

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

HiPIMS depozice vrstev CrN

Ondřej Hendrych

Vedoucí práce: doc. Ing. Jiří Čapek, Ph.D.

Konzultant: Ing. Šárka Batková

Prohlášení:

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

V Plzni dne 17. 7. 2020

.....

Ondřej Hendrych

Poděkování

V první řadě patří největší dík Ing. Šárce Batkové, bez jejíž pomoci by tato práce bezpochyby ani nevznikla. Děkuji jí zejména za vstřícnost, ochotu a dobré rady. Dále děkuji vedoucímu práce doc. Ing. Jířímu Čapkovi PhD. za shovívavost, trpělivost a odborné vedení.

Abstrakt

Tato práce se zabývá vrstvami CrN vytvořenými vysokovýkonovým pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním (HiPIMS). Důraz je kladen na vliv záporného předpětí na substrátu na jejich růst a vlastnosti. Jedna vrstva byla připravena bez předpětí a šest vrstev s předpětím v rozmezí od -30 V do -400 V.

Ukázalo se, že se vzrůstajícím záporným předpětím na substrátu klesá depoziční rychlost z maximálních 52 nm/min bez předpětí až na 26 nm/min při předpětí -400 V. Tvrdost deponované tenké vrstvy dosáhne nejvyšší hodnoty při -30 V (25.8 GPa). Bohužel záporná předpětí způsobují v deponovaných vrstvách kompresní pnutí, které je při -30 V 2.5 GPa. Takto vysoké pnutí způsobuje v této vrstvě problémy s adhezí. Při předpětí -90 V dosahuje tvrdost 22.6 GPa a pnutí 2.8 GPa, což je nejvyšší zjištěné pnutí. Pro vyšší záporná předpětí klesá jak tvrdost, tak pnutí až na minimální hodnoty při -400 V, kdy je tvrdost 17.7 GPa a pnutí 1.7 GPa. Je důležité podotknout, že pnutí je podstatně větší při naprašování s předpětím, než při naprašování bez předpětí.

Klíčová slova: HiPIMS, magnetronové naprašování, tenké vrstvy, předpětí substrátu

Abstract

This paper focuses on thin CrN films deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS), especially on the effects of negative substrate bias on the growth of thin films and their properties. A single thin film was deposited without a substrate bias and six were deposited with a substrate bias ranging from -30 V to -400 V.

It was concluded that with higher negative substrate bias the deposition rate slowly declines from the maximum value of 52 nm/min without any biasing to 26 nm/min with -400 V negative substrate bias. Hardness of the deposited thin film reaches the highest point at -30 V of 25.8 GPa, unfortunately negative substrate biases cause compressive stress in thin films, which at -30 V is 2.5 GPa. Compressive stress this high causes problems with adhesion to the substrate. At a bias of -90 V hardness goes down to 22.6 GPa and the stress reaches its peak of 2.8 GPa. For even higher negative substrate biases hardness, as well as compressive stress decline to their minimum values at -400 V, when hardness is 17.7 GPa and compressive stress is 1.7 GPa. It is important to note, that the compressive stress of thin CrN films is significantly higher with substrate biasing, than without it.

Key words: HiPIMS, magnetron sputtering, thin films, substrate bias

Obsah

1 Úvod	7
2 Současný stav	8
2.1 Naprašování	8
2.2 Magnetronové naprašování	11
2.3 Reaktivní naprašování	14
2.4 HiPIMS	15
3 Cíle bakalářské práce	17
4 Metody zpracování	18
4.1 Depozice	18
4.2 Tloušťka vrstev	20
4.3 Pnutí	20
4.4 Rentgenová krystalografie	21
4.5 Tvrdost	21
5 Experimentální výsledky	24
5.1 Depoziční podmínky	24
5.2 Tloušťka vrstev	26
5.3 Rentgenová krystalografie	27
5.4 Pnutí	29
5.5 Tvrdost	30
6 Závěr	31
7 Zdroje	32

1 Úvod

Jednou z rozvíjejících se oblastí fyzikálních technologií je naprašování tenkých vrstev. Tenké vrstvy nalézají uplatnění v nepřeberném množství průmyslových aplikací. Pomáhají zlepšit vlastnosti materiálů, jako jsou tvrdost, odolnost proti korozi, pružnost a další. Mohou šetřit energii v podobě chytrých oken, zvyšovat efektivitu solárních panelů a již dlouhou dobu jsou využívány k výrobě datových médií, jako jsou CD.

Naprašované vrstvy mohou být velmi tenké. Vrstva tloušťky řádu stovek nanometrů až několika mikrometrů má dramatický vliv na chování takto vzniklého kompozitu. Jsou potřeba ve strojírenství, kde se hojně využívají k úpravě povrchu zejména řezných nástrojů, dodávající jim tvrdost a pevnost a snižující jejich opotřebení; v optice pro antireflexní úpravy skel, v elektrotechnice pro výrobu TFT (Thin Film Transistor) LCD obrazovek, v elektroenergetice pro optimalizaci vlastností vlnovodů pro aplikace ve fotovoltaice, pro přípravu vzorků ve skenovací elektronové mikroskopii a v mnoha dalších oblastech.

Existuje mnoho způsobů přípravy tenkých vrstev, tato práce se soustředí na speciální případ naprašování, takzvané vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování, zkráceně HiPIMS (z anglického High Power Impulse Magnetron Sputtering). Je zvláště zajímavé, protože umožňuje lepší kontrolu nad růstem vrstvy, jelikož je k dispozici více parametrů, kterými lze růst vrstvy ovlivňovat.

