

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



**Naprašování nanokompozitních vrstev
Ti-Si-O-N a jejich vlastnosti**

Bakalářská práce

Plzeň 2012

Michal Zítek

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím odborné literatury, která je uvedena v seznamu, jež je součástí této práce.

V Plzni, dne 31.5.2012

.....

Michal Zítek

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu bakalářské práce panu Prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. a Ing. Richardu Jílkovi za ochotu, důsledné vedení a mnoho cenných rad při konzultacích.

Abstrakt

Předmětem této práce je příprava tenkých vrstev Ti-Si-O-N pomocí DC pulzního nevyváženého magnetronového naprašování. Byly použity dva skládané Si-Ti terče s různým poměrem Si a Ti v erozivní zóně pro přípravu dvou sérií vzorků. Reaktivní plyn (O_2) byl napouštěn pulzně. Byl zkoumán vliv pracovního cyklu při pulzním napouštění O_2 na strukturu, depoziční rychlost a optické a mechanické vlastnosti. Struktura byla zkoumána rentgenovou difrakcí. Optické vlastnosti byly zjišťovány pomocí spektrofotometru a elipsometru. Mechanické vlastnosti byly určovány ze zkoušky mikrotvrdoosti.

Abstract

The subject of this thesis is the deposition of Ti-Si-O-N thin films using a pulsed DC reactive unbalanced magnetron sputtering. There were used two stacked Si-Ti targets with a different ratio of Si and Ti in the erosive zone for the deposition of samples from two series. Reactive gas pulsing process was used for oxygen. The duty cycle of oxygen on structure, deposition rate, optical and mechanical properties of the obtained films have been analysed. The structure of the films was characterized by X-ray diffraction. The optical properties were investigated by spectrophotometer and ellipsometry. Mechanical properties were determined of microhardness test.

Obsah

Obsah.....	- 1 -
1 Úvod.....	- 3 -
2 Přehled problematiky	- 4 -
2.1 Vývoj magnetronů	- 4 -
2.1.1 Diodový systém.....	- 4 -
2.1.2 Vyvážený magnetron.....	- 5 -
2.1.3 Nevyvážený magnetron.....	- 6 -
2.1.4 Duální magnetron.....	- 7 -
2.2 Reaktivní magnetronové naprašování	- 8 -
2.2.1 Hysterezní jev.....	- 9 -
2.2.2 Pulzní napouštění reaktivního plynu	- 11 -
2.3 Vrstvy na bázi Ti a Si	- 13 -
2.3.1 Oxid titaničitý TiO_2	- 13 -
2.3.2 Nitrid titanu TiN_x	- 14 -
2.3.3 Oxid křemičitý SiO_2	- 15 -
2.3.4 Nitrid křemíku Si_3N_4	- 16 -
3 Cíle bakalářské práce	- 17 -
4 Metody zpracování.....	- 18 -
4.1 Experimentální zařízení.....	- 18 -
4.2 Analýza vrstev	- 20 -
4.2.1 Měření tloušťky.....	- 20 -
4.2.2 Měření vnitřních pnutí.....	- 20 -
4.2.3 Měření mikrotvrdosti.....	- 22 -
4.2.4 Měření struktury rentgenovou difrakcí	- 24 -
4.2.5 Měření optických vlastností – n , k a T	- 25 -
5 Výsledky a diskuze	- 27 -
5.1 Tenké vrstvy Ti-Si-O-N.....	- 27 -
5.1.1 Konstantní parametry depozice.....	- 27 -
5.1.2 Depoziční parametry série č. 1 – větší obsah Si v erozivní zóně.....	- 28 -
5.1.3 Depoziční parametry série č. 2 – větší obsah Ti v erozivní zóně.....	- 28 -

5.2	Struktura tenkých vrstev	- 30 -
5.3	Mechanické vlastnosti	- 31 -
5.4	Optické vlastnosti	- 35 -
6	Závěr	- 38 -
7	Literatura.....	- 40 -

1 Úvod

V posledních desetiletích došlo k významnému pokroku prakticky ve všech oblastech lidské činnosti. Součástí tohoto vývoje je i neustálé zdokonalování a objevování nových materiálů. Na materiály jsou kladeny čím dál tím vyšší nároky, ať už se jedná o zvyšování jejich užitečných vlastností, jejich odolnost či spolehlivost.

Jednou z metod, jak zlepšit vlastnosti materiálu, je nanést na jeho povrch tenkou vrstvu. Tato technika ovlivňuje povrchové vlastnosti samotného objemového materiálu. Nanesením tenké vrstvy lze například zvýšit tvrdost, korozivzdornost, chemickou odolnost nebo snížit tření, a tím zvýšit životnost dané součástky nebo stroje. Jako příklad mohou být uvedeny mechanicky namáhané součástky používané při obrábění.

Bylo vyvinuto mnoho metod, kterými lze na povrchu materiálu tenkou vrstvu připravit. Jednou z nich je i fyzikální metoda depozice PVD, která se v současné době dostává do popředí zájmu. Při přípravě vrstev touto metodou je možné měnit řadu parametrů, a tím přesně řídit proces depozice i fyzikální vlastnosti výsledné vrstvy. Další výhodou je nižší ekologické zatížení oproti metodě CVD (depozice z plynné fáze), u které dochází k úniku toxických látek. Přesto má metoda CVD své výhody. Ty spočívají v jednoduchosti zařízení (není potřeba vysoké vakuum) a ve vysoké rychlosti depozice.

Jednou z metod PVD je reaktivní magnetronové naprašování, které splňuje výše zmíněné výhody. Touto metodou mohou být vytvořeny vrstvy s velmi vysokou čistotou, jelikož jsou deponovány za nízkého tlaku s použitím obvykle jednoprvkových či skládaných terčů. Pomocí různých reaktivních plynů je možné vytvořit velké množství sloučenin, např. oxidy, nitridy nebo karbidy. Pro kombinaci výše zmíněných sloučenin lze použít metodu, která je označována jako pulzní napouštění reaktivního plynu. Tato technika spočívá v tom, že je v pravidelných intervalech zapnuto a vypnuto napouštění reaktivního plynu do depoziční komory. Obě metody zmíněné v tomto odstavci jsou použity v rámci této práce.

2 Přehled problematiky

V první části této kapitoly je popsán vývoj naprašovacích systémů, zmíněny jsou diodový systém, vyvážený a nevyvážený magnetron a duální magnetron. Druhá část je věnována problematice reaktivního magnetronového naprašování, přičemž je blíže rozebrán hysterezní jev a pulzní napouštění reaktivního plynu. Poslední část je věnována materiálům, které vznikají při naprašování ze systému Ti-Si-O-N.

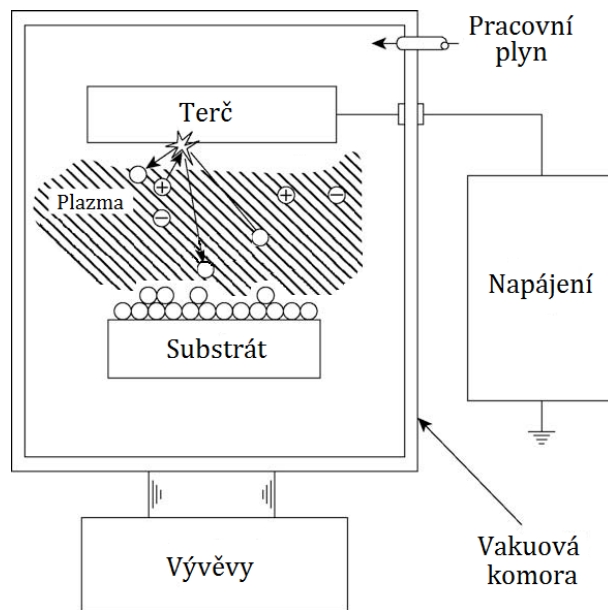
2.1 Vývoj magnetronů

2.1.1 Diodový systém

Při základním diodovém naprašování je terč (katoda) bombardován energetickými ionty generovanými v doutnavém výboji plazmatu. Tyto ionty vznikají srážkami mezi atomy plynu a elektrony, které jsou urychlovány napětím mezi katodou a anodou. Bombardování terče způsobí odštěpení atomů, které poté mohou kondenzovat na substrátu jako tenká vrstva. Substrát (anoda) je v tomto systému zcela ponořen v plazmatu. Je tedy také vystaven toku elektronů, a proto není možné tenké vrstvy vytvářet procesem iontového pokovování, který umožňuje řídit mikrostrukturu tenké vrstvy pomocí energie dopadajících iontů. Schéma tohoto systému je zobrazeno na Obr. 2.1[18]. Kromě atomů jsou z povrchu terče vyraženy také elektrony, které hrají významnou roli při udržování doutnavého výboje. Hlavními omezeními tohoto procesu jsou:

- Pomalá depoziční rychlost ($\ll \mu\text{m}/\text{min}$)
- Vysoké provozní napětí (1 – 5 kV)
- Vysoký provozní tlak ($> 1 \text{ Pa}$)

Tato omezení jsou z velké části odstraněna magnetronovým naprašováním a později nevyváženým magnetronovým naprašováním[1,12].



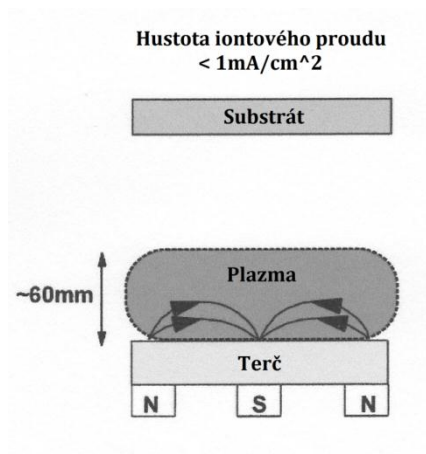
Obr. 2.1 Schéma diodového naprašování

2.1.2 Vyvážený magnetron

Magnetron využívá magnetického pole, které vytváří magnety umístěné za terčem. Toto pole slouží k udržení výboje v blízkém okolí terče. Jeden z pólů magnetického pole tvoří magnet umístěný ve středu terče. Druhý pól je tvořen kruhem magnetů kolem vnější hrany terče. Jestliže vnitřní i vnější magnety vytvářejí přibližně stejně velké magnetické pole, jedná se o vyvážený magnetron, který je znázorněn na Obr. 2.2. Zachycením elektronů v okolí terče se podstatně zvyšuje pravděpodobnost ionizující srážky atom-elektron. Tím v této oblasti vzniká husté plazma. Naproti tomu substrát je umístěn v oblasti s nízkou hustotou plasmy a díky tomu se mohou vrstvy deponovat i na tepelně citlivé substráty. Výhody této metody oproti diodovému systému jsou [1]:

- Vyšší depoziční rychlost
- Nižší provozní napětí (typicky 500V)
- Nižší provozní tlak (řádově desítky Pa)

Vyšší depoziční rychlost oproti diodovému naprašování, jednoduchá konstrukce a vysoká spolehlivost vedly k velmi rychlému zavedení této technologie do průmyslu.

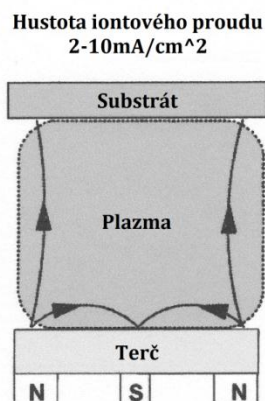


Obr. 2.2 Schéma vyváženého magnetronu

2.1.3 Nevyvážený magnetron

Rozdíly v konstrukci mezi konvenčním (vyváženým) magnetronem a nevyváženým magnetronem jsou pouze malé. U nevyváženého magnetronu existují dvě varianty, u kterých je vždy jedno magnetické pole silnější. Konstrukce, při které je vnitřní pole silnější než vnější, není příliš používaná, proto bude blíže popsána varianta se silnějším vnějším polem.

U vyváženého magnetronu leží substrát v oblasti nízké hustoty plazmatu. Z plazmatu může být získán pouze malý iontový proud a tím pádem je hustota proudu na substrátu malá (často značně menší než 1 mA/cm^2). Tyto hodnoty jsou nedostatečné k řízení mikrostruktury a k vytváření husté a kompaktní tenké vrstvy. Těchto vlastností může být dosaženo použitím nevyváženého magnetronu se silnějším vnějším polem.



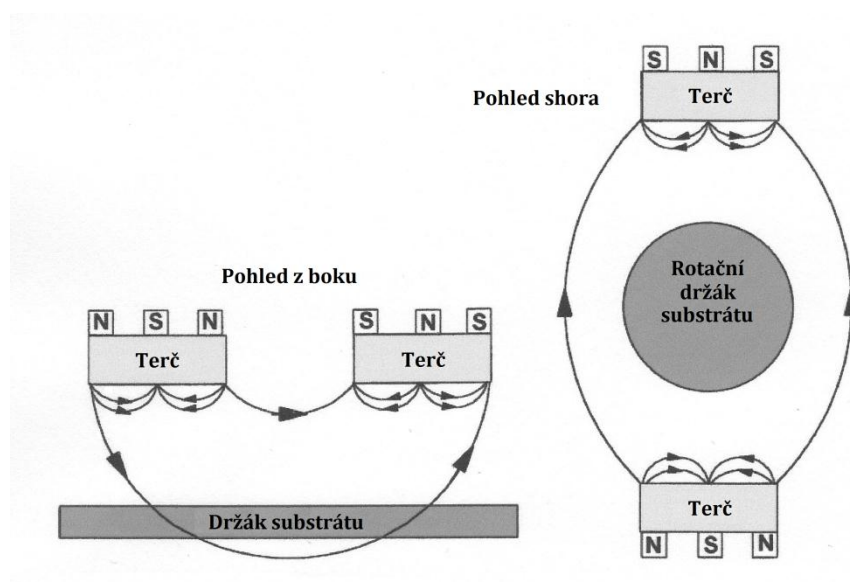
Obr. 2.3 Schéma nevyváženého magnetronu se silnějším vnějším polem

U tohoto typu nejsou všechny magnetické siločáry mezi centrálním a vnějším polem uzavřeny, což je znázorněno na Obr. 2.3. Elektronky se tak mohou dostávat i mimo oblast terče, z čehož plyne, že plazma již není situováno pouze kolem terče, ale dostává se i k substrátu[1].

