

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Plzeň 2014

Michal Tichý



Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

Bakalářská práce

**Vliv délky napěťového pulzu na reaktivní vysokovýkonovou  
pulzní magnetronovou depozici vrstev  $\text{HfO}_2$**

Michal Tichý

Plzeň 2014

## **Prohlášení**

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

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod odborným dohledem Ing. Jiřího Rezka Ph.D. a s použitím pramenů, jejichž seznam je uveden na konci této práce.

V Plzni dne 31. 5. 2014

.....

Michal Tichý

## **Poděkování**

Na tomto místě bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Rezkovi Ph.D. za trpělivé vedení mé bakalářské práce a za odborné rady. Dále chci poděkovat všem, na které jsem se během celého studia obrátil s prosbou o radu nebo konzultaci, za jejich ochotnou pomoc. V neposlední řadě děkuji celé své rodině a přátelům za podporu a motivaci během studia.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou přípravy tenkých vrstev  $\text{HfO}_2$  pomocí reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (HiPIMS) a měření jejich vlastností. Byl zkoumán vliv délky napěťového pulzu na parametry magnetronového výboje, depoziční rychlost a vlastnosti připravených vrstev při zachování průměrné výkonové hustoty na terči  $\langle S_d \rangle$  přibližně  $30 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , frekvenci  $f = 500 \text{ Hz}$ , v atmosféře  $\text{Ar} + \text{O}_2$ , při tlaku argonu  $p_{\text{Ar}} = 2 \text{ Pa}$ . Proměnným parametrem depozic byla délka pulzu  $t_I$ , s hodnotami 50, 100, 150 a 200  $\mu\text{s}$ .

Bylo zjištěno, že s rostoucí délkou pulzu roste depoziční rychlost, a to ze 110 nm/min na 194 nm/min. Dále byl zhodnocen vliv napouštění  $\text{O}_2$  a zjištěny hodnoty řídicí veličiny – tlaku, při kterých dochází k sepnutí a vypnutí kyslíkového pulzu. RTG analýza ukázala závislost preferované orientace krystalové mříže na délce pulzu. Měření mechanických vlastností ukázalo, že s rostoucí délkou pulzu se hodnoty tvrdosti tenké vrstvy prakticky nemění a měření optických vlastností ukázalo nárůst hustoty vrstvy s délkou pulzu a zároveň zachování stechiometrie vrstev.

**Klíčová slova:**  $\text{HfO}_2$ , reaktivní magnetronové naprašování, HiPIMS, délka pulzu

## Abstract

This bachelor thesis deals with the preparation of HfO<sub>2</sub> thin films using reactive high - power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) and measuring of their properties. The influence of a voltage pulse duration on parameters of magnetron discharge, deposition rate and properties of prepared films were studied, while maintaining average power density on the target  $\langle S_d \rangle$  approximately at 30 W.cm<sup>-2</sup>, frequency  $f = 500$  Hz, in atmosphere of Ar + O<sub>2</sub>, at a pressure of argon  $p_{Ar} = 2$  Pa. The variable parameter of depositions was the pulse duration  $t_I$ , with values 50, 100, 150, 200  $\mu$ s.

It was found out that with increasing pulse duration also the deposition rate is increasing, from 110 nm/min to 194 nm/min. Furthermore, the influence of filling with O<sub>2</sub> was studied and values of the control variable – pressure, which leads to switching on and off the oxygen pulse, were observed. X-ray analysis showed the dependence of the preferred orientation of the crystal lattice on the pulse duration. The measurement of mechanical properties showed that with increasing pulse duration, the values of hardness of the thin films are practically constant and the measurement of optical properties showed an increase of density of films with increasing pulse duration, while maintaining the stoichiometry of films.

**Keywords:** HfO<sub>2</sub>, reactive magnetron sputtering, HiPIMS, pulse duration

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Současný stav problematiky.....</b>	<b>3</b>
2.1	Diodové naprašování.....	3
2.2	Magnetronové naprašování .....	3
2.2.1	Reaktivní magnetronové naprašování .....	4
2.2.1.1	Hysterezní smyčka při reaktivní depozici .....	5
2.2.1.2	Problém mikrooblouků .....	7
2.2.1.3	Mizení anody.....	10
2.3	Pulzní magnetronové naprašování .....	11
2.4	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování .....	12
2.4.1	Nereaktivní depozice.....	12
2.4.1.1	Ionizace výboje .....	12
2.4.1.2	Depoziční rychlost .....	13
2.4.1.3	Samorozprašování .....	15
2.4.1.4	Zředění pracovního plynu .....	16
2.4.2	Reaktivní depozice .....	16
2.5	Deep oscillation magnetron sputtering.....	17
2.6	Oxid hafničitý.....	18
<b>3</b>	<b>Cíle bakalářské práce .....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Experimentální zařízení .....</b>	<b>22</b>
4.1	Depoziční aparatura .....	22
4.1.1	Zdroj.....	23
4.1.2	Vakuová aparatura .....	23
4.1.3	Magnetron .....	24
4.1.4	Substrát.....	25
4.2	Řídicí systém.....	25
4.3	Analýza tenkých vrstev .....	26

4.3.1	Měření napětí a proudu v pulzu .....	26
4.3.2	Depoziční rychlost .....	26
4.3.3	Strukturní analýza .....	26
4.3.4	Mechanické vlastnosti.....	28
4.3.5	Optické vlastnosti.....	31
<b>5</b>	<b>Výsledky .....</b>	<b>34</b>
5.1	Parametry depozice .....	34
5.2	Vliv napouštění O <sub>2</sub> .....	34
5.3	Průběh napětí a proudu.....	39
5.4	Depoziční rychlost .....	41
5.5	Strukturní složení vrstev .....	42
5.6	Tvrдость a Youngův modul .....	43
5.7	Optické vlastnosti.....	45
<b>6</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>47</b>
<b>7</b>	<b>Literatura.....</b>	<b>49</b>



# 1 Úvod

Moderní materiálové inženýrství neustále vyvíjí nové metody přípravy materiálů se specifickými parametry požadovanými ve všech odvětvích průmyslu. Právě požadavky na cílené vlastnosti a integraci v průmyslových technologiích směřují výzkum k tvorbě vysoce kvalitních materiálů s požadovanými mechanickými, fyzikálními i chemickými vlastnostmi s ohledem na výrobní rychlost a finanční náklady. Tyto materiály nacházejí uplatnění jak v povrchovém inženýrství, tak v mikroelektronice, optice, biomechanice, medicíně a v dalších odvětvích. Mezi mechanické vlastnosti těchto materiálů patří vysoká tvrdost, pevnost, houževnatost nebo odolnost proti otěru. Dále pak optické, elektrické, tepelné, biokompatibilní a antibakteriální vlastnosti. Zásadní vliv na vlastnosti materiálu má způsob depozice. V posledních přibližně dvaceti letech se do popředí dostávají technologie využívající vlastnosti plazmatu při depozici unikátních tenkovrstvých materiálů.

Termínem plazma se označuje prostředí s velkým počtem nabitých (ionizovaných) i nenabitých částic, které navenek vykazují elektrickou neutralitu. Mezi tyto částice patří například elektrony, kladné ionty, minoritní záporné ionty a neutrální částice. Vzhledem k dobré elektrické vodivosti je plazma snadno ovlivnitelné elektrickým a magnetickým polem, čehož se využívá právě při tvorbě tenkých vrstev pomocí plazmových zdrojů.

PVD (physical vapor deposition), je metoda depozice vrstev a povlaků pomocí odprašování nebo odpařování z pevné fáze. Na rozdíl od CVD (chemical vapor deposition) probíhá PVD za nižších teplot a tlaků, ale často s nižší depoziční rychlostí. Mezi nejrozšířenější způsoby PVD patří např. magnetronové naprašování a obloukové odpařování. Ve většině případů se technologie zaměřují hlavně na úpravu povrchu materiálu, protože právě povrchová vrstva je, především u materiálu v průmyslové praxi, nejvíce namáhána. Při tvorbě komponent minimálních rozměrů jsou metody PVD schopné vytvářet například polovodičové součástky přesným nanášením jednotlivých vrstev.

Tato bakalářská práce nastiňuje problematiku tvorby tenkých vrstev  $\text{HfO}_2$  pomocí reaktivního magnetronového naprašování, a to depoziční technikou nazvanou HiPIMS (High – Power Impulse Magnetron Sputtering), neboli vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování.

## 2 Současný stav problematiky

### 2.1 Diodové naprašování

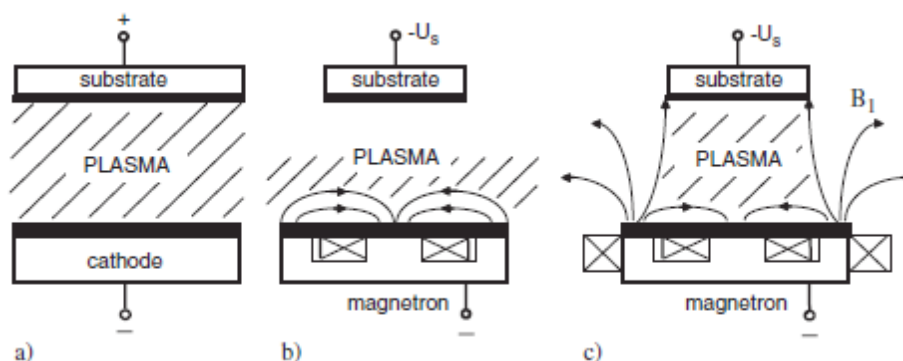
Ke tvorbě tenkých vrstev je hojně používáno magnetronové naprašování, které je odvozené z diodového naprašování. Diodové naprašování probíhá za stálého stejnosměrného elektrického napětí při velmi nízkém tlaku. Samotný naprašovací proces spočívá v přivedení napětí na katodu, kterou tvoří terč s rozprašovaným materiálem a anodu tvoří stěny depoziční komory, nebo (v případě uzemnění) i držák substrátu. Celý proces probíhá za přítomnosti inertního plynu, nejčastěji argonu. Mezi anodou a katodou se po přiložení napětí uzavře elektrický obvod a vzniká doutnavý výboj. V plazmatu tohoto výboje jsou kladné ionty převážně inertního plynu přitahovány ke katodě a v důsledku nízkého tlaku v komoře mají vysokou energii dodanou elektrickým polem. Takto urychlené ionty prudce narážejí do terče a předávají svou kinetickou energii jeho atomům. Tím dochází k vytržení atomů z terče a jejich následné kondenzaci na substrátu. Na povrchu terče však dochází i k emitování jiných částic než neutrálních atomů, jako například sekundárních elektronů nebo dalších kladných a záporných iontů. Přítomnost jak sekundárních elektronů, tak iontů materiálu je přínosná pro udržení ionizace plazmatu. Dalším případem může být radiofrekvenční (RF) naprašování, používané při tvorbě elektricky nevodivých materiálů za využití střídavého napětí s velmi vysokou frekvencí [1].

### 2.2 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování probíhá velice podobně jako konvenční diodové, navíc je však využito magnetické pole. Vytvořením magnetického pole uvnitř depoziční komory v okolí terče působí na nabitě částice kromě Coulombovy síly navíc ještě Lorentzova síla. Tím je možné lépe ovlivňovat tok plazmatu mezi terčem a substrátem. Zkřížené magnetické a elektrické pole nutí především lehké elektrony prodlužovat své dráhy letu a tím pádem napomáhat k větší ionizaci plazmatu. Díky tomu je možné dosáhnout stejné ionizace jako v případě diodového naprašování, ale při nižším tlaku a nižším napětí. Je také možno udržovat plazma poblíž terče hustější a tím výrazně

zvýšit depoziční rychlost, což je hlavní důvod proč magnetronové naprašování vytlačuje klasické diodové naprašování.

Planární magnetron se skládá z terče a vhodně uspořádaných magnetů. Při depozici je na něj přivedeno záporní napětí, plní tedy funkci katody. Právě vhodným uspořádáním magnetů lze dosáhnout požadované kontroly nabitých částic v plazmatu. Často se magnetrony rozdělují na vyvážené (konvenční) magnetrony a nevyvážené magnetrony.



**Obr. 1:** Schematické zobrazení uspořádání magnetického pole pro a) diodové uspořádání bez magnetů, b) vyvážený magnetron, c) nevyvážený magnetron, převzato z [2].

Vyvážený magnetron váže plazma do blízkosti terče a v důsledku velké ionizace plynu se při této konfiguraci dosahuje vyšší depoziční rychlosti až v řádu desetin mikrometru za minutu [3]. Naopak nevyvážený magnetron neváže plazma tak blízko k terči, a tak se může koncentrovat blíže u substrátu, což umožňuje lepší kontrolu nad mikrostrukturou vznikající tenké vrstvy.

### 2.2.1 Reaktivní magnetronové naprašování

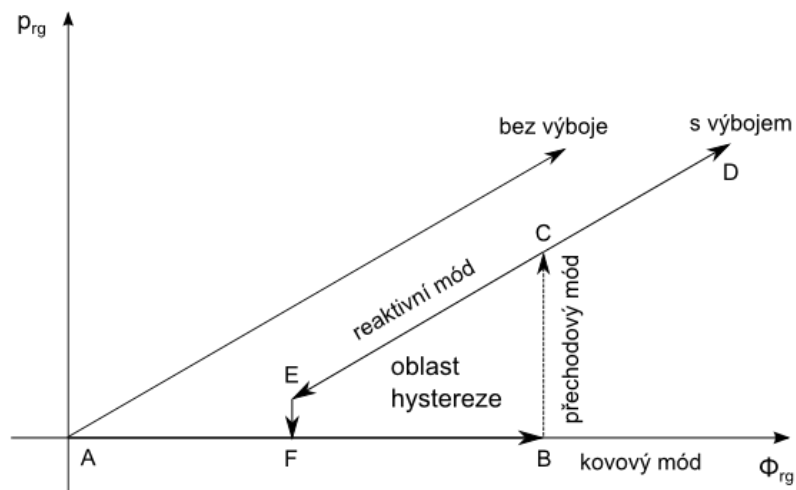
Reaktivní naprašování je proces, při kterém je v depoziční komoře přítomen kromě inertního plynu také další plyn, který je reaktivní. Reaktivní plyn reaguje s rozprášenými atomy terče za vzniku například oxidů (reaktivním plynem je O<sub>2</sub>), nitridů (N<sub>2</sub>), karbidů (CH<sub>4</sub>) nebo sulfidů (H<sub>2</sub>S). Především tvorba oxidů a nitridů je

důležitá z hlediska uplatnění těchto materiálů v polovodičových technologiích [4]. Reaktivní naprašování se používá jak u diodového naprašování, tak u magnetronového naprašování.

Regulací parciálního tlaku reaktivního plynu uvnitř depoziční komory lze dosáhnout různého stupně dopování materiálu reaktivním plynem - od lehce dopovaných tuhých roztoků kovu až k plně stechiometrickým vrstvám. Přítomnost reaktivního plynu však způsobuje tzv. otrávení terče [5], což je pokrytí terčového materiálu často nevodivou vrstvou reaktivního plynu a následný vznik tzv. mikrooblouků. Tato problematika bude dále diskutována v kapitole 2.2.1.2.

### 2.2.1.1 Hysterezní smyčka při reaktivní depozici

Kromě otrávení terče dochází při reaktivním naprašování také ke vzniku hysterezní křivky v grafu závislosti parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku. Zmíněná závislost je znázorněna na Obr. 2.



**Obr. 2:** Ilustrace hystereze při reaktivním magnetronovém naprašování. Na vodorovné ose je znázorněn průtok reaktivního plynu a na svislé ose parciální tlak reaktivního plynu.

Rostoucí průtok reaktivního plynu na intervalu A - B nezpůsobuje nárůst parciálního tlaku plynu, protože všechny částice plynu reagují s částicemi terčového materiálu, substrátu nebo stěnami komory a minimálně s povrchem terče. V této oblasti je reaktivní naprašování označováno jako kovový mód. V tomto módu je zachována poměrně vysoká depoziční rychlost, avšak vznikající vrstvy materiálu jsou většinou slabě dotovány atomy reaktivního plynu.

Pokud se v bodě B zvýší průtok reaktivního plynu, dojde ke skokovému nárůstu parciálního tlaku plynu z důvodu hromadění plynu uvnitř depoziční komory. Na Obr. 2 je tato skutečnost znázorněna skokem z bodu B do bodu C. Hlavním důvodem hromadění plynu v komoře je skutečnost, že částice plynu už nereagují pouze s rozprašovaným materiálem a na stěnách komory, ale pokrývají povrch terče výrazněji než v případě kovového módu. Právě v blízkosti bodu B dochází k již zmiňovanému otrávení terče, a protože je rozprašovací výtěžek kovu ze sloučeniny na povrchu terče nižší než výtěžek z čistého kovového povrchu, dochází k výraznému poklesu depoziční rychlosti. Otrávení terče a následný pokles depoziční rychlosti je u reaktivního naprašování (především oxidů) problematický, ale pro vznik sloučeniny nezbytný. Depozice za těchto podmínek se často označuje jako naprašování v reaktivním nebo sloučeninovém módu. Na rozdíl od kovového módu jsou vzniklé vrstvy většinou stechiometrické, ale snahy o zvýšení depoziční rychlosti vedou k přechodu do kovového módu, a tudíž k tvorbě vrstev podstechiometrických [6].