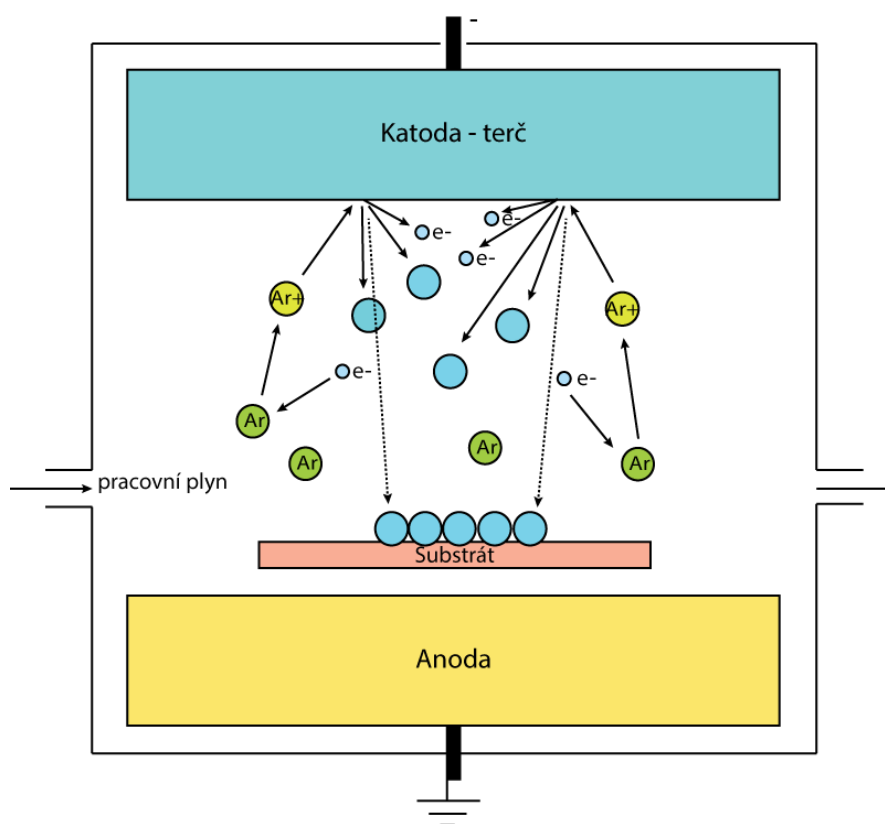
2 Současný stav

Fyzikální depozice z plynné fáze, zkráceně PVD (z anglického Physical Vapour Deposition) jsou charakterizovány procesem, kdy jsou atomy na terči pevné fáze odebírány a poté kondenzují na substrátu v podobě tenké vrstvy.

Společným znakem takových metod je vysoké vakuum. Nejčastějšími případy jsou naprašování a napařování. Nespornou výhodou PVD metod je možnost depozice jakýchkoliv anorganických a dokonce i některých organických látek.^[1]

2.1 Naprašování

Naprašování probíhá ve vakuové komoře, kde jsou nízké koncentrace inertního plynu, nejčastěji argonu. Na katodu přivedeme záporné napětí, řádově několik set voltů, které zapálí doutnavý plasmový výboj ionizující pracovní plyn. Uzemněná vakuová komora funguje jako anoda. Ionizované částice pracovního plynu pak bombardují terč. Princip je znázorněn v Obr 2.1



Obr 2.1 Schématické znázornění vakuové komory, ve které probíhá naprašování

To může způsobit několik jevů, podle energie dopadajících iontů - adsorpci nebo odražení částice při energii méně než několik eV. Při vyšší energii budou dopadající ionty měnit morfologii povrchu terče. K efektivnímu vyražení atomu je třeba energie v řádu několika stovek eV.^[2] Hmotnosti částic pracovního plynu a materiálu terče by měly být co možná nejbližší:

Platí zákon zachování hybnosti a zákon zachování energie:

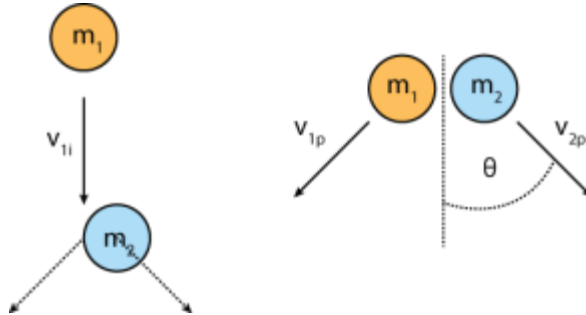
$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} ; K = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 , \quad (2.1)$$

kde \mathbf{p} je celková hybnost a K je celková kinetická energie

Srážku považujeme za elastickou, dolní index i značí veličiny před srážkou, dolní index p značí veličiny po srážce. Srážka je schematicky znázorněna v Obr 2.2.

$$\mathbf{p}_i = m_1\mathbf{v}_{1i} + m_2\mathbf{v}_{2i} = \mathbf{p}_p = m_1\mathbf{v}_{1p} + m_2\mathbf{v}_{2p} \quad (2.2)$$

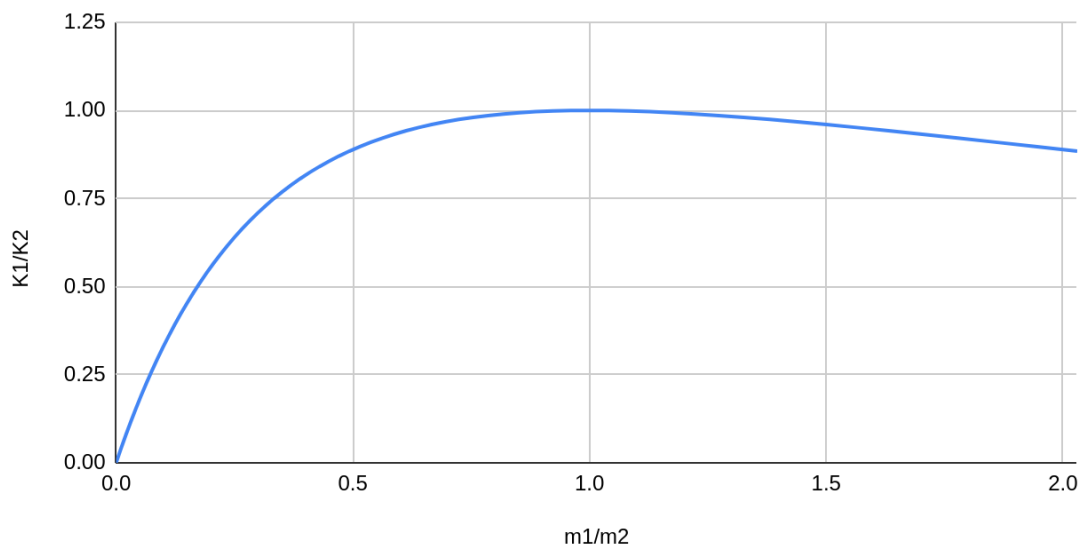
$$K_i = \frac{1}{2}(m_1v_{1i}^2 + m_2v_{2i}^2) = K_p = \frac{1}{2}(m_1v_{1p}^2 + m_2v_{2p}^2) \quad (2.3)$$



Obr 2.2 Srážka částic, rozptyl

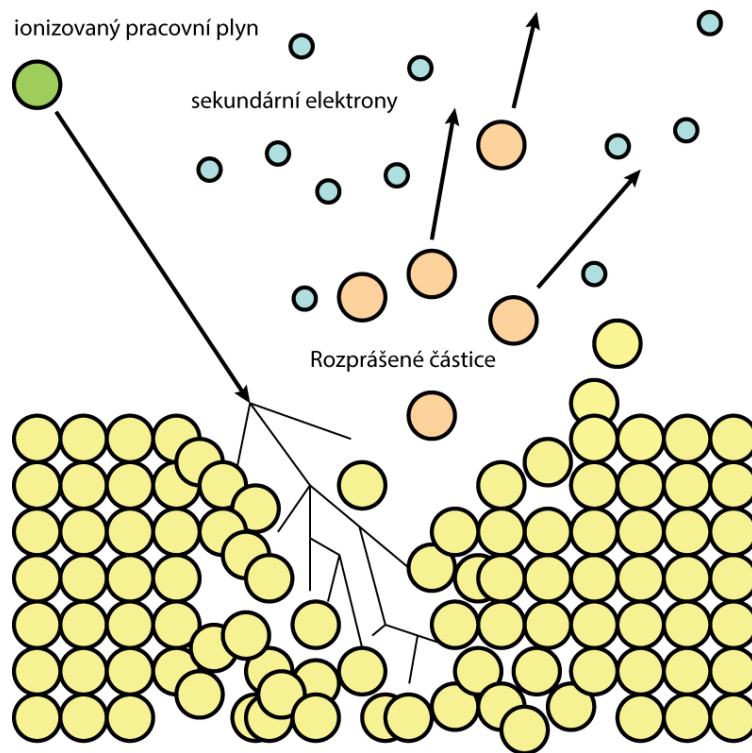
$$\frac{K_1}{K_2} \propto \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} \cos^2\theta \quad (2.4)$$

Závislost poměru kinetických energií na poměru hmotností



Obr. 2.3 Maximální přenos energie nastává při shodných hmotnostech interagujících částic.