2.1.4 Duální magnetron

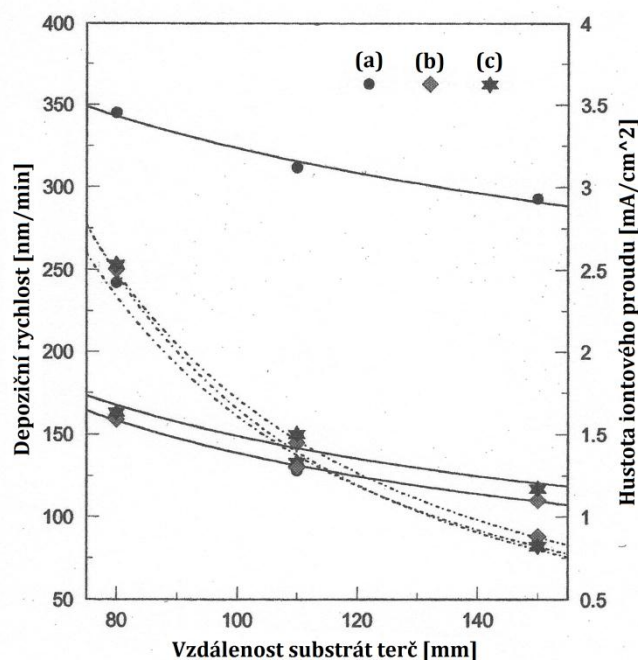
I přes značné výhody nevyvážených magnetronů je stále obtížné z jednoho zdroje rovnoměrně pokrýt složité komponenty přijatelnou rychlostí. Proto byly zavedeny nové systémy tzv. duální magnetrony.

Magnetrony u duálních magnetronů mohou mít magnetická pole buď s totožnou, nebo opačnou polaritou. V prvním případě jsou siločáry směřovány ke stěnám komory, směrem od substrátu. Tím je způsobeno, že substrát leží v oblasti nízké hustoty plazmatu.



Obr. 2.4 Schéma duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem

Naopak v případě, kdy jsou polarity magnetronů opačné, se siločáry, které jsou mezi nimi, spojují, což je znázorněno na Obr. 2.4. Díky tomu leží substrát v oblasti vysoké hustoty plazmatu. Na Obr. 2.5 jsou ukázány rozdíly v depoziční rychlosti a v hustotě iontového proudu závislé na vzdálenosti substrát-terč d_{S-T} u nevyváženého magnetronu, u duálního magnetronu s totožnou polaritou magnetického pole a u duálního magnetronu s opačnou polaritou magnetického pole.



Obr. 2.5 Závislost depoziční rychlosti (přerušovaná čára) a hustoty iontového proudu (plná čára) u (a) duálního magnetronu s uzavřeným polem, (b) duálního magnetronu se zrcadlovým polem a (c) nevyváženého magnetronu na vzdálenosti substrát-terč

Jak je vidět z obrázku, tak depoziční rychlost nijak zásadně na depozičním systému nezávisí. Při všech konfiguracích depoziční rychlost klesá s rostoucí vzdáleností substrát-terč. Hustota iontového proudu také klesá s rostoucí vzdáleností substrát-terč. V tomto případě je ovšem konfigurace depozičního systému velmi znatelná. Při jakékoli vzdálenosti substrát-terč byla u duálního magnetronu s uzavřeným magnetickým polem hustota iontového proudu 2-3x vyšší než v případě zbylých dvou konfigurací [1,16].

2.2 Reaktivní magnetronové naprašování

Reaktivní naprašování je hojně využívaná technika přípravy tenkých vrstev, která je intenzivně zkoumána přibližně od roku 1980. Při reaktivním magnetronovém naprašování jsou rozprašovány terče za přítomnosti reaktivního plynu (N_2 , O_2 , CO_2 apod.). Rozprašené atomy z terčů interagují s reaktivními plyny za vzniku sloučenin – oxidů, nitridů, karbidů apod. [3,4]. Nevýhodou tohoto procesu je fakt, že reakční produkt pokrývá i terč, a to téměř vždy způsobuje nižší rozprašovací výtěžek než u čistého materiálu terče.

Tato metoda má několik základních předností[4]:

- Při vytváření vrstev tímto procesem lze kontrolovat jejich složení a stechiometrii
- Lze dosáhnout velmi vysoké čistoty výsledných vrstev, protože ty jsou často vytvářeny z jednoprvkových terčů, u kterých lze dosáhnout vysoké čistoty
- Na terč je možné dodávat vyšší výkonové hustoty, protože jsou většinou kovové a tím pádem mají vysokou tepelnou vodivost, díky níž je můžeme efektivně chladit
- Vrstvy je možno vytvářet při relativně nízkých teplotách (menších než 300 °C)

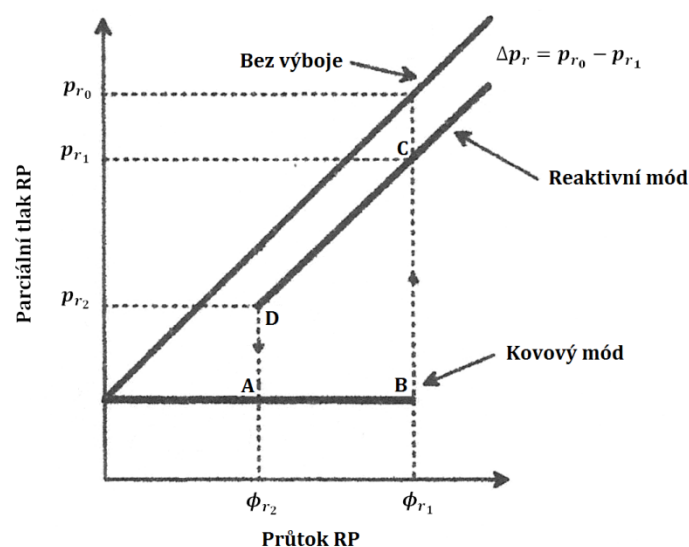
Reaktivní naprašování má tři hlavní omezení[3]:

- Hysterezní jev
- Přechod z kovového do reaktivního módu
- Obloukování a mizení anody

V následující části bude blíže popsána problematika hysterezního jevu spolu s metodami, jak proces naprašování stabilizovat, aby nedocházelo k výše zmíněným jevům.

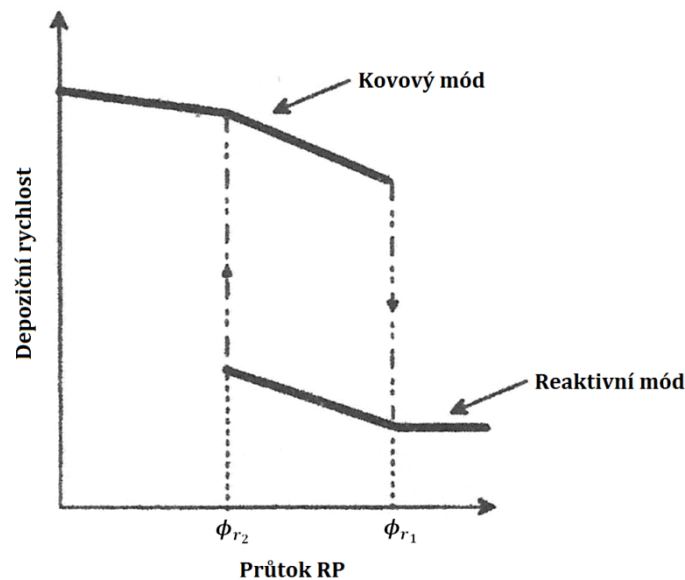
2.2.1 Hysterezní jev

Mnoho problémů, se kterými se setkáváme při reaktivním naprašování tenkých vrstev ze sloučenin, je způsobeno hysterezním jevem. Tento efekt vzniká v důsledku rozprašování povrchu terče a pokrývání jeho povrchu reakčním produktem[3].



Obr. 2.6 Hysterezní závislost parciálního tlaku reaktivního plynu na jeho průtoku při reaktivním naprašování

Na Obr. 2.6 je znázorněna závislost parciálního tlaku RP (reaktivního plynu) na jeho průtoku. Při nízkých hodnotách průtoku RP je všečen spotřebován s rozprašeným materiálem z terče. Tato situace převažuje až do doby, než většina rozprašeného materiálu zreaguje s RP – bod B. Jakékoli zvětšení průtoku RP způsobí skokové zvýšení jeho parciálního tlaku. Poté reaguje RP i s povrchem terče, na kterém vytváří vrstvu kov-plyn. To způsobuje tzv. otrávení terče. Rychlost rozprašování terčů ze sloučenin je často 10-20x nižší než terčů složených pouze z čistých kovů. Při dalším zvyšování průtoku RP se lineárně zvyšuje parciální tlak RP a rychlost rozprašování je konstantní, jak je vidět na Obr. 2.7. Snižování průtoku RP z bodu C neprochází po stejné křivce. To je způsobeno tím, že tlak RP zůstává vyšší, dokud vrstva sloučeniny plyn-kov není úplně odstraněna z povrchu terče. Poté nastává návrat do kovového módu. Tímto vznikne hysterezní křivka[3,4].



Obr. 2.7 Závislost deponiční rychlosti na průtoku reaktivního plynu

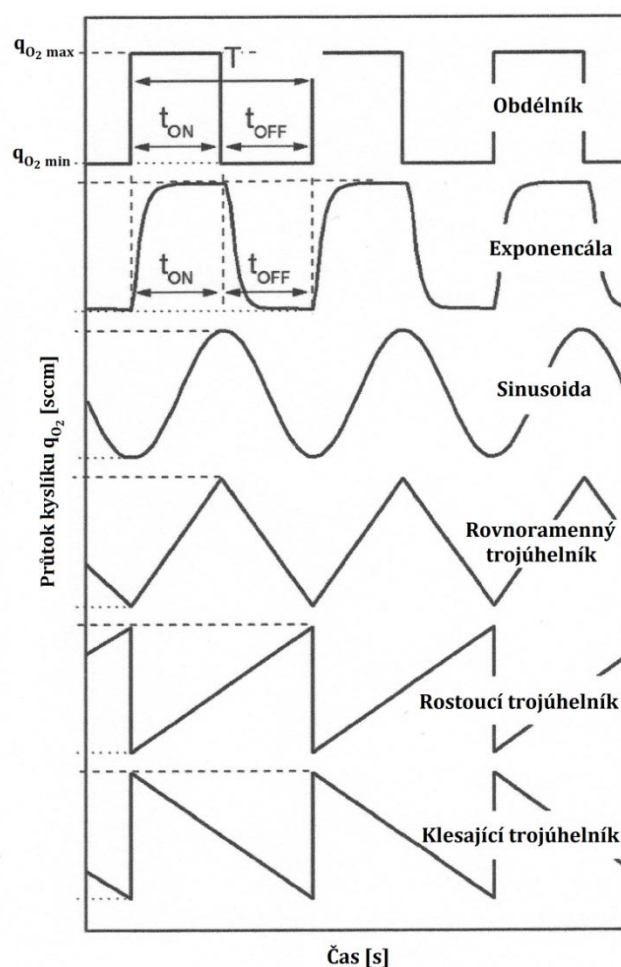
Hysterezní jev je velmi nežádoucí. Zabraňuje vzniku sloučenin, které by vznikaly v přechodovém módu (tj. interval BC na Obr. 2.6). Proto byly vyvinuty metody, jak tento proces stabilizovat. Mezi tyto postupy patří (podrobněji jsou zpracovány v práci[4]):

- Zvýšení čerpací rychlosti
- Větší vzdálenost mezi terčem a substrátem (dochází k vytváření stechiometrických vrstev za nižšího parciálního tlaku)
- Zamezení toku reaktivního plynu na katodu (má za následek nižší deponiční rychlost)

- Pulzní napouštění reaktivního plynu (terč přechází mezi kovovým a přechodovým módem)

2.2.2 Pulzní napouštění reaktivního plynu

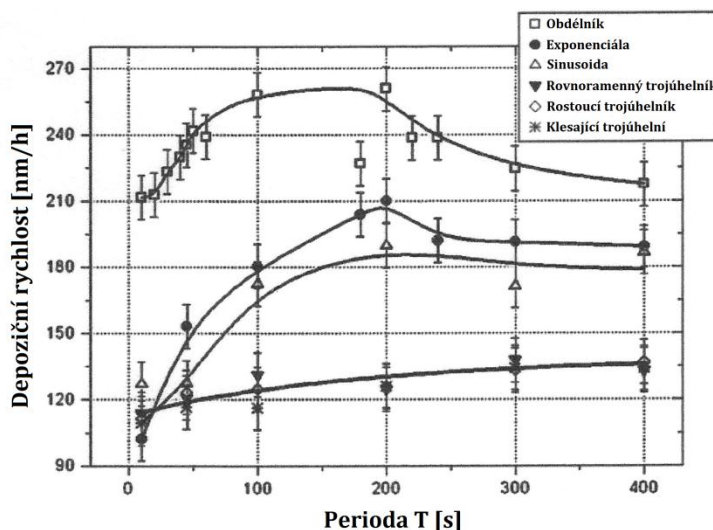
Jednou z metod jak předcházet hystereznímu jevu je pulzní napouštění reaktivního plynu. Tato technika spočívá v periodickém zapínání a vypínání průtoku reaktivního plynu. Přepínání mezi těmito stavy nesmí být příliš dlouhé, protože jinak by docházelo k depozici, kde by se střídaly vrstvy sloučenin a čistého kovu. Pokud je přívod reaktivního plynu zastaven, mohou být odstraněny sloučeniny, které se vytvořily na terči. Tímto se terč přecházením mezi kovovým a reaktivním módem nachází v tzv. přechodovém módu[4].