Při dalším zvyšování průtoku reaktivního plynu (interval C - D), zůstává proces v reaktivním módu, depoziční rychlost je přibližně konstantní, koeficient rozprašování je nízký a parciální tlak plynu roste lineárně.

Postupné snižování průtoku plynu z bodu D do bodu E probíhá lineárně, ale jakmile se tlak sníží pod hodnotu v bodě B, nenastává okamžitý pokles parciálního tlaku, ale pokles probíhá nadále přibližně lineárně až do bodu E. Protože je koeficient rozprašování terče pokrytého sloučeninou reaktivního plynu nízký, dochází tak k pomalému odstraňování sloučeniny z povrchu terče. V bodě E dochází k nárůstu depoziční rychlosti a poklesu parciálního tlaku reaktivního plynu do bodu F. V tom okamžiku už povrch terče není pokryt sloučeninou.

Na Obr. 2 je znázorněn ještě nestabilní přechodový mód, jako přechod mezi kovovým a reaktivním módem. Tento mód kombinuje vlastnosti obou zmíněných módů, to znamená, že lze vytvářet stechiometrické vrstvy bez výrazného poklesu depoziční rychlosti. Tím se přechodový mód jeví jako nejvhodnější pro reaktivní naprašování, především z důvodu poměrně vysoké depoziční rychlosti, která je klíčovým faktorem při hodnocení efektivity procesu v průmyslové výrobě. Na druhou stranu je přechodový mód velmi nestabilní a bez vnějšího dynamického řízení průtoku reaktivního plynu je prakticky nemožné ho udržet.

V praxi se ke zpětnovazebné stabilizaci pracovního bodu využívá nejčastěji stabilizace složení plazmatu nebo sledování změn impedance plazmatu. Stabilizace složení plazmatu je obvykle založena na měření optickou emisní spektroskopií nebo hmotnostní spektroskopií [7]. Nevýhodou řízené depozice je především finanční náročnost. Více o této problematice například v [8,9].

### 2.2.1.2 Problém mikrooblouků

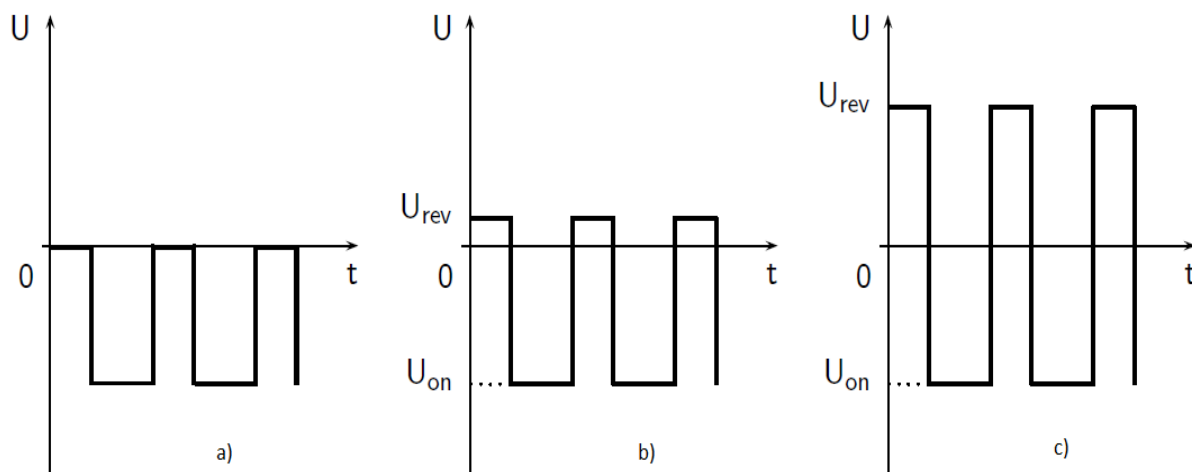
V souvislosti s pokrýváním terče při práci v přechodovém nebo reaktivním módu dochází ke vzniku takzvaných mikrooblouků na terči, které jsou negativním projevem reaktivní depozice a mohou výrazně ovlivnit mikrostrukturu vznikající vrstvy. Kladně nabitě ionty pracovního i reaktivního plynu jsou přitahovány záporně nabitou katodou připojenou na terč. Sloučenina pokrývající terč je většinou nevodivá, chová se tedy na povrchu terče jako dielektrikum, které nedovolí efektivní odstranění těchto kladných iontů ze svého povrchu a kladný náboj se zde hromadí. Po překročení hranice kritického náboje dojde k elektrickému průrazu dielektrické sloučeniny na povrchu terče za vzniku mikrooblouku mezi nahromaděným kladným nábojem a vodivou částí terče. Díky mikroobloukům dochází k uvolnění tzv. makročástic z povrchu terče, které díky své velikosti mohou znehodnotit vlastnosti vznikající vrstvy.

Existuje několik možností, jak zabránit vzniku nežádoucích mikrooblouků. Jednou z možností je využití radiofrekvenčního zdroje napětí, který díky vysoké frekvenci v řádech MHz zabrání vzniku mikrooblouků. Tato metoda se zatím využívá

převážně v elektronickém průmyslu, v ostatních odvětvích výraznějšímu využití brání vysoká cena zdroje i chodu zařízení a nízká depoziční rychlost [7].

Běžnějším způsobem je použití unipolárního pulzního stejnosměrného zdroje napětí. Doba pulzu je dostatečně krátká na to, aby nedošlo k nahromadění kritického náboje na terči [10], a tedy k následnému vzniku mikrooblouku. Pulznímu naprašování se bude výrazněji věnovat kapitola 2.3.

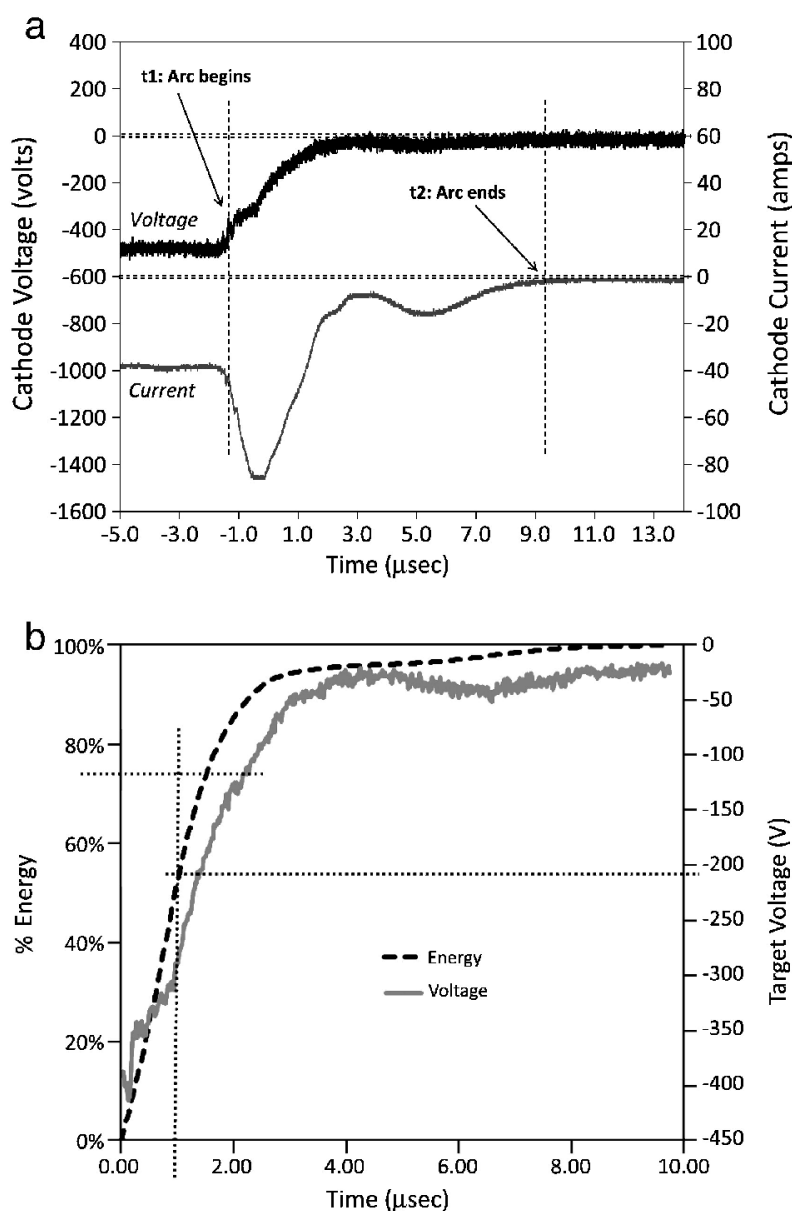
Další možností je využití bipolárního asymetrického pulzního zdroje napětí. Principem je přivedení záporného pulzu napětí stejně jako u výše zmíněného unipolárního zdroje, který je v tomto případě následován kratším pulzem kladného napětí. Hodnota kladného napětí odpovídá obvykle přibližně 10 % hodnoty záporného napětí (viz. Obr. 3b). To redukuje nebo odstraní kladný náboj hromadící se na povrchu terče během záporného pulzu [11].



**Obr. 3:** Závislost pulzního napětí terče na čase při použití a) unipolárního zdroje, b) bipolárního asymetrického zdroje, c) bipolárního symetrického zdroje převzato z [3].



Žádný ze zmíněných principů však nedokáže stoprocentně potlačit vznik mikrooblouků, a proto je tato problematika intenzivně zkoumána. Prvotním cílem je detekce mikrooblouků pomocí elektroniky elektrického zdroje sledující průběh výboje a snaha o odvedení energie mikrooblouku od terče. Detekovat mikrooblouky je třeba co nejrychleji, protože jak ukázali Carter et. al. [12], většina energie při vzniku mikrooblouku je uvolněna za časový úsek několika málo  $\mu\text{s}$ . Mikrooblouk byl v této práci detekován jako pokles napětí výboje o 20 % jeho hodnoty (viz Obr. 4).

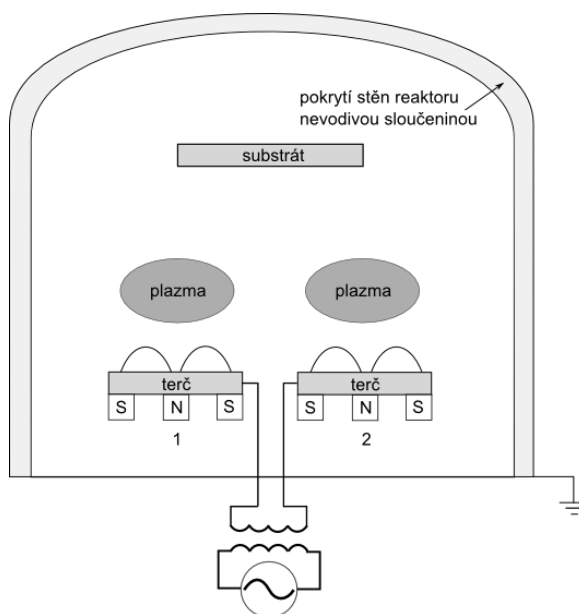


**Obr. 4:** a) Průběh napětí a proudu při vzniku mikrooblouku, b) závislost uvolněné energie při vzniku mikrooblouku na čase, převzato z [12].

### 2.2.1.3 Mizení anody

Při reaktivním naprašování nevodivých sloučenin dochází k tzv. efektu mizení anody. Anoda je při těchto procesech tvořena stěnami depoziční komory. Po zapálení výboje dochází ke kondenzaci nevodivé sloučeniny jak na substrátu, tak na celém povrchu komory. Plocha anody se tak během procesu zmenšuje a mění se tak procesní parametry výboje a vlastnosti plazmatu. Jakmile je anoda pokryta dielektrikem, „mizí“ pro elektrony výboje a proud se nemá kudy uzavřít [11,13]. To má vliv především na nestabilitu výboje. V krajním případě může dojít k úplnému vyhasnutí výboje.

Tomuto efektu lze zabránit použitím duálního magnetronu. Princip spočívá ve speciálním zapojení dvou magnetronů, kdy se během části periody pulzu jeden chová jako anoda a druhý jako katoda a v druhé části pulzu je tomu naopak. Tím nemůže dojít ke zmizení anody, protože dochází k cyklickému odstraňování nevodivé sloučeniny z povrchu terče. Rozprášený materiál se stále usazuje na stěnách komory, ale díky magnetronům zastávajícím střídavě funkci anody nedochází k vyhasínání výboje. Schéma je na Obr. 5.



**Obr. 5:** Schéma duálního magnetronu. Magnetrony označené na obrázku čísly 1 a 2 během pulzu střídají své napětí a představují tak anodu nebo katodu.

Další možností je vložení přídavné anody do depoziční komory, která se po depozici mechanicky očistí od deponovaného materiálu. V případě použití přídavné anody je třeba zajistit, aby nedocházelo k rozprašování jejích částic a vlivem toho ke změně složení plazmatu a výsledné vrstvy.

### 2.3 Pulzní magnetronové naprašování

Navzdory problematice mikrooblouků zmíněné v kapitole 2.2.1.2 se pulzní naprašování využívá jako metoda depozice tenkých vrstev za značně větší hustoty plazmatu než u dc magnetronového naprašování. Vyšší hustota plazmatu může mít vliv například na odstranění anisotropie vrstev, nebo na odstranění nehomogenity či pórovitosti vrstev, která se vyskytuje u vrstev vytvořených dc naprašováním [4].

Metoda pulzního naprašování spočívá v přivádění stejnosměrného obdélníkového pulzu napětí na terč. Rozlišují se dva režimy - „pulse on“ a „pulse off“ [3]. V režimu „pulse on“ je zapnuto napětí (často 200 - 2000 V) a přivedeno na katodu. Dochází k bombardu terče kladnými ionty pracovního plynu a rozprašování materiálu terče. V případě reaktivní depozice dochází k pokrývání terče nevodivou sloučeninou a hromadění náboje. Po tomto režimu následuje režim „pulse off“, při kterém je napětí na katodě nulové, respektive kladné v případě bipolárního režimu (viz. Obr. 3). Nahromaděný náboj je odstraněn z povrchu terče a cyklus se může opakovat. Důležitými parametry tohoto způsobu depozice jsou například délka pulzu, frekvence, střída (doba „pulse on“ / perioda cyklu), hodnoty napětí a proudu a s nimi související proudová hustota [1].

## 2.4 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

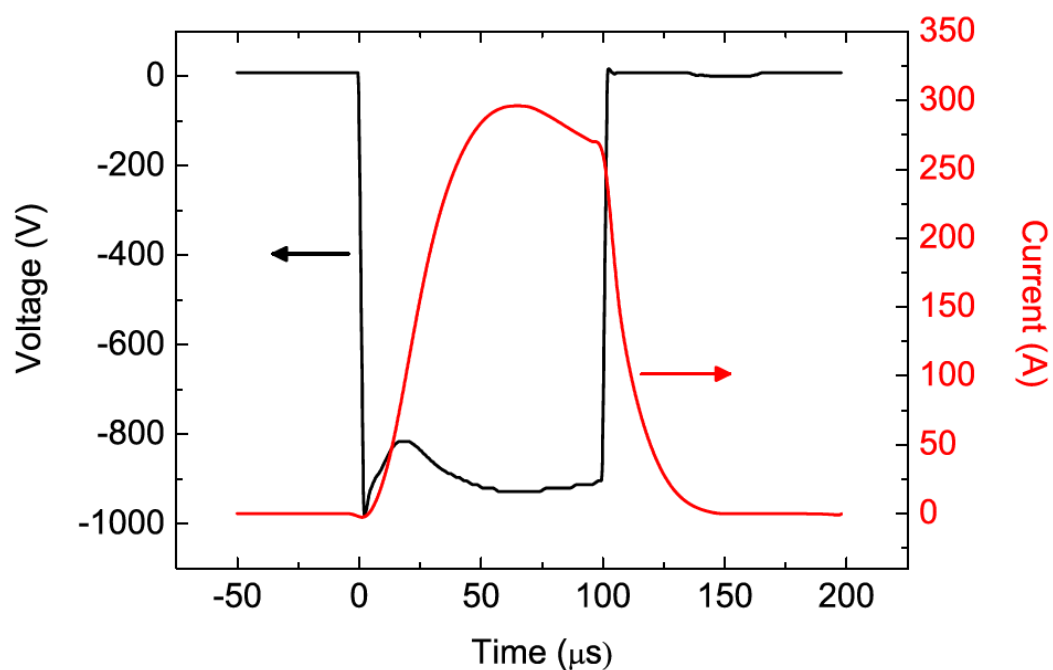
### 2.4.1 Nereaktivní depozice

Jedním z hlavních důvodů používání pulzní magnetronové depozice je, jak bylo zmíněno v kapitole 2.3, vyšší stupeň ionizace a hustoty plazmatu, a tím zlepšení vlastností vznikající tenké vrstvy. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (High - Power Impulse Magnetron Sputtering) se od klasického pulzního naprašování odlišuje především malou hodnotou střídavy (často pod 10 %) a vysokou výkonovou hustotou v pulzu (stovky až tisíce  $\text{W.cm}^{-2}$ ) při srovnatelném výkonu jako u dc naprašování [14]. Vzhledem k rozdílným depozičním podmínkám lze očekávat i jiné vlastnosti a chování plazmatu než u klasického pulzního naprašování.