Pokud je předaná energie dopadajících iontů větší než vazebná energie krystalové mřížky terče, dojde k uvolnění atomu terčového materiálu z krystalové mřížky a ten potom koliduje s ostatními atomy terčového materiálu z nichž některé mohou být vyraženy z terče. Tento jev je nazýván kolizní kaskáda a je znázorněn v Obr 2.4. Jeden dopadající iont tedy může vyrazit z terče několik atomů. Naprašování nastává ve chvíli, kdy je energie dopadajících iontů vyšší než zhruba trojnásobek vazební energie atomů v krystalové mřížce terče (přibližně rovná energii potřebné k sublimaci)^[3]. Druhým důležitým jevem, který nastává při bombardování terče ionty je emise sekundárních elektronů, které hrají významnou roli v udržování plasmového výboje. Mohou totiž kolidovat s atomy pracovního plynu. Při takové srážce dojde k ionizaci atomu pracovního plynu a z něj se stane kladný iont, který je záporným napětím na terči akcelerován a bombarduje terč.



Obr 2.4 Kolizní kaskáda

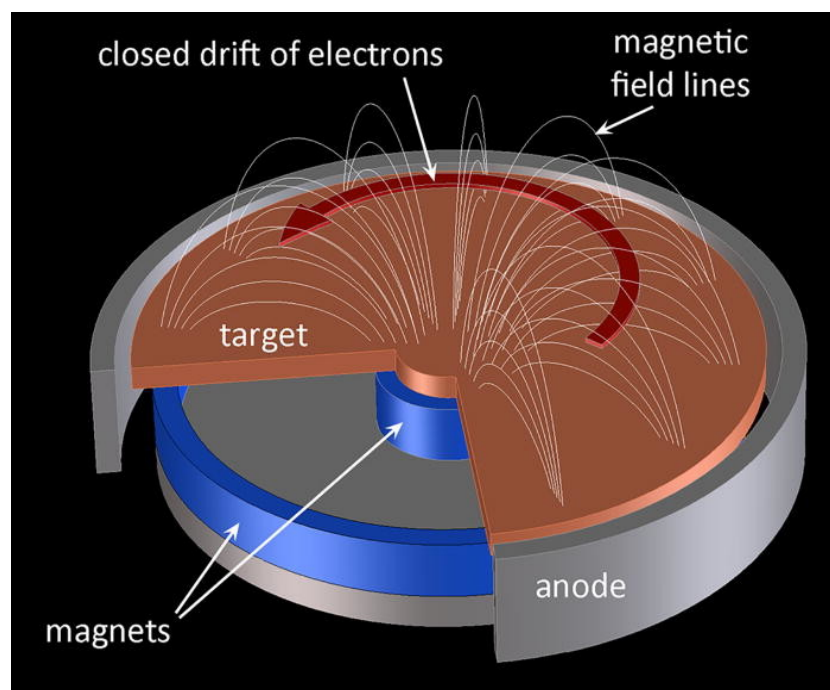
2.2 Magnetronové naprašování

Efekt naprašování je známý od poloviny devatenáctého století, ale jeho princip zůstával neznámý až do třicátých let dvacátého století, kdy bylo poprvé úspěšně provedeno diodové naprašování. V sedmdesátých letech se objevil nový druh naprašování, které využívá elektromagnetickou sílu pro udržování sekundárních elektronů v blízkosti katody, známé jako magnetronové naprašování.^[3] To umožňuje zvýšení rychlosti depozice, zefektivnění ionizace a snížení míry zahřívání substrátu.

Vlivem zachytávání sekundárních elektronů v blízkosti terče je plasma hustší a je ionizováno více atomů pracovního plynu. To vede k většímu počtu z terče vyražených atomů a tudíž k vyšší depoziční rychlosti při stejném napětí. Díky plasmatu s vyšší hustotou je také možné deponovat při nižších tlacích, například okolo 1 Pa. Při vyšším tlaku pracovního plynu v komoře může docházet ke srážkám naprašovaných částic s částicemi pracovního plynu, čímž naprašované částice ztrácí energii, což je nežádoucí. Použití magnetronu tento jev částečně anuluje, jelikož v komoře může být nižší tlak,

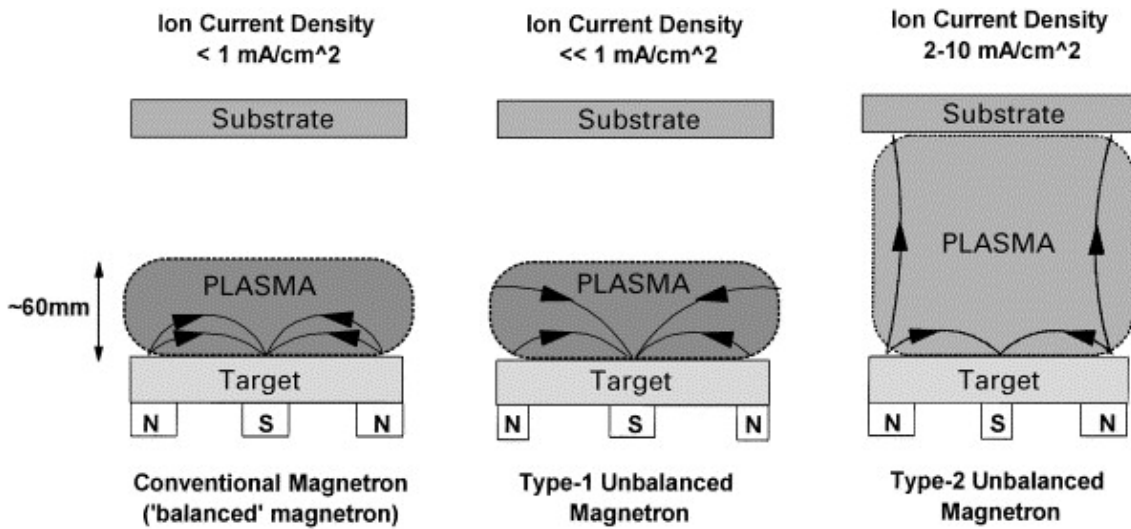
tedy je menší šance srážek. Zároveň je snížena míra poškození substrátu elektrony, které by ho jinak bombardovaly.

Planární kruhový magnetron na Obr 2.5, který je pro magnetronové naprašování v současnosti často používán, je tvořen permanentními magnety. Osa je jedním magnetickým pólem a prstenec se skládá z několika magnetů.