Obr. 2.8 Různé tvary pulzů použité k napouštění kyslíku

Tato metoda byla použita např. na přípravu tenkých vrstev ze systému Ti-O-N[17]. V tomto případě byl pulzně napouštěn O₂ za použití šesti různých druhů signálu, zatímco N₂ byl napouštěn konstantně. Tyto signály jsou znázorněny na Obr. 2.8.

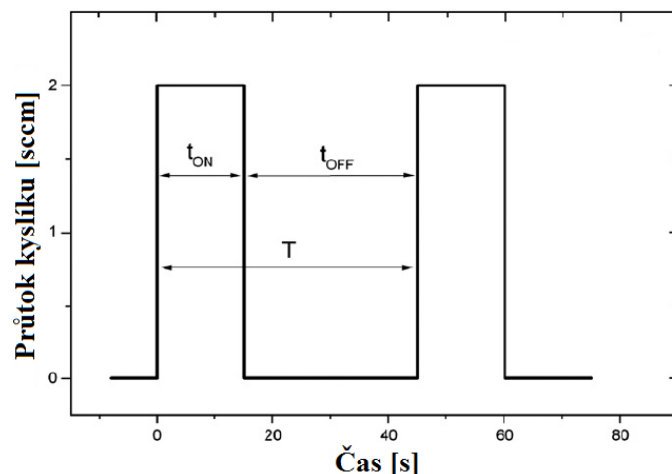
Z Obr. 2.9 je patrné, že depoziční rychlost je daleko více ovlivněna tvarem pulzů než periodou. Při napouštění reaktivního plynu trojúhelníkovými pulzy, byl povrch terče neustále otrávený kyslíkem, což vedlo k depozici pouze vrstev TiO₂. Na druhou stranu při použití obdélníkového, sinového nebo exponenciálního signálu bylo dosaženo depozice vrstev, které vykazovaly vlastnosti jak TiO₂, tak TiN. To bylo způsobeno dostatečně dlouhou dobou vypnutí tak, aby terč nebyl otráven kyslíkem. V momentě, kdy O₂ neproudil do komory, byl deponován především TiN, zatímco v opačném případě byl deponován hlavně TiO₂[17].



Obr. 2.9 Závislost depoziční rychlosti na tvarech pulzů a periodě

Další parametr, kterým můžeme řídit složení vrstev, je doba, po jakou plyn proudí do komory t_{ON} , a doba, po jakou je proudění zcela zastaveno t_{OFF} . To je schematicky zobrazeno na obdélníkovém pulzu, Obr. 2.10[22]. Tento parametr nazýváme pracovní cyklus α a je dán vztahem (2.1):

$$\alpha = \frac{t_{ON}}{T}. \quad (2.1)$$



Obr. 2.10 Znáornění pracovní cyklu na obdélníkovém tvaru pulzu

2.3 Vrstvy na bázi Ti a Si

Při přípravě tenkých vrstev ze systému Ti-Si-O-N vznikají oxidy, nitridy a oxynitridy. Dále jsou uvedeny vlastnosti tenkých vrstev těchto oxidů a nitridů.

2.3.1 Oxid titaničitý TiO₂

TiO₂ se používá jako fotokatalyzátor, povlak proti korozi, v solárních článcích apod. Důležitou roli hraje také v biokompatibilitě kostních implantátů[5].

TiO₂ je považován za nejefektivnější a ekologicky neškodný fotokatalyzátor. Princip fotokatalytické reakce je jednoduchý. Pokud TiO₂ absorbuje fotony s energií větší, než je energie zakázaného pásu, dojde k excitaci elektronu z valenčního do vodivého pásu. Tím se vytvoří pár elektron-díra. Tyto nosiče náboje se přesouvají k povrchu, kde reagují s adsorbovanými chemickými látkami a rozkládají je. Fotokatalytická aktivita je mimo jiné z velké části řízena vlastnostmi absorpce světla (spektrum absorbovaného světla) a rychlostí rekombinace páru elektron-díra. U vrstev z čistého TiO₂ leží spektrum absorbovaného světla v oblasti UV záření.

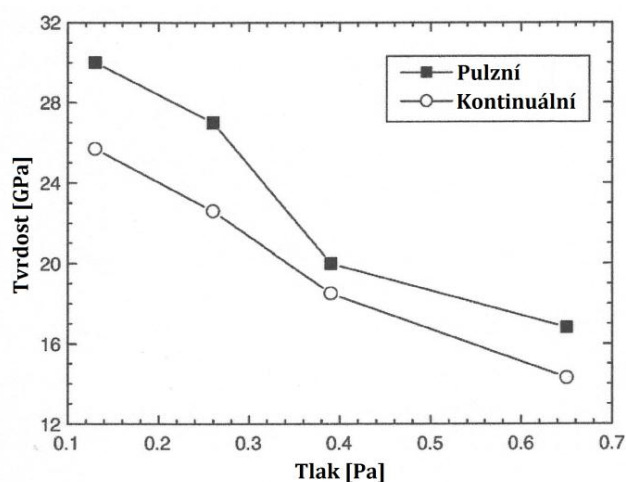
Této vlastnosti se využívá k rozkladu organických molekul. K nejdůležitějším využitím patří: samočistící povlaky exteriérů budov, čističe vzduchu, čištění odpadních vod apod. V nemocnicích se využívá antibakteriálních vlastností TiO₂[14,15].

Další zajímavou vlastností je optická interference odraženého záření mezi horním a dolním rozhraním tenké vrstvy. Toho se využívá například pro výrobu antireflexních vrstev, filtrů, apod. TiO_2 má jeden z nejvyšších indexů lomu mezi oxidy, proto je pro výše zmíněné aplikace ideální[5].

Tenké vrstvy TiO_2 byly v práci [9] připraveny metodou pulzního DC reaktivního magnetronového naprašování při různých teplotách substrátu (100 – 400 °C). Vrstvy připravené bez zahřívání substrátu měly index lomu 2,36 (měřeno při vlnové délce 550 nm) a zvětšoval se až na hodnotu 2,50 při zahřátí substrátu na 300 °C[9].

2.3.2 Nitrid titanu TiN_x

Sloučeniny nitridu titanu (TiN_x) jsou unikátní tím, že vykazují jak vlastnosti kovové vazby (Ti-Ti), tak i kovalentní vazby (Ti-N). Významné vlastnosti TiN_x jsou: elektrická vodivost (díky kovové vazbě), velmi vysoká tvrdost a křehkost a výborná tepelná a chemická stabilita (díky kovalentní vazbě). Jsou běžně používány jako povlaky proti opotřebení a jako dekorační povrchy. V poslední době se díky své vysoké elektrické vodivosti používají také v polovodičových součástkách[2,13].



Obr. 2.11 Závislost tvrdosti na tlaku při naprašování

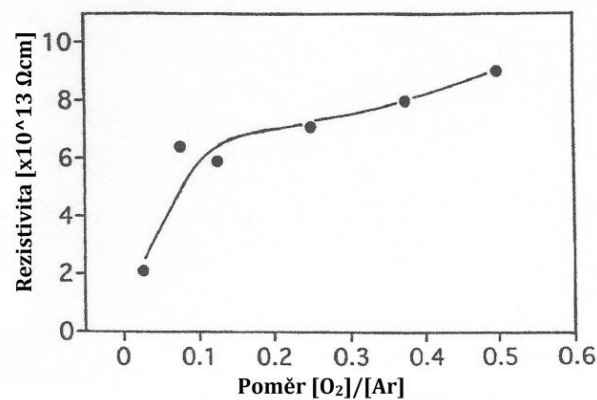
Jak je patrné ze závislosti na Obr. 2.11, tvrdost vrstev TiN stoupá s klesajícím tlakem. V této práci byly tenké vrstvy TiN připravovány za pomoci reaktivního DC magnetronového naprašování a pulzního DC reaktivního magnetronového naprašování. Tvrdost vrstev roste

od 12 *GPa* do 30 *GPa* při klesajícím tlaku od 0,65 *Pa* do 0,13 *Pa*. Při pulzním naprašování je dosahováno vyšší tvrdosti[11].

2.3.3 Oxid křemičitý SiO_2

Amorfní tenké vrstvy SiO_2 připravované metodou reaktivního magnetronového naprašování mají široké využití v různých elektronických zařízeních[10]. Index lomu vrstvy SiO_2 je 1,46 (při vlnové délce 550 *nm*)[24].

Metodou reaktivního RF magnetronového naprašování byly připravovány amorfní vrstvy SiO_2 např. v práci[10]. Jako inertní plyn byl použit Ar, který měl stálý průtok 40 *sccm*. Dále byl při různých průtocích napouštěn O_2 . Obsah kyslíku v tenké vrstvě a depoziční rychlost jsou závislé na poměru $[\text{O}_2]/[\text{Ar}]$. S rostoucím průtokem O_2 nejprve depoziční rychlost rapidně klesá (z 13 *nm/min* při nulovém průtoku O_2) na hodnotu kolem 2 *nm/min* a poté opět stoupá a ustaluje se na hodnotách 4 – 6 *nm/min*. Prudký pokles na začátku napouštění O_2 je způsoben zoxidováním povrchu křemíkového terče. Rychlost rozprašování SiO_2 je nižší než čistého Si.

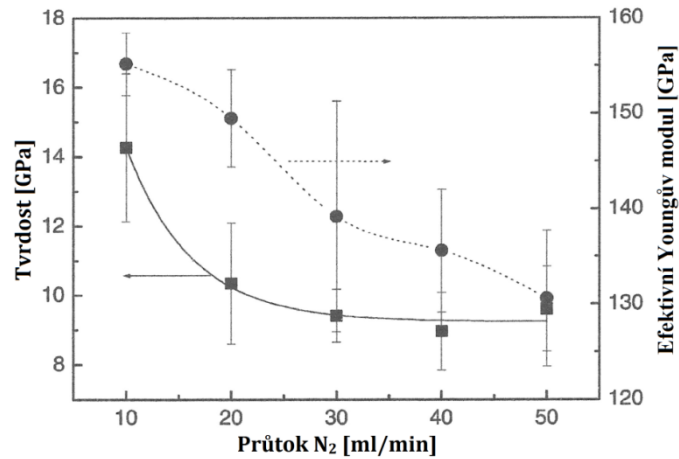


Obr. 2.12 Závislost rezistivity na poměru $[\text{O}_2]/[\text{Ar}]$

Jak je vidět z Obr. 2.12, rezistivita stoupá s obsahem kyslíku. Hodnoty rezistivity byly určeny z hodnot proudu po přiložení elektrického pole o hodnotě 2 *MV/cm*. Při poměru $[\text{O}_2]/[\text{Ar}] = 0,5$ dosahuje rezistivita hodnoty $9,6 \times 10^{13} \Omega\text{cm}$ [10].

2.3.4 Nitrid křemíku Si_3N_4

Tenké vrstvy Si_3N_4 hrají významnou roli v polovodičových součástkách. Používají se v integrovaných obvodech, v tranzistorech apod. Významnými vlastnostmi jsou vysoká tepelná a chemická netečnost a vysoká tvrdost.



Obr. 2.13 Závislost tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti na průtoku N_2

Na Obr. 2.13 je závislost tvrdosti a efektivního Youngova modulu na průtoku N_2 u tenkých vrstev Si_3N_4 připravených reaktivním RF magnetronovým naprašováním. Z obrázku je patrné, že obě křivky mají klesající tendenci s rostoucím průtokem N_2 . Tyto vrstvy dále vykazují velmi vysokou elastickou vratnost W_e (více než 80 %)[6].

3 Cíle bakalářské práce

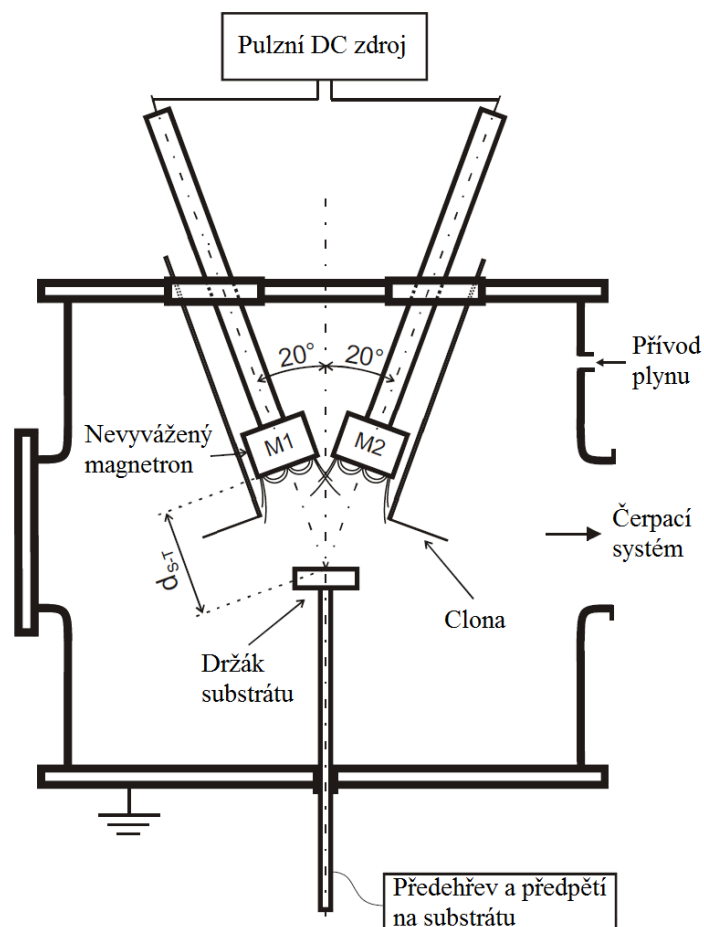
1. Prostudovat současnou literaturu týkající se reaktivního magnetronového naprašování a materiálu na bázi Ti-Si-O-N a získané poznatky shrnout v teoretické části.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro depozici tenkých vrstev a vybranými přístroji pro jejich analýzu a naučit se je používat pro charakterizaci vrstev připravených v rámci této bakalářské práce.
3. Reaktivním magnetronovým naprašováním za použití pulzního napouštění kyslíku připravit Ti-Si-O-N vrstvy a prozkoumat vliv parametrů napouštění na jejich vlastnosti.