Jako první se o HiPIMS zmiňuje Kouznetsov [15] v roce 1999. Jako terčový materiál byla použita měď a výkonová hustota v pulzu dosahovala hodnot až  $2,8 \text{ kW.cm}^{-2}$ . To je hodnota výrazně vyšší než u klasického pulzního naprašování. Vlivem těchto vysokých hodnot výkonové hustoty dosáhla ionizace terčových částic přibližně 70 %, což je opět zřetelně vyšší hodnota než u dc nebo pulzního naprašování.

#### 2.4.1.1 Ionizace výboje

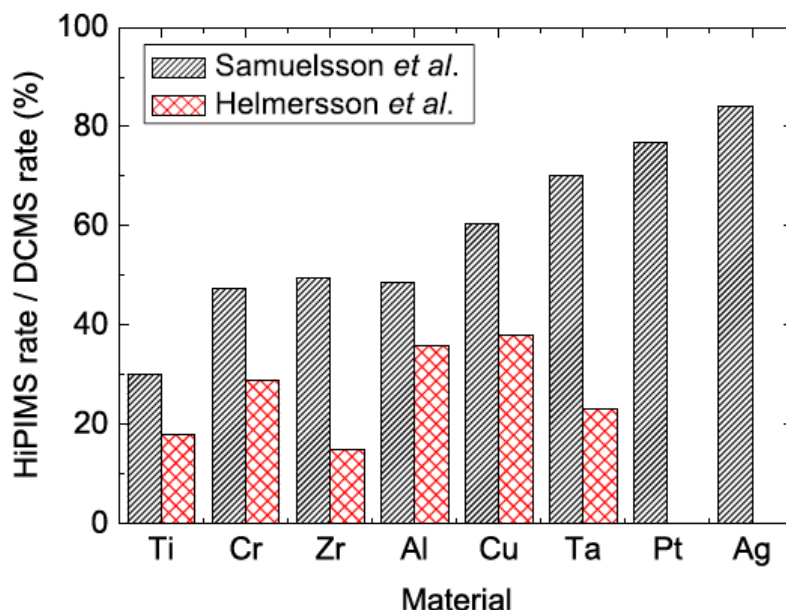
Konvenční magnetron může být využit k HiPIMS připojením zdroje schopného dodávat vysokovýkonové pulzy v řádech několika  $\text{kW.cm}^{-2}$  a zároveň zachovat průměrnou výkonovou hustotu srovnatelnou s dc naprašováním ( $1 - 10 \text{ W.cm}^{-2}$ ), aby se zabránilo zničení magnetronu [1]. Délka takového pulzu bývá často 10 - 500  $\mu\text{s}$  [16,17] a frekvence se pohybuje od desítek Hz po několik kHz [19,20]. Stejnoseměrné napětí přiváděné zdrojem je obvykle kolem 500 - 1000 V a píkovaná proudová hustota může narůst až na několik  $\text{A.cm}^{-2}$  [20], což je přibližně tisíckrát více než u dc naprašování. Na Obr. 6 je znázorněn typický průběh HiPIMS výboje.



**Obr. 6:** Napěťová a proudová charakteristika typického HiPIMS výboje. Tento výboj probíhal při rozprašování 6“ Cu terče, tlaku argonu 1,33 Pa a proudová hustota dosahovala hodnot okolo  $1,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , převzato z [1].

#### 2.4.1.2 Depoziční rychlost

Jedním z nejdiskutovanějších parametrů HiPIMS je depoziční rychlost. Ve srovnání s dc naprašováním dochází k poklesu depoziční rychlosti typicky na 30 - 80 % [21]. Jednou z hlavních příčin může být tok rozprášených částic terčového materiálu, které jsou ionizovány a následně urychleny zpět na katodu.

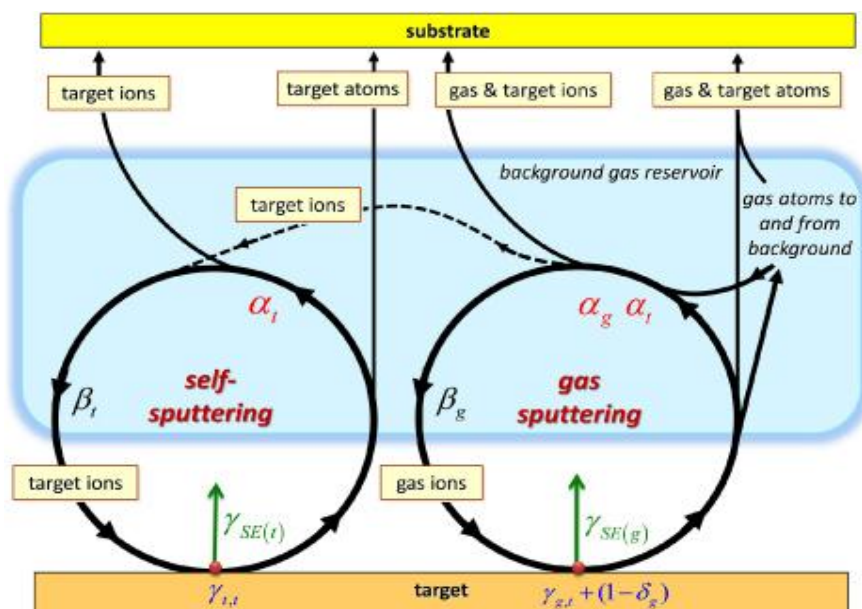


**Obr. 7:** Porovnání rychlostí depozice HiPIMS a konvenční dc naprašování pro vzorek kovových materiálů. Samuelsson et. al. provedli depozici pomocí HiPIMS při tlaku Ar 0,67 Pa s píkovou proudovou hustotou  $1,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Obrázek převzat z [1], data převzata z [21,22].

Podle Lundina et. al. [1] lze problém poklesu depoziční rychlosti vyřešit změnou délky pulzu výboje. Pro délku pulzu  $< 50 \mu\text{s}$  jsou dominantními rozprašujícími částicemi ionty argonu, proto je omezen zpětný tok terčových částic na katodu a pokles depoziční rychlosti není příliš výrazný. Pro délku pulzu přibližně  $50 - 200 \mu\text{s}$ , která je, vzhledem k dostatečnému času na vytvoření vysoké hodnoty proudu, nejčastěji využívána, již dochází k částečnému zpětnému toku částic na terč, méně částic dosáhne k substrátu a to má za následek pokles depoziční rychlosti. Pro vyšší hodnoty délky pulzu dochází k výraznějšímu zpětnému toku na terč a výraznému poklesu depoziční rychlosti. Toto je však v rozporu s jinými publikacemi, např. [23], kde byl prokázán zcela opačný trend - s rostoucí délkou pulzu depoziční rychlost roste (při stejném průměrném výkonu v periodě).

### 2.4.1.3 Samorozprašování

Zpětný tok terčových částic na katodu, označovaný také jako samorozprašování (z angl. self - sputtering), má negativní vliv na depoziční rychlost a možný pokles přílnavosti vrstvy k substrátu [1]. Vznikající vícenásobně ionizované atomy terčového materiálu, které se v jiných typech magnetronových výbojů objevují jen minoritně, participují na udržení výboje a pokračujícím bombardu terče. Jak ukázal Anderson a Anders [24, 25] pro materiály s vysokým rozprašovacím výtěžkem může nastat situace, kdy je výboj udržován pouze ionizovanými atomy terče a není tedy vyžadována přítomnost pracovního plynu. Výboj může být zapálen bez pracovního plynu například laserovým pulzem.



**Obr. 8:** Schematické zobrazení samorozprašování. Část iontů kovu vyražených ionty plynu se podílí na dalším rozprašování terče (cyklus na obrázku vlevo), převzato z [26].

#### 2.4.1.4 Zředění pracovního plynu

Podobně jako u konvenčního dc naprašování, dochází i u HiPIMS k lokálnímu zředění pracovního plynu v průběhu depozice, avšak u HiPIMS je tento efekt výraznější. Částice rozprášeného materiálu předávají svoji hybnost atomům pracovního plynu. Část energie je využita na lokální zvýšení teploty, což vede k expanzi pracovního plynu a snížení jeho koncentrace v okolí terče. Nedostatek iontů pracovního plynu má za následek pokles depoziční rychlosti a snížení hustoty plazmatu. Dalším následkem může být prudký pokles proudu v pulzu [27].

#### 2.4.2 Reaktivní depozice

Oproti dc naprašování nebo klasickému pulznímu magnetronovému naprašování je reaktivní depozice za použití HiPIMS značně odlišná. Největším problémem tohoto procesu je vznik mikrooblouků na terči popsaných v kapitole 2.2.1.2. Právě zabránění vzniku mikrooblouků nutí proces probíhat za sníženého výkonu, což vede k výraznému poklesu depoziční rychlosti. Díky vysokým hodnotám proudové hustoty v pulzu a dalším specifikům HiPIMS se v průběhu depozice vyskytují jevy nepozorované při nízkovýkonové depozici. Jde například vysoký stupeň disociace a ionizace reaktivního plynu [29].

Jako u klasického reaktivního naprašování dochází i při HiPIMS ke vzniku hysterezní křivky. Konkrétně vznikem hysterezní smyčky při reaktivní HiPIMS depozici oxidů se zabývá Kubart et. al. [30]. Autoři deponovali Ti v atmosféře Ar + O<sub>2</sub> a výsledky srovnávali s jejich předchozím měřením oxidů hliníku [31]. Depozice probíhala po vyčerpání depoziční komory na méně než 10<sup>-6</sup> Pa. Čistota Ti terče byla 99,995 %, tloušťka terče byla 6 mm a průměr 10 mm. Ar byl napouštěn do komory rychlostí 20 sccm až do ustálení hodnoty tlaku v komoře na hodnotu 0,8 Pa. O<sub>2</sub> byl napouštěn variabilní rychlostí a jeho parciální tlak byl sledován hmotnostním spektrometrem. Hodnoty napětí byly nastaveny tak, aby byl zachován průměrný výkon na terč konstantně na 400 W a délka pulzu byla pro všechny experimenty nastavena na 50 μs. Proces hystereze byl vyhodnocován jako závislost napětí, parciálního tlaku O<sub>2</sub> a depoziční rychlosti na rychlosti přítoku O<sub>2</sub>. Za těchto podmínek byla provedena jedna



série depozic se snahou o úplné odstranění hystereze. Následovaly tři série depozic s rozdílnou frekvencí pulzů a to 500 Hz, 1 kHz a 2 kHz a počtem pouze pěti pulzů následovaných delší dobou před dalším výbojem (3 ms). Délka pulzu byla 100  $\mu$ s a počet. Snahou bylo zjištění vlivu zpětného toku reaktivního plynu v okolí terče a opětovného načerpání O<sub>2</sub> do blízkosti terče po zapnutí napěťového pulzu. Zjištěno bylo, že hysterezi se lze při vhodně zvolených podmínkách dokonale vyhnout. Ve třech sériích s rozdílnou frekvencí pulzů bylo zjištěno, že vhodnou volbou frekvence lze hysterezi pouze minimalizovat, což může značit právě vliv zpětného toku reaktivního plynu nebo vliv jeho opětovného napouštění.

## 2.5 Deep oscillation magnetron sputtering

Variantou zabránění vzniku mikrooblouků je poměrně nová metoda tzv. „deep oscillation magnetron sputtering (DOMS)“. Jedná se o modifikaci vysokovýkonové pulzní magnetronové depozice. Rozdíl klasického HiPIMS a modifikovaného DOMS spočívá v distribuci pulzů napětí. Jednotlivé pulzy jsou složeny z „balíků“ pulzů o frekvenci desítek až stovek Hz, kde jednotlivé oscilace mají délku menší než 20  $\mu$ s. Takto nízká hodnota délky oscilace zabrání nahromadění náboje na terči, a tím jeho otrávení a následnému průrazu. Výkon v pulzu zůstává srovnatelný s HiPIMS, proto je také hustota plazmatu poměrně vysoká. Frekvenci oscilací je třeba udržovat na desítkách až stovkách Hz z důvodu tepelného přetížení terče [32].

Srovnáním klasického pulzního naprašování a DOMS při přípravě vrstev TiO<sub>2</sub> [32] zjistili autoři, že vrstvy připravené pomocí DOMS měly výrazně vyšší tvrdost a současně depoziční rychlost byla o 10 - 40 % nižší než u klasické pulzní depozice. Vrstvy připravené klasickou pulzní depozicí vykazovaly pouze anatázovou strukturu, kdežto u DOMS šlo strukturu řídit špičkovou hodnotou proudu, a tím vytvářet škálu struktur od čistě anatázové až po čistě rutilovou. Hlavním přínosem bylo zjištění srovnatelné stability procesu a počtu mikrooblouků při DOMS i při klasickém pulzním magnetronovém naprašování, což může mít v budoucnu velký potenciál např. při depozici dielektrických vrstev.

## 2.6 Oxid hafničitý

Oxid hafničitý je v poslední době velmi žádaným materiálem s vysokým potenciálem uplatnění převážně v mikroelektronice a polovodičové technice. Neustále se zvyšující nároky na vlastnosti materiálů při výrobě polovodičových součástek mají za následek výraznější snahu nalézt materiály s lepšími vlastnostmi než v dnešní době nejpoužívanější  $\text{SiO}_2$ .  $\text{HfO}_2$  je materiálem, který by mohl být, především díky vyšší dielektrické konstantě, v budoucnu používán na výrobu dielektrických vrstev v tranzistorech a jiných polovodičových součástkách. Jeho použitím by mohlo dojít k ještě větší integraci tranzistorových obvodů a vést k mohutnějšímu rozvoji nanoelektroniky, kde by tloušťka báze tranzistoru mohla klesnout pod hodnotu 45 nm [33].

$\text{HfO}_2$  se za nízkého tlaku vyskytuje ve třech fázových strukturách; jednodílná (m- $\text{HfO}_2$ ) až do teploty 1900 K, tetragonální (t- $\text{HfO}_2$ ) v rozmezí teplot 1900 - 2500 K a kubická (c- $\text{HfO}_2$ ) při teplotách vyšších než 2500 K. Při vysokém tlaku je navíc pozorována ortorombická struktura [34]. Z hlediska elektroniky je vhodné použití  $\text{HfO}_2$  s kubickou nebo tetragonální strukturou a to právě díky vyšší dielektrické konstantě (29 - 70) ve srovnání s jednodílnou strukturou (16 - 18) [4].

Choi et. al. [33] předpokládají, že ideální dielektrikum pro výrobu bází polovodičových součástek by mělo mít hodnotu dielektrické konstanty v rozsahu 10 - 30 a energii zakázaného pásu  $E_g$  větší než 5 eV.  $\text{HfO}_2$  splňuje nejen oba tyto požadavky. Hodnota dielektrické konstanty se pohybuje kolem 25 a energie zakázaného pásu  $E_g$  je přibližně 5,7 eV. Oxid hafničitý má rovněž dobrou chemickou i tepelnou stabilitu na křemíku. Navzdory těmto vlastnostem je realita nahrazení dosavadních bázevých materiálu oxidem hafničitým zatím vzdálená, především kvůli nedokonalému fázovému rozhraní s křemíkem, kterým je tvořena drtivá většina polovodičových součástek.

Depozice vrstev oxidu hafničitého pomocí reaktivního magnetronového naprašování probíhá z hafniového terče nejčastěji v atmosféře Ar -  $\text{O}_2$ , nebo často také v atmosféře Ar -  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$ , kde  $\text{N}_2$  je přidáván z důvodu stabilizace přechodového módu. Severin et. al. [35] ukázali na depozici vrstev  $\text{ZrO}_2$ , které jsou strukturálně velmi

podobné jako  $\text{HfO}_2$ , v atmosféře s kyslíkem a dusíkem, že takto vytvořené vrstvy byly podstechiometrické a obsahovaly přibližně 10 atomových % N. Sarakinos et. al. [4] provedli depozici z hafniového terče pomocí dc naprašování v atmosféře Ar -  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$  a sledovali vliv  $\text{N}_2$  na stabilizaci přechodového módu za pokojové teploty. Vzniklé vrstvy měly krystalovou strukturu kubickou a navíc byly eliminovány nežádoucí vysokoenergetické ionty  $\text{O}^-$  použitím Cu prstence mezi terčem a substrátem, sloužícím jako štít zachytávající tyto částice [36].