Obr 2.5 Znárodnění magnetronu a siločar s terčem^[4]

Při naprašování se používají jak magnetrony vyvážené, tak nevyvážené. Nevyvážený magnetron má silnější magnety buď na vnějším prstenci nebo na centrální ose, viz Obr 2.6. Má tím pádem některé siločáry neuzavřené. Při konfiguraci, kdy jsou silnější magnety na prstenci nevyváženého magnetronu budou neuzavřené siločáry magnetronu směřovat směrem k substrátu.



Obr 2.6 Vyvážený a nevyvážené magnetrony^[5]

Plasma není okolo terče rozprostřeno rovnoměrně, nýbrž v kruhovém uspořádání s různou hustotou, jeho tvar je možné pozorovat na erodovaném terči ve formě “racetrack”, jak je ukázáno na Obr 2.7.



Obr 2.7 Terč znázorňující erozi terče ve tvaru “racetrack”^[6]

2.3 Reaktivní naprašování

Většina průmyslově produkováných tenkých vrstev jsou vrstvy sloučenin. Nabízí totiž širší škálu elektrických, chemických, optických i dalších žádaných vlastností. Mimo to, sloučeniny jsou často velmi odolné vůči oxidaci, narozdíl od samostatných prvků. To je případ i CrN, na který je tato práce zaměřena.

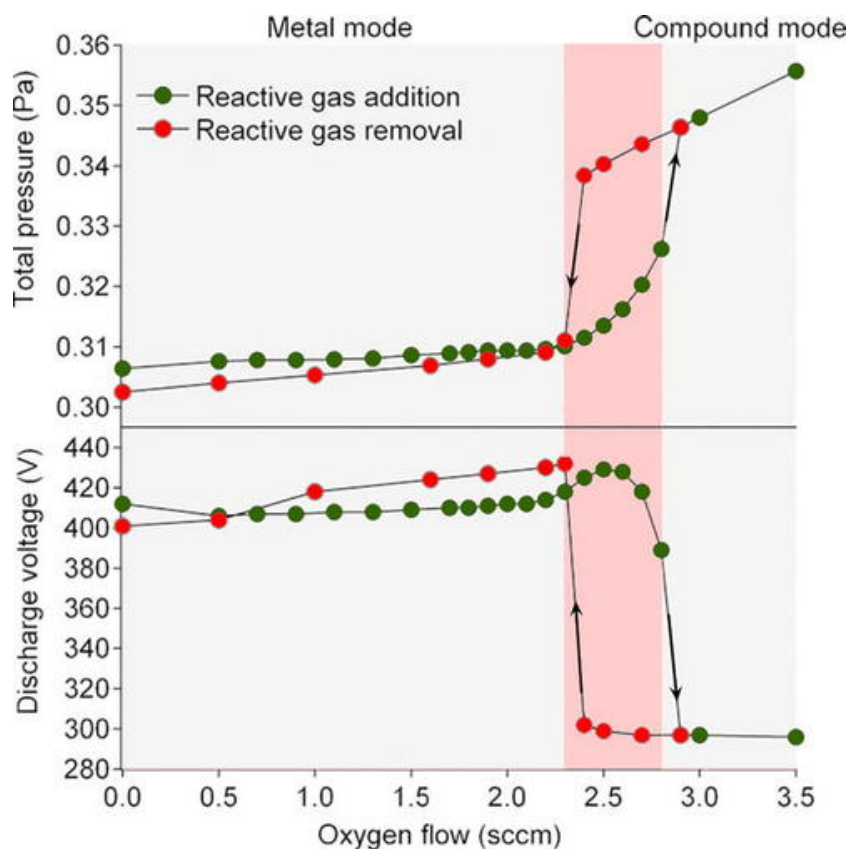
Pro naprašování sloučenin je třeba připustit do komory nejen pracovní inertní plyn, ale také reaktivní plyn, nejčastěji kyslík nebo dusík. Atomy z terče pak reagují s molekulami reaktivního plynu a vytváří požadovanou sloučeninu.

Kromě reakce s částicemi na povrchu substrátu reagují atomy reaktivního plynu také s povrchem terče, čemuž se říká trávení terče. Kvůli změně interakce bombardujících iontů s terčem se mění počet vyražených částic. Energie chemické vazby molekul na povrchu otráveného terče je obvykle vyšší než vazebná energie krystalové mřížky částic terče neotráveného, proto otrávení terče ve většině případů způsobuje snížení depoziční rychlosti.^[4]

Řízení stechiometrie vrstev vznikajících při reaktivním magnetronovém naprašování je velmi obtížné. Je tomu tak zejména proto, že jak v parciálním tlaku reaktivního plynu tak v napětí doutnavého výboje se objevuje hysterezní chování. Je záhodno dodávat takové množství plynu, aby vrstva vznikající sloučeniny na terči byla co nejslabší a snadno odprašitelná. Zároveň je třeba aby částice dopadající na substrát stihly zreagovat dříve, než je překryje další vrstva naprašovaných částic.

Při nízkém průtoku reaktivního plynu jsou jeho atomy odčerpávány naprašovanými částicemi. Při zvyšování průtoku dojde v jednu chvíli k rovnováze mezi přísunem částic a jeho odběrem reakcemi s nadeponovanými částicemi. Poté i malý nárůst průtoku znamená náhlý nárůst tlaku vlivem otrávení terče, což sníží rozprašovací výtěžek. Systém se dostává do reaktivního módu, ve kterém depoziční rychlost zůstává nízká a konstantní. Pokud chceme takovou situaci znovu vybalancovat snížením průtoku částic, dochází k pomalému poklesu parciálního tlaku, kterým je doprovázen návrat z reaktivního módu do kovového módu. Takové chování přetrvává, dokud není vrstva zreagované sloučeniny odstraněna z povrchu terče, kdy dojde k prudkému poklesu

parciálního tlaku. U napětí výboje dochází k podobné situaci, která silně závisí na emisi sekundárních elektronů. Situaci a hysteretzní chování znázorňuje Obr 2.8.



Obr 2.8 Hystereze v tlaku a napětí výboje v závislosti na toku reaktivního plynu (zde kyslík, použit hliníkový terč) ^[4]

2.4 HiPIMS

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (z anglického High Power Impulse Magnetron Sputtering) bylo poprvé využito k přípravě CrN v únoru 2001 A. P. Ehasarianem.^[7] Průzkumy metody ukázaly hustou nanostrukturu vrstev bez větších defektů. Takto vzniklé vrstvy mají vyšší tvrdost, vysokou odolnost proti oxidaci a nižší míru opotřebení smykem, než při běžném stejnosměrném magnetronovém naprašování (dcMS z anglického direct current Magnetron Sputtering)^[8]

Základní myšlenkou je dodávání vysokého výkonu, často až o dva řády vyššího než jaký by byl použit při dcMS^[4] v krátkých pulzech. Během pulzu je okolo terče extrémně vysoká výkonová hustota, díky které vzniká plasma vysoké hustoty. Většina rozprášených částic je jím ionizována a pak případným předpětím urychlována na

substrát. Důsledkem je těsnější uspořádání částic v naprášené tenké vrstvě. Nespornou výhodou vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování je to, že kromě speciálního zdroje využívá stejné aparatury jako dcMS, takže je možné ho snadno zavést do průmyslové výroby.