4 Metody zpracování

V této kapitole je popsáno experimentální zařízení, jímž byly tenké vrstvy Ti-Si-O-N připraveny. Dále jsou podrobněji rozebrány metody, jimiž byly tyto vrstvy analyzovány.

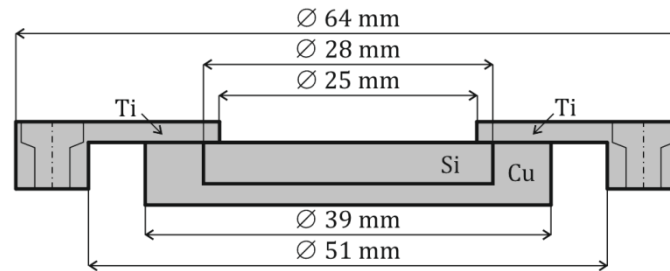
4.1 Experimentální zařízení

Tenké vrstvy Ti-Si-O-N byly připraveny metodou reaktivního magnetronového naprašování s pulzním napouštěním reaktivního plynu (O_2). Depoziční systém, kterým byly vrstvy vytvářeny, je znázorněn na Obr. 4.1. Depoziční komora má válcový tvar a je vyrobena z nerezové oceli. Obsahuje dva pohyblivé magnetrony a polohovatelný stolek. Změnou polohy stolku a magnetronů lze měnit vzdálenost d_{S-T} mezi substrátem a terčem. Stolek je od komory elektricky izolován. Může být vyhříván nebo na něj může být přivedeno předpětí.

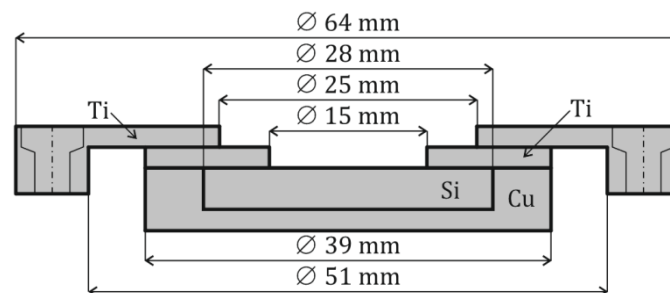


Obr. 4.1 Schéma depozičního systému

V horní části depoziční komory jsou umístěny dva nevyvážené magnetrony v konfiguraci s uzavřeným magnetickým polem. Toto pole je vytvářeno magnety Nd-Fe-B. Magnetrony svírají se svislou osou, která je kolmá na stolek, úhel 20° a jsou chlazeny vodou. K magnetronům jsou připevněny terče, které mají kruhový tvar. Jejich schéma s rozměry jsou uvedeny na Obr. 4.2 pro sérii č. 1 a na Obr. 4.3 pro sérii č. 2. Substrát lze zakrýt clonou, která je součástí magnetronů. To se používá např. při nastavování pracovních podmínek deposice nebo při čištění terčů.



Obr. 4.2 Schéma terče pro sérii č. 1



Obr. 4.3 Schéma terče pro sérii č. 2

Tlak v depoziční komoře je měřen barometrem a Penningovou měrkou. Zavzdušněná komora je nejdříve předčerpána rotační vývěvou ($16,7 \text{ l/s}$) tak, aby tlak v komoře byl nižší než 10 Pa . Poté je čerpání prováděno difúzní vývěvou (2000 l/s). Základní tlak v komoře je tímto způsobem nastaven na hodnotu $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$.

Pro řízení průtoků reaktivních plynů byl použit průtokoměr MKS 647C, který umožňuje řízení průtoků až 4 plynů najednou. Pomocí počítačového programu lze nastavit konstantní průtok plynu nebo pulzní napouštění plynu. V našem případě byl průtok Ar a N_2 konstantní, zatímco O_2 byl napouštěn pulzně.

Použité magnetrony jsou připojeny k bipolárnímu pulznímu zdroji Pinnacle Plus od firmy Advanced Energy. Pomocí tohoto zdroje je možné nezávisle řídit napětí v periodě U_{da} (max. $U_{da} = 650 V$), proud v pulzu I_{da} (max. $I_{da} = 7,7 A$) a výkon v periodě P_{da} (max. $P_{da} = 5 kW$). Zdroj pracuje v rozsahu frekvencí $0 - 350 kHz$. Délku pulzu lze měnit nezávisle na kanálech. Zdroj je schopen pracovat v asynchronním režimu, tj. magnetrony jsou napájeny nezávisle na sobě, synchronním režimu a duálním režimu, tj. magnetrony jsou napájeny střídavě proti sobě.

4.2 Analýza vrstev

4.2.1 Měření tloušťky

Měření tloušťky tenkých vrstev bylo provedeno pomocí profilometru Dektak 8 od firmy Veeco. Pro měření je potřeba část substrátu při depozičním procesu zakrýt tak, aby vznikl přechod mezi tenkou vrstvou a substrátem. Na tomto rozhraní se poté provádí měření tak, že přístroj posouvá měřicí sondu z oblasti bez tenké vrstvy přes jejich rozhraní až do oblasti, kde je deponovaná vrstva. Chyba měření je minimalizována tím, že se měření provádí na více místech a výsledná tloušťka vrstvy je tak dána aritmetickým průměrem. Profilometr je navíc umístěn na tzv. plovoucím stolku, který omezuje vliv vibrací a otřesů podlahy. Pomocí tloušťky vrstvy h a depoziční doby t_D můžeme ze vztahu (4.1) určit depoziční rychlost:

$$a_D = \frac{h}{t_D}. \quad (4.1)$$

4.2.2 Měření vnitřních pnutí

Při výrobě vrstvených materiálů, jako je např. tenká vrstva na substrátu, vznikají vnitřní pnutí. Hlavními důvody jsou: způsob růstu zrn v průběhu depozice, rozdílné mřížkové parametry při epitaxním růstu, fázové přeměny, chemické reakce a rozdílné teplotní roztažnosti substrátu a tenké vrstvy při ochlazování z depoziční teploty.

Vnitřní pnutí je v mnoha případech velmi velké a může způsobovat značné změny tvaru, popraskání tenké vrstvy nebo její oddělení od substrátu. Na druhou stranu vnitřní pnutí může být také prospěšné. Vysoké tlakové vnitřní pnutí v tenké vrstvě zabraňuje vzniku trhlin[8].

Na elektromechanickém profilometru Dektak 8 lze mimo měření tloušťky vrstvy provádět také měření vnitřních pnutí deponované vrstvy. Princip tohoto měření spočívá v tom, že se nejdříve změří poloměr křivosti substrátu před deponováním vrstvy $R_{před}$ a poté znovu přes stejné místo po vytvoření vrstvy R_{po} . Přesné měření vyžaduje sken přes významnou část středu vzorku (nejméně 70 % délky vzorku). Vzorek měl rozměry $5 \times 30 \times 0,4 \text{ mm}$.

Na základně hodnot $R_{před}$, R_{po} a materiálových parametrů substrátu lze stanovit pnutí v tenké vrstvě. Každý sken je aproximován metodou nejmenších čtverců polynomem 5. stupně, $y = f(x)$, kde y je výška vzorku a x je horizontální souřadnice podél vzorku. Poté může být poloměr křivosti stanoven v jakémkoli bodě x pomocí vztahu (4.2):

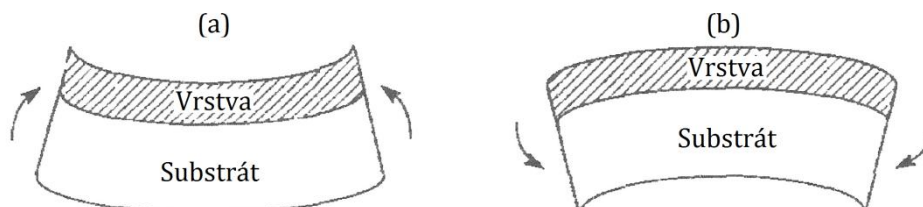
$$R(x) = \frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''}, \quad (4.2)$$

kde $y' = dy/dx$ a $y'' = d^2y/dx^2$. Dosazením hodnot $R(x)$ do vztahu (4.3) určíme vnitřní pnutí ve vrstvě:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{po}} - \frac{1}{R_{před}} \right) \frac{E}{(1 - \nu)} \frac{h_s^2}{h_v}, \quad (4.3)$$

kde σ je vnitřní pnutí ve vrstvě po depozici, E je Youngův modul pružnosti, ν je Poissonova konstanta, h_s je tloušťka substrátu, h_v je tloušťka vrstvy.

Ze vztahu (4.2) se určí poloměr křivosti před a po depozici vrstvy jako funkce pozice hrotu při skenování. Tyto dva poloměry jsou následně dosazeny do vztahu (4.3), ze kterého je patrné, že vnitřní pnutí v tenké vrstvě je určeno rozdílem hodnot po a před depozicí [7]. Pokud je hodnota vnitřního pnutí záporná, jedná se o tlakové pnutí, a pokud je kladná, jedná se o tahové pnutí, viz Obr. 4.4 [19].



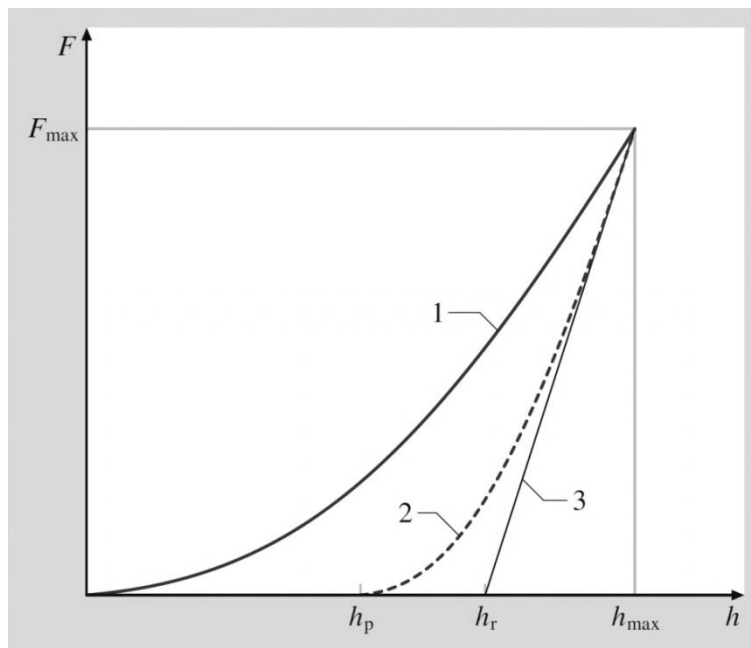
Obr. 4.4 Znárodnění (a) vnitřního tahové a (b) vnitřního tlakového pnutí v tenké vrstvě

4.2.3 Měření mikrotvrdomosti

Tvrdomost můžeme definovat jako odolnost materiálu proti plastické deformaci, která vznikne vniknutím jiného tělesa (při zkoušce tvrdosti indentoru). Základní metody měření tvrdosti jsou: Brinell, Vickers, Rockwell a Knoop[20]. Pokud se zatěžovací síla při testech tvrdosti pohybuje v desítkách mN , hovoříme o mikrotvrdomosti.

V našem případě byla použita pro měření mikrotvrdomosti Vickersova metoda. U této metody má indentor (vyrobený z diamantu) tvar čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° . Ten je vtlačován do povrchu zkoušeného materiálu. Při klasické zkoušce tvrdosti se měří průměrná délka úhlopříček d , které zůstanou po vpichu indentoru v materiálu. Při měření mikrotvrdomosti je síla, kterou je indentor vtlačován do povrchu, velmi malá (v našem případě $F = 30 mN$), a tak i velikost vpichu je malá, proto se měří hloubka vpichu, čímž se dosahuje vyšší přesnosti.

Kontinuálním monitorováním síly a hloubky vpichu získáme tzv. indentační křivku, viz. Obr. 4.5, kde je na svislé ose vynesena zatěžovací síla a na vodorovné ose hloubka vpichu. Indentační křivka je složena ze zatěžovací křivky (1), která vzniká při postupném zatěžování indentoru, a odlehčovací křivky (2), která odpovídá fázi odlehčování indentoru. Dále je na Obr. 4.3 znázorněna tečna (3) k odlehčovací křivce v bodě F_{max} .



Obr. 4.5 Závislost zatěžovací síly F na hloubce vniku indentoru h při měření mikrotvrdomosti

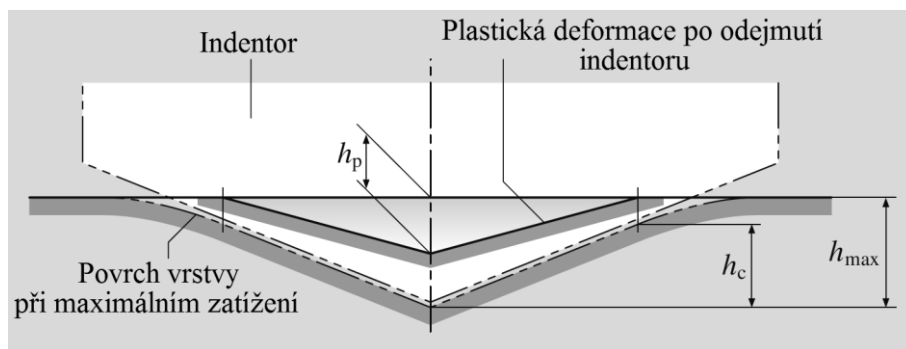
Indentační tvrdost, tedy odpor materiálu proti trvalé deformaci nebo poškození, lze určit pomocí vztahu (4.4):

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} = \frac{F_{max}}{24,5h_c^2}, \quad (4.4)$$

kde A_p je průmět plochy kontaktu indentor-materiál při zatížení F_{max} a h_c je hloubka kontaktu indentor-materiál při zatížení F_{max} . Hloubka h_c je dána vztahem (4.5):

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r), \quad (4.5)$$

kde ε je korekční faktor pro různé tvary indentoru (Vickers 0,75). Na Obr. 4.5 a Obr. 4.6 jsou schematicky znázorněny různé hloubky dosažené v průběhu měření.