Pro srovnání provedli Sarakinos et. al. [4] také depozici s využitím HiPIMS. Depozice probíhala na křemíkovém substrátu bez jeho vnějšího zahřívání. Průměr Hf terče byl 90 mm a čistota dosahovala 99,9 %. Vakuová komora byla vyčerpána na základní tlak přibližně  $10^{-4}$  Pa. Zdroj pulzního napětí dodával konstantně průměrný proud 0,8 A za parciálního tlaku  $\text{N}_2$  0,1 Pa a parciálního tlaku  $\text{O}_2$  a Ar udržovaném tak, aby pracovní tlak byl 0,8 Pa. Toto uspořádání umožňovalo depozici jak metodou HiPIMS, tak konvenčním dc naprašováním. Pro metodu HiPIMS byla použita pouze atmosféra Ar -  $\text{O}_2$ , na rozdíl od zmíněné Ar -  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$  při dc naprašování. Efektivní rychlost průtoku kyslíku byla  $38 \text{ ls}^{-1}$ , doba „pulse on“ byla 50  $\mu\text{s}$  a „pulse off“ 450  $\mu\text{s}$ . Při poměrně vysoké rychlosti průtoku kyslíku bylo dosaženo bezhysterezního a stabilního přechodového módu i bez využití  $\text{N}_2$  k řízení procesu, zatímco dc naprašování při stejné rychlosti průtoku vykazovalo hysterezní chování a nestabilní přechodový mód.

Vlastnosti vrstev vytvořených pomocí HiPIMS se značně lišily od těch vytvořených dc naprašováním. XRD analýza ukázala kombinovanou strukturu kubického a tetragonálního uspořádání vrstvy vytvořené v přechodovém módu. Vrstvy vytvořené v reaktivním módu měly jednoklonnou strukturu. Zkoumání chemického složení vrstev ukázalo, že při depozici v přechodovém módu vznikají vrstvy s obsahem kyslíku přibližně o 5 atomových % menším než při stechiometrickém uspořádání. Nicméně největší výhodou použití HiPIMS zůstává udržení stabilního přechodového módu bez hystereze a bez nutnosti využití  $\text{N}_2$  ve výbojové atmosféře.

Choi et. al. [33] nabízí srovnání různých metod depozice  $\text{HfO}_2$ . Mezi hlavní výhody naprašování patří velmi nízké znečištění vzniklé vrstvy, dobrá kontrola procesu růstu vrstvy, možnost deponovat za nízkých teplot a tlaků, variabilita vzniklých fází

materiálu a strukturální konzistence vrstev. Mezi nevýhody patří poměrně nízká depoziční rychlost a znečistění vrstev v případě nezabránění vzniku mikrooblouků.

Mezi další zajímavé možnosti využití  $\text{HfO}_2$  patří například aplikace tenkých vrstev tohoto materiálu jako antireflexivní vrstva. Touto problematikou se zabývali Khoshman et. al. [37]. Pomocí radiofrekvenčního reaktivního magnetronového naprašování deponovali vrstvy  $\text{HfO}_2$  na křemíkové substráty při teplotách nepřevyšujících  $52\text{ }^\circ\text{C}$ . Výsledkem byly vrstvy vykazující amorfni strukturu. Pomocí spektroskopické elipsometrie byly při vlnových délkách  $200 - 1400\text{ nm}$  proměřeny optické vlastnosti, hodnoty indexu lomu se pohybovaly v rozmezí  $1,86 - 2,15$  a hodnoty extinkčního koeficientu v rozmezí  $0,07 - 2,6 \cdot 10^{-5}$ . Měření polarizovaných optických vlastností ukázalo vysokou propustnost ( $82 - 99\%$ ) a velmi nízkou reflexivitu (méně než  $8\%$ ) pro téměř všechny úhly dopadu záření ve viditelném a téměř infračerveném spektru. Dále bylo pro deponované vrstvy provedeno žihání, které probíhalo při teplotě  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu  $1,5\text{ h}$  v Ar atmosféře. Takto modifikované vrstvy měly monoklinickou strukturu a žihání způsobilo pokles propustnosti a nárůst reflexivity oproti původně deponované amorfni vrstvě. Při žihání dále došlo k nárůstu energie zakázaného pásu z  $5,68\text{ eV}$  pro amorfni strukturu na  $\sim 6\text{ eV}$  pro strukturu monoklinickou a to z důvodu krystalizace  $\text{HfO}_2$ .

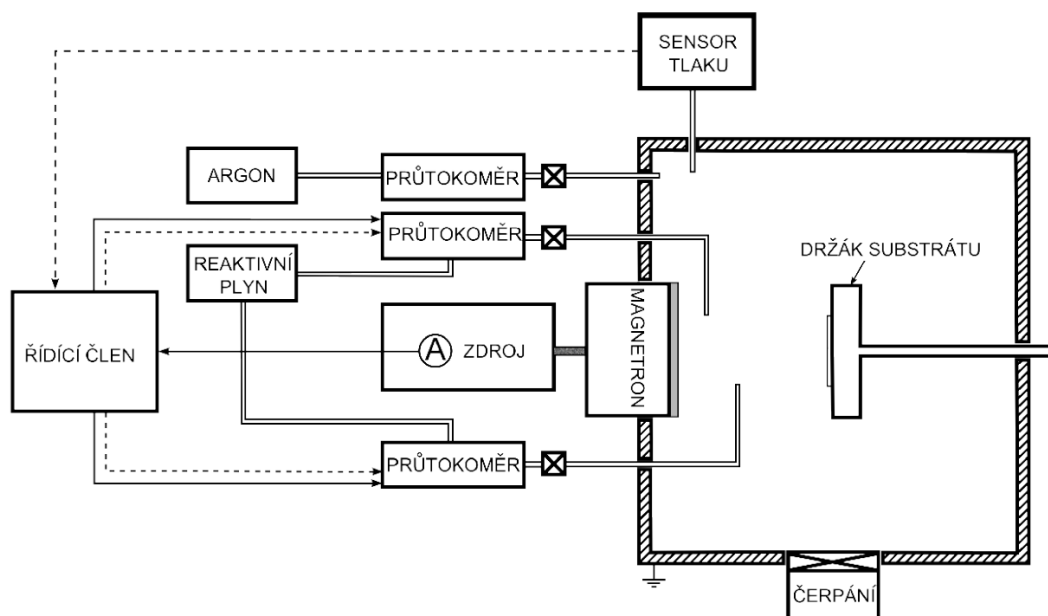
### 3 Cíle bakalářské práce

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici oxidových vrstev.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.
3. Podílet se na přípravě vybrané série vrstev  $\text{HfO}_2$  a na jejich charakterizaci.
4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje, depoziční rychlostí a vlastnostmi připravených vrstev pro různé délky napěťového pulzu při stejné hodnotě průměrné výkonové hustoty na terči během depozice.

## 4 Experimentální zařízení

### 4.1 Depoziční aparatura

Všechny vrstvy  $\text{HfO}_2$  byly připraveny ve standardní nerezové vakuové komoře o průměru 507 mm a délce 520 mm. Depoziční soustava obsahuje zdroj napětí připojený na magnetron s terčem, který slouží jako katoda, přívody pracovního a reaktivního plynu spolu s průtokoměry řídicími tok plynů, kapacitní měrku tlaku, vstup pro čerpání pomocí vakuového systému a držák substrátu. Blokové schéma popsané aparatury je na Obr. 9. Plášť komory je možno zahřívát pomocí topného drátu a efektivněji se tak při čerpání zbavovat zbytkových adsorbovaných plynů na stěnách, nebo naopak chladit studenou vodou během depozice.



**Obr. 9:** Blokové schéma zařízení pro vysokovýkonovou pulzní magnetronovou depozici používaného na Katedře fyziky, převzato z [7].

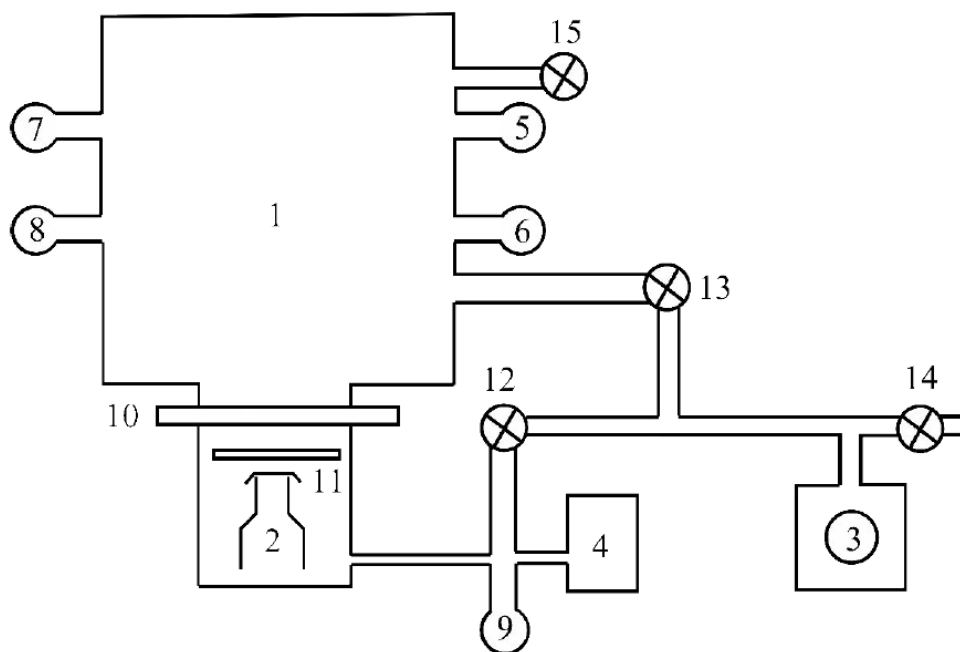
#### 4.1.1 Zdroj

Jako zdroj napětí pro depozice byl použit vysokovýkonový pulzní dc zdroj HMP2/1 od firmy Hüttinger Elektronik s maximálním výstupním napětím  $U = 2000$  V, maximální hodnotou proudu  $I = 1000$  A, maximálním výkonem v periodě  $P = 20$  kW, nastavitelnou frekvencí  $f_r$  v rozsahu 2 - 500 Hz a rozsahem délky pulzu  $t_I$  1 - 200  $\mu$ s.

#### 4.1.2 Vakuová aparatura

Na Obr. 10 je schematicky znázorněn čerpací systém připojený na vakuovou komoru. K primárnímu čerpání komory je použita rotační olejová vývěva (3) s rychlostí čerpání až 8,33 l/s. K čerpání dochází přes otevřený ventil (13) a to až na hodnotu 10 Pa. Následuje čerpání difuzní olejovou vývěvou, která je použitelná až při tlaku maximálně desítek Pa. Na obrázku je difuzní vývěva označena číslem (2) a čerpání probíhá přes ventil (12) a deskový ventil (10). Rychlost čerpání dosahuje až 2000 l/s a vývěva vyčerpá komoru na tlak  $10^{-3}$  Pa. Poté je do komory přečerpáván Ar, dokud hodnota tlaku nedosáhne 2 Pa, což je přibližně hodnota, při které probíhá depozice. Stěny difuzní vývěvy jsou chlazeny vodou z důvodu zchlazení oleje, který steče zpět do výparníku a z důvodu snížení adsorpce oleje na stěnách.

Celkový tlak v aparatuře byl měřen kapacitní měrkou BARATRON (5) s rozsahem 0 - 5 Pa, průtok pracovního plynu (Ar) i reaktivního plynu ( $O_2$ ) byl nastavován průtokoměry MKS Instruments s rozsahy 0 - 100 sccm a 0 - 50 sccm.



**Obr. 10:** Schéma vakuové komory s čerpacím systémem: 1 - komora, 2 - difuzní vývěva, 3 - rotační vývěva, 4 - zásobník „předvakua“, 5 - kapacitní tlaková měrka BARATRON, 6, 8, 9 - Piraniho měrky, 7 - Penningova měrka, 10 - deskový ventil, 11 - škrťací clona, 12, 13 - ventily, 14, 15 - zavzdušňovací ventily, převzato z [7].

### 4.1.3 Magnetron

Pro depozici vrstev zkoumaných v této práci byl použit silně nevyvážený magnetron tvořený permanentními magnety. Magnetron je nutno chladit vodou a zabránit tak ztrátě feromagnetických vlastností permanentních magnetů při překročení Curieovy teploty. Magnetron tvoří společně s kovovým terčem o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm katodu, je na něj přivedeno záporné napětí ze zdroje. Kladné napětí bylo přivedeno na plášť komory a ten byl uzemněn. Čistota použitého hafniového terče byla 99,9 %.



#### 4.1.4 Substrát

Ve vzdálenosti 100 mm od terče je k němu rovnoběžně umístěn držák substrátu, jak je znázorněno na Obr. 9. Na držák je možno přivést předpětí a zároveň je možné pomocí topné spirály substrát ohřívat, nebo chladit přívodem vzduchu. Substrát je v průběhu depozice na plovoucím potenciálu. Substrátem byly ve všech případech křemíkové destičky s orientací (100). Pro každou depozici byly použity dvě křemíkové destičky pro porovnání tloušťky vrstev vzhledem k poloze na držáku a jedna skleněná destička ke hrubému zjištění transparence vrstev. Substráty jsou před depozicí očištěny v acetonu pomocí ultrazvuku.

## 4.2 Řídicí systém

Pro účely efektivního řízení depozic tenkých vrstev metodou reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování byl na katedře fyziky společně s firmou Hüttinger Elektronik vyvinut řídicí systém. Cílem tohoto řízení je zvýšit stabilitu výboje a zároveň dosáhnout co nejvyšších depozičních rychlostí. Předpokladem řízení procesu je nalezení řídicí veličiny. Tou je buď hodnota celkového tlaku v komoře, nebo hodnota průměrného proudu v periodě. Volba závisí na odezvě těchto veličin na pulzní zapnutí nebo vypnutí toku reaktivního plynu (v případě této práce - kyslíku). Veličina, která lépe charakterizuje stav výboje během kyslíkového pulzu je využita jako řídicí. Konkrétní hodnota řídicí veličiny je stanovena sérií kalibračních depozic při určitých depozičních podmínkách [7].

V případě vrstev zkoumaných v této práci byl jako řídicí veličina použit celkový tlak v depoziční komoře a nastavené hodnoty pro řízení se nepatrně lišily pro každou vrstvu. Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab. 2 v kapitole 5.2.

## 4.3 Analýza tenkých vrstev

### 4.3.1 Měření napětí a proudu v pulzu

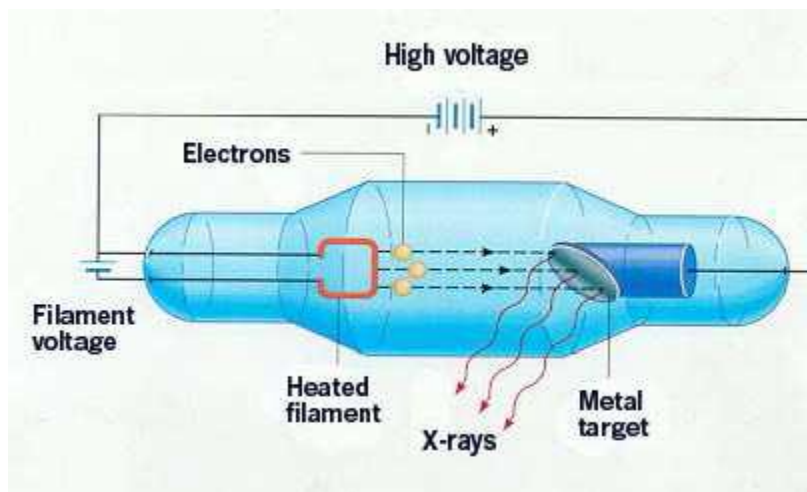
Sběr dat o časovém průběhu napětí a proudu během pulzu probíhá na připojeném počítači s osciloskopickou kartou, do které jsou data přivedena ze sond. Napěťová sonda snímá napětí na magnetronu. Data jsou zpracována programem a jednotlivé průběhy jsou průměrovány a ukládány.

### 4.3.2 Depoziční rychlost

Depoziční rychlost byla stanovena výpočtem ze známých hodnot délky depozice a tloušťky vrstev. Tloušťka vrstev se stanovuje pomocí profilometru Dektak 8 nebo přesněji pomocí elipsometrického měření. Tloušťky vrstev v této práci byly změřeny spektroskopickou elipsometrií, jejíž měření bude důkladněji probráno v kapitole 4.3.5.

### 4.3.3 Strukturní analýza

Struktura tenkých vrstev byla určena pomocí fázového složení vrstev měřeného rentgenovou difrakcí. Difrakce se zakládá na interakci elektromagnetického záření s atomy krystalové mřížky materiálu a pomáhá tak určit polohu atomů, jejich vzdálenosti a úhly mezi jednotlivými atomy. Vzhledem k velikosti atomů pohybující se řádově kolem  $10^{-10}$  m, musí i dopadající záření mít obdobnou vlnovou délku, aby nedošlo ke ztrátě rozlišovací schopnosti. Takové podmínky splňuje rentgenové záření (RTG). Vznik takového záření používaného pro rentgenovou difrakci znázorňuje Obr. 11.