Ionizace terčových částic je dosaženo pulzy vysokého výkonu, magnetron pak potřebuje čas na to se uchladiť. Udržování vysokých výkonů na delší časové intervaly může mít za následek demagnetizaci permanentních magnetů magnetronu nebo roztavení terče a dalších komponentů. Střída tak typicky bývá nižší než 10%, často i nižší než 1%.

Během pulzu, jak již bylo řečeno, je ve vakuové komoře vysoká výkonová hustota. Průměrnou výkonovou hustotu na terči během periody lze určit integrováním součinu napětí a proudu podle času:

$$P_{Tavg} = \frac{1}{TA} \int U_T(t) \cdot J_T(t) dt, \quad (2.5)$$

kde A je plocha terče, T je perioda pulzů, U_T je napětí na terči a J_T je proudová hustota na terči. Průměrná výkonová hustota při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování bývá srovnatelná s výkonovou hustotou dcMS.

Během pulzu se prudce zvyšuje hustota plasmatu, řádově až na 10^{20} [4] volných elektronů na m^3 , lokálně může být hustota plasmatu ještě vyšší. Většina rozprášených částic prolétajících tak hustým plasmatem je ionizována a některé se dokonce mohou zapojit do procesu bombardování terče (self-sputtering).^[4] Jak již bylo zmíněno, při shodné hmotnosti částic dochází k maximálnímu přenosu energie, viz Obr 2.3. Z toho vyplývá, že při self-sputteringu lze za správných podmínek zvýšit depoziční rychlost oproti dcMS.

3 Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současný stav problematiky v oblasti vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování.
2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu tenkých vrstev a s přístroji pro analýzu jejich vlastností.
3. Podílet se na charakterizaci vlastností vybraných vrstev CrN.
4. Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev.

4 Metody zpracování

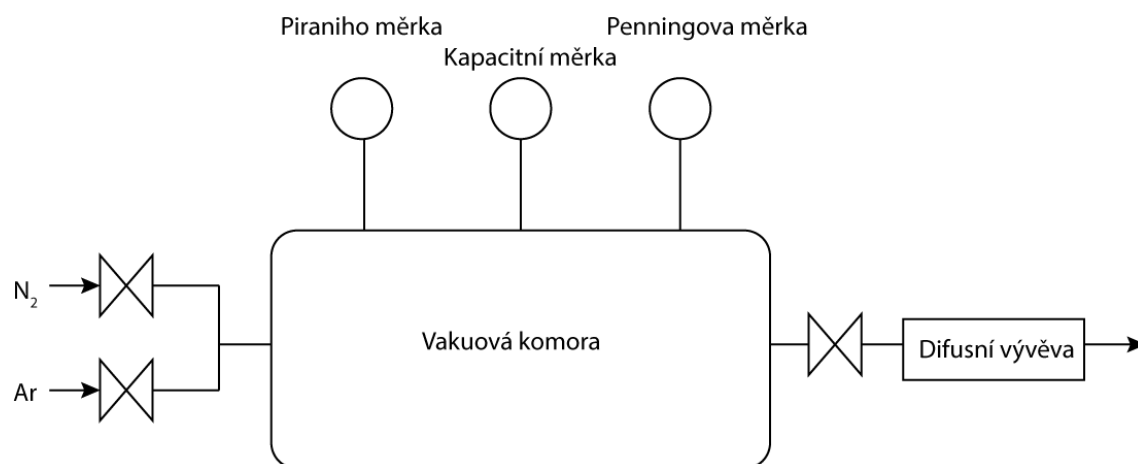
4.1 Depozice

Depoziční aparatura pro HiPIMS se typicky skládá ze tří částí - vysokovýkonového zdroje napětí, vakuové aparatury a řídicího systému.

Zdroje pro HiPIMS bývají navrženy speciálně pro generování plasmatu velmi vysoké hustoty. Obvykle se skládají ze stejnosměrné nabíjecí jednotky a generátoru vysokovýkonových pulzů. Použitým zdrojem napětí byl zdroj Melec SIPP2000USB, který je vybaven detektorem obloukových výbojů, které při HiPIMS mohou vznikat a dokáže je potlačit. K přivedení předpětí na substrát byl zvlášť použit DC zdroj.

Depozice proběhla ve vakuové komoře cylindrického tvaru s rozměry 522 mm na výšku a 506 mm v průměru. Byla vybavena nevyváženým magnetronem s chromovým terčem, který měl 100 mm v průměru a tloušťku 6 mm. Substrát byl od terče vzdálen 100 mm a po celou dobu depozice byl zahříván na 350°C.

Komora byla odčerpána difusní vývěvou na základní tlak $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Jak ukazuje Obr 4.1, tlak v komoře byl měřen systémem měrek, aby bylo možné pokrýt celý rozsah měřených tlaků. Piraniho měrka má rozsah od 10^5 až 10^{-1} Pa, Penningova měrka 10^{-1} až 10^{-5} Pa a kapacitní měrka 10^{-3} až 10^1 Pa. Ta byla použita k regulaci parciálních tlaků, protože na svém rozsahu měří velmi přesně. Po vyčerpání byl do komory z tlakových lahví přiveden pracovní a reaktivní plyn.



Obr 4.1 Schéma vakuové aparatury použité při depozici.

Použitý terč byl z chromu o čistotě 99.95%. Jako pracovní plyn byl použit argon, jako reaktivní plyn byl použit dusík.

Základní tlak P_B je tlak po vyčerpání komory a před přivedením pracovního a reaktivního plynu. Celkový tlak P_T je součtem parciálních tlaků po napuštění komory pracovním a reaktivním plynem. Průtok reaktivního plynu byl regulován kontrolní jednotkou, která využívá PID algoritmus pro udržení konstantního tlaku.

Základní tlak	$P_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$
Celkový tlak	$P_T = 1.4 \text{ Pa}$
Tlak pracovního plynu	$P_{Ar} = 0.8 \text{ Pa}$
Průtok pracovního plynu	$\Phi_{Ar} = 14 \text{ sccm}$
Opakovací frekvence pulzů	$f = 100 \text{ Hz}$
Délka pulzu	$t_{ON} = 100 \text{ } \mu\text{s}$
Střída	$t_{ON} / T = 1\%$, kde $T = 1/f$
Teplota substrátu	$T_S = 350^\circ\text{C}$

Průběhy signálů napětí a proudu na terči $U_T(t)$ a $I_T(t)$ a napětí a proudu na substrátu $U_S(t)$ a $I_S(t)$ byly zaznamenány pomocí digitálního osciloskopu Pico Technology PicoScope 5444D. Průměrná výkonová hustota na terči během periody byla určena podle rovnice (2.5) a byla udržována na 10 W/cm^2 . Průměrná výkonová hustota na substrátu během periody byla určena rovnicí:

$$P_{Savg} = \frac{1}{T} \int P_S(t) dt, \quad (4.1)$$

kde T je perioda pulzů a $P_S(t)$ je okamžitá hodnota výkonové hustoty na substrátu. Odhadovaná energie dodávaná do rostoucí vrstvy bombardujícími ionty (za předpokladu že příspěvek sekundárních elektronů k měřenému proudu je zanedbatelný) byla vypočtena následovně:

$$E_{bi} = \frac{P_{Savg}}{a_D}, \quad (4.2)$$

kde a_D je depoziční rychlost.