Obr. 4.6 Znázornění indentace při měření mikrotvrdosti

Dalším důležitým parametrem, který charakterizuje elastické vlastnosti materiálu, je materiálová konstanta Youngův modul. Pro indentační modul E_{IT} platí vztah (4.6):

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_v^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}}, \quad (4.6)$$

kde ν_v je Poissonova konstanta měřené vrstvy, ν_i je Poissonova konstanta indentoru (pro diamant 0,07), E_i je modul indentoru (pro diamant $1,14 \times 10^6 \text{ N/mm}^2$) a E_r je redukovaný modul indentačního kontaktu, který je dán vztahem (4.7):

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A_p}} \frac{1}{C_S}, \quad (4.7)$$

kde β je korekční faktor pro různé tvary indentoru (Vickers 1,012) a C_S odpovídá derivaci dh/dF v bodě F_{max} na odlehčovací křivce. Jelikož ν_v obvykle neznáme, určujeme tzv. efektivní Youngův modul E^* , který je dán vztahem (4.8):

$$E^* = \frac{E_{IT}}{(1 - \nu_v^2)} = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (4.8)$$

Plocha pod zatěžovací křivkou, (1) na Obr. 4.5, představuje celkovou přetvárnou práci W_t' . Ta se skládá z elastické a plastické složky. Elastická složka W_e' odpovídá ploše pod odlehčovací křivkou (2) a plastická složka rozdílu $W_t' - W_e'$. Elastická vratnost W_e , která charakterizuje elasticitu daného materiálu, je dána poměrem W_e'/W_t' .

Měření mikrotvrdomosti probíhalo na zařízení Fisherscope H100, kterým je možné získat celou indentační křivku. Měření každé vrstvy bylo prováděno na 16 místech (matice 4x4). Z této série dat jsme získali indentační tvrdost H_{IT} a efektivní Youngův modul E^* dané vrstvy. Při měření je potřeba, aby hloubka vpichu nepřekročila 10 – 15 % tloušťky vrstvy, a zároveň byla 20x větší než průměrná drsnost R_a .

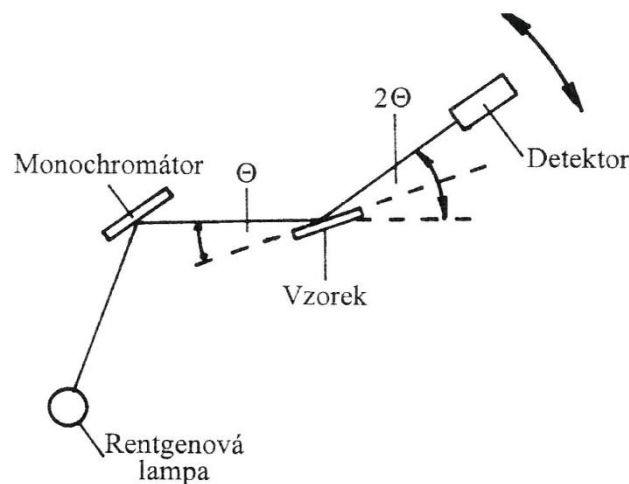
4.2.4 Měření struktury rentgenovou difrakcí

Struktura byla zjišťována metodou rentgenové difrakce. Měření probíhalo na přístroji X'Pert PRO MPD Panalytical, který využívá měděnou rentgenku Cu-K α s vlnovou délkou $\lambda = 1,54187\text{\AA}$.

Rentgenovou difrakci můžeme brát jako odraz záření od krystalových rovin spojený s interferencí. Jestliže má monochromatické záření dopadající na vzorek vlnovou délku srovnatelnou s mezivrstevnou vzdáleností d , může docházet v určitých směrech k zesílení záření[21]. Tuto podmínku definuje Braggův vztah (4.9):

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (4.9)$$

kde d odpovídá mezivrstevné vzdálenosti, Θ je úhel, pod kterým dopadá záření na vzorek (viz. Obr. 4.7), λ je vlnová délka dopadajícího záření a n je celé číslo odpovídající n-tému interferenčnímu maximu. Je tedy patrné, že k difrakci dochází pouze při určitých hodnotách Θ a λ , protože d je konstanta charakteristická pro danou krystalovou strukturu[21].



Obr. 4.7 Schéma difraktometru

Na Obr. 4.7 je schematicky znázorněn difraktometr. Princip tohoto zařízení je takový, že rentgenová lampa emituje záření se známou vlnovou délkou λ , které již jako monochromatické dopadá na zkoumaný vzorek pod úhlem Θ , kde dochází k difrakci, je-li splněna podmínka dána vztahem (4.9). Toto zaznamenává detektor. Výsledkem je tzv. difraktogram. To je graf, jež má na horizontální ose vynesena úhel Θ (resp. 2Θ) a na vertikální ose je vynesena intenzita detekovaného záření. V určitých místech, když dochází k interferenci, jsou velmi výrazná maxima. V ostatních místech je záření velmi nízké, tzv. pozadí. Tyto maxima jsou specifická pro dané krystalické materiály. Jejich přiřazení se provádí srovnáním s databází standardů.

4.2.5 Měření optických vlastností – n , k a T

Při měření optických vlastností byla měřena transparence vrstev. Měření probíhalo na spektrofotometru Specord M400 (Carl Zeiss Jena), pomocí kterého je možné analyzovat transmittanci vzorku v rozsahu vlnových délek 200 nm až 900 nm. K tomu je použita jedna lampa pro ultrafialové záření a druhá pro viditelné záření.

Samotné měření probíhalo v rozsahu 300 – 800 nm s krokem 1 nm. Před měřením je potřeba spektrometr nejdříve zkalibrovat. Poté se změří transparence substrátu (v našem případě sklo) a až následně transparence vzorku s deponovanou tenkou vrstvou. Výsledná hodnota je tedy dána celým systémem substrát-vrstva.

Když světelný paprsek dopadne na povrch materiálu, část se odrazí, zatímco zbytek se šíří materiálem. Během šíření je záření zeslabováno, protože část je pohlcena a část je rozptýlena. Koeficient propustnosti záření T je definován jako poměr prošlého záření k dopadajícímu záření. Pokud se záření šíří ve směru x , potom jeho intenzita $I(x)$ v bodě x je dána vztahem (4.10)[20]:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (4.10)$$

kde α je absorpční koeficient, který popisuje útlum záření I ve směru x . Tento koeficient je dán vztahem (4.11):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (4.11)$$

kde k je extinkční koeficient a λ je vlnová délka dopadajícího záření. Samotná transmitance je potom dána vztahem (4.12):

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha h}, \quad (4.12)$$

kde I intenzita záření po průchodu vzorkem a h tloušťka vzorku.

Pomocí elipsometru byl zjištěn index lomu n a extinkční koeficient k . Spektrální elipsometrie využívá polarizačních vlastností optických vln a jejich změny po odrazu od povrchu nebo po průchodu vzorkem. Princip je následující: dopadající záření prochází přes polarizátor a poté dochází k odrazu od povrchu vzorku. Následně jsou zkoumány polarizační vlastnosti odraženého záření. Odražené záření je elipticky polarizováno. Pro materiály, které část záření absorbují, je index lomu dán vztahem (4.13):

$$\tilde{n} = n - ik \quad (4.13)$$

Index lomu je komplexní a obsahuje jak reálnou část n , tak imaginární část k . Obě tyto části jsou závislé na vlnové délce.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Tenké vrstvy Ti-Si-O-N

V rámci této práce byly připraveny 2 série vzorků v depozičním systému, který je popsán v kapitole 4.1. Vrstvy byly deponované metodou reaktivního magnetronového naprašování, přičemž byly použity 2 skládané terče Si-Ti. Množství Si a Ti v erozivní zóně bylo dáno velikostí Ti kroužku (viz. kapitola 4.1). V první sérii byl použit terč s větším obsahem Si v erozivní zóně Obr. 4.2 a v druhé sérii s větším obsahem Ti v erozivní zóně Obr. 4.3.

5.1.1 Konstantní parametry depozice

Jako substrát byly použity křemíkové destičky ($20 \times 20 \times 1 \text{ mm}$, $30 \times 5 \times 0,3 \text{ mm}$) a destičky ze sodného skla ($25 \times 25 \times 0,3 \text{ mm}$). Vzdálenost substrát-terč byla $d_{S-T} = 100 \text{ mm}$. Magnetrony pracovaly v duálním režimu s opakovací frekvencí $f_r = 100 \text{ kHz}$. Během depozice nebylo použito předpětí na substrátu a ani nebyl uzemněn, tj. byl na plovoucím potenciálu.

Pro každou depozici probíhalo nastavení pracovního tlaku následovně. Aby bylo možné experiment opakovat, muselo být nastavení škrtkící clony vždy stejné. Toho bylo dosaženo tím, že byl nejdříve konstantním průtokem $\phi_{Ar} = 20 \text{ sccm}$ napouštěn inertní plyn Ar. Pomocí škrtkící clony byl po zapnutí výboje nastaven celkový tlak v komoře na hodnotu $p = 1 \text{ Pa}$. Poté po dobu 3 min probíhalo čištění terčů a následně byl postupně Ar nahrazován N_2 . Průtok N_2 byl nastaven na hodnotu $\phi_{N_2} = 26,8 \text{ sccm}$, což vytvářelo parciální tlak $p_{N_2} = 1 \text{ Pa}$. Napouštění O_2 bylo řízeno pulzně, takže i celkový tlak se pulzně měnil. Doba napouštění byla vždy $t_{ON} = 2 \text{ s}$, zatímco doba vypnutí se měnila. Při napouštění O_2 byl průtok $\phi_{O_2} = 5 \text{ sccm}$ a v době vypnutí $\phi_{O_2} = 0 \text{ sccm}$. Regulace na celkový tlak nebyla použita. Konstantní parametry depozice jsou shrnuty v Tab. 5.1.

Tab. 5.1 Konstantní parametry depozice

frekvence zdroje	$f_r = 100 \text{ kHz}$
vzdálenost terč-substrát	$d_{S-T} = 100 \text{ mm}$
parciální tlak N_2	$p_{N_2} = 1 \text{ Pa}$
průtok N_2	$\phi_{N_2} = 26,8 \text{ sccm}$
teplota substrátu	$T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$

5.1.2 Depoziční parametry série č. 1 – větší obsah Si v erozivní zóně

Při deponování vrstev ze série č. 1 byly použity konstantní podmínky popsané v kapitole 5.1.1. V tomto případě byl všechen Ar nahrazen N_2 a základní tlak byl nastaven na $p = 1 Pa$. Pro přípravu tenkých vrstev ze série č. 1 byl použit terč na Obr. 4.2 s větší erozivní zónou Si. Pro všechny vrstvy z této série byl nastaven výbojový proud na hodnotu $I_{da} = 1 A$. Napětí bylo nastaveno na $U_{da} = 190 - 210 V$ a výkon byl tedy $P_{da} = 190 - 210 W$. Perioda napouštění O_2 byla nastavena v rozmezí $T_{O_2} = 2 - 20 s$. Depoziční parametry série č. 1 jsou shrnuty v Tab. 5.2.

Tab. 5.2 Depoziční parametry série č. 1 – vyšší obsah Si

Vzorek	T_{O_2} [s]	α_{O_2}	h [nm]	t_d [min]	a_d [nm/min]
1-01	bez O_2		1900	210	9,0
1-02	20	0,1	2500	213	11,7
1-03	15	0,13	2500	213	11,7
1-04	10	0,2	2600	217	12,0
1-05	8	0,25	2400	213	11,3
1-06	6	0,33	2200	225	9,8
1-07	4	0,5	2300	241	9,5
1-08	2	1	1500	303	5,0

Při deponování vzorku 1-01 nebylo použito pulzní napouštění O_2 , takže se v depozičním systému nacházel pouze N_2 a vytvářely se jen nitridy. Pro vzorek 1-08 také nebylo použito pulzní napouštění O_2 . V tomto případě byl nastaven konstantní průtok O_2 na hodnotu $\phi_{O_2} = 5 sccm$, který vytvořil po celou dobu depozice parciální tlak $p_{O_2} = 0,2 Pa$.

Nejvyšší depoziční rychlosti a_d bylo dosaženo u vzorku 1-04, u kterého byl nastaven pracovní cyklus na hodnotu $\alpha_{O_2} = 0,2$. Pro vzorky 1-02 a 1-03 bylo dosaženo srovnatelné depoziční rychlosti, pro nastavený pracovní cyklus na hodnotu $\alpha_{O_2} = 0,1$, resp. $\alpha_{O_2} = 0,13$. Nejnižší depoziční rychlost a_d byla zaznamenána u vzorku 1-08, který byl deponován za konstantního průtoku O_2 . To je zapříčiněno otrávením terče působícím kyslíkem. Obecně je rozprašovací výtěžek oxidů kovů výrazně menší, než je tomu u nitridů kovů.

