjení kladně není tak intenzivní jako nabíjení záporně. Po nějakém časovém intervalu bude napětí u_2 jen záporné a elektroda se chová jako DC terč, jehož atomy jsou rozprašovány díky bombardování kladnými ionty [11].

RF naprašování se kvůli neefektivitě způsobené nízkou depoziční rychlostí používá jen zřídka, a to v laboratorních podmínkách, v průmyslovém odvětví téměř nikdy [12].



Obr. 11: Průběh RF napětí, kde u_1 je vstupní napětí a u_2 je reálné napětí. Převzato z [11].

4.1.4 Magnetronové naprašování

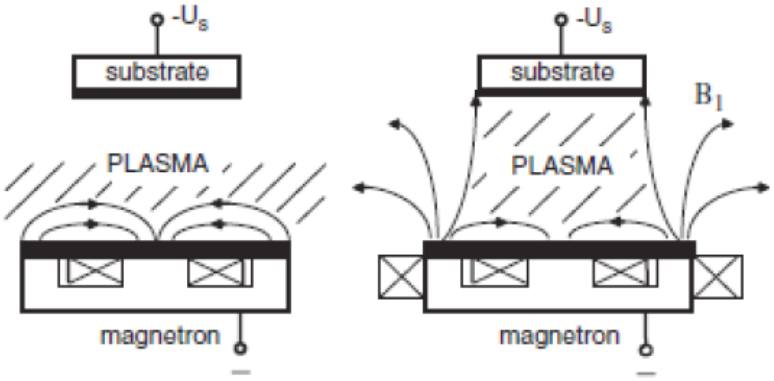
V této metodě je využíváno magnetického pole k usměrnění vyražených sekundárních elektronů do oblasti terče. Kombinace magnetického pole s elektrickým způsobí výrazné prodloužení dráhy letu elektronů a větší počet srážek. Tímto způsobem dojde k vytvoření velmi hustého plazmatu [13]. Na terč, který představuje katodu, dopadají z plazmatu kladné ionty a vyrážejí tak další částice. Ty následně prochází plazmatem k substrátu, který tvoří anodu, a dochází k vytvoření tenké vrstvy.

Magnetronové naprašování je v dnešní době nejpoužívanější metodou. Mezi hlavní výhody patří možnost dosažení srovnatelné ionizace při nižším tlaku a napětí, než je tomu u diodového naprašování a vyšší depoziční rychlost díky hustému plazmatu v blízkosti terče [12].

4.1.4.1 Naprašování DC magnetronem

Můžeme se setkat se dvěma typy naprašování DC magnetronem. Prvním z nich je vyvážený magnetron, kdy je magnetické pole nejsilnější v blízkosti terče, kde je také soustředěno plazma [13]. To nám dovoluje umístit držák substrátu do oblasti méně hustého plazmatu, popřípadě zcela mimo něj. Výhodou této metody je vysoká rychlost rozprašování, které lze dosáhnout vytvořením hustého plazma v blízkosti katody. Za nízkých tlaků tak značně snížíme počet srážek a míru energetických ztrát.

Druhým typem je nevyvážený magnetron. V tomto případě je vnější magnetický prstenec silnější než vnitřní a dochází tak k vytvoření jiného magnetického pole. V důsledku toho nedojde k uzavření veškerých magnetických siločar v blízkosti katody a plazma se tak dostane až do zóny, kde se nachází substrát. Tím dochází k nárůstu proudové hustoty iontů dopadajících na substrát a současně i depoziční rychlosti. Tato metoda je vhodnější z hlediska ovlivnění mikrostruktury vznikající tenké vrstvy, neboť plazma není vázáno tak těsně k terči a může se soustřeďovat blíže u substrátu [13]. Používá se také pro vytváření vrstev s malým vnitřním pnutím. Na obrázku 12 je vidět schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu.



Obr. 12: Rozdíl v uspořádání magnetického pole mezi vyváženým a nevyváženým magnetronem. Převzato z [13].

4.1.5 Reaktivní naprašování

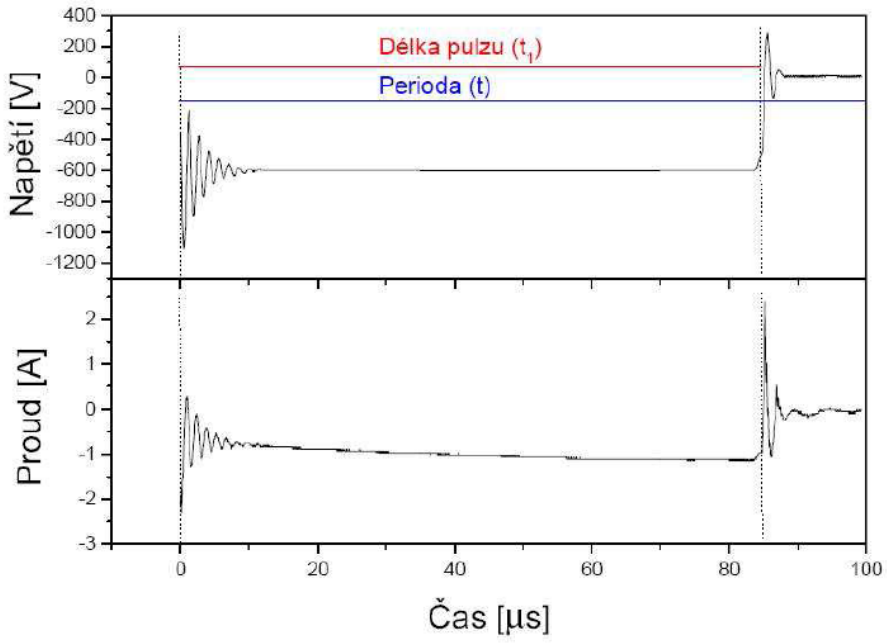
O reaktivním naprašování mluvíme v případě, kdy je terč rozprašován ve směsi reaktivního (např. N_2) a inertního plynu (např. Ar) [15]. Dochází k reakci atomů

reaktivního plynu s rozprášenými atomy z terče za vzniku například oxidů či nitridů na substrátu. K reaktivnímu naprašování může docházet jak u diodových, tak u magnetronových systémů. Terč je většinou kovový (tzn. elektricky vodivý). Reaktivní plyn může způsobit pokrytí terče nevodivou vrstvičkou, což má za následek vznik mikrooblouků [16]. Dalším problémem spojeným s přítomností reaktivního plynu je hystereze.

4.1.6 Pulsní magnetronové naprašování

Pozorováním bylo zjištěno, že s rostoucím výkonem zdroje roste také hustota plazmatu před magnetronem [17]. Problémem však je, že v tomto případě by mohlo dojít k přehřívání zdroje, což by mohlo mít za následek roztavení terče. Řešením je omezení výkonu DC magnetronu za pomoci pulsů. Díky nim lze neutralizovat vznikající dielektrickou vrstvu na terči prostřednictvím dopadajících elektronů v době překmitu a také zvýšit potenciál plazmatu v době překmitu. Zároveň je možné mezi jednotlivými pulsy terč chladit. Jelikož průměrný výkon zásadně ovlivňuje tepelné vlastnosti terče, jeví se používání pulsů jako ideální. Na obrázku 13 je zobrazen průběh proudu a napětí na aparatuře Balzers.

Při pulsním magnetronovém naprašování je docíleno poměrně vysokého stupně ionizace. To má za následek kvalitnější povrch vytvářené vrstvy a velkou schopnost adheze. Četnost iontů deponovaného materiálu může být během přenosu na substrát ovlivňována pomocí elektrického a magnetického pole. Vyšší energie naprašované látky po dopadu na povrch substrátu má za následek zlepšení kvality tenké vrstvy - vyšší hustotu vrstvy, nízké tlakové pnutí a malou drsnost povrchu. Kvůli tomu je metoda pulsního magnetronu považována za příhodný způsob pro růst vrstev za pomoci iontů.



Obr. 13: Charakteristický průběh napětí a proudu při pulsní magnetronové depozici na aparatuře Balzers. Převzato z [11].