4.2 Tloušťka vrstev

Při depozici tenké vrstvy na substrát je část substrátu zakryta, na tuto část se vrstva nenanáší a to po depozici umožňuje změření tloušťky deponované vrstvy. Měření tloušťky probíhá na profilometru. Hrot profilometru je na rameni, na kterém je tenzometr. Hrot je těsně přiložen na povrch zkoumaného materiálu, kterým je posléze posunováno. Topografie povrchu mění mechanické napětí v rameni, tenzometr posílá elektrický signál, který je vyhodnocovacím softwarem zobrazen digitálně pomocí grafu. Z něj potom lze odečíst hodnotu tloušťky deponované vrstvy. Z naměřené tloušťky lze snadno určit depoziční rychlost a_D jako poměr tloušťky k času.

$$a_D = \frac{h}{t_d}, \quad (4.3)$$

kde h je tloušťka vrstvy a t_d je čas depozice

Měření tloušťky proběhlo na profilometru Veeco Dektak 8. Tloušťka vrstvy vzniklé při naprašování ve zvolených podmínkách není uniformní, proto byly na každém vzorku provedeny tři měření.

4.3 Pnutí

Pnutí ve vrstvách vzniká defekty krystalové mřížky, buďto vakancí nebo intersticiální poruchou. Pnutí tenkých vrstev se nejčastěji měří tak, že je na tenký, na profilometru předem změřený proužek substrátu naprášena vrstva, která potom vlivem pnutí mění jeho geometrii. Ze zakřivení tohoto proužku je poté pnutí spočteno.

Měření proběhlo na profilometru Veeco Dektak 8 a pnutí bylo spočteno pomocí modifikované Stoneyho rovnice. Použitý proužek substrátu byl vyleštěný, ultrazvukem a isopropylalkoholem vyčištěný křemík.

4.4 Rentgenová krystalografie

Pokud na krystal záříme monochromatickým rentgenovým zářením, dochází k difrakci rentgenových paprsků. Pokud rentgenový paprsek zasáhne elektron, dojde k jeho rozptýlení. Protože jsou krystaly pravidelné struktury atomů, pravidelná soustava jejich elektronů produkuje pravidelné sférické vlny. Obvykle jsou všechny navzájem vyrušeny skrze destruktivní interferenci. Existuje ale několik speciálních směrů, kdy je interference rozptýlených vln konstruktivní, ty určuje Braggův zákon:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (4.4)$$

kde d je mezivrstevná vzdálenost, θ je úhel dopadu/odrazu, λ je vlnová délka paprsku a n je libovolné celé číslo. Principiálně by tento způsob analýzy krystalu fungoval pro jakékoliv záření, protože všechny druhy záření podléhají difrakci, ale pro většinu vlnových délek by výsledky byly rozmazané nebo zcela nečitelné. Rentgenové záření je voleno proto, že jeho vlnová délka je srovnatelná s mezivrstevnou vzdáleností, řádu jednotek až stovek angströmů, tím pádem získáváme optimální výsledky.

Existují naměřené standardy pro chemicky čisté látky, které ukazují pro jaký úhel 2θ nastává konstruktivní interference daného materiálu. Pomocí rentgenové krystalografie je tedy možné určit složení směsi nebo těles složených z krystalů různých látek nebo sloučenin. Toho je v této práci využito pro identifikaci fázového složení deponované vrstvy Cr_xN_x .

Měření probíhalo na difraktometru PANtical Xpert PRO v Braggově - Brentanově θ - θ konfiguraci, při které je vzorek umístěn vodorovně a staticky, zatímco rentgenka a scintilační detektor jsou pod úhlem rotovány okolo něj.

4.5 Tvrdost

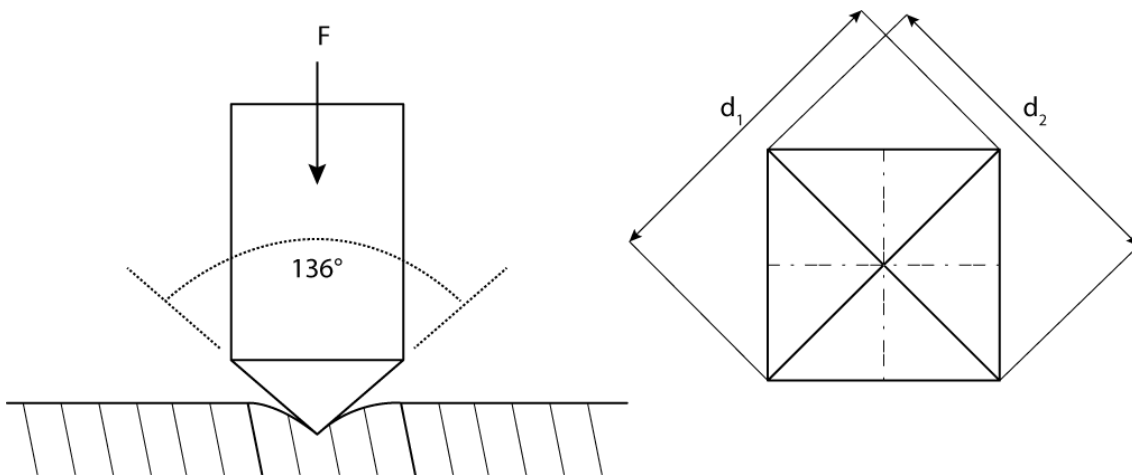
Tvrdost je mírou odporu tělesa při jeho plastické deformaci. Její hodnota je určována buďto indentací, nebo rytím. Je závislá na pevnosti, tuhosti, plasticitě, průrazuvzdornosti, houževnatosti a dalších vlastnostech pevných látek. Tvrdost je v praxi určována mírou trvalé plastické deformace po zátěžové zkoušce.

Zkoušky tvrdosti dělíme na statické a dynamické. Dynamické zkoušky jsou charakteristické rázovou silou. Měření je prováděno různými specializovanými kladívky nebo důlčíky. U statických zkoušek je do zkoumaného tělesa postupně vtlačován tvrdší a nedeformovatelný indentor. Síla, kterou je indentor vtlačován pomalu roste až do předem určené hodnoty, na které může být nějakou dobu ponechána. Zkouška končí opětovným odlehčením zkoumaného tělesa a analýzou vzniklého vrypu.

Zkouška podle Vickerse je prováděna diamantovým hrotem ve tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° , viz Obr 4.2. Tvrdost je zjištěna z délky úhlopříček vtisku zanechaném na zkoumaném tělese. Výsledek je často udáván v kilopondech na mm^2 ,^[9] ale pro potřeby této práce jsou použity GPa. Pokud je test proveden správně, délka úhlopříček by měla být shodná (pro isotropní materiály).

$$A = \frac{d^2}{2\sin(136^\circ/2)}; H = \frac{F}{A} = \frac{2\sin(136^\circ/2) \cdot F}{d^2}, \quad (4.5)$$

kde A je plocha vzniklého vrypu, H je tvrdost materiálu, F je síla, kterou byl indentor vtlačován do materiálu a d je délka úhlopříčky.