5.1.3 Depoziční parametry série č. 2 – větší obsah Ti v erozivní zóně

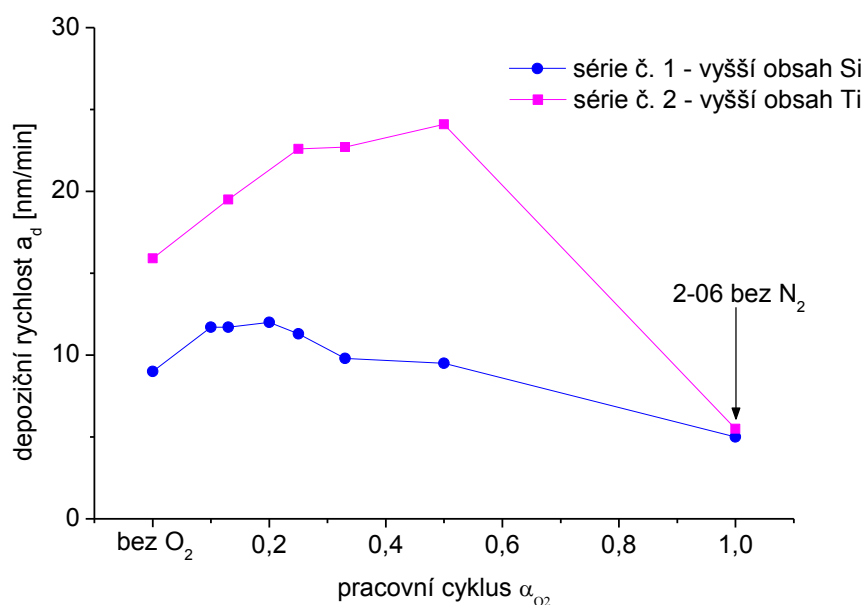
Konstantní parametry popsané v kapitole 5.1.1 byly použity pro depozici vrstev v sérii č. 2. Pro depozici tenkých vrstev ze série č. 2 byl použit terč na Obr. 4.3 s větší erozivní zónou Ti

ve srovnání s terčem ze série č. 1. Z důvodu stability výboje nebyl všechen Ar v komoře nahrazen N_2 . Průtok Ar byl ponechán na hodnotě $\phi_{Ar} = 4 \text{ sccm}$. To způsobilo, že základní tlak byl $p = 1,2 \text{ Pa}$. U všech vrstev v této sérii byl nastaven výkon na hodnotu $P_{da} = 400 \text{ W}$. Byl regulován pomocí výbojového proudu, který se pohyboval v rozmezí $I_{da} = 1,5 - 1,6 \text{ A}$. Napětí bylo nastaveno na $U_{da} = 240 - 260 \text{ V}$. Perioda napouštění O_2 byla nastavena v rozmezí $T_{O_2} = 2 - 15 \text{ s}$. Depoziční parametry série č. 2 jsou shrnuty v Tab. 5.3.

Tab. 5.3 Depoziční parametry série č. 2 – vyšší obsah Ti

Vzorek	T_{O_2} [s]	α_{O_2}	h [nm]	t_d [min]	a_d [nm/min]
2-01	bez O_2		1800	113	15,9
2-02	15	0,13	2300	118	19,5
2-03	8	0,25	2600	115	22,6
2-04	6	0,33	2500	110	22,7
2-05	4	0,50	2700	112	24,1
2-06	bez N_2		1100	200	5,5

U vzorku 2-01 nebylo použito pulzní napouštění O_2 , vytvářely se tedy pouze nitridy. Pro vzorek 2-06 také nebylo použito pulzního napouštění O_2 . V tomto případě byl celkový tlak v komoře nastaven na hodnotu $p = 1 \text{ Pa}$. Konstantní průtok O_2 o hodnotě $\phi_{O_2} = 19,4 \text{ sccm}$ vytvářel v komoře parciální tlak $p_{O_2} = 0,8 \text{ Pa}$. Do komory byl také napouštěn konstantně Ar s průtokem $\phi_{Ar} = 4 \text{ sccm}$, což vytvářelo parciální tlak $p_{Ar} = 0,2 \text{ Pa}$.

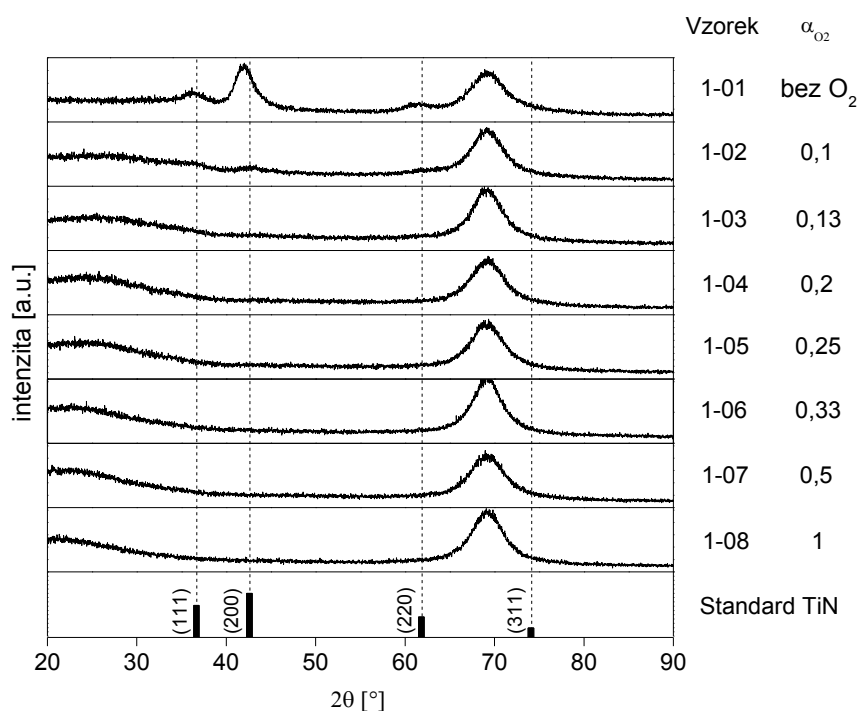


Obr. 5.1 Závislost depoziční rychlosti na pracovním cyklu

Nejvyšší depoziční rychlost byla dosažena pro vzorek 2-04 a nastavení pracovního cyklu na hodnotu $\alpha_{O_2} = 0,33$. Pouze o $0,1 \text{ nm/min}$ nižší rychlosti bylo dosaženo u vzorku 2-03, kde byl pracovní cyklus nastaven na hodnotu $\alpha_{O_2} = 0,25$. Nejnižší depoziční rychlost byla zjištěna u vzorku 2-06. V tomto případě je to způsobeno konstantním průtokem O_2 . Ten způsobil otrávení terče kyslíkem. Depoziční rychlosti jsou v porovnání se sérií č. 1 graficky znázorněny na Obr. 5.1. Je patrné, že u série č. 2 je vyšší depoziční rychlost jak při všech hodnotách pulzního napouštění O_2 , tak při depozici, kdy není O_2 napouštěn. To je způsobeno především vyšším výkonem použitým pro depozici série č. 2. Maximální hodnota $a_d = 24,1 \text{ nm/min}$ byla pro $\alpha_{O_2} = 0,5$. Srovnatelná depoziční rychlost obou sérií je dosažena pouze při konstantním průtoku O_2 . Z toho je patrné, že rozprašovací výtěžek TiO_2 je nižší než SiO_2 .

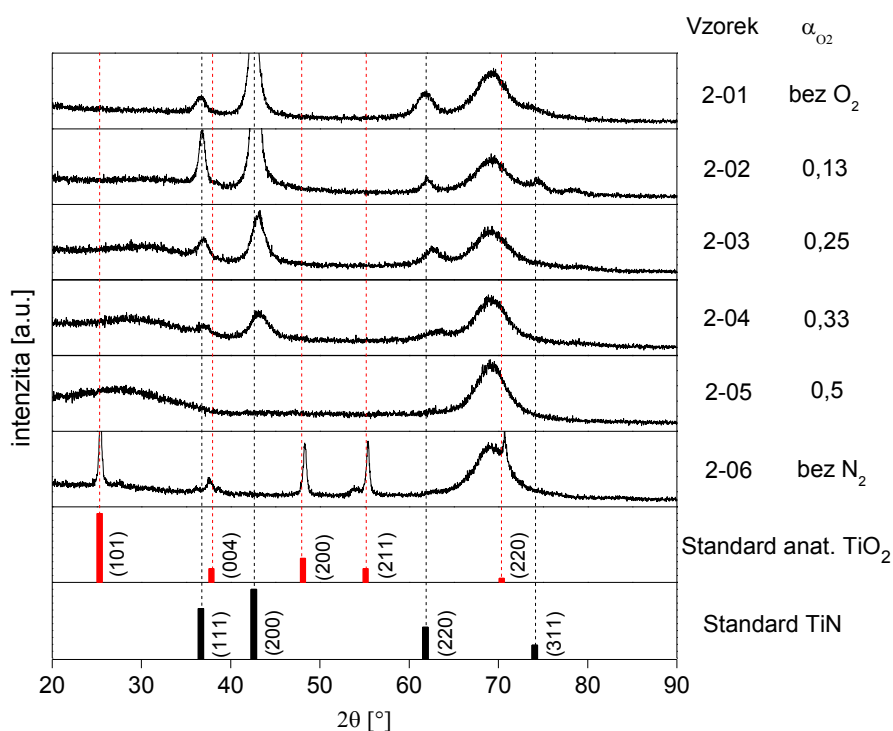
5.2 Struktura tenkých vrstev

Struktura byla zkoumána rentgenovou diffrakcí. Difraktogramy série č. 1 jsou znázorněny na Obr. 5.2. Z Obr. 5.2 je patrné, že s rostoucí hodnotou α_{O_2} začíná převládat amorfní struktura. Pro vzorek 1-01 je zřejmá výrazná reflexe TiN od krystalové roviny (200) a menší reflexe od krystalové roviny (111) a (220). Ostatní vzorky, tj. 1-02 až 1-08, již nevykazují žádné výrazné reflexe.



Obr. 5.2 Difraktogramy série č. 1 – vyšší obsah Si

Na Obr. 5.3 jsou ukázány difraktogramy pro sérii č. 2. U vzorků 2-01 až 2-04 jsou patrné výrazné reflexe TiN od krystalové roviny (200) a slabší reflexe TiN od krystalových rovin (111) a (220). Je patrné, že při pulzním napouštění O_2 se se zvětšující se hodnotou pracovního cyklu α_{O_2} snižuje množství krystalické fáze. Pouze vzorek 2-05 vykazuje amorfni strukturu. Pro depozici tohoto vzorku byl nastaven pracovní cyklus na hodnotu $\alpha_{O_2} = 0,5$. Naproti tomu u série č. 1 vykazovaly všechny vzorky s pulzním i kontinuálním napouštěním amorfni strukturu. Vzorek 2-06, který byl připravován při konstantním průtoku O_2 , vykazuje výrazné reflexe anatasové struktury TiO_2 od krystalové roviny (101) a další slabší reflexe od krystalových rovin (200), (211) a (220). Na rozdíl od tohoto vzorku je vzorek ze série č. 1, připravovaný také při konstantním průtoku O_2 , amorfni. To je způsobeno větším množstvím SiO_2 u vzorku 1-08, který má nejčastěji amorfni strukturu. Naproti tomu u vzorku 2-06 převládá TiO_2 , které má krystalickou strukturu. Množství SiO_2 a TiO_2 v tenkých vrstvách je patrné z optických vlastností (index lomu), viz. dále kapitola 5.4.



Obr. 5.3 Difraktogramy série č. 2 – vyšší obsah Ti

5.3 Mechanické vlastnosti

Při měření mechanických vlastností probíhalo měření mikrotvrdomosti a měření makroprnutí. Aby byly splněny podmínky měření popsané v kapitole 4.2.3, byla zatěžovací síla nastavena

na hodnotu $F = 30 \text{ mN}$. Z důvodu menší tloušťky nebyly tyto podmínky splněny pro vzorky 1-08 a 2-06, kde docházelo ke větší chybě měření. Hodnota makroprnutí σ u vzorku 1-01 nemohla být změřena, protože tento vzorek byl poškozen. Nejlepší mechanické vlastnosti (H , W_e a H/E^*) byly naměřeny u vzorků deponovaných bez O_2 . To je způsobeno tvorbou nitridů, které mají velmi dobré mechanické vlastnosti, viz. kapitola 2.3. Mechanické vlastnosti série č. 1 jsou shrnuty v Tab. 5.4 a série č. 2 v Tab. 5.5.