Výhodou pulsního naprašování je také možnost odstranění nevodivé vrstvičky z povrchu terče, která se zde při reaktivním naprašování tvoří, a předejít tak vzniku oblouků. Toho lze dosáhnout pomocí elektronů, které dopadnou na terč v době překmitu. K tomu je nutné spočítat kritickou délku pulzu, což je doba, za kterou se nevodivá vrstva nabije jako kondenzátor a při které dochází k lokálnímu natavení terče (průrazu dielektrika) a znehodnocení vrstvy. V té chvíli musí být puls vypnut.

Při výpočtu využijeme vztah pro kondenzátor:

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d}, \tag{1}$$

kde C je kapacita kondenzátoru, Q je náboj na kondenzátoru, U je napětí, ε_r je relativní permitivita prostředí, ε_0 je permitivita vakua, S je plocha kondenzátoru a d je vzdálenost mezi jeho deskami.

Potom platí:

$$j_i t = \frac{Q}{S} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{U}{d} = \varepsilon_r \varepsilon_0 E, \tag{2}$$

kde j_i je proudová hustota, t je doba, po kterou proud teče na terč a E je intenzita vzniklého elektrického pole.

Pak je možné vyjádřit t_{krit} :

$$t_{krit} = \frac{Q}{S} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_{krit}}{j_i} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_{krit}}{I} S_e, \tag{3}$$

kde I je proud na terč a S je plocha erozní zóny terče a parametr E_{krit} nazýváme dielektrickou pevností [11].

Při použití na aparatuře Balzers:

Pro kubický BN byly zjištěny hodnoty $\varepsilon_r = 7{,}1$ a $E_{krit} = 2 \div 6 \cdot 10^8 \frac{V}{m}$. Pro hexagonální BN pak hodnoty $\varepsilon_r = 5{,}1$ a $E_{krit} = 1 \div 3 \cdot 10^8 \frac{V}{m}$ [18]. V této práci pak bylo pracováno s hodnotami proudu v pulsu $I = 0{,}8$ A a erozní zónou terče $S = 0{,}0170\ m^2$. Dosazením do vztahu (3) dostaneme pro kubický BN hodnotu $t_{krit} \approx 267 \div 802 \cdot 10^{-6}$ s a pro hexagonální BN hodnotu $t_{krit} \approx 96 \div 288 \cdot 10^{-6}$ s. Porovnáním s délkou pulsu ($t = 85 \cdot 10^{-6}$ s) zjistíme, že k dielektrickým průrazům nedochází.

4.2 Depoziční aparatura

4.2.1 Popis depoziční aparatury

Všechny vzorky vrstev na bázi Hf-B-C-N byly vytvořeny pomocí depoziční aparatury Balzers BAS 450 s modifikovaným držákem substrátu. Konstrukční parametry tohoto systému jsou:

Vakuová komora:

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

Rozprašovaný terč:

- Umístěn nad planárním nevyváženým pulsním magnetronem
- Společně s magnetronem chlazen během depozice vodou
- Rozměry: 254x127 mm
- Plocha: 323 cm^2, erozní zóna: 170 cm^2
- Materiál: B_4S překrývaný destičkami Hf (15% a 45% povrchu erozní zóny)

Modifikovaný kruhový držák substrátu:

- Průměr: 70 mm
- Infračerveně vyhřívaný do 650 °C
- Měření teplot termočlánkem typu J
- Vzdálenost terče od substrátu: $d_{ts} = 100$ mm

Pulsní zdroj napětí pro magnetron:

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

Čerpací systém:

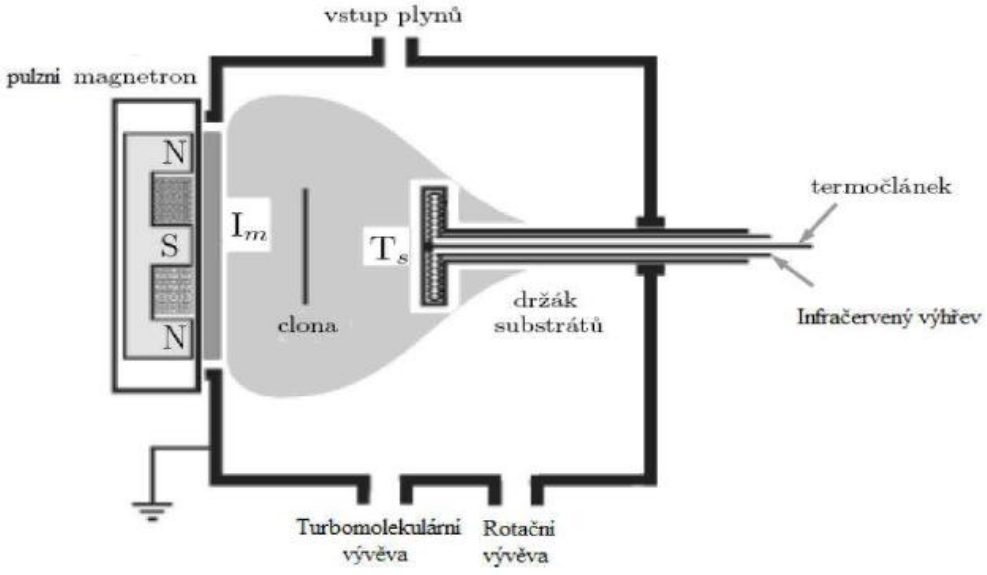
- Rotační olejová vývěva **ALCATEL 2033C2** pro dosažení vysokého vakua; čerpací rychlost 30 m^3/hod pro vzduch
- Turbomolekulární vývěva **Pfeiffer THM 1600 MP** pro dosažení vysokého vakua. Mezní tlak < 10^{-8} mbar. Čerpací rychlost pro N_2 je 1400 l/s. Předčerpávána membránovou vývěvou **Pfeiffer Vakuum MVP 160-3**, s čerpací rychlostí pro vzduch 10 m^3/hod, mezní tlak 200 Pa.

Měření tlaku:

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

Potrubí pro přívod plynů je co nejkratší, aby se snížil obsah vodíku ve vrstvách. Argon a dusík byly přiváděny do pracovní komory přímo z tlakových lahví. Průtoky plynů byly kontrolovány řídící jednotkou **MKS Multi Gas Controller 647C**.

Schéma aparatury Balzers je znázorněné na obrázku 14.



Obr. 14: Schéma aparatury Balzers. Převzato z [11].

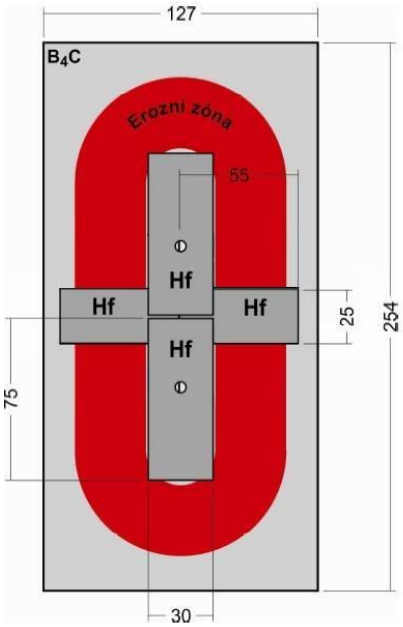
4.2.2 Námi použité depoziční parametry

- Složený terč: B_4C + 15% nebo 45% Hf
- Výkon v periodě: 500W
- Délka pulsu: 85 μs
- Opakovací frekvence: 10 kHz
- Střída: 85%
- Pracovní směs plynů: 95 % Ar + 5 % N_2
- Tlak: 1,2 Pa
- Substráty: Si (100)
- Teplota substrátu: 450 °C
- Vzdálenost terč - substrát: 100 mm
- Substráty na plovoucím potenciálu $U_f \approx -40$ V

4.2.3 Složení terče a rozložení substrátů

Při deponování byl použit terč B_4C o rozměrech 127×254 mm^2 s čistotou 99,9 %. Ten byl překryt destičkami Hf s čistotou 99 % a jejich podíl na povrchu terče byl 15 % nebo 45 %. Destičky byly připevněny k terči pomocí Hf proužků a ty byly k terči upevněny ocelovými šrouby. Šrouby byly umístěny mimo erozní zónu magnetronu. Schematické rozložení terče je znázorněné na obrázku 15.