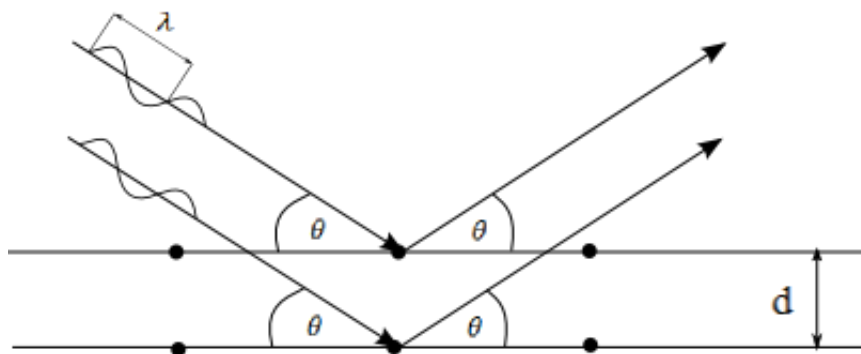


**Obr. 11:** Schéma vzniku rentgenového záření v elektronce.

Žhavená katoda produkuje vysokoenergetické elektrony, které jsou elektrickým polem urychleny ke kovové anodě. Jejich vysoká energie přejde po dopadu na anodu v RTG záření. Toto záření pak po průchodu materiálem vytvoří difrakční záznam, ze kterého je poté identifikována struktura látky, jedná se tedy o metodu nepřímou. Difrakční záznam vzniká při rozptylu RTG záření na atomech krystalové mřížky, pokud je splněna Braggova rovnice ve tvaru:

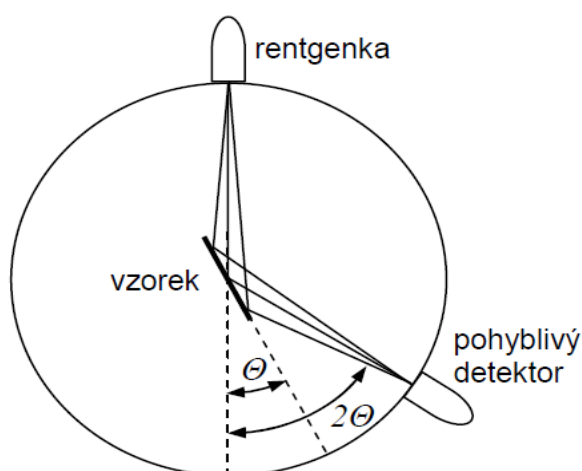
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [1]$$

kde  $n$  je přirozené číslo, které odpovídá interferenčnímu maximu  $n$ -tého řádu,  $\lambda$  je vlnová délka,  $d$  je mezivzrostová vzdálenost a  $\theta$  je úhel difrakce.



**Obr. 12:** Schematické zobrazení odrazu záření na atomech krystalové mřížky.

K analýze vrstev uvedených v této práci byl použit multifunkční práškový rentgenový difraktometr X'Pert Pro MPD od firmy PANalytical. Přístroj je vybaven měděnou rentgenkou a fázové složení bylo určeno v Bragg - Brentanově uspořádání znázorněném na Obr. 13. Vzorek je umístěn na pohyblivý stolek, který se rovnoměrně otáčí. Na vzorek dopadá z rentgenky záření a po dopadu snímá intenzitu rozptýleného záření pohyblivý detektor, který se pohybuje po kružnici dvakrát rychleji než stolek se vzorkem, čímž se zachovává symetričnost úhlu dopadu a odrazu.



**Obr. 13:** Schéma difraktometru s Bragg - Brentanovo uspořádáním, převzato z [38].

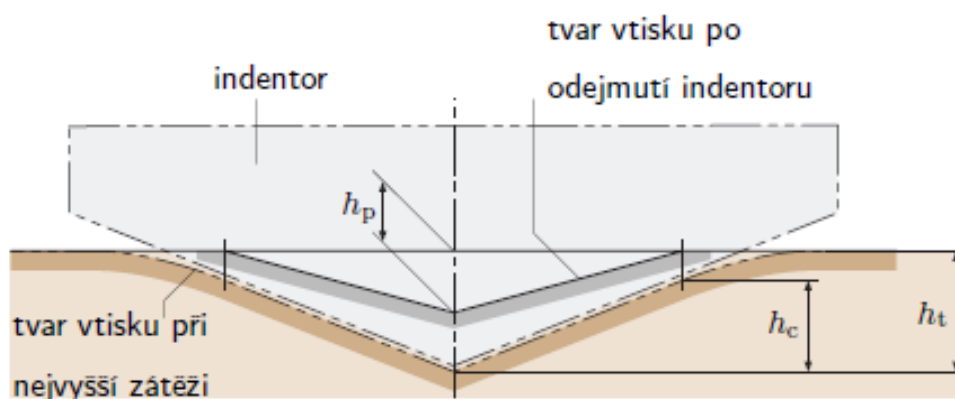
#### 4.3.4 Mechanické vlastnosti

Tvrдость je materiálová vlastnost definovaná jako schopnost materiálu odolávat lokálnímu vnikání cizího tělesa do povrchu. K přesnému popisu je třeba znát geometrii vnikajícího tělesa a zátěžnou sílu. Nejedná se o fyzikální veličinu, protože je závislá na mnoha faktorech, například na:

- velikosti působící síly
- elastických vlastnostech materiálu - Youngův modul
- plastických vlastnostech materiálu - mez kluzu, mez pevnosti
- teplotě materiálu
- vnitřním pnutí materiálu

Obecně lze zkoušky tvrdosti dělit podle několika hledisek. Podle principu provedení je dělíme na zkoušky vrypové, vnikací a odrazové. Vrypové se provádějí pomocí diamantového hrotu, který pod určitým zatížením přejíždí po materiálu. Tvrdost se určuje z šířky vrypu (Martens). Vnikací zkoušky jsou nejčastěji používané a spočívají ve vtlačování přesně geometricky daného indentoru z tvrdého materiálu do zkoušeného vzorku. Tvrdost se stanoví měřením hloubky vpichu. Příkladem jsou zkouška podle Brinella, Knoopam Rockwella nebo Vickerse. Odrazové zkoušky jsou používané u velmi tvrdých materiálů. Dopadající zkušební těleso předá část své kinetické energie na elastickou deformaci povrchu a zbytek energie odrazí těleso zpět do určité výšky, ze které se určí tvrdost materiálu.

V případě tenkých vrstev je vzhledem k jejich tloušťce nutné použít pro zkoušku tvrdosti menší zátěžnou sílu, obvykle od 10 mN do 10 N - jedná se tedy o měření mikrotvrdosti. Měření mikrotvrdosti se na Katedře fyziky provádí přístrojem Fisherscope H100 metodou podle Vickerse. Jedná se o metodu statickou a vzhledem k velikosti ovlivněné oblasti, ji lze z makroskopického hlediska považovat za nedestruktivní. Jako indentor používá diamantový hrot ve tvaru pravidelného čtyřbokého hranolu s vrcholovým úhlem  $136^\circ$ . Schéma indentoru při zkoušce je zobrazeno na Obr. 14. Zatěžovací síla musí být volena tak, aby hloubka vpichu nezasáhla příliš hluboko do tenké vrstvy a nedošlo tak k ovlivnění výsledků tvrdosti substrátu.



**Obr. 14:** Schéma Vickersova hrotu při indentaci, převzato z [38]

Všechny vrstvy byly měřeny při hodnotě zatížení  $F = 20$  mN a na každém vzorku bylo provedeno 25 vpichů. Zatěžovací síla postupně narůstala a po dosažení hodnoty 20 mN opět klesla, což je počítačem graficky zaznamenáváno jako zatěžovací křivka. Příklad takové křivky je uveden na Obr. 15. Průběh zatěžovací křivky popisuje vtlačování hrotu do vrstvy materiálu za vzniku elastických a plastických deformací. Z těch lze stanovit celkovou práci  $W_t$  vykonanou indentorem, která se skládá z elastické složky  $W_{el}$  a plastické složky  $W_{pl}$ . Hodnoty elastické a celkové práce můžeme graficky odečíst ze závislosti zatížení na hloubce vpichu jako obsahy ploch pod zatěžovací křivkou resp. odlehčovací křivkou. Jejich poměr  $W_{el}/W_t$  se označuje jako elastická vratnost  $W_e$ .

Na první pohled lze z tvaru indentačních křivek poznat, zda se materiál chová spíše plasticky nebo elasticky. Čím více se odlehčovací křivka shoduje s křivkou zatěžovací, tím větší elastická vratnost a tím více převládá deformace elastická.

Další materiálová konstanta získaná měřením je Youngův modul  $E$ . Jedná se o parametr uplatňovaný při zkoumání pružnosti, který popisuje elastické vlastnosti materiálu. Je odvozen z Hookova zákona

$$\sigma_n = E \cdot \varepsilon \quad [2]$$

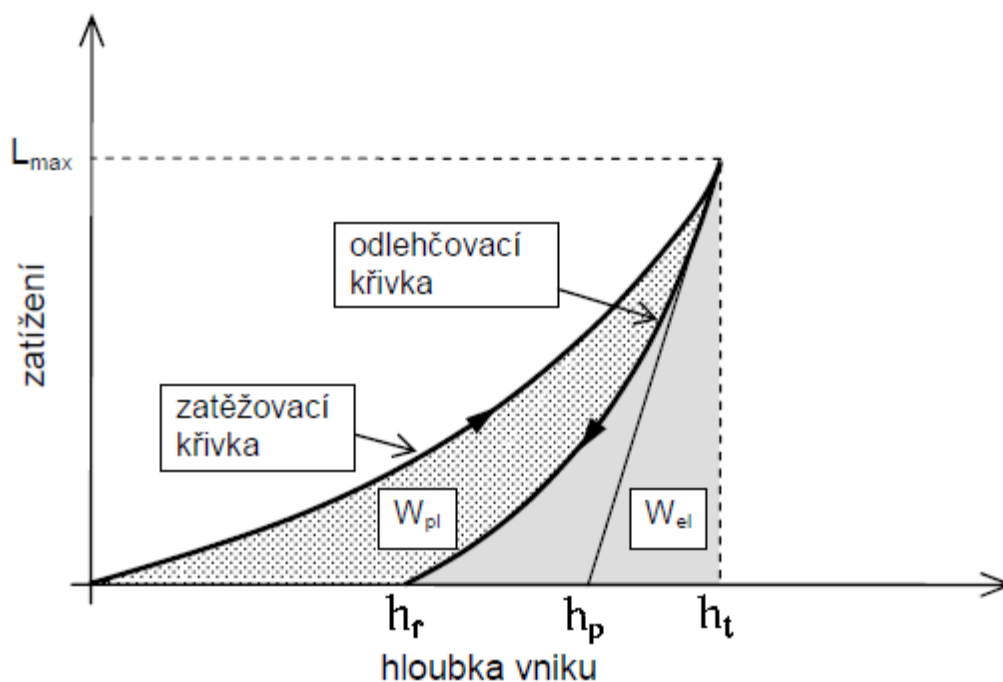
kde  $\sigma_n$  je normálové napětí,  $E$  je Youngův modul a  $\varepsilon$  je relativní prodloužení. Jeho hodnotu lze určit z lineární části odlehčovací křivky. Početně lze Youngův modul vyjádřit za pomoci Hookova zákona následovně:

$$E = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad [3]$$

kde  $\nu_f$  je Poissonova konstanta měřené vrstvy,  $\nu_i$  je Poissonova konstanta indentoru,  $E_i$  je Youngův modul indentoru a  $E_r$  je redukovaný modul indentačního kontaktu. Vzhledem ke skutečnosti, že v praxi většinou neznáme Poissonovu konstantu tenkých vrstev, je často vztah pro Youngův modul upraven do tvaru:

$$E^* = \frac{E}{1-\nu_f^2} = \frac{1}{\frac{1}{E_r}} \cdot \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad [4]$$

kde pod  $E^*$  rozumíme tzv. modifikovaný Youngův modul.



**Obr. 15:** Schéma závislosti velikosti zatižení na hloubce vpichu, převzato z [39].

#### 4.3.5 Optické vlastnosti

Ke zjišťování optických vlastností materiálu, jeho tloušťky, uniformity a drsnosti povrchu se využívá spektroskopické elipsometrie. Jedná se o optickou metodu, která měří změnu stavu polarizace záření po odrazu nebo po průchodu materiálem. Měřením jsou určeny elipsometrické úhly  $\Psi$  a  $\Delta$ :  $\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$ , kde  $\rho$  je změna polarizace po odrazu  $r_p$  je Fresnelův koeficient odrazu p-složky (složka v rovině dopadu) a  $r_s$  je Fresnelův koeficient odrazu s-složky (složka kolmá na rovinu dopadu). Úhly  $\Psi$  a  $\Delta$  se mění v závislosti na úhlu dopadu a energii polarizovaného světla. Interakce záření na rozhraní se popisuje buď komplexní relativní permitivitou, nebo komplexním indexem lomu ve tvaru:

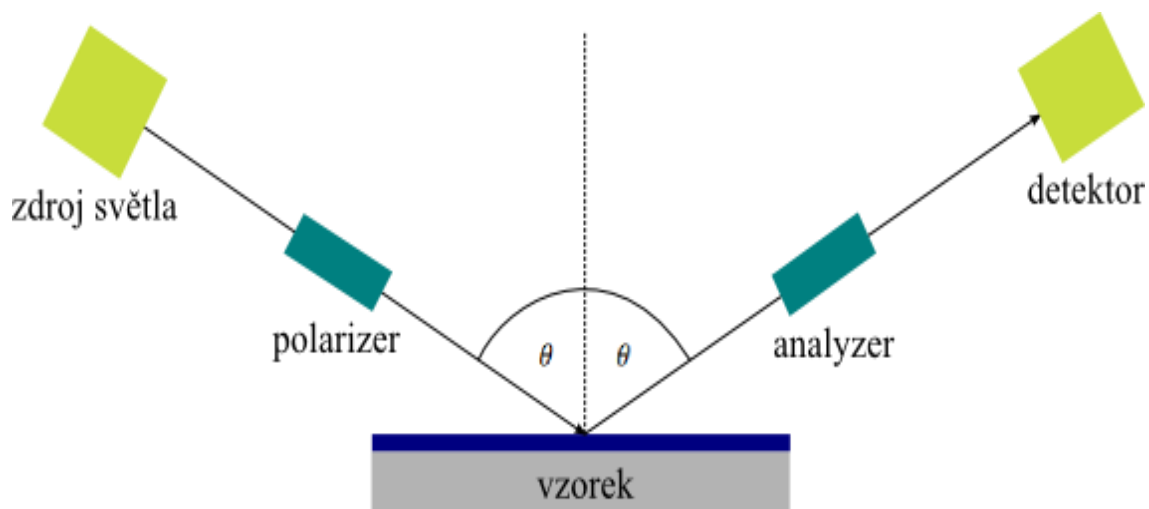
$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad [5]$$

$$n = n + ik \quad [6]$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n^2 = (n+ik)^2 \quad [7]$$

kde  $\varepsilon$  je komplexní relativní permitivita,  $n$  je komplexní index lomu a  $k$  je extinkční koeficient. Index lomu  $n$  a extinkční koeficient  $k$  jsou označovány jako optické konstanty a závisí na hustotě materiálu a vlnové délce záření.

Na katedře fyziky se k měření spektroskopické elipsometrie používá elipsometr VASE společnosti J. A. Woolam jehož schematická konfigurace je na Obr. 16. Ze zdroje světla je paprsek přiveden do polarizeru, kde dochází k lineární polarizaci záření. Polarizovaný paprsek dopadá na vzorek materiálu a po odrazu prochází analyzerem a dopadá na detektor. Pro měření se volí úhel dopadajícího světla a interval energie záření.



**Obr. 16:** Schéma konfigurace elipsometru při měření,  $\theta$  je úhel dopadu záření.



Naměřená data závisí na vlnové délce dopadajícího záření, a proto dostáváme pro  $N$  hodnot vlnových délek  $2N+1$  neznámých pro  $2N$  rovnic. Tento problém se v praxi řeší numericky pomocí tzv. disperzních vztahů, za předpokladu vhodně zvoleného modelu. Při zpracovávání naměřených hodnot sestavíme pomocí disperzních vztahů předpokládaný profil měřeného materiálu a pro porovnání tohoto modelu s naměřenými daty začneme parametry disperzních vztahů numericky dopočítávat - fitovat. Vyhodnocování nabízí široké spektrum parametrů zahrnutelných do výpočtu jako je například odraz světla od zadní strany vzorku užívaný pro materiály leštěné z obou stran, možnost započítání neuniformity tloušťky, nebo možnost provedení tzv. uniqueness fit, který dovoluje přesněji vypočítat konkrétní parametr.