Tab. 5.4 Mechanické vlastnosti série č. 1 – vyšší obsah Si

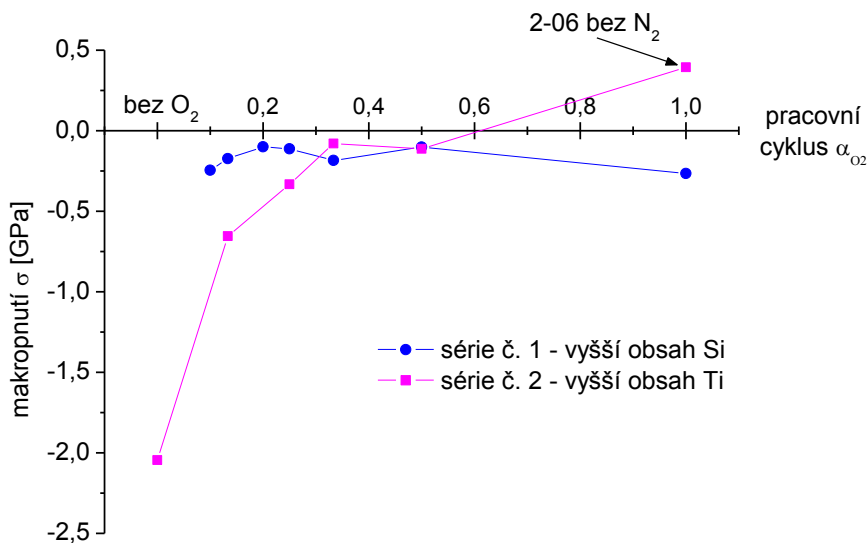
Vzorek	α_{O_2}	h [nm]	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*
1-01	bez O_2	1900	-	22,6	158	76	0,143
1-02	0,1	2500	-0,2	11	114	55	0,096
1-03	0,13	2500	-0,2	7,9	102	47	0,077
1-04	0,2	2600	-0,1	6,5	97	43	0,067
1-05	0,25	2400	-0,1	6,6	96	43	0,069
1-06	0,33	2200	-0,2	6	90	43	0,067
1-07	0,5	2300	-0,1	5,8	86	43	0,067
1-08	1	1500	-0,3	6,1	84	47	0,073

Tab. 5.5 Mechanické vlastnosti série č. 2 – vyšší obsah Ti

Vzorek	α_{O_2}	h [nm]	σ [GPa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	H/E^*
2-01	bez O_2	1800	-2	22,6	220	68	0,103
2-02	0,13	2300	-0,7	19	218	58	0,087
2-03	0,25	2600	-0,3	13	160	52	0,081
2-04	0,33	2500	-0,1	11,1	144	49	0,077
2-05	0,5	2700	-0,1	5,6	107	35	0,053
2-06	bez N_2	1100	0,4	10,9	145	47	0,075

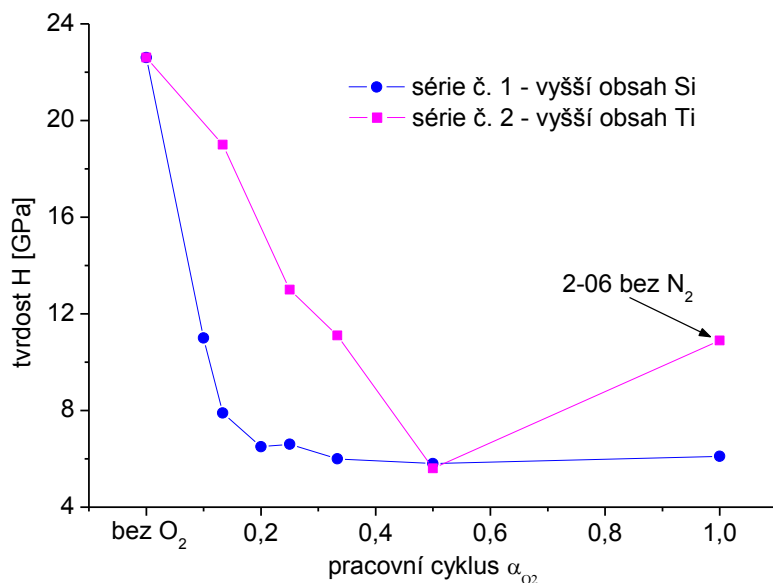
U všech vzorků připravovaných v rámci této práce s výjimkou vzorku 2-06 bylo naměřené makroprnutí σ tlakové. Místo vzorku 1-01, u kterého nebylo možné změřit makroprnutí σ , byl vytvořen nový vzorek při stejných depozičních parametrech s hodnotou $\sigma = -1,5 \text{ GPa}$. Závislost makroprnutí σ na pracovním cyklu α_{O_2} je pro obě série znázorněna na Obr. 5.4. Z Obr. 5.4 je patrné, že nejvyšší makroprnutí σ je dosaženo u depozice bez O_2 a jeho hodnota je $\sigma = -2 \text{ GPa}$. Se zvyšující se hodnotou α_{O_2} se snižuje. U vzorku 2-06, který byl připraven bez N_2 a za konstantního průtoku O_2 , je makroprnutí σ tahové. Z Obr. 5.4 je dále zřejmé, že v oblasti bez O_2 (vezmeme-li v potaz hodnotu makroprnutí u náhradního vzorku 1-01) až po hodnotu $\alpha_{O_2} = 0,25$, je makroprnutí σ ve vrstvách ze série č. 2 vyšší. Nižší hodnota makro-

pnutí σ u těchto vzorků ze série č. 1 může být způsobena jejich amorfní strukturou, viz. Obr. 5.2.



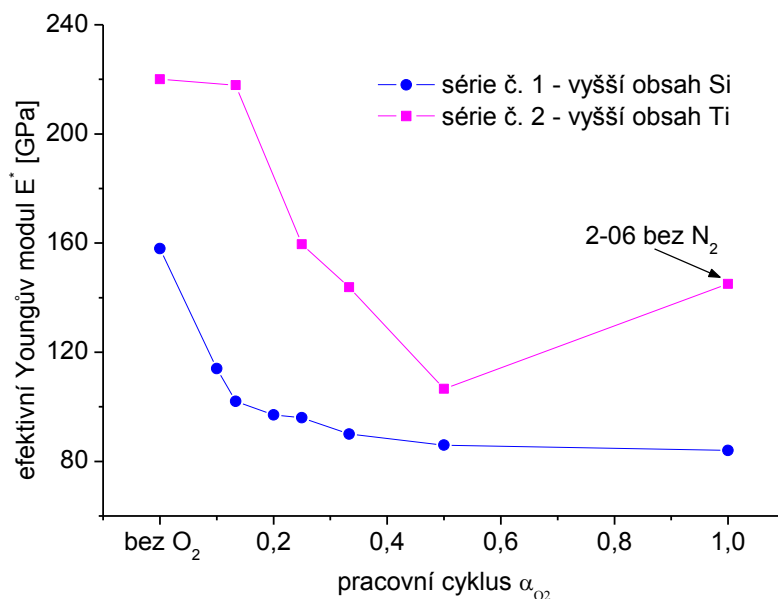
Obr. 5.4 Závislost makropnutí σ na pracovním cyklu α_{O_2}

Provázanost makropnutí σ a tvrdosti H je patrná při porovnání Obr. 5.4 a Obr. 5.5. Při vyšších hodnotách makropnutí σ roste také hodnota tvrdosti H . Nejvyšší hodnoty tvrdosti H obou sérií je dosaženo u vzorků bez O_2 , $H = 22,6 \text{ GPa}$. Se zvyšující se hodnotou α_{O_2} strmě klesá tvrdost H , a to až do hodnoty $\alpha_{O_2} = 0,5$. U série č. 1 je tento pokles rychlejší. Při konstantním napouštění O_2 je tvrdost H u vzorku ze série č. 2 téměř 2x vyšší než u vzorku ze série č. 1. To je zřejmě způsobeno tím, že krystalické TiO_2 má vyšší tvrdost než amorfni SiO_2 . Závislost tvrdosti H obou sérií na pracovním cyklu α_{O_2} je graficky znázorněna na Obr. 5.5.



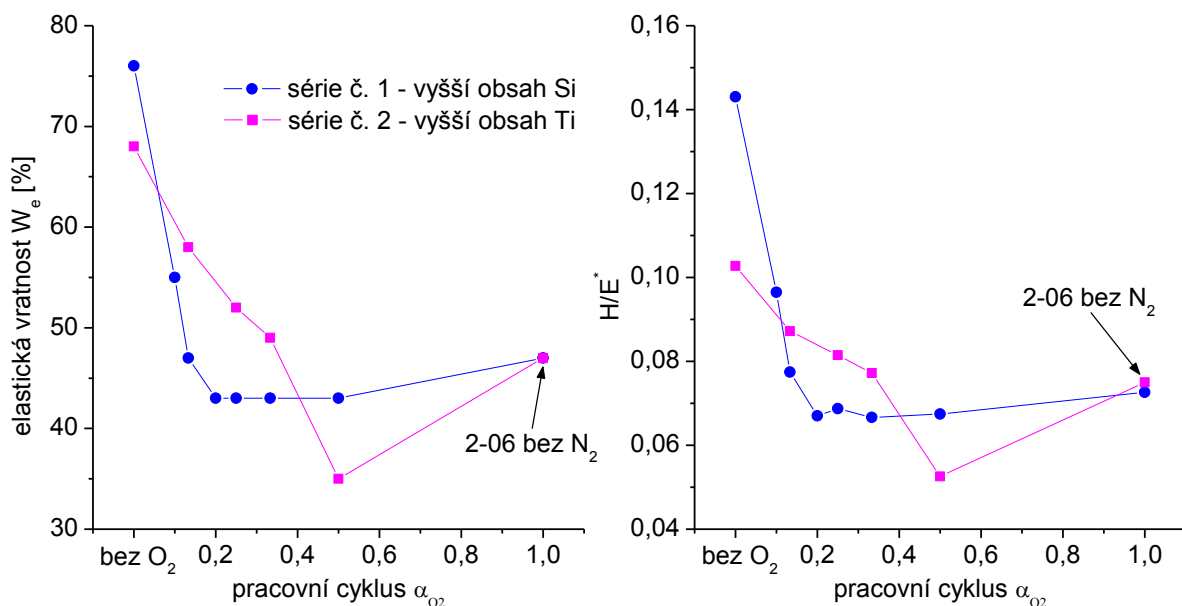
Obr. 5.5 Závislost tvrdosti H na pracovním cyklu α_{O_2}

Další významnou veličinou popisující mechanické vlastnosti je efektivní Youngův modul E^* . Jeho závislost na pracovním cyklu α_{O_2} je graficky znázorněna na Obr. 5.6. Při všech hodnotách α_{O_2} je E^* vyšší u série č. 2. Obě série dosahují svého maxima bez napouštění O_2 . U vzorku 1-01 $E^* = 158 \text{ GPa}$ a u vzorku 2-01 $E^* = 220 \text{ GPa}$. U série č. 1 se se zvětšující se hodnotou α_{O_2} snižuje E^* . Tento trend je zpočátku strmější. Nejnižší hodnoty je tedy dosaženo pro konstantní napouštění O_2 . Tato hodnota je přibližně poloviční oproti maximální. Naproti tomu série č. 2 vykazuje klesající trend pouze pro pulzní napouštění O_2 . Pro konstantní napouštění O_2 se zvyšuje a tato hodnota je srovnatelná s hodnotou dosaženou při $\alpha_{O_2} = 0,33$.



Obr. 5.6 Závislost efektivního Youngova modulu E^* na pracovním cyklu α_{O_2}

Pomocí hodnot tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* je možné stanovit koeficient H/E^* , který udává odolnost materiálu vůči plastické deformaci. Závislost tohoto koeficientu na pracovním cyklu α_{O_2} je graficky znázorněna na Obr. 5.7. Nejvyšší hodnoty je dosaženo u série č. 1 při depozici bez O_2 . To je způsobeno vysokou tvrdostí dané vrstvy a relativně nízkým efektivním Youngovým modulem E^* . Hodnota H/E^* od svého maxima výrazně klesá až do hodnoty $\alpha_{O_2} = 0,33$, což způsobuje strmý pokles tvrdosti. U série č. 2 je trend obdobný. Maximum dosahuje také bez O_2 . Do hodnoty $\alpha_{O_2} = 0,5$ klesá. Nárůst nad touto hodnotou je způsoben vyšším růstem tvrdosti H oproti efektivnímu Youngovu modulu E^* .



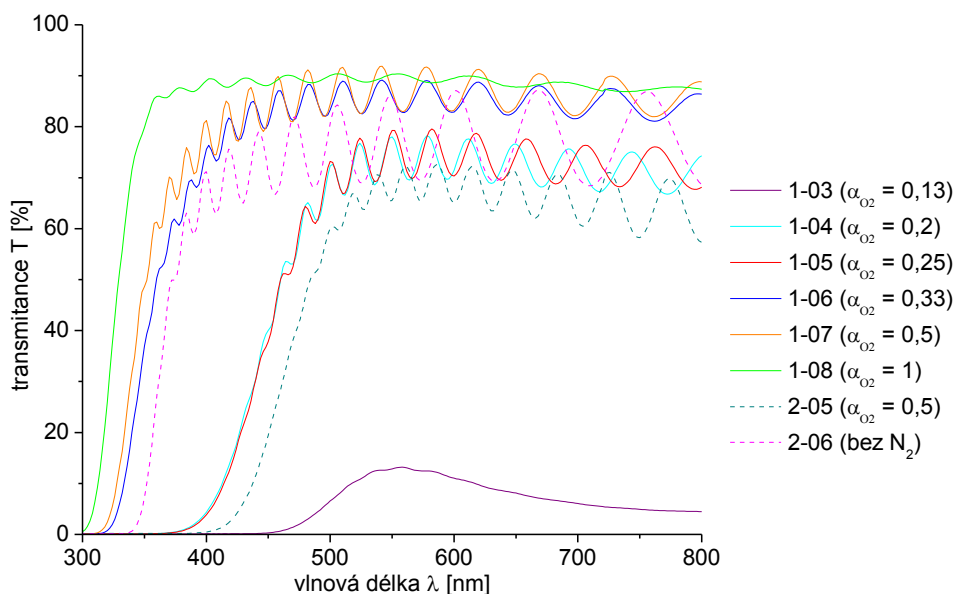
Obr. 5.7 Závislost elastické vratnosti W_e a koeficientu H/E^* na pracovním cyklu α_{O_2}

Dalším parametrem popisujícím odolnost materiálu je elastická vratnost W_e . Ta udává schopnost materiálu vrátit se po plastické deformaci do původního stavu. Její závislost na pracovním cyklu α_{O_2} je pro obě série graficky znázorněna na Obr. 5.7. Nejvyšší elastickou vratnost W_e vykazují vzorky 1-01 a 2-01 deponované bez O_2 . Tyto vzorky dosahují hodnoty $W_e = 76\%$, resp. $W_e = 68\%$. Elastická vratnost u vzorků ze série č. 1 klesá se zvyšujícím se α_{O_2} až do hodnoty $\alpha_{O_2} = 0,2$. V rozmezí hodnot $\alpha_{O_2} = 0,2 - 0,5$ má minimum s hodnotou $W_e = 43\%$. Naproti tomu elastická vratnost u série č. 2 klesá až do hodnoty $\alpha_{O_2} = 0,5$, kde dosahuje minima $W_e = 35\%$. Pro konstantní napouštění O_2 dosahují obě série stejné hodnoty $W_e = 47\%$.