Pro měření mechanických vlastností byly vrstvy naprášeny na čtvercové substráty z čistého křemíku s orientací (100) o rozměrech 10×10 mm^2. Měření pnutí bylo prováděno na obdélníkových, křemíkových substrátech o ploše 5×35 mm^2. Držák substrátu byl tvaru kruhu a substráty k němu byly připevněny za pomoci kovových plíšků. Ty byly k substrátu přitlačovány šroubky.



Obr. 15: Schematické rozložení terče pro případ 15 % Hf v erozní zóně terče.

4.3 Měření mechanických vlastností

Po vytvoření nové vrstvy je třeba prozkoumat její mechanické vlastnosti. Zkoumáme především tvrdost, vnitřní pnutí a Youngův modul pružnosti.

4.3.1 Měření tvrdosti

Tvrdostí lze nazvat odolnost tělesa vůči místnímu vnikání cizího tělesa. Ke způsobení lokální deformace používáme indentor. Jedná se o těleso přesných geometrických tvarů. Indentorem může být ocelová kalená a leštěná kulička, diamantový vyleštěný pravidelný čtyřboký jehlan či diamantový kužel. Tvrdost není fyzikální veličinou, neboť je závislá na řadě faktorů - Youngově modulu, mezi kluzu, velikosti působící síly, parametrech vnikacího tělesa, teplotě atd [19].

Zkoušky tvrdosti lze dělit z několika různých hledisek. Dle principu zkoušky je dělíme na zkoušky vrypové a vnikací. U vrypové zkoušky přejíždí diamantový kužel, který je zatížen měnitelnou silou, po ploše zkoumaného materiálu a vytvoří tak vryp. Tvrdost daného materiálu pak zjistíme z šířky tohoto vrypu. Vnikací zkoušky jsou prováděny vtlačováním zkušebního tělesa požadovaného geometrického tvaru do povrchu zkoušeného tělesa. Míru tvrdosti pak stanovíme z hloubky způsobeného vtisku.

Nejvýznamnějšími zkouškami, které jsou řazeny do zkoušek vnikacích, jsou zkoušky dle Rockwella, Brinella nebo Vickerse. Liší se od sebe druhem a tvarem indentoru i způsobem určení tvrdosti materiálu. Na základě účelu měření rozdělujeme zkoušky tvrdosti na zkoušky makrotvrdosti a zkoušky mikrotvrdosti [19].

Měření tvrdosti pomocí klasických metod není v případě tenkých vrstev možné, a to kvůli malé tloušťce vrstvy. Tvrdost vrstvy by byla totiž ovlivňována tvrdostí substrátu pod ní a došlo by k velmi výraznému zkreslení měřených hodnot. Proto u tenkých vrstev provádíme pouze měření mikrotvrdosti. V našem případě bylo k měření využito mikrotvrdoměru Fischerscope H100, který umožňuje proměřit celou zatěžovací (resp. odlehčovací) křivku (udává závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle) a určit indexační tvrdost. Zatěžovací sílu lze nastavit v rozsahu 0,4 - 1000 mN. V našem případě zatěžovací síla postupně rostla až do hodnoty 20 mN a po 5 sekundách opět klesala. Celkem bylo na každé vrstvě provedeno 25 vpichů. Průběh byl zaznamenáván počítačem a poté graficky vyhodnocen v podobě zatěžovací křivky. Maximální indentační hloubka je 700 μm a indentorem je zde diamantový hrot dle Vickerse - tedy diamantový hrot tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136°.

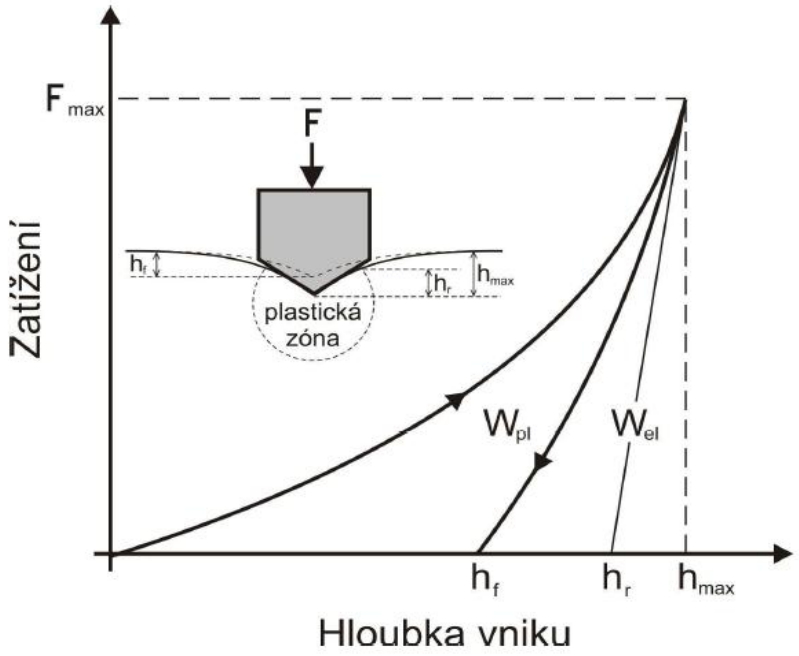
Indentační tvrdost H je určena vztahem:

$$H = \frac{F_{max}}{A_p}, \tag{4}$$

kde F_{max} je maximální zátěž a A_p je průmět kontaktní plochy do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Pro Vickersovo vnikací těleso je $A_p = 26{,}43{h_c}^2$, kde h_c je korigovaná hloubka vniku. Lze ji určit dle normy ISO 14577-1 vztahem:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r), \tag{5}$$

kde h_{max} je maximální hloubka vniku, h_r je plastická hloubka vniku (dána průsečíkem tečny lineární části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku) a ε je korekční faktor tvaru indentoru (pro jehlan je ε = 0,75) [11]. Na obrázku 16 je zobrazena zatěžovací a odlehčovací křivka obdržená při měření na mikroindentoru Fisherscope.



Obr. 16: Průběh závislosti zatěžovací síly na hloubce vpichu a schematické znázornění vnikání indentoru do materiálu na mikroindentoru Fisherscope. Převzato z [11].

Celková plocha pod zatěžovací křivkou na obrázku 14 značí celkovou práci vykonanou indentorem při deformaci. Ta má dvě složky - plastickou a elastickou. Plastická práce je dána plochou W_{pl}, která je ohraničena zatěžovací a odlehčovací křivkou. Elastická práce je pak určena plochou W_{el}, která odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou. Poměr W_{el}/W_{pl} pak nazveme elastickým zotavením, které definuje elasticitu daného materiálu.

Z tvaru indentačních křivek lze okamžitě odhadnout, zda má materiál chování spíše plastické či elastické. Čím bližší jsou si obě křivky, tím lepší je elastické zotavení materiálu, a tím pádem více převládá elastická deformace.

4.3.2 Měření Youngova modulu pružnosti

Další významnou materiálovou konstantou je Youngův modul pružnosti. Ten charakterizuje závislost velikosti plastické deformace na napětí, které působí na materiál. Lze ho určit z Hookova zákona:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \tag{6}$$

kde ε je poměrné prodloužení, σ je přiložené napětí a E je Youngův modul pružnosti. Přičemž platí, že s rostoucí hodnotou Youngova modulu se materiál obtížněji deformuje. Ve fyzice tenkých vrstev ale využíváme efektivního Youngova modulu pružnosti, který je definován vztahem:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \tag{7}$$

kde E znázorňuje klasický Youngův modul pružnosti a ν je Poissonova konstanta, která značí poměr mezi napětím působícím ve směru zátěže a napětím, které působí k tomuto směru kolmo.

Pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100 lze změřit kromě mikrotvrdosti také efektivní Youngův modul pružnosti. Dále je možné vyjádřit poměr H^3/E^{*2}, což poskytuje informaci ohledně odolnosti daného materiálu vůči plastické deformaci [9]. Případně také poměr H/E^*, který značí odolnost materiálu proti vzniku prasklin. Pravděpodobnost výskytu plastické deformace roste se zvyšujícím se efektivním Youngovým modulem pružnosti a klesající tvrdostí materiálu.

4.4 Měření depoziční rychlosti a pnutí

Depoziční rychlost lze stanovit z tloušťky naprášené vrstvy a z průhybu vzorku, který je způsobený pnutím ve vrstvě. Tato měření byla provedena na přístroji Dektak 8, jehož výrobcem je firma Veeco. Přístroj je uložen na vzduchových polštářcích, abychom omezili zkreslení měření způsobené vibracemi a otřesy.

4.4.1 Tloušťka vrstvy

Během depozice byla část vzorku přikryta, proto se v tomto místě nevytvořila vrstva. Díky tomu dojde v této oblasti k vytvoření schodu, jehož tloušťka je rovna tloušťce nanesené vrstvy. Tu změříme přístrojem Dektak 8. Během měření přejíždí přes

vzorek diamantový hrot, jenž je umístěn na vrcholu měřicí věže, který je zatěžován určitou silou. Tak změříme velikost schodu mezi vrstvou a nepokrytou částí vzorku. Přístroj poté po rozboru pohybu hrotu zobrazí na monitoru graf, ze kterého snadno odečteme hledanou tloušťku vrstvy. Ta bývá v řádu několika mikrometrů.

4.4.2 Pnutí ve vrstvě

Pnutí ve vrstvě určíme opět pomocí přístroje Dektak 8. Při tomto měření přejíždí diamantový hrot opět po vzorku, který je v jednom směru výrazně delší než ve druhém. V tomto případě je však tato dráha delší, než tomu bylo při měření tloušťky. Průběh měření je zobrazen v podobě grafu znovu na monitoru. Vnitřní pnutí pak můžeme určit ze Stoneyho rovnice [20]:

$$\sigma^* = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\nu_s)h_v R}, \tag{8}$$

kde E_s je Youngův modul substrátu, h_s je tloušťka substrátu, ν_s je Poissonovo číslo substrátu, h_v je tloušťka vrstvy a R je poloměr křivosti vzorku. Přepokládáme, že $\delta \ll R$, pak pro poloměr křivosti R v závislosti na průhybu vzorku δ platí:

$$R = \frac{L^2 + 4\delta^2}{8\delta} \tag{9}$$

Při započítání průhybu substrátu před naprašováním musí být poloměr křivosti R ještě upraven:

$$R = \frac{R_{před} \times R_{po}}{R_{před} - R_{po}}, \tag{10}$$

kde $R_{před}$ odpovídá poloměru křivosti substrátu před deponováním a R_{po} je pak poloměr křivosti vzorku po depozici.

4.5 Určení fázového složení

Přesné určení fázového složení je velmi důležité, neboť velmi výrazně ovlivňuje vlastnosti vzniklých vrstev. V tomto případě bude fázové složení určeno pomocí XRD.

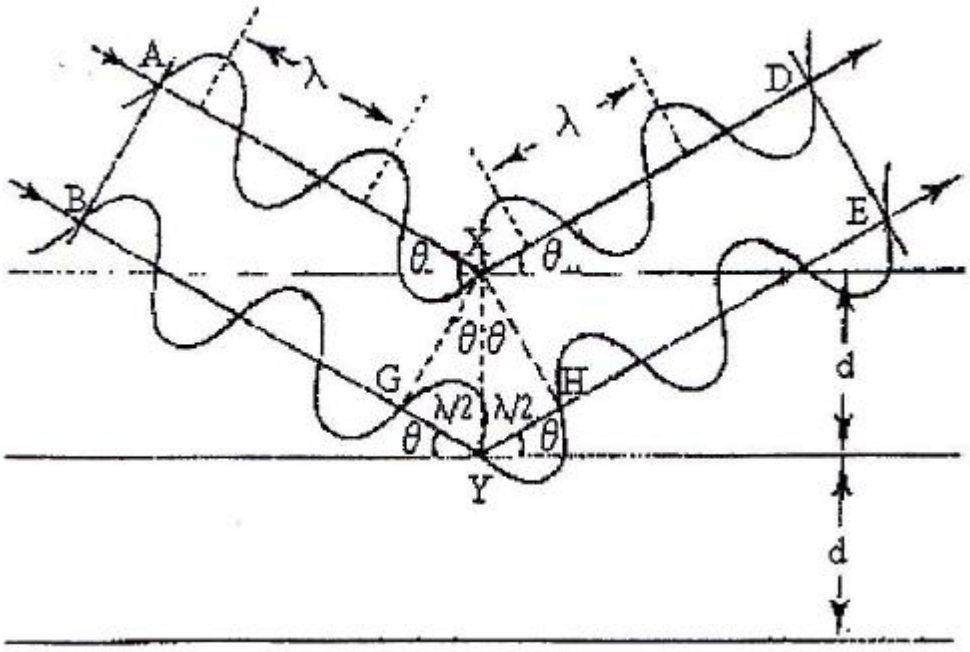
4.5.1 XRD (X-Ray difraction)

XRD řadíme mezi nedestruktivní metody, pomocí které určujeme fázové složení vytvořených vrstev. Tato metoda je založena na pravidelném uspořádání atomů v uzlových bodech krystalové mříže. Rentgenové záření dopadající na krystalickou mřížku rozkmitá elektronové obaly atomů tvořících krystal [21]. Ty se pak stávají zdrojem nového rentgenového záření. Toto záření je stejné vlnové délky a frekvence jako záření původní. Následnou interferencí je vzniklé záření v určitých směrech zesíleno a dochází ke vzniku interferenčních maxim. Tento jev nazýváme rentgenovou difrakcí. Podmínky jejího vzniku udává Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2dsin\theta, \tag{11}$$

kde n je řád reflexe, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je mezirovinná vzdálenost a θ je úhel, který svírají roviny dopadajícího a difraktovaného paprsku. Na obrázku 17 je znázorněn odraz dopadajícího záření v krystalové mříži.

Výstupem měření je pak rentgenové spektrum, ze kterého lze na základě polohy jednotlivých čar určit fázové složení zkoumaného vzorku. V této souvislosti mluvíme o kvalitativní analýze. Zároveň jsme schopni podle intenzity difrakčních čar rozpoznat, kolik procent určité fáze se ve vzorku vyskytuje, což nazýváme analýzou kvantitativní [11].



Obr. 17: Schéma zobrazující odraz dopadajícího záření v krystalové mřížce. Převzato z [21].

4.6 Měření rezistivity

Velmi důležitou roli při popisu elektrických vlastnosti látek hraje konduktivita γ, která popisuje vztah mezi proudovou hustotou j a intenzitou elektrického pole E. Konduktivita je dána vztahem:

$$\gamma = \frac{j}{E}\,. \tag{12}$$

Rezistivitu ρ pak určíme jako převrácenou hodnotu konduktivity, tedy:

$$\rho = \frac{1}{\gamma}\,. \tag{13}$$

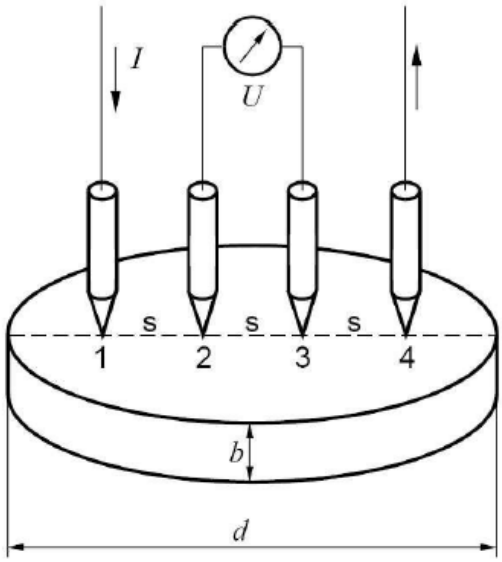
Měření rezistivity je možné provádět různými způsoby. Mezi nejvíce využívané patří čtyřbodová metoda, která byla vypracována L. B. Voldéem roku 1954. A to díky velkému počtu výhod, mezi něž patří například to, že nám stačí získat pouze tloušťku

vzorku (pokud je mnohem menší než ostatní geometrické rozměry). Dále pak že sondy není třeba nějak zvláštně připravovat, můžeme je rovnou přitisknout na vzorek. Jediným požadavkem je, že musí být z vhodného kovu, abychom vyloučili usměrňující hradlový jev. V neposlední řadě je velkou výhodou této metody její jednoduchost. Čtyři ostré hroty ležící v jedné přímce jsou určitým, přesně daným tlakem přitlačeny kolmo k povrchu měřeného vzorku, přičemž vzdálenost s mezi každým kontaktem je stejná. Ze stejnosměrného zdroje je přiveden proud mezi dva krajní kontakty, který je následně převeden do vzorku. Na vnitřních kontaktech pak voltmetrem měříme rozdíl potenciálů U.