## 5 Výsledky

### 5.1 Parametry depozice

**Tab. 1:** Parametry depozice.

$t_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$U$ (V)	$I$ (A)	$\langle S_d \rangle$ ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\langle S_{da} \rangle$ ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$d$ (nm)	$f$ (Hz)	$t_1/T$ (%)	$p_{Ar}$ (Pa)
50	950	2,51	30,29	976,27	1323	500	10	2
100	740	3,45	32,50	589,83	1022	500	20	2
150	700	3,64	32,41	364,9	1389	500	30	2
200	670	4,14	35,31	328,25	1361	500	40	2

V Tab. 1 jsou uvedeny parametry depozice vrstev  $\text{HfO}_2$ , kde  $t_1$  je doba pulzu,  $U$  je napětí na magnetronu,  $I$  je elektrický proud,  $\langle S_d \rangle$  je střední výkonová hustota na terči při depozici,  $\langle S_{da} \rangle$  je střední výkonová hustota na terči v pulzu,  $d$  je tloušťka deponované vrstvy,  $f$  je frekvence pulzů,  $t_1/T$  je střída a  $p_{Ar}$  je tlak argonu v komoře během depozice.

### 5.2 Vliv napouštění $\text{O}_2$

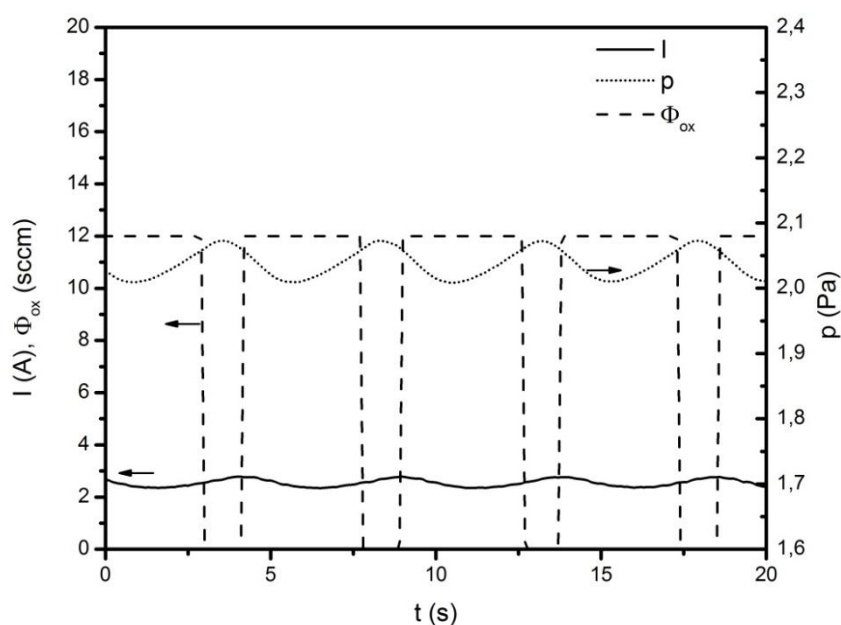
Důležitým procesem při depozici je napouštění reaktivního plynu do depoziční komory a jeho vliv na pokrývání terče, s tím spojenou depoziční rychlost a vznik mikrooblouků. Schéma napouštění reaktivního plynu do komory je znázorněno na Obr. 9. Snahou je dosáhnout takového napouštění, při kterém nebude docházet k pokrytí terče vrstvou oxidu a zároveň deponovaná vrstva bude stechiometrická. K tomu bylo využito pulzní napouštění kyslíku a řídicí veličinou pro zavření nebo otevření průtokoměru byl celkový tlak. Zapnutí i vypnutí průtoku nastalo vždy při stejné hodnotě tlaku. Konkrétní hodnoty v závislosti na délce pulzu jsou v Tab. 2.

**Tab. 2:** Hodnoty spínání a vypínání přítoku kyslíku v závislosti na délce pulzu.

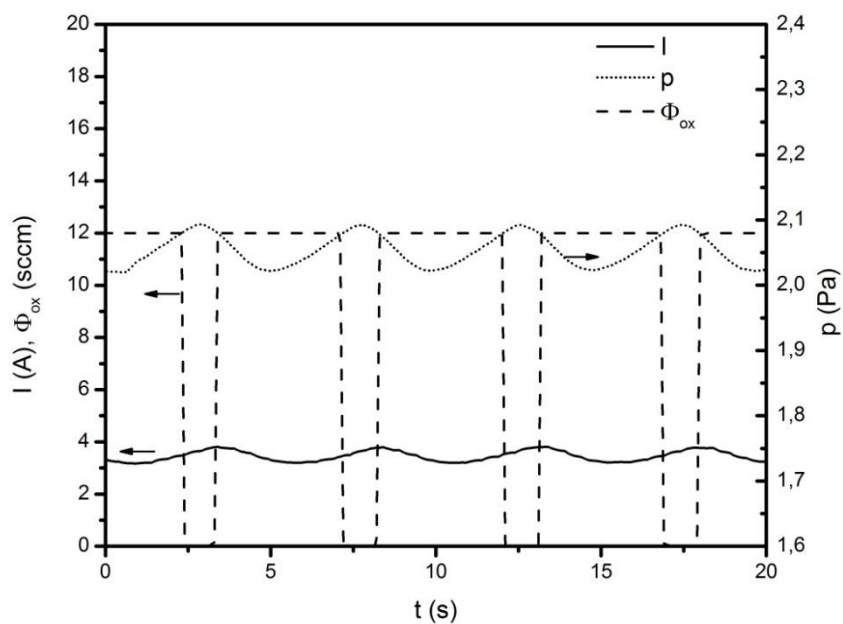
$t_1$ ( $\mu\text{s}$ )	50	100	150	200
$p$ (Pa)	2,06	2,08	2,09	2,1

Detailní pohled na realizaci napouštění je na Obr. 17 až 20. Z nich je patrné, že se v okamžiku poklesu tlaku pod hodnoty zmíněné v Tab. 2 otevře průtokoměr a kyslík se napouští konstantní rychlostí. Nedojde však k okamžitému ustálení tlaku a jeho následnému nárůstu, je patrné přibližně 1 s zpoždění. To je způsobeno například rychlostí sepnutí průtokoměru, délkou přívodního potrubí nebo rychlostí reakce kyslíku s terčem.

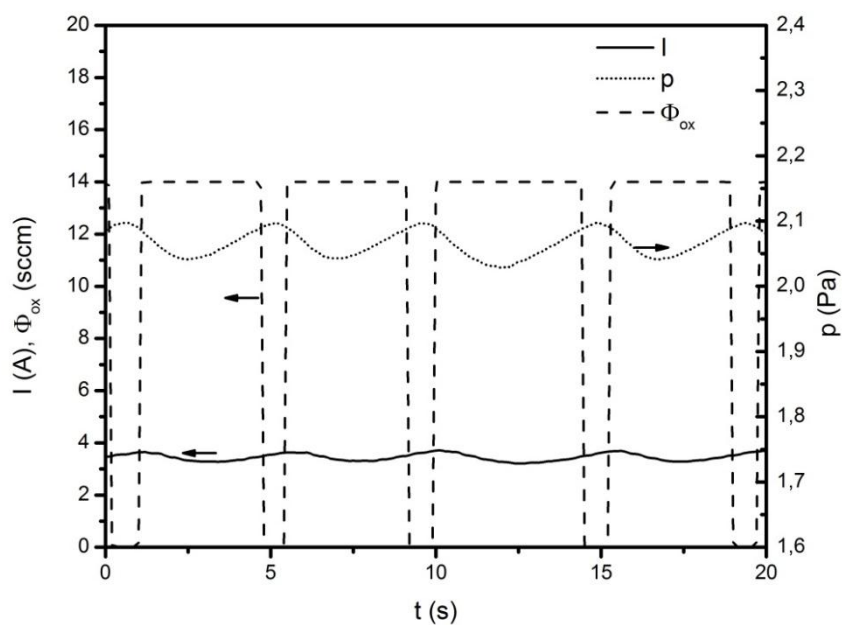
Z trendu proudu lze sledovat, jak se mění impedance plazmatu v závislosti na koncentraci kyslíku ve výboji. Zde je patrný pokles impedance plazmatu s rostoucí koncentrací kyslíku. To závisí především na vlastnostech vrstvy oxidu na povrchu terče, která má odlišné vlastnosti než čistě kovový povrch.



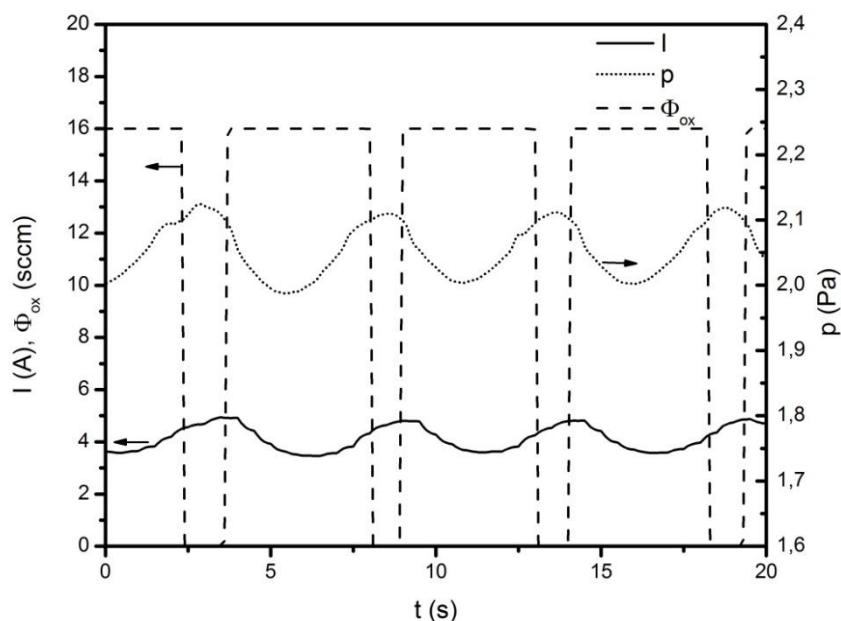
**Obr. 17:** Závislost proudu  $I$ , průtoku kyslíku  $\Phi_{ox}$  a tlaku  $p$  na čase  $t$  při depozici s délkou pulzu  $50 \mu\text{s}$ .



**Obr. 18:** Závislost proudu  $I$ , průtoku kyslíku  $\Phi_{ox}$  a tlaku  $p$  na čase  $t$  při depozici s délkou pulzu 100  $\mu$ s.

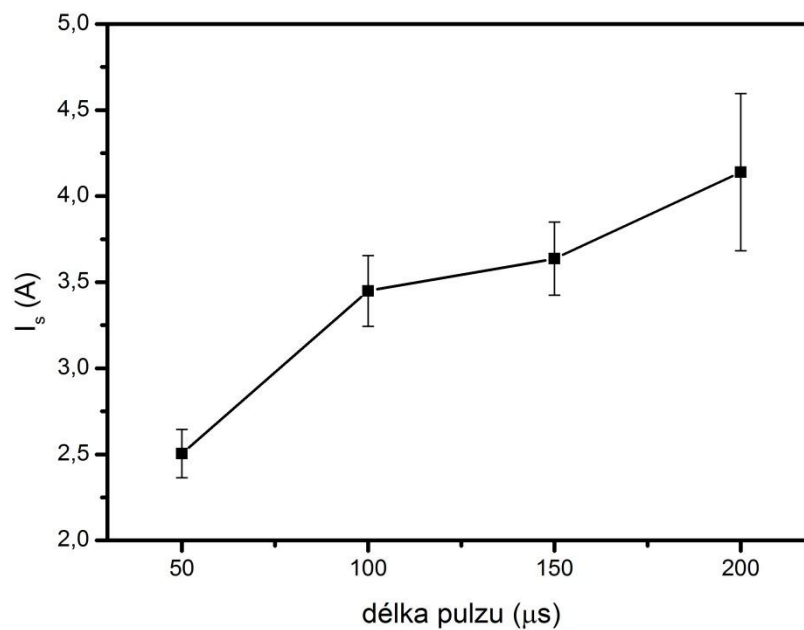


**Obr. 19:** Závislost proudu  $I$ , průtoku kyslíku  $\Phi_{ox}$  a tlaku  $p$  na čase  $t$  při depozici s délkou pulzu 150  $\mu$ s.

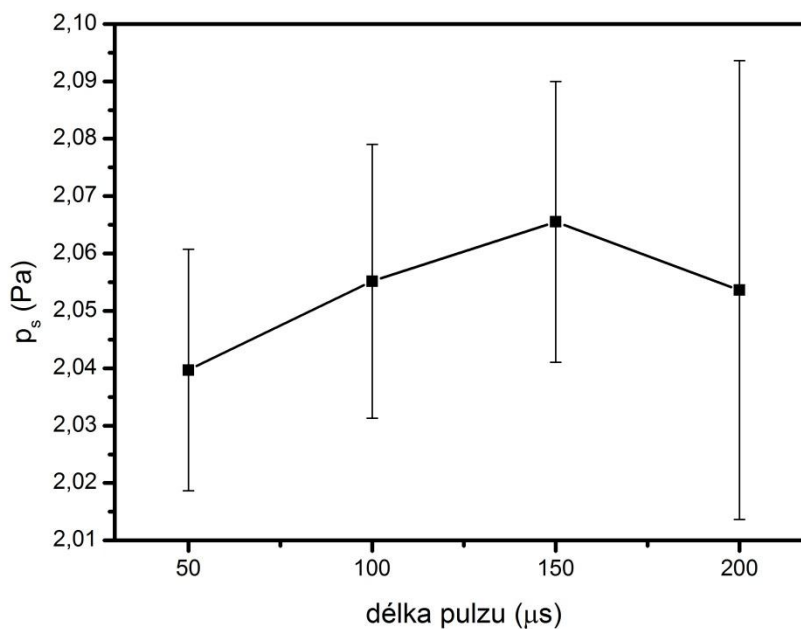


**Obr. 20:** Závislost proudu  $I$ , průtoku kyslíku  $\Phi_{ox}$  a tlaku  $p$  na čase  $t$  při depozici s délkou pulzu  $200 \mu s$ .

Na Obr. 20 je nejvíce patrné, že s rostoucí délkou pulzu roste rozkmit hodnot jak proudu, tak tlaku a také, že nárůst nebo pokles proudu je vždy nepatrně opožděn za změnou tlaku a to u všech vzorků. Zpoždění může být způsobeno nenulovou dobou mezi napouštěním kyslíku do komory a jeho reakcí ve výboji. Střední hodnoty proudu a tlaku během stabilní depozice jsou znázorněny na Obr. 21 a 22 společně s odchylkou od střední hodnoty způsobenou rozkmitem. V závislosti na délce pulzu roste střední hodnota proudu a také oscilace kolem střední hodnoty. To může být způsobeno delší dobou, po kterou se napouštěný kyslík účastní výboje. Pro hodnoty tlaku je rostoucí trend obdobný, až na vzorek s délkou pulzu  $200 \mu s$ , kde je ovšem největší rozkmit kolem střední hodnoty.



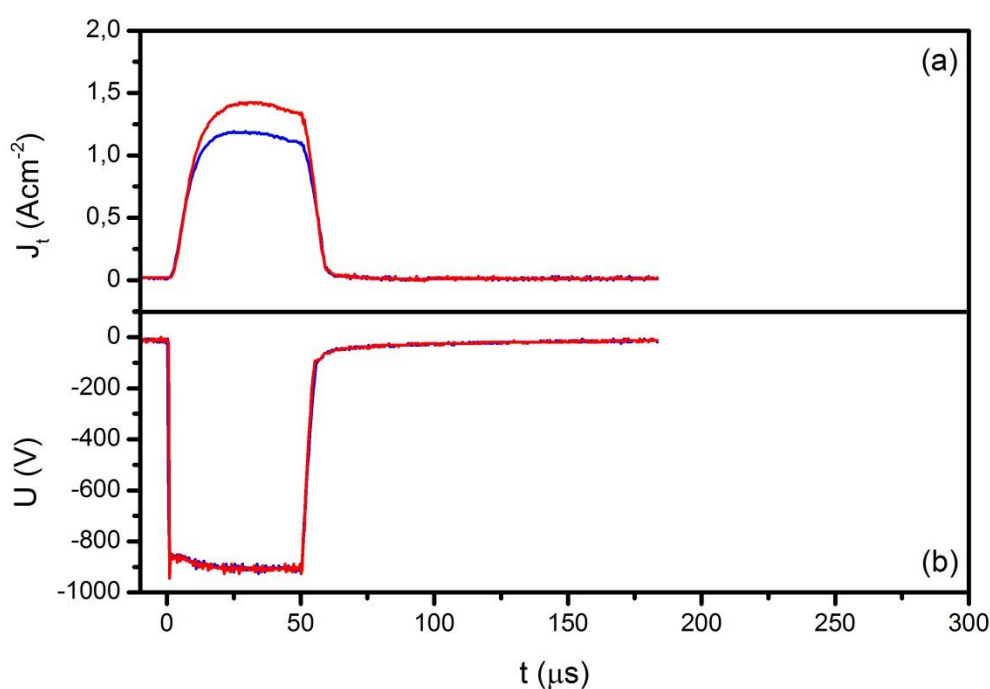
**Obr. 21:** Závislost střední hodnoty proudu  $I_s$  včetně rozkmitu během stabilní depozice na délce pulzu.