Obr 4.2 Schéma ilustrující zkoušku tvrdosti podle Vickerse

Pro měření tvrdosti tenkých vrstev je ale často používána poněkud odlišná metoda, princip je stejný jako při měření podle Vickerse, vyhodnocení výsledků probíhá jinak. Neměří se délky úhlopříček vzniklého vtisku, nýbrž indentační křivka. Indentační křivka se skládá ze zatěžovací a odlehčovací křivky. Tvrdost je stále určena jako poměr

zatěžovací síly k ploše vniku, ale plocha je pro indentor podle Vickerse určena jako $A = 26.43 h_c^2$, kde h_c je korigovaná hloubka vniku. Ta je pro hrot podle Vickerse určena

$$h_c = h_{max} - 0.75 (h_{max} - h_r) \quad (4.6)$$

kde h_{max} je maximální hloubky vrypu a h_r je plastická hloubka (průsečík tečny odlehčovací křivky v h_{max} s osou hloubky vniku).

Pro měření byl použit přístroj Fischerscope H100, který umožňuje vyšetření celé zatěžovací i odlehčovací křivky a určení tvrdosti. Indentorem byl hrot podle Vickerse.

Nejprve bylo pomocí optického systému zvoleno vhodné místo pro provedení měření, poté byla provedena indentace. Vpichy jsou maticově rozloženy, bylo provedeno celkem 25 vpichů na každém vzorku při zátěži 20 mN.

5 Experimentální výsledky

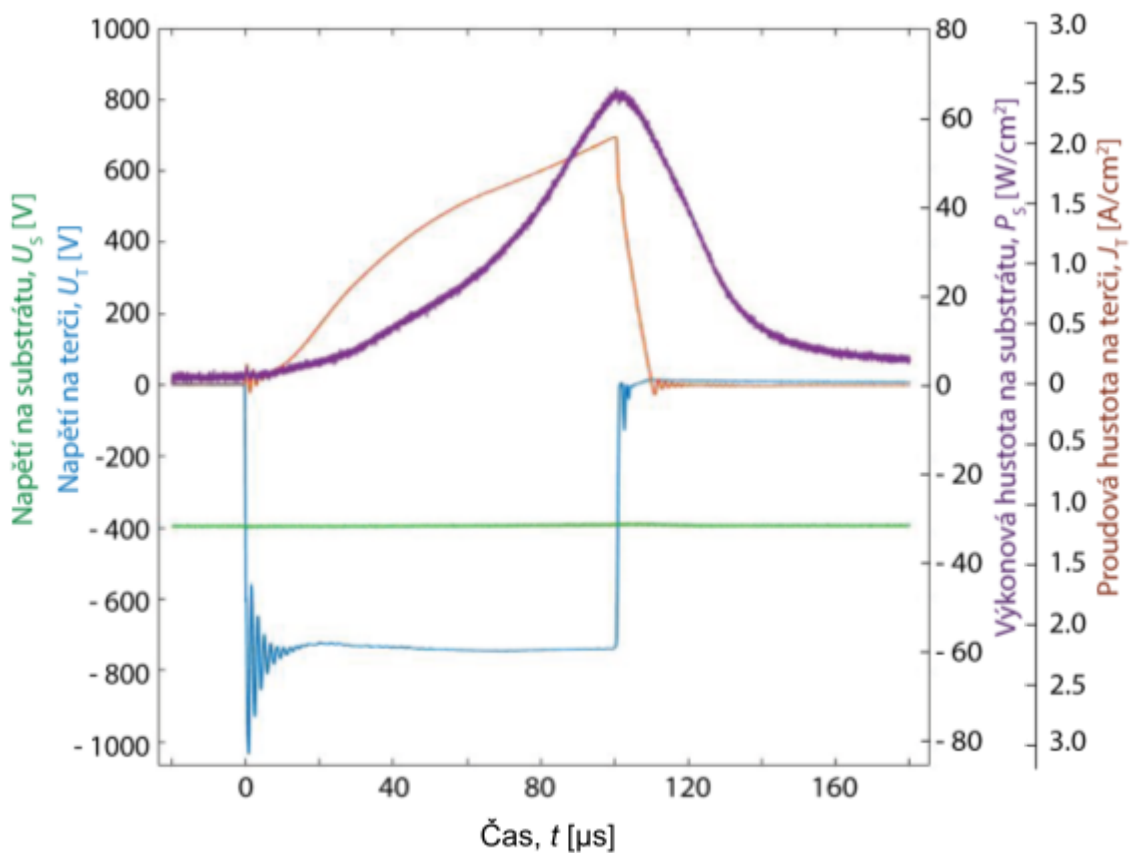
5.1 Depoziční podmínky

Vrstvy byly připraveny na křemíkové substráty pomocí reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování. Depozice proběhla při různých záporných předpětích v rozmezí od 0 V do -400 V. Jelikož předpětí na substrátu ovlivňuje depoziční rychlost, byl depoziční čas měněn tak, aby se tloušťka vzniklé vrstvy pohybovala okolo 1000 nm, konkrétní hodnoty jsou v Tab 5.1.

Tab 5.1 Čas depozice v závislosti na předpětí na substrátu

Předpětí substrátu	$U_s =$	0 V	-30 V	-60 V	-90 V	-120 V	-200 V	-400 V
Čas depozice	$t_d =$	20 min	20 min	20 min	20 min	20 min	28 min	40 min

Během depozice byly sledovány napětí a proudy během pulzu. Obr 5.1 ukazuje naměřené průběhy napětí na terči a substrátu U_T a U_S , proudové hustoty na terči J_T a výkonové hustoty na substrátu P_S při předpětí -400 V.



Obr. 5.1 Průběhy napětí na terči a na substrátu, proudové hustoty na terči a výkonové hustoty na substrátu během pulzu

Po počáteční oscilaci se napětí na terči ustálí zatímco proud na terči postupně roste a dosáhne vrcholu na konci pulzu. Předpětí na substrátu je během pulzu stabilně konstantní, to je díky velmi nízkému vnitřnímu odporu použitého DC zdroje.

Dodávané energie a vypočtené výkonové hustoty jsou dále diskutovány v Tab 5.2. Je vidět, že při vyšších záporných předpětích je dodaná energie značně vysoká.