Rezistivita ρ je charakterizována tvarem, tloušťkou, rozměry a teplotou měřeného vzorku. Lze ji určit z poloempirického vztahu:

$$\rho = \frac{U}{I} bFCK_s K_t, \tag{14}$$

kde U je napětí na vnitřních hrotech, I je proud mezi krajními hroty, b je tloušťka destičky, F je korekce na tloušťku b tenké destičky, C je korekce na plošný rozměr destičky, K_s je korekce geometrických rozměrů hlavice a K_t je korekce na teplotu místnosti [22]. Na obrázku 18 je uvedený základní princip čtyřbodové metody.



Obr. 18: Schéma principu čtyřbodové metody. Převzato z [22].

5. Výsledky a diskuse

5.1 Vzorky

Pro potřeby této práce byly připraveny dvě série vrstev o třech vzorcích. Terč byl tvořen Hf-B_4C s 45 % (série A) nebo 15 % (série B) Hf v erozní zóně terče. Vzorky se dále lišily obsahem dusíku ve směsi plynů (0 %, 5 % nebo 10 % N_2). Tlak Ar byl v průběhu naprašování pro všechny vzorky 1,2 Pa. Celkový výkon přes periodu v průběhu naprašování byl u všech vzorků kolem 480 W. V tabulce 1 jsou pak tyto vlastnosti vrstev přehledně shrnuty.

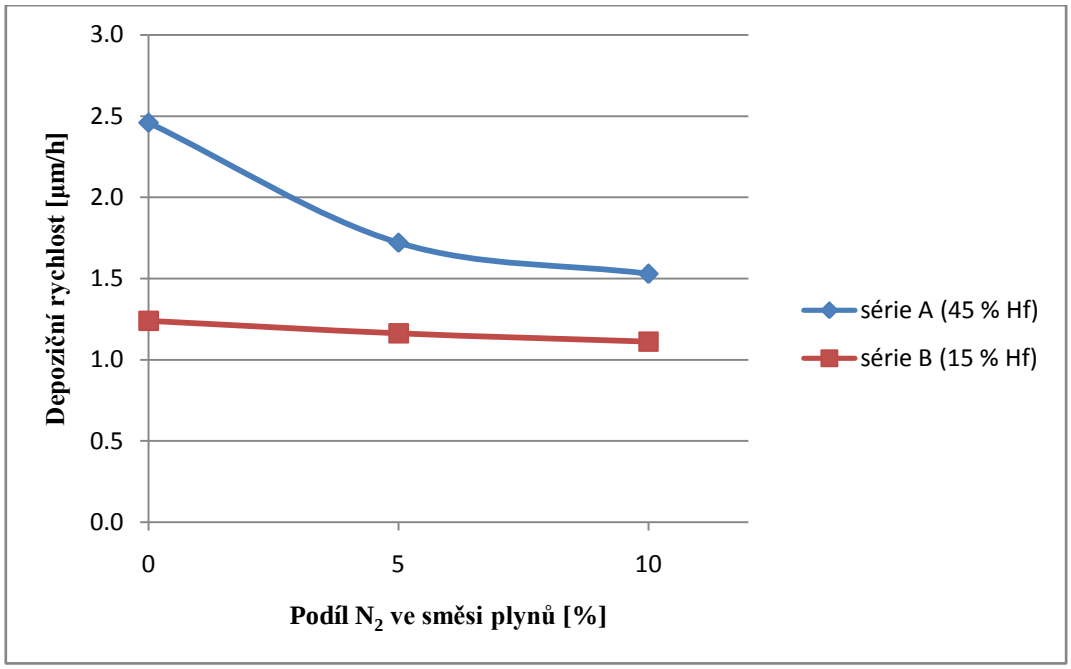
Tab. 1: Přehled vzorků použitých v této práci.

Vzorek	Hf v erozní zóně [%]	N_2 ve směsi plynů [%]
A_1	45	0
A_2	45	5
A_3	45	10
B_1	15	0
B_2	15	5
B_3	15	10

5.2 Depoziční podmínky

5.2.1 Depoziční rychlost

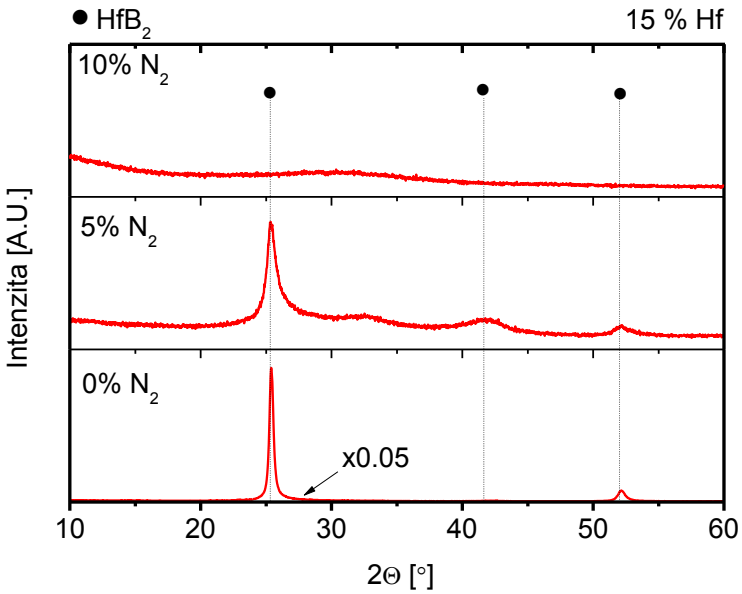
Pro sérii vzorků A i B byla zjišťována závislost depoziční rychlosti na obsahu Hf v erozní zóně terče s různým obsahem N_2ve směsi plynů. Z obrázku 19 je patrné, že depoziční rychlost klesá rychleji u série A (tedy s větším podílem Hf v erozní zóně terče). Je to způsobeno tím, že Hf má mnohem vyšší afinitu k dusíku než B_4C, proto se snáze otravuje. Dalším důvodem je, že HfN se rozprašuje mnohem hůře než čisté Hf, a proto dochází k poklesu depoziční rychlosti. Přesto je však depoziční rychlost v případě série A vyšší, než v případě série B.



Obr. 19: Vliv podílu Hf v erozní zóně terče při různém obsahu N_2 ve směsi na rychlost depozice.