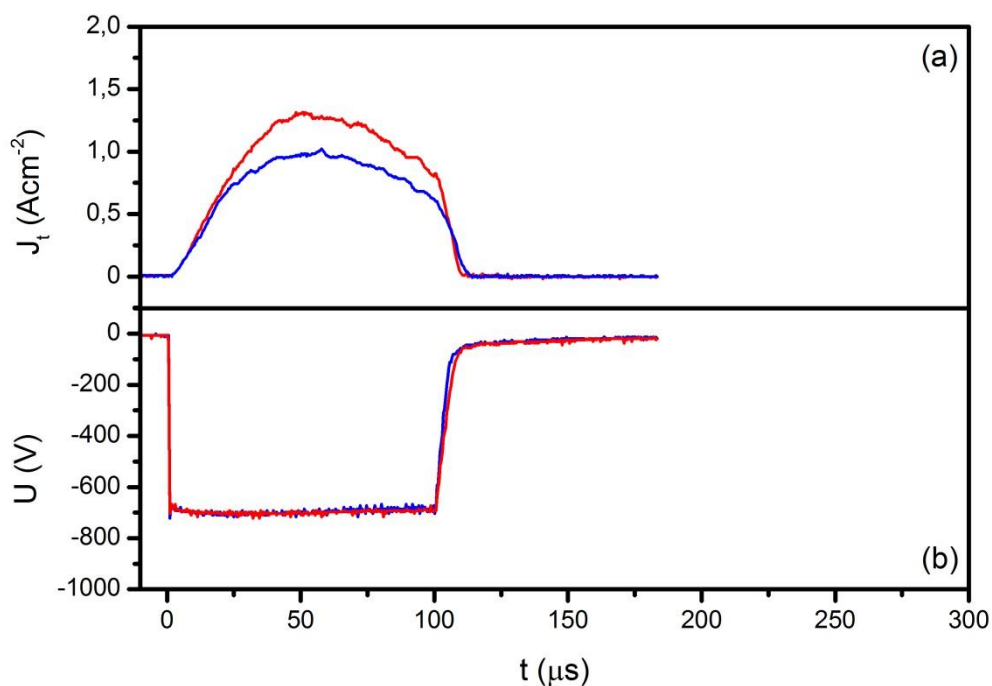
**Obr. 22:** Závislost střední hodnoty tlaku  $p_s$  včetně rozkmitu během stabilní depozice na délce pulzu.

### 5.3 Průběh napětí a proudu

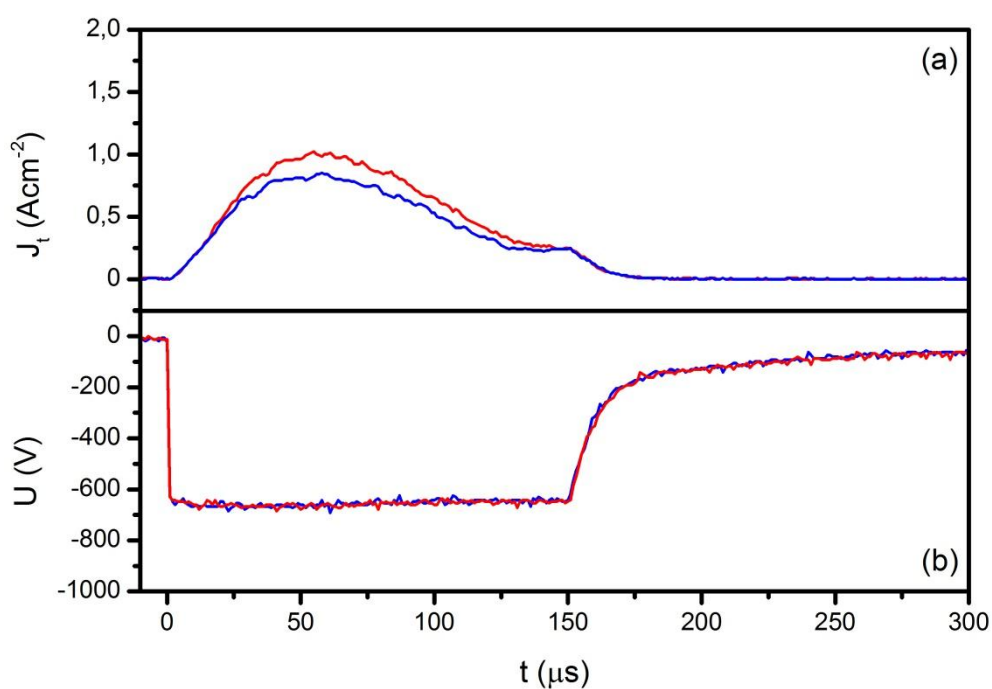
Na Obr. 23 až 26 jsou znázorněny průběhy proudové hustoty (a) a napětí (b) během jednoho pulzu pro délky pulzu 50, 100, 150 a 200  $\mu\text{s}$ . Byly vybrány pouze křivky s nejnižší (modrá) a nejvyšší (červená) proudovou hustotou a k nim jejich odpovídající napěťové křivky a to z důvodu oscilace proudu v průběhu depozice právě mezi minimální a maximální hodnotou proudu, potažmo proudové hustoty. Rozdílnost především proudových průběhů je způsobena různou vodivostí plazmatu, související s pulzním napouštěním kyslíku, které bylo přiblíženo v předchozí kapitole. Z průběhů je patrné, že s větší hodnotou délky pulzu klesají píkové hodnoty proudové hustoty i napětí. U průběhů s délkou pulzu 150  $\mu\text{s}$  a 200  $\mu\text{s}$  je pozorován výraznější pokles proudové hustoty ještě před koncem napěťového pulzu.



**Obr. 23:** Závislost maximální a minimální proudové hustoty v pulzu  $J_t$  (a) a odpovídajících hodnot napětí  $U$  (b) při depozici s délkou pulzu 50  $\mu\text{s}$ .

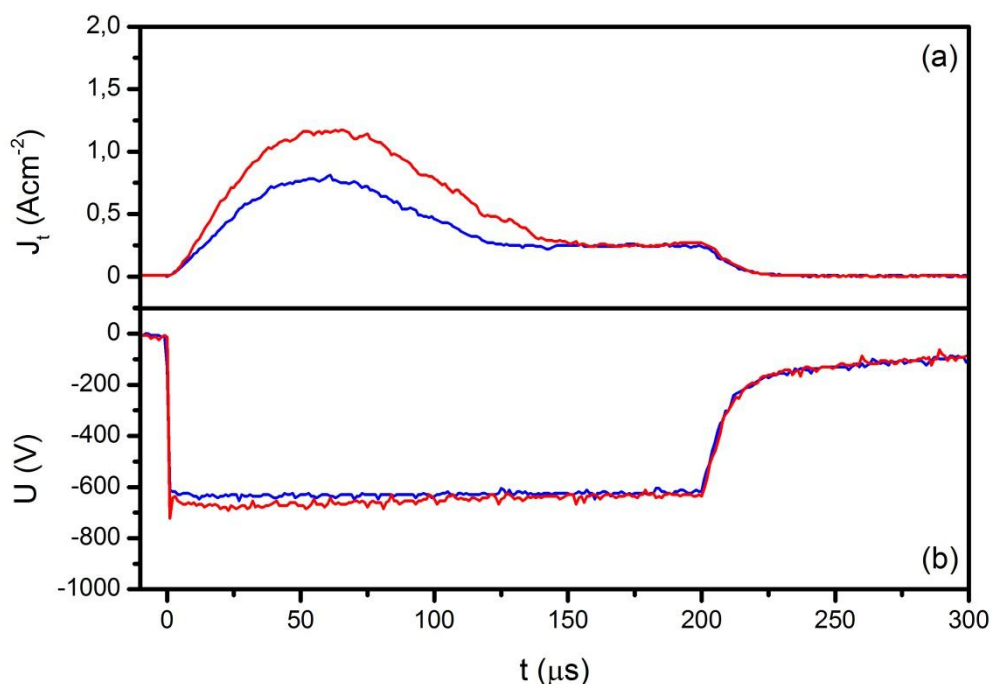


**Obr. 24:** Závislost maximální a minimální proudové hustoty v pulzu  $J_t$  (a) a odpovídajících hodnot napětí  $U$  (b) při depozici s délkou pulzu 100 μs.



**Obr. 25:** Závislost maximální a minimální proudové hustoty v pulzu  $J_t$  (a) a odpovídajících hodnot napětí  $U$  (b) při depozici s délkou pulzu 150 μs.

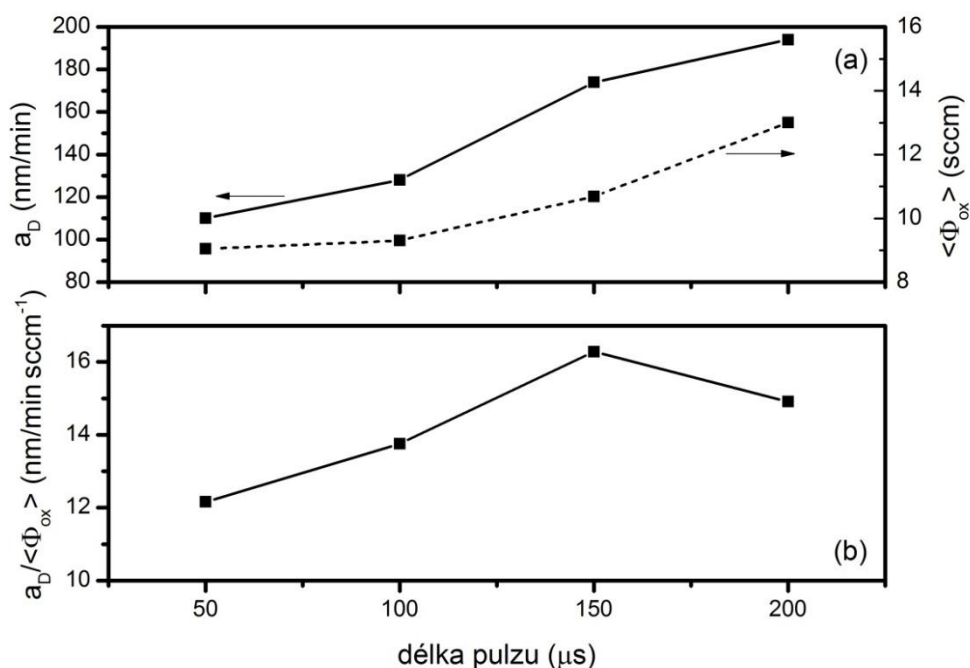




**Obr. 26:** Závislost maximální a minimální proudové hustoty v pulzu  $J_t$  (a) a odpovídajících hodnot napětí  $U$  (b) při depozici s délkou pulzu 200  $\mu\text{s}$ .

#### 5.4 Depoziční rychlost

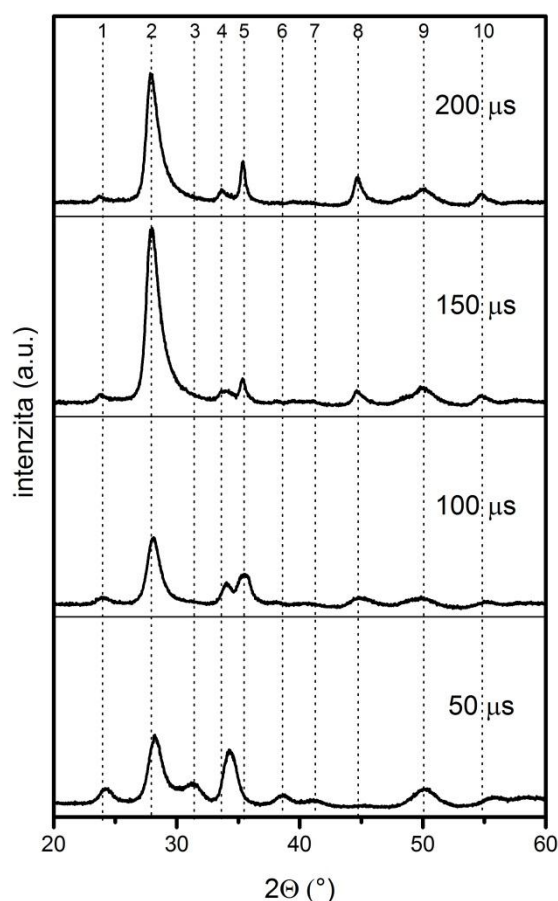
Na Obr. 27 (a) je znázorněna závislost depoziční rychlosti a průměrného průtoku kyslíku na délce pulzu. Je patrné, že s rostoucí délkou pulzu roste také depoziční rychlost (ze 110 nm/s na 194 nm/s). S rostoucí délkou pulzu roste vliv samorozprašování, tudíž méně částic dosáhne substrátu a to má vliv na strmost nárůstu depoziční rychlosti, která není lineárně závislá na délce pulzu. Všechny vrstvy byly připraveny za přibližně stejné průměrné výkonové hustoty na terči přes celou dobu depozice a to při  $\langle S_d \rangle = 30 - 35 \text{ W.cm}^{-2}$ . S větší délkou pulzu roste průměrná spotřeba kyslíku a zároveň roste depoziční rychlosti. Poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku kyslíku  $a_D / \langle \Phi_{ox} \rangle$  charakterizuje účinnost využití kyslíku na tvorbu vrstvy. Z Obr. 27 (b) je patrné, že kromě depozice s délkou pulzu 200  $\mu\text{s}$  účinnost přenosu kyslíku z plazmatu do vrstvy rostla s délkou pulzu.



**Obr. 27:** Závislost depoziční rychlosti  $a_D$ , průtoku kyslíku  $\Phi_{ox}$  (a) a poměru  $a_D/\Phi_{ox}$  (b) na délce pulzu během depozice.

## 5.5 Strukturní složení vrstev

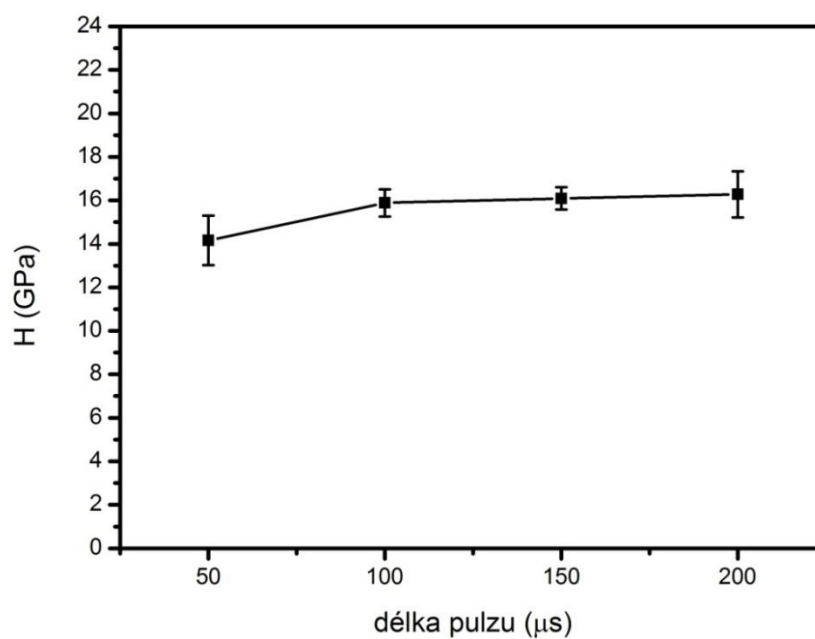
Pomocí rentgenové difraktografie (provedeno Ing. R. Čerstvým) bylo zjištěno, že všechny deponované vrstvy měly krystalickou strukturu s monoklinickou mřížkou  $\text{HfO}_2$ . Na Obr. 28 lze vidět, že intenzita jednotlivých píků se liší v závislosti na délce pulzu. Největší rozdíl je pro délky pulzu 150 a 200  $\mu\text{s}$ , kdy intenzita píku 2 dosahuje několikanásobku intenzity v případě délky pulzu 50 nebo 100  $\mu\text{s}$ . Pro délky pulzu 150 a 200  $\mu\text{s}$  je preferovaná orientace vyjádřena Millerovými indexy  $(\bar{1}11)$ , pro 100  $\mu\text{s}$   $(\bar{1}11)$  a částečně (002) a pro 50  $\mu\text{s}$  jsou přibližně stejně zastoupeny orientace  $(\bar{1}11)$ , (200) a (002). Nejvýraznějším poznatkem je, že dlouhé pulzy (150  $\mu\text{s}$  a 200  $\mu\text{s}$ ) mají výrazně preferovanou orientaci  $(\bar{1}11)$ , naproti tomu krátké pulzy (50  $\mu\text{s}$  a 100  $\mu\text{s}$ ) tuto orientaci preferovanou nemají.