5.4 Optické vlastnosti

Transmitance T tenkých vrstev byla měřena v rozmezí vlnových délek $\lambda = 300 - 800 \text{ nm}$. Toto měření probíhalo pomocí spektrofotometru. Byly měřeny pouze vzorky, které byly průhledné. Ze série č. 1 se jednalo o vzorky 1-03 až 1-08 a ze série č. 2 o vzorky 2-05 a 2-06. Na Obr. 5.8 je graficky znázorněna závislost transmitance T na vlnové délce λ . Z tohoto obrázku je patrný jasný trend zvyšování transmitance T u tenkých vrstev s rostoucí hodnotou pracovního cyklu α_{O_2} . U vrstev připravených v sérii č. 1 je při stejné hodnotě α_{O_2} transmittan-

ce T vyšší. Nejvyšší transmittance T je dosaženo u vzorku 1-08, tj. u vzorku, který byl depozován za konstantního průtoku O_2 . To je způsobeno také menší tloušťkou vrstvy ve srovnání s ostatními v sérii č. 1, protože při měření transmittance T spektrofotometrem s rostoucí tloušťkou vrstvy transmittance T klesá.



Obr. 5.8 Závislost transmittance na vlnové délce

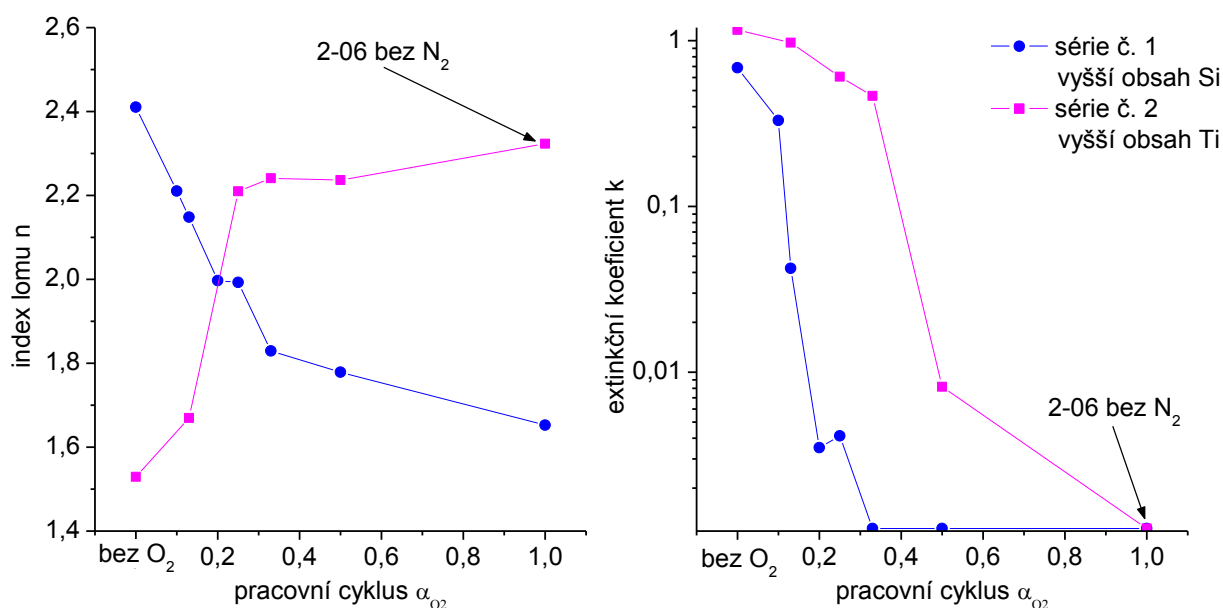
Dalšími optickými parametry, které byly zjišťovány pomocí elipsometru, jsou index lomu n a extinkční koeficient k . Jejich hodnoty byly zjišťovány při $\lambda = 550 \text{ nm}$ a jsou v závislosti na pracovním cyklu α_{O_2} graficky znázorněny na Obr. 5.9. Transmittance T a index lomu n jsou pro $\lambda = 550 \text{ nm}$ shrnuty v Tab. 5.6.

Tab. 5.6 Index lomu n a transmittance T pro vlnovou délku $\lambda = 550 \text{ nm}$ pro sérii č. 1 (vyšší obsah Si) a pro sérii č. 2 (vyšší obsah Ti)

série č. 1 - vyšší obsah Si				série č. 2 - vyšší obsah Ti			
vzorek	α_{O_2}	n	T [%]	vzorek	α_{O_2}	n	T [%]
1-01	bez O_2	2,41	-	2-01	bez O_2	1,53	-
1-02	0,1	2,21	-	2-02	0,13	1,67	-
1-03	0,13	2,15	13	2-03	0,25	2,21	-
1-04	0,2	2,00	74	2-04	0,33	2,24	-
1-05	0,25	1,99	75	2-05	0,5	2,24	69
1-06	0,33	1,83	86	2-06	bez N_2	2,32	78
1-07	0,5	1,78	88				
1-08	1	1,65	89				

Z Obr. 5.9 je patrné, že u série č. 1 index lomu n klesá s rostoucí hodnotou α_{O_2} . Naproti tomu u série č. 2 je tento trend opačný. Podle indexů lomů n pro SiO_2 a TiO_2 uvedených v kapitole 2.3 můžeme určit množství těchto sloučenin ve vrstvách. U série č. 1 (vyšší obsah Si) s rostoucí hodnotou α_{O_2} začíná převládat tvorba SiO_2 , zatímco u série č. 2 (vyšší obsah Ti) převládá s rostoucí hodnotou α_{O_2} tvorba TiO_2 . Tento trend se výrazně projevuje u obou sérií od hodnoty pracovního cyklu $\alpha_{O_2} = 0,33$.

U extinkčního koeficientu k je u obou sérií trend shodný. Obě dosahují maxima bez napouštění O_2 a s rostoucí hodnotou α_{O_2} klesají. Série č. 2 vykazuje vyšší extinkční koeficient k . Jelikož extinkční koeficient k udává absorpci záření ve vrstvě (tedy jeho útlum), odpovídají tyto hodnoty těm, které byly naměřeny spektrofotometrem. Vrstvy, u kterých byl extinkční koeficient $k < 0,01$, dobře propouštěly světlo ve viditelném spektru. U série č. 1 to byly vzorky 1-04 až 1-08 a u série č. vzorky 2-05 a 2-06.



Obr. 5.9 Závislost indexu lomu n a extinkčního koeficientu k při $\lambda = 550 \text{ nm}$ na pracovním cyklu α_{O_2}

6 Závěr

V rámci této bakalářské práce byly stanoveny tři cíle. Prvním z nich bylo prostudovat současnou literaturu týkající se reaktivního magnetronového naprašování a materiálů na bázi Si a Ti. Tyto poznatky jsou shrnuty v kapitole 2. Druhým cílem bylo seznámit se s depozičním systémem a přístroji na analýzu tenkých vrstev. Tento cíl byl splněn v průběhu roku na katedře fyziky. Třetím a hlavním cílem této práce byla depozice tenkých vrstev Ti-Si-O-N reaktivním magnetronovým naprašováním za použití pulzního napouštění O_2 . Byly připraveny dvě série vzorků, pro něž byly použity rozdílné terče. U série č. 1 bylo v erozivní zóně terče obsaženo více Si, naproti tomu u série č. 2 více Ti. Pro depozici série č. 1 byl použit výkon $P_{da} = 190 - 210 W$, zatímco pro sérii č. 2 byl výkon $P_{da} = 400 W$. Byl zkoumán vliv pracovního cyklu α_{O_2} na depoziční rychlost, strukturu a mechanické a optické vlastnosti.

Depoziční rychlost u série č. 2 byla přibližně dvakrát vyšší než u série č. 1. To bylo způsobeno použitím vyššího výkonu. Nejvyšší depoziční rychlosti $a_d = 24,1 nm/min$ bylo dosaženo u vzorku ze série č. 2 pro $\alpha_{O_2} = 0,5$. Pouze při konstantním napouštění O_2 byla depoziční rychlost a_d srovnatelná. Rozprašovací výtěžek TiO_2 je tedy nižší než SiO_2 . Tyto depoziční rychlosti byly také nejnižší v sériích.

Vzorky ze série č. 1 byly především amorfni, což odpovídá většímu množství SiO_2 s rostoucí hodnotou α_{O_2} . Pouze pro vzorek 1-01 připravený bez napouštění O_2 byly patrné reflexe od TiN. Všechny vzorky ze série č. 2 vykazovaly krystalickou strukturu až na vzorek připravený při $\alpha_{O_2} = 0,5$. Bez napouštění O_2 byly výrazné reflexe TiN. Vzorek deponovaný při konstantním průtoku O_2 2-06 vykazoval výrazné reflexe TiO_2 anatasové struktury. U obou sérií s rostoucí hodnotou α_{O_2} převládala amorfni struktura. Výjimkou byl pouze vzorek 2-06, který byl připraven bez N_2 .

Jednou ze zkoumaných mechanických vlastností byla tvrdost H . Nejvyšší tvrdosti dosahovaly vzorky deponované bez napouštění O_2 , u kterých se tvořily pouze nitridy. Pro vzorky z obou sérií byla tato hodnota stejná $H = 22,6 GPa$. To odpovídá naměřenému makropnutí σ , které bylo u těchto vzorků také nejvyšší. Maximální bylo u vzorku ze série č. 2 a dosahovalo hodnoty $\sigma = -2 GPa$. U všech vzorků bylo makropnutí σ tlakové, kromě vzorku ze série č. 2 připraveného při konstantní průtoku O_2 , u kterého bylo tahové. Dále byl zjišťován efektivní

Youngův modul E^* . Ten byl pro všechny hodnoty pracovního cyklu α_{O_2} vyšší u vzorků z druhé série. Maximální hodnoty $E^* = 220 \text{ GPa}$ bylo dosaženo u vzorku bez napouštění O_2 . Nejvyšší odolnost materiálu proti plastické deformaci (koeficient H/E^*) a nejvyšší schopnost se po plastické deformaci vrátit do původního stavu (W_e) vykazovaly vzorky připravované bez napouštění O_2 . Maximální hodnoty vykazoval vzorek ze série č. 1 s hodnotou $W_e = 76 \%$ a $H/E^* = 0,143$. Všechny měřené mechanické vlastnosti (H , σ , E^* , H/E^* a W_e) vykazovaly klesající trend s rostoucí hodnotou α_{O_2} . Výjimkou byl pouze vzorek ze série č. 2 2-06 připravený při konstantním průtoku O_2 a bez N_2 .

Transmitance vrstev z obou sérií stoupala se zvyšující se hodnotou α_{O_2} od zcela neprůhledných až po ty, které propouštěly světlo ve viditelném spektru velmi dobře. Tomu odpovídal i extinkční koeficient k , který s rostoucím hodnotou α_{O_2} u obou sérií klesal. Vrstvy s extinkčním koeficientem $k < 0,01$ byly průhledné. Dále byl měřen index lomu n . U série č. 1 se se zvyšující se hodnotou α_{O_2} snižoval a při konstantním napouštění O_2 měl hodnotu $n = 1,65$. Index lomu stechiometrického SiO_2 je $n = 1,46$. U série č. 1 je tedy patrné, že s vyšším obsahem kyslíku dochází k převládající tvorbě SiO_2 . U série č. 2 byl trend opačný a pro konstantní napouštění O_2 byla hodnota indexu lomu $n = 2,32$. Index lomu TiO_2 je $n = 2,5$. Pro sérii č. 2 je z tohoto zřejmé, že se zvyšující se hodnotou α_{O_2} převládala tvorba TiO_2 .

7 Literatura

- [1] P.J. Kelly, R.D. Arnell: Vacuum 56 (2000) 159-172
- [2] A. Tarniowy, R. Mania, M. Rekas: Thin Solid Films 311 (1997) 93-100
- [3] J. Musil et al.: Thin Solid Films 475 (2005) 208-218
- [4] I. Safi: Surface and Coatings Technology 127 (2000) 203-219
- [5] U. Diebold: Surface Science Reports 48 (2003) 53-229
- [6] B.-S. Yau, J.-L. Huang: Surface and Coatings Technology 176 (2004) 290-295
- [7] M. Zecchino, T. Cunningham: Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profiler
- [8] J. Gunnars, U. Wiklund: Material Science and Engineering A336 (2002) 7-21
- [9] M. Horprathum et al.: Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 4520-4524
- [10] L.-N. He, J. Xu: Vacuum 68 (2008) 197-202
- [11] T.-S. Yeh, J.-M. Wu, L.-J. Hu: Thin Solid Films 516 (2008) 7294-7298
- [12] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch: Magnetron discharges for thin films plasma processing, Chapter 3
- [13] Y.L. Jeyachadran et al.: Material Science and Engineering A 445-446 (2007) 223-236
- [14] C. Xiaobo: Chin J Catal, 2009, 30(8): 839-851
- [15] A. Fujishima, X. Zhang: C. R. Chimie 9 (2006) 750-760
- [16] P.J. Kelly, R.D. Arnell: Surface and Coating Technology 108-109 (1998) 317-322
- [17] N. Martin et al.: Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7720-7726
- [18] P.M. Martin: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (2010)
- [19] M. Ohring: The Materials Science of Thin Films (1992)
- [20] H. Czichos, T. Saito, L. Smith: Springer Handbook of Materials Measurement Methods (2006)
- [21] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský: Spektrometrické analytické metody I, kapitola 4, (2004)
- [22] N. Martin et al.: Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7727-7732
- [23] F. Träger: Springer Handbook of Lasers and Optics, Chapter 13 (2007)
- [24] F. Hamelmann et al.: Journal of Optoelectronics and Advanced Material Vol. 7 (2005) 389-392