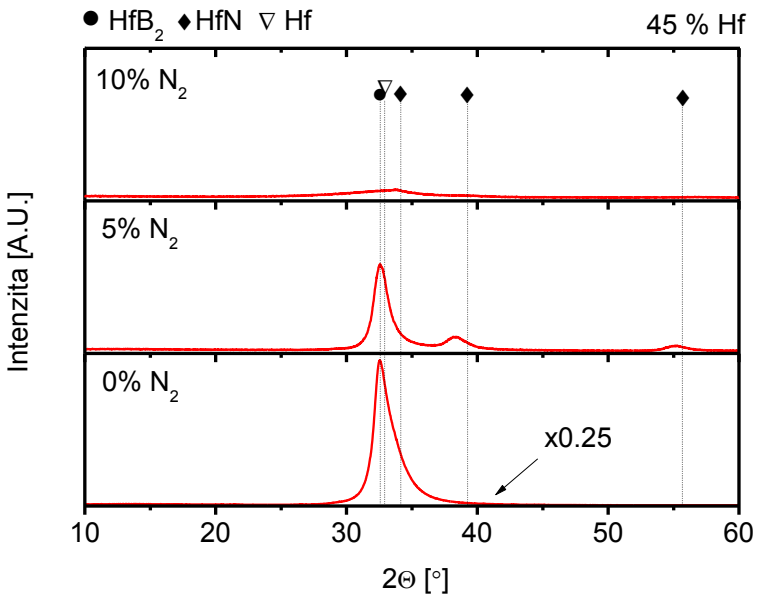
5.2.2 Fázové složení

Fázové složení vrstev bylo určeno pomocí XRD. Na obrázku 20 lze vidět závislost struktury Hf-B-C-N s 15 % Hf v erozní zóně terče na obsahu dusíku ve směsi plynů. Vrstva bez obsahu dusíku vykazuje velmi výrazné HfB_2 píky, což ukazuje na existenci sloupcové struktury. Zvýšení obsahu N_2 na 5 % vedlo ke snížení intenzity HfB_2 píků a k jejich rozšíření. To je pravděpodobně způsobeno zmenšením velikosti zrn ve vrstvě. U vrstvy s 10 % N_2 pak došlo k ještě výraznějšímu rozšíření píků, což je nejspíše způsobeno nárůstem objemového podílu amorfní fáze. Podobné chování vykazovaly také Zr-B-C-N vrstvy, kterými se zabývá kapitola 2.2.1.



Obr. 20: XRD Hf-B-C-N vrstev s 15 % Hf v erozní zóně terče a různým podílem N_2.

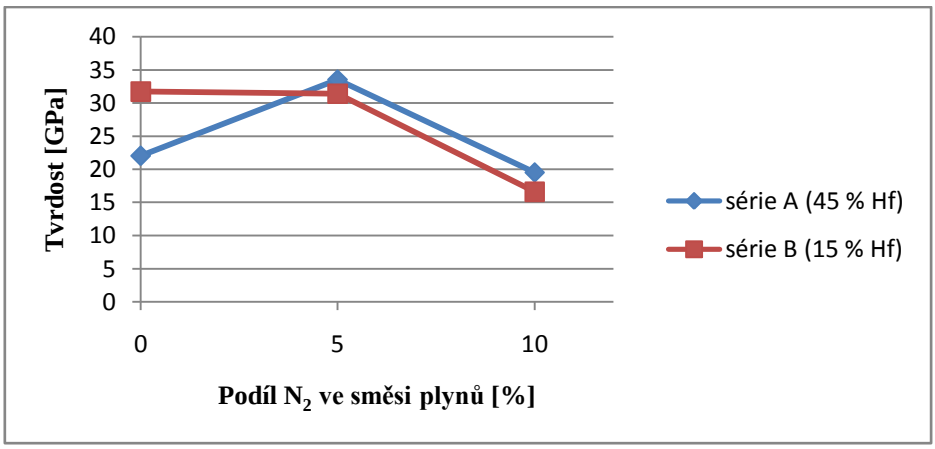
Na obrázku 21 můžeme pozorovat závislost struktury Hf-B-C-N s 45 % Hf v erozní zóně terče při různém podílu N_2 ve směsi plynů. U vrstvy připravené v čistém Ar je patrný jeden velmi výrazný difrakční pík, který může být reflexí od čistého Hf v kombinaci s HfB_2. Přidáním 5 % N_2 došlo k podstatné změně ve struktuře vrstvy. Výrazný difrakční pík se velmi snížil a objevily se dva nové píky, které odpovídají tuhému roztoku Hf(B, C, N) a nanokrystalickému HfN. Tato vrstva může být tedy charakterizována jako nanokompozitní materiál se dvěma nanokrystalickými fázemi. U vrstvy připravené s 10 % N_2 se tato struktura rozpadá a objevuje se velmi široký pík HfN nízké intenzity, který ukazuje na existenci amorfní struktury v materiálu. Tyto výsledky se opět velmi dobře shodují s poznatky o Zr-B-C-N vrstvách.



Obr. 21: XRD Hf-B-C-N vrstev s 45 % Hf v erozní zóně terče a různým podílem N_2.

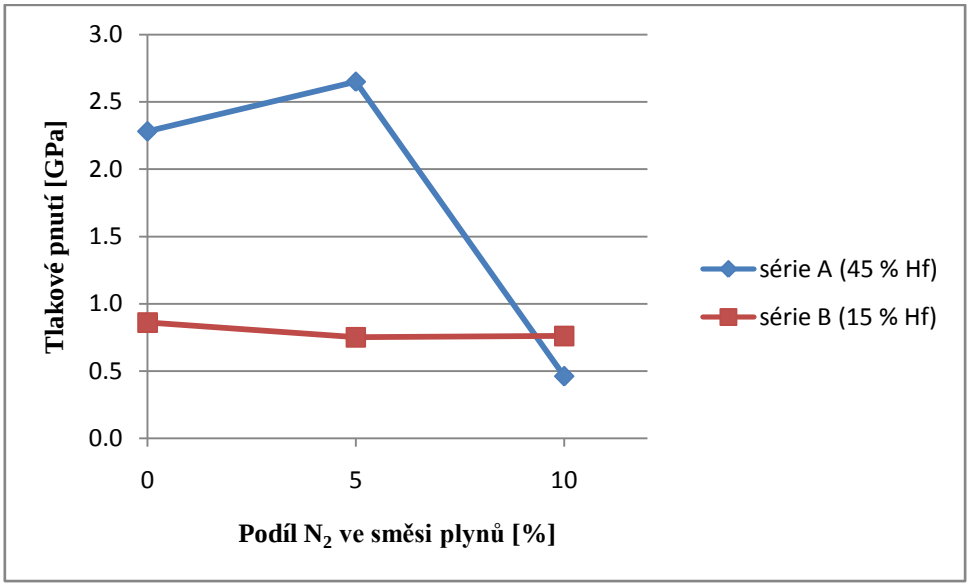
5.2.3 Mechanické vlastnosti

Na obrázku 22 je v případě 15 % Hf v erozní zóně terče patrný velmi výrazný pokles tvrdosti při zvýšení podílu N_2 z 5 % na 10 %, a to z 31,4 GPa na 16, 6 GPa. Důvodem tohoto poklesu je rozpad krystalické fáze za vzniku měkké fáze amorfní podobně, jako tomu bylo v případě materiálu Zr-B-C-N, popsaném blíže v kapitole 2.2.1. V případě 45 % Hf je zaznamenán nejprve nárůst tvrdosti vrstvy z 22 GPa na 33,5 GPa při zvýšení podílu N_2 ve směsi plynů z 0 % na 5 %. Při dalším zvyšování podílu N_2 na 10 % však dochází k poklesu tvrdosti na hodnotu 19,5 GPa. Vysvětlení je zde obdobné.



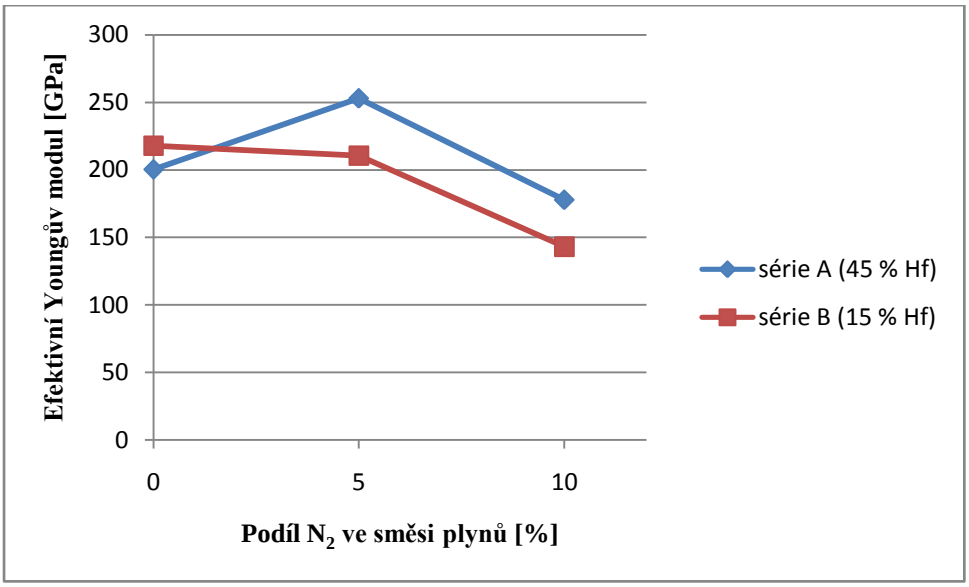
Obr. 22: Tvrdost Hf-B-C-N vrstev v závislosti na obsahu N_2 ve směsi plynů.