Tab. 5.2 Výsledky měření výkonových hustot na substrátu a energií dodaných do vrstev vzhledem k předpětí

Předpětí [V]	Průměrná výkonová hustota na substrátu P_{avg} [mW/cm ²]	Dodaná energie E_{bi} [kJ/cm ³]
-30	22	254
-60	63	720
-90	96	1170
-120	129	1659
-200	227	3671
-400	456	11643

5.2 Tloušťka vrstev

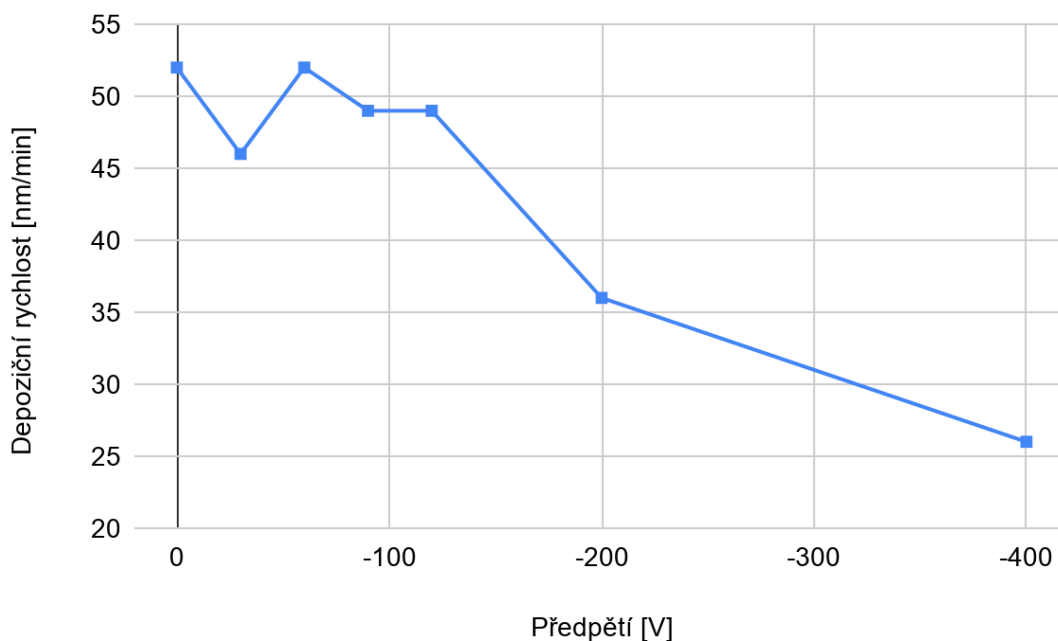
V následujících tabulkách jsou zaznamenány výsledky měření tloušťky. Tloušťka byla měřena na třech místech každého vzorku.

Tab 5.3 Výsledky měření tloušťky deponovaných tenkých vrstev CrN

Předpětí [V]	Tloušťka [nm]	Tloušťka 2 [nm]	Tloušťka 3 [nm]	Průměrná tloušťka [nm]
0	1183	1035	876	1031
-30	1046	865	845	919
-60	1111	1052	977	1047
-90	1038	974	902	971
-120	1023	1009	879	970
-200	1060	975	1000	1012
-400	985	1000	1080	1022

Jak je vidět, tloušťka vrstev není uniformní. Je tomu tak proto, že při použité konfiguraci depoziční aparatury vznikající vrstvy nerostou rovnoměrně. Proto byl

spočten aritmetický průměr tloušťky a z něj byla určena depoziční rychlost jako podíl tloušťky a depozičního času. Vypočtené hodnoty jsou vyneseny v Obr 5.2.



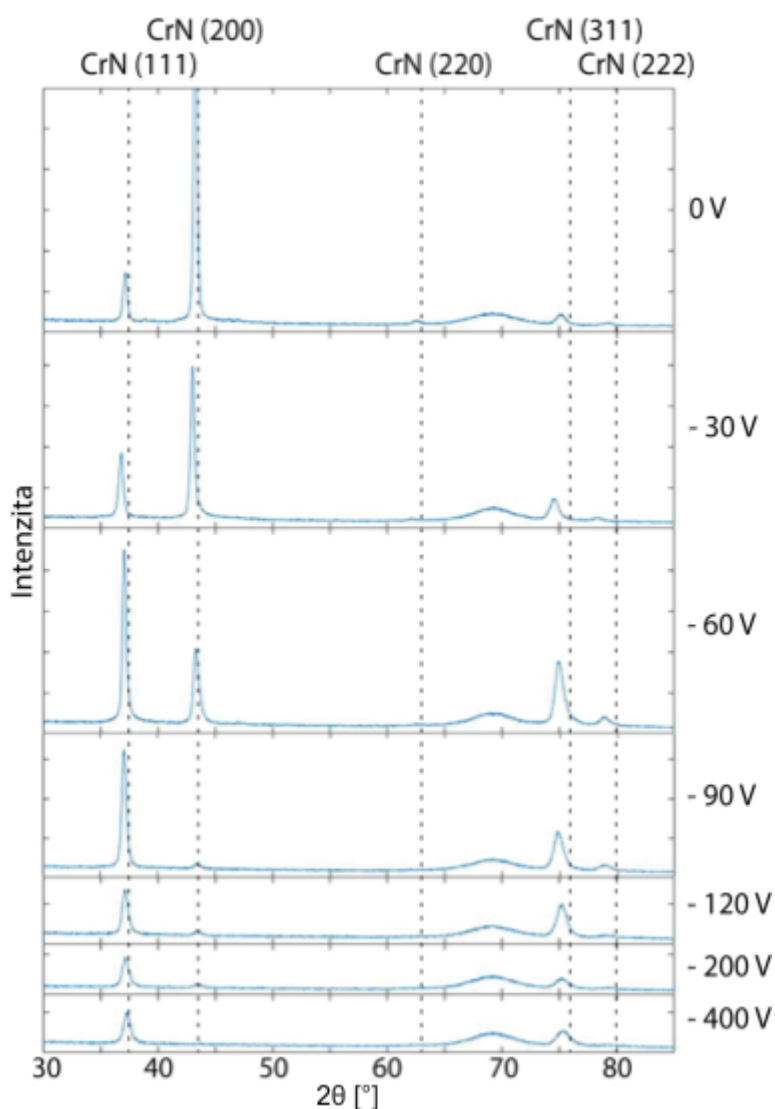
Obr 5.2 Graf závislosti depoziční rychlosti na předpětí

V depoziční rychlosti existuje s vyšším záporným předpětím pozvolně klesající trend. Při vysokých záporných předpětích dopadají rozprášené částice na substrát s takovou energií, že dochází k opětovnému rozprašování již nadeponované a zreagované vrstvy.

Získané hodnoty by bylo možné zpřesnit větším počtem měření na každém vzorku. Je možné, že snížení depoziční rychlosti při -30 V a opětovný nárůst při -60 V je anomálie, jelikož měření tloušťky na vzorku -30 V mohlo proběhnout v tenčích částech vzorku.

5.3 Rentgenová krystalografie

Všechny připravené vrstvy vykazují krystalickou strukturu korespondující k plošně centrované kubické mřížce materiálu CrN. Referenční standard použitý pro identifikaci difrakčních peaků je PDF (z anglického Powder Diffraction File) číslo 04-004-6868 (CrN), jehož hodnoty konstruktivní interference jsou znázorněny v Obr 5.3 přerušovanou čarou. Dále byly použity PDF číslo 00-006-0694 (Cr) a PDF číslo 00-035-0803 (Cr₂N) pro případ, že by se ve vrstvách vyskytovaly krystaly těchto látek. Výsledky však nenaznačují, že by tomu tak bylo.