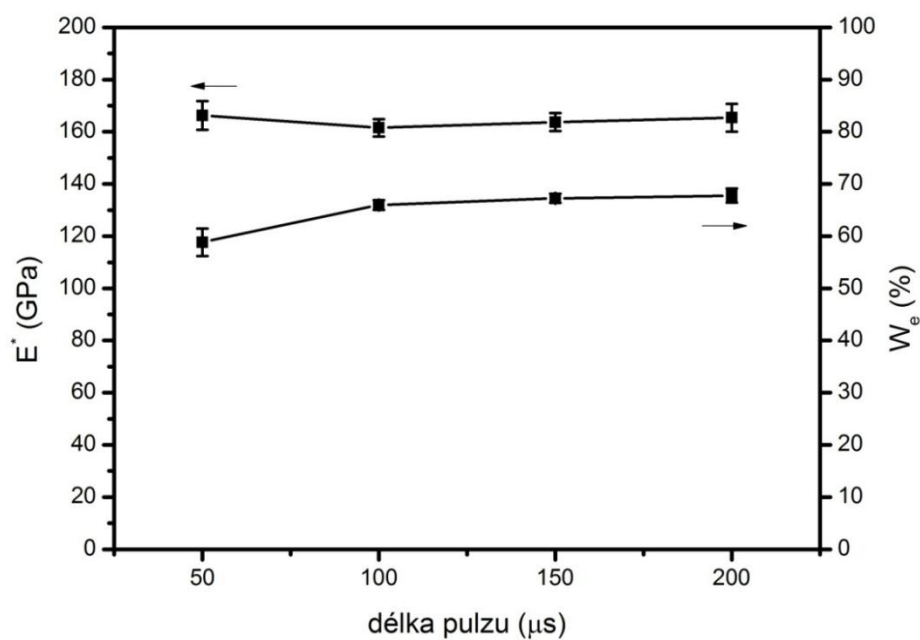
**Obr. 28:** Spektra rentgenové difrakce pro délky pulzu 50, 100, 150 a 200  $\mu\text{s}$ .

## 5.6 Tvrdost a Youngův modul

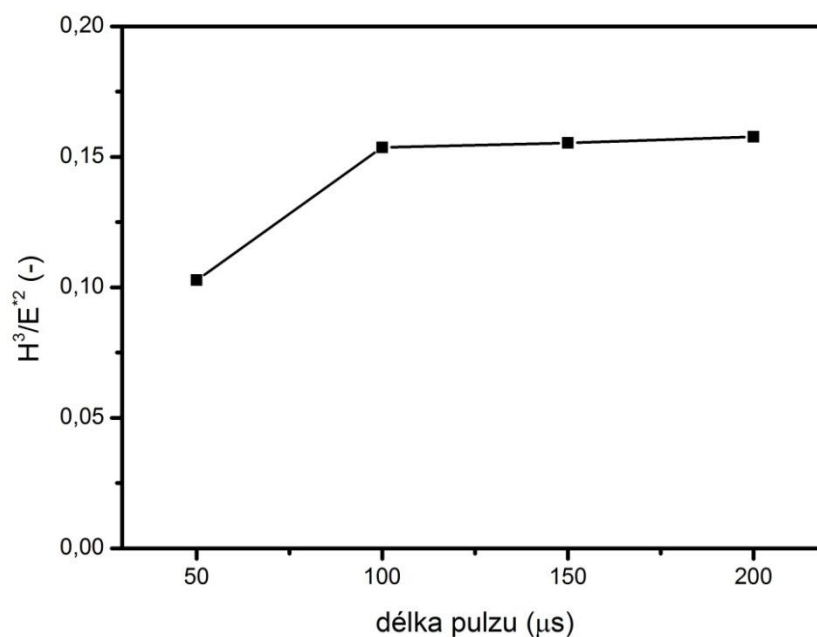
Na Obr. 29 je závislost tvrdosti vrstvy  $H$  na délce pulzu během depozice. S rostoucí délkou pulzu lze pozorovat nepatrný nárůst tvrdosti (14,2 GPa na 16,3 GPa). Nicméně hodnoty nejsou příliš odlišné, což potvrzuje předpoklad, že ve všech případech se jedná o strukturně přibližně stejnou vrstvu. Hodnoty modifikovaného Youngova modulu  $E^*$  jsou pro všechny deponované vrstvy přibližně stejné (přibližně 163 GPa), u elastické vratnosti  $W_e$  lze pozorovat nárůst (z 58,8 % na 67,8%) s rostoucí délkou pulzu. Zajímavou charakteristikou je poměr tvrdosti a modifikovaného Youngova modulu ve tvaru  $H^3/E^{*2}$  definovaný jako odolnost materiálu proti plastické deformaci. Podle Obr. 31 s rostoucí délkou pulzu odolnost proti plastické deformaci roste a to z hodnoty 0,10 na 0,158. Elastický charakter vrstev je tedy rozdílnou délkou pulzu ovlivněn více než tvrdost.



**Obr. 29:** Závislost indentační tvrdosti  $H$  na délce pulzu během depozice.



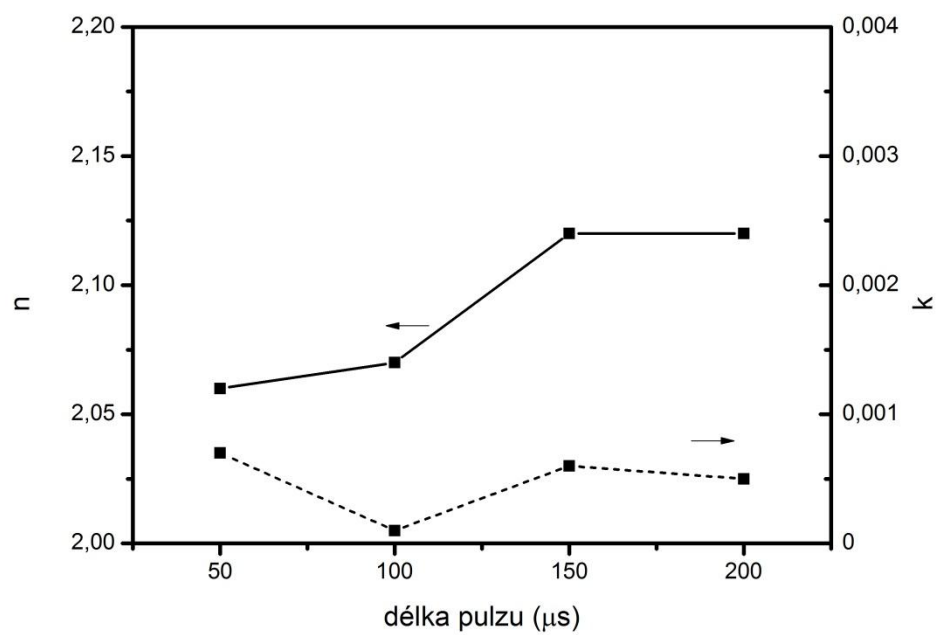
**Obr. 30:** Závislost efektivního Youngova modulu  $E^*$  a elastické vratnosti  $W_e$  na délce pulzu během depozice.



**Obr. 31:** Závislost odolnosti materiálu proti plastické deformaci  $H^3/E^2$  na délce pulzu během depozice.

## 5.7 Optické vlastnosti

Na Obr. 32 jsou znázorněny hodnoty indexu lomu  $n$  a extinkčního koeficientu  $k$  získané elipsometrickým měřením při vlnové délce dopadajícího světla 550 nm (provedeno doc. Ing. J. Houškou, Ph.D.). Pro vyhodnocení naměřených dat byl použit Cauchyho disperzní vztah, vhodný pro průhledné materiály se širokým zakázaným pásem. Hodnoty extinkčního koeficientu  $k$  pro materiály deponované s různou délkou pulzu se pohybují v řádu  $10^{-4}$ , což jsou dostatečně nízké hodnoty pro dokonale průhledné vrstvy. Rostoucí index lomu  $n$  (z hodnoty 2,06 na hodnotu 2,12) značí větší hustotu vrstev v závislosti na délce pulzu. Mezi hodnotami indexu lomu a extinkčního koeficientu není patrna žádná korelace. V případě rostoucího extinkčního koeficientu zároveň s rostoucím indexem lomu by nastala nejistota, zda je nárůst indexu lomu způsoben větší hustotou vrstvy nebo poklesem stechiometrie.



**Obr. 32:** Závislost indexu lomu  $n$  a extinkčního koeficientu  $k$  na délce pulzu během depozice.

## 6 Závěr

Tato bakalářská práce měla čtyři cíle shrnuté v kapitole 3. První cíl - seznámit se s problematikou vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování - byl splněn v kapitole 2 srovnáním diodového a magnetronového naprašování, shrnutím problematiky reaktivní depozice jako je hysterezní smyčka, vznik mikrooblouků, mizení anody a samorozprašování. Dále jsou v této kapitole uvedeny výhody a nevýhody pulzního magnetronového naprašování a vlastnosti tenkých vrstev HfO<sub>2</sub> s možností jejich využití.

Splnění druhého cíle - seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev - bylo dosaženo společně s třetím cílem - podílet se na přípravě vrstev HfO<sub>2</sub> a na jejich charakterizaci - účasti na depozicích, podílením se na měření a vyhodnocování mechanických vlastností a vyhodnocováním vlivu metody řízení depozice na vlastnosti vrstvy. Popis experimentálních zařízení a zařízení na analýzu vlastností tenkých vrstev je uveden v kapitole 4.

Čtvrtý cíl - kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje, depoziční rychlostí a vlastnostmi připravených vrstev pro různé délky napěťového pulzu - byl splněn v kapitole 5. Tloušťky všech vrstev HfO<sub>2</sub> připravených při průměrné výkonové hustotě  $\langle S_d \rangle$  30 až 35 W.cm<sup>-2</sup> se pohybovaly od 1022 do 1389 nm. Pro hodnoty pulzu 50, 100, 150 a 200 μs byla vypočítána depoziční rychlost 110, 128, 174 a 194 nm/min, určeny hodnoty průtoku kyslíku a zhodnocen poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku kyslíku  $a_D / \langle \Phi_{ox} \rangle$ , který až na hodnotu odpovídající délce pulzu 200 μs rostl. Dále bylo pro stejné hodnoty délky pulzu zjištěno, že zapnutí nebo vypnutí kyslíkového pulzu probíhá vždy při stejné hodnotě, která se liší podle délky pulzu. S rostoucí délkou pulzu je také patrný nárůst amplitudy i středních hodnot tlaku a proudu a také jejich rozkmit. Nárůst středních hodnot proudu lze vidět u všech vzorků, v případě nárůstu středních hodnot tlaků je pro vzorek s délkou pulzu 200 μs patrný pokles. Průběhy napětí a proudové hustoty během pulzu byly zkoumány z hlediska rozdílné vodivosti plazmatu během jednotlivých pulzů. Bylo ukázáno, že s rostoucí délkou pulzu klesají píkované hodnoty proudové hustoty i napětí. Strukturně byly všechny vrstvy krystalické s monoklinickou mřížkou. Pomocí RTG difraktografie bylo zjištěno, že vrstvy deponované s délkou pulzu 150 a 200 μs mají výraznou preferenci orientace

( $\bar{1}11$ ), ve srovnání s vrstvami s délkou pulzu 50 a 100  $\mu\text{s}$ , u kterých není žádná výrazná preference orientace. Tvrdost  $H$  měřená mikroindentorem byla pro všechny vrstvy přibližně konstantní a to 16 GPa, hodnoty modifikovaného Youngova modulu  $E^*$  se pohybovaly kolem hodnoty 163 GPa. Elastická vratnost materiálu  $W_e$  a poměr  $H^3/E^{*2}$ , definovaný jako odolnost materiálu proti plastické deformaci, prokazovaly mírně rostoucí trend. Měření optických vlastností spektroskopickou elipsometrií ukazuje nárůst indexu lomu  $n$  z hodnoty 2,06 na hodnotu 2,12 v závislosti na délce pulzu. Vzhledem k tomu, že mezi hodnotami indexu lomu  $n$  a extinkčního koeficientu  $k$  není patrna žádná korelace, je nárůst indexu lomu způsoben zvýšením hustoty vrstvy při zachování stejné stechiometrie.



## 7 Literatura

- [1] D. Lundin, K. Sarakinos, *Journal of Materials Research* 27, (2012), 780 - 792.
- [2] X. Tanga, F. Luo, F. Ou, W. Zhou, D. Zhu, Z. Huang, *Applied Surface Science* 259, (2012), 448 - 453.
- [3] P. Kelly, R. Arnell, *Vacuum* 56 (3), (2000), 159 - 172, ISSN 0042 - 207X.
- [4] K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, M. Baben, K. Jiang, F. Nahif, A. Braun, C. Zilkens, S. Konstantinidis, F. Renaux, D. Cossement, F. Munnik, J. Schneider, *Journal of Applied Physics*, 108, (2010).
- [5] J. Lin, N. Zhang, W.D. Sproul, and J.J. Moore, *Surface Coatings Technology* 206, (2012).
- [6] Q. M. Wang, Se-Hun Kwon, Kwun Nam Hui, *Vacuum* 89, (2013), 90 - 95.
- [7] J. Rezek, Plzeň, 2013. Disertační práce (Ph.D.). Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [8] E. Wallin, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 516 (18), (2008), 6398 - 6401, ISSN 0040 - 6090.
- [9] M. Aiempnanakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 519 (22), (2011), 7779 - 7784, ISSN 0040 - 6090.
- [10] G. Este, W. D. Westwood, *Journal of Vacuum Science & Technology A6* 3, 1845 (1988).
- [11] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, *Thin Solid Films* 475 (1 - 2), (2005), 208 - 218.
- [12] D. Carter, H. Walde, K. Nauman, *Thin Solid Films* 520 (12), (2012), 4199 - 4202, ISSN 0040 - 6090.
- [13] H. Bartzsch, P. Frach, K. Goedicke, *Surface and Coatings Technology* 132 (2 - 3), (2000), 244 - 250, ISSN 0257 - 8972.
- [14] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, *Journal of Vacuum Science & Technology* 30, (2012).
- [15] V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surface and Coatings Technology* 122 (2 - 3), (1999), 290 - 293.
- [16] S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, M. Hecq, *Journal of Applied Physics* 99, (2006).

- [17] D. Lundin, N. Brenning, D. Jädernäs, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, M. A. Raadu, U. Helmersson, *Plasma Sources Science and Technology* 18, (2009).
- [18] E. Wallin, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 516, (2008).
- [19] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, J. T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* 513, (2006).
- [20] J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, *Journal of Physics D*42, (2009).
- [21] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, U. Helmersson, *Surface and Coatings Technology* 15, (2010).
- [22] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Alami, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, J. T. Gudmundsson, *Society of Vacuum Coaters 48th Annual Technical Conference Proceedings April 23 - 28, (Denver, CO, 2005)*, 458.
- [23] J. Lazar, J. Vlček, J. Rezek, *Journal of Applied Physics* 108, (2010).
- [24] A. Anders, J. Andersson, A. Ehiasarian, *Journal of Applied Physics* 102, (2007).
- [25] A. Anders, *Applied Physics Letters* 92, (2008).
- [26] A. Anders, J. Čapek, M. Hála, L. Martinu, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, (2012).
- [27] C. Vitelaru, D. Lundin, G. D. Stancu, N. Brenning, J. Bretagne, T. Minea, *Plasma Sources Science and Technology* 21, (2012).
- [28] R. Machunze, A. P. Ehiasarian, F. D. Tichelaar, G. C. A. M. Janssen, *Thin Solid Films* 518, (2009), 1561 - 1565.
- [29] A. P. Ehiasarian, P. E. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 457, (2004), 270 - 277.
- [30] T. Kubart, M. Aiempakit, J. Andersson, T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, *Surface and Coatings Technology* 205, (2011), 303-306, ISSN 0257 - 8972.
- [31] M. Aiempakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 519, (2011), 7779 - 7784, ISSN 0040 - 6090.
- [32] J. Lin, B. Wang, W. D. Sproul, Y. Ou, I. Dahan, *Journal of Physics D: Applied Physics* 46, (2013).
- [33] J. H. Choi, Y. Mao, J. P. Chang, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 72 (6), (2011), 97 - 136, ISSN 0927 - 796X.

- [34] H. Wang, Y. Wang, J. Feng, C. Ye, B. Y. Wang, H. B. Wang, Q. Li, Y. Jiang, A. P. Huang, Z. S. Xiao, *Applied Physics A: Material Science & Processing* 93, 681, (2008).
- [35] D. Severin, K. Sarakinos, O. Kappertz, A. Pflug, M. Wuttig, *Journal of Applied Physics* 103, (2008).
- [36] D. Severin, Ph.D. thesis, RWTH Aachen University, 2006.
- [37] J. M. Khoshman, A. Khan, M. E. Kordesch, *Surface and Coatings Technology* 202, (2008), 2500 - 2502.
- [38] J. Blažek, Plzeň, 2009. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta aplikovaných věd.
- [39] M. Kotouček, J. Skopalová, P. Adamovský, *Multimediální učebnice*. Dostupný z WWW: < <http://ach.upol.cz/ucebnice>>.