Obrázek 23 pak znázorňuje velikost tlakového pnutí při různém obsahu N_2 ve směsi plynů. V případě 15 % Hf v erozní zóně terče se hodnota tlakového pnutí v závislosti na obsahu dusíku téměř nemění. V případě 45 % Hf dochází při zvýšení obsahu dusíku na 10 % k velmi výraznému poklesu tlakového pnutí, což je pravděpodobně způsobeno rozpadem nanokrystalické fáze. Vyšší pnutí v případě 45 % Hf oproti 15 % Hf při 0 % dusíku může být vysvětleno vyšší koncentrací vysokoenergetických atomů Ar letících na substrát, neboť se odráží od hmotnějšího prvku (Hf). Tato skutečnost je blíže popsána v kapitole 2.2.3. Jak je také vidět z obrázku 24 po amorfizaci pak tlakové pnutí vyrelaxuje.

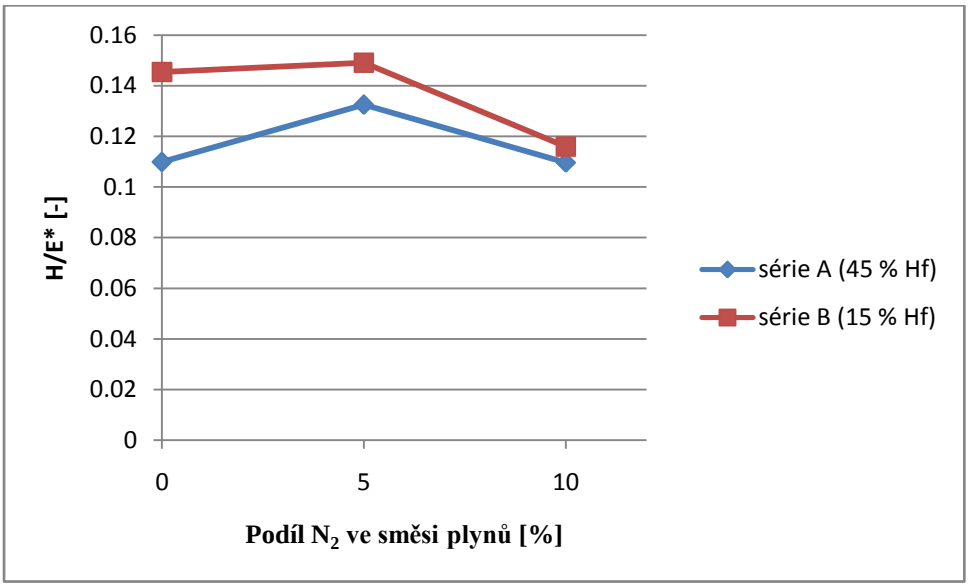


Obr. 23: Tlakové pnutí v Hf-B-C-N vrstvách při různém podílu N_2 ve směsi plynů.

Obrázek 24 ukazuje vliv obsahu N_2 na hodnotu efektivního Youngova modulu, který je pro sérii A v rozmezí $177{,}8 - 252{,}9$ GPa a pro sérii B v rozsahu $143{,}16 - 218$ GPa. Na obrázku 25 je pak znázorněn poměr H/E*, který je pro vrstvy s 15 % Hf nejméně 0,16 a pro vrstvy se 45 % Hf nejméně 0,11.



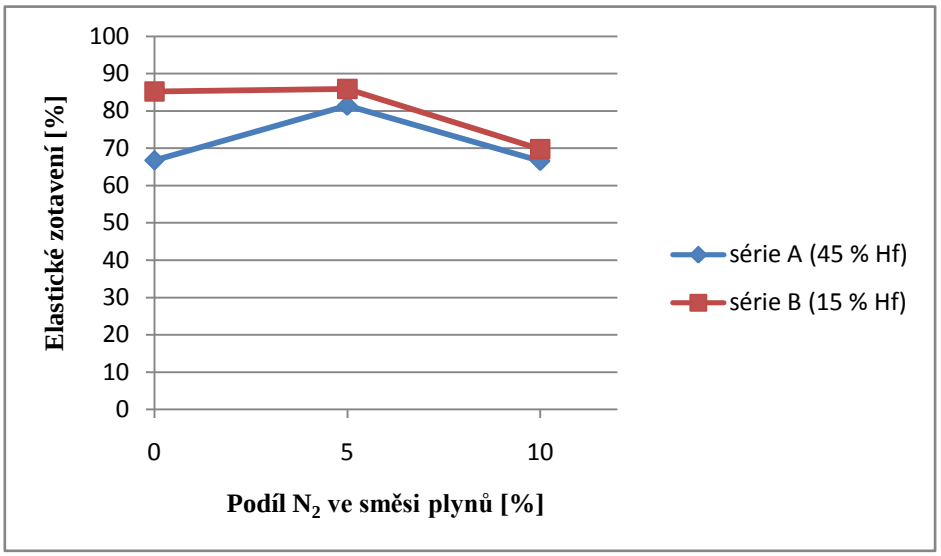
Obr. 24: Efektivní Youngův modul Hf-B-C-N vrstev při různém obsahu N_2.



Obr. 25:Poměr H/E Hf-B-C-N vrstev v závislosti na obsahu N_2 ve směsi plynů.*

Jako poslední z mechanických vlastností bylo zkoumáno elastické zotavení vrstev. V případě 15 % Hf se hodnota elastického zotavení výrazněji změnila až při nárůstu podílu dusíku z 5 % na 10 %, a to z 85,9 % na 69,8 %. U vrstev s 45 % Hf hodnota elastického zotavení nejprve vzrostla z 66,8 % na 81,4 % při zvýšení podílu

dusíku z 0 % na 5 %. Při dalším zvyšování dusíku na 10 % však hodnota elastického zotavení poklesla na 66,6 %. Tato závislost je zobrazena na obrázku 26.

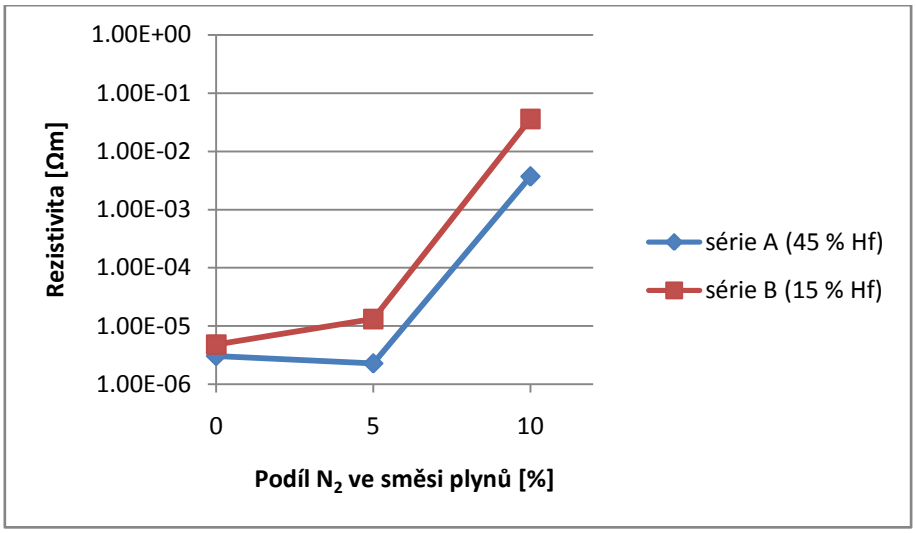


Obr. 26: Elastické zotavení Hf-B-C-N vrstev v závislosti na obsahu N_2.

Z důvodu tlakového pnutí, poměru H/E* > 0,1 a vysokých hodnot elastického zotavení se dá usoudit, že všechny zkoumané vrstvy by mohly vykazovat vysokou odolnost proti praskání.

5.2.4 Rezistivita

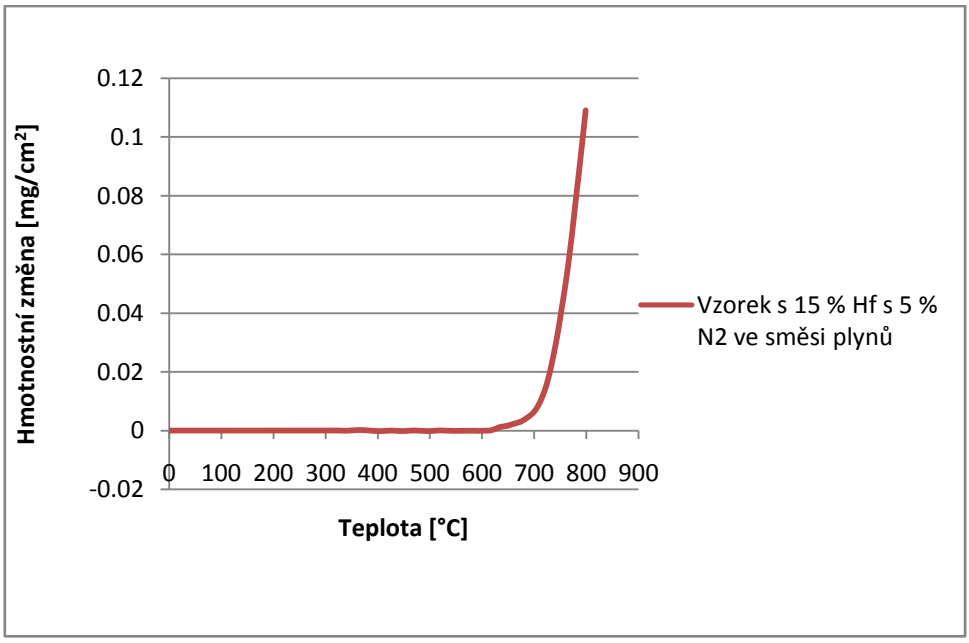
Rezistivita Hf-B-C-N vrstev se s rostoucím obsahem N_2 zvyšuje, a proto klesá elektrická vodivost těchto vrstev. Nižší rezistivita u vrstev se 45 % Hf v erozní zóně terče v případě 10 % N_2 je způsobena větším zastoupením Hf ve vrstvách a tím pádem větším množstvím kovových vazeb, z tohoto důvodu vykazují tyto vrstvy lepší elektrickou vodivost než vrstvy s 15 % Hf. Tato skutečnost je patrná z obrázku 27.



Obr. 27: Rezistivita Hf-B-C-N vrstev v závislosti na obsahu N_2 ve směsi plynů a podílu Hf v erozní zóně terče.

5.2.5 Oxidační odolnost

Pro vzorek s 15 % Hf v erozní zóně terče s 5 % N_2 ve směsi plynů byla měřena oxidační odolnost. Jak je vidět z obrázku 28, je tato vrstva oxidačně odolná až do teploty 600 °C a maximální změna hmotnosti při teplotě 800 °C je 0,11 mg/cm^2.



Obr. 28: Termogravimetrická analýza Hf-B-C-N vrstvy připravené s 15 % Hf v erozní zóně terče s 5 % N_2 ve směsi plynů.

Vzhledem k dobrým výsledkům je materiál Hf-B-C-N perspektivní z hlediska oxidační odolnosti, a proto se jím bude zabývat další výzkum na KFY ZČU v Plzni.

6. Závěr

Bakalářská práce se zabývala přípravou Hf-B-C-N vrstev metodou pulsního magnetronového naprašování a vlivem depozičních parametrů na jejich vlastnosti.

Obsahem druhé kapitoly byl popis současné problematiky v oblasti tenkých vrstev na bázi přechodových kovů, jako jsou Zr-B-C-N, Hf-B-Si-C a Ti-B-C-N vrstvy.

Ve čtvrté kapitole byly popisovány možné metody zpracování tenkých vrstev, průběh depozičního procesu a způsob měření mechanických vlastností a rezistivity.

V páté kapitole byly popsány dvě série vrstev, které obsahovaly každá po třech vzorcích. Hlavní náplní bylo prozkoumání vlivu obsahu Hf v erozní zóně terče při proměnném obsahu dusíku ve směsi plynů na vlastnosti tenkých vrstev. Bylo zjištěno, že s rostoucím podílem dusíku dochází k poklesu depoziční rychlosti a že depoziční rychlost klesá strměji u vzorků se 45 % Hf v erozní zóně terče (ve srovnání s vrstvami s 15 % Hf). Pomocí XRD analýzy pak bylo zjištěno, že přidáním dusíku se rozpadá původní krystalická struktura na strukturu amorfní. U vrstev s 15 % Hf v erozní zóně terče byl pozorován nejprve mírný nárůst tvrdosti přidáním 5 % dusíku, při dalším zvyšování na 10 % dusíku však tvrdost výrazně poklesla z hodnoty 31,4 GPa na hodnotu 16,6 GPa. U vrstev se 45 % Hf v erozní zóně terče tvrdost přidáním 5 % dusíku vzrostla z 22 GPa na 33,5 GPa, avšak při zvýšení dusíku na 10 % tvrdost poklesla na 19,5 GPa. Důvodem poklesu tvrdosti u obou sérií vrstev je pravděpodobně rozpad krystalické struktury na amorfní strukturu. Všechny vrstvy pak vykazují potenciální odolnost proti praskání. Obsah dusíku ovlivňuje také elektrickou vodivost vrstev, která s nárůstem podílu dusíku klesá. Bylo také objeveno, že Hf-B-C-N vrstvy dosahují dobré oxidační odolnosti do teploty 600 °C. Bližší prozkoumání těchto vlastností bude součástí další práce.

7. Seznam použitých materiálů

[1] M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5887 – 5904.

[2] C. M. Carney, J. Mater. Sci. (2009) 44:5673–5681.

[3] J. Lin, B. Mishra, J. J. Moore, M. Pinkas, W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 588-593.

[4] W. D. Sproul, Vacuum 51 (4) (1998) 641.

[5] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, Surf. Coat. Technol. 66 (1994) 318.

[6] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 186–191.

[7] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, Š. Zuzjaková, Surf. Coat. Technol., http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.007

[8] J. Vlček, S. Hřeben, J. Kalaš, J. Čapek, P. Zeman, R. Čerstvý, V. Peřina, Y. Setsuhara, J. Vac. Sci. Technol. A 26 (2008) 1101.

[9] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering, Chapter 10 (2005)

[10] S.Veprek, Surf.Coat.Technol. **133-134**(2000), 152-159.

[11] P. Mareš, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2011)

[12] M. Mattox, Handbook of Physical Vapour deposition (PVD) processing, (1998)

[13] J. Musil, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, Chapter 3, 67-110

[14] K. Rusňák, Aplikovaná fyzika, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (letní semestr 2013/2014)

[15] X. Ma, Material Chemistry and Physics 98 (2006) 241-247

[16] J. Lin, N. Zhang, W. D. Sproul, and J. J. Moore, Surface Coatings Technology 206, (2012).

[17] U. Helmersson, High Power Pulsed Magnetron Sputtering, (2005)

[18] P. Calta, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2011)

[19] J. Skálová, Základní zkoušky kovových materiálů (2000)

[20] J. Gunnars, Materials Science and Engineering A336 (2002) 7-21

[21] J. Fiala, Inženýrství pevných látek (2001)

[22] T. Tölg a kol., Fyzikální praktikum. ZČU, Plzeň (2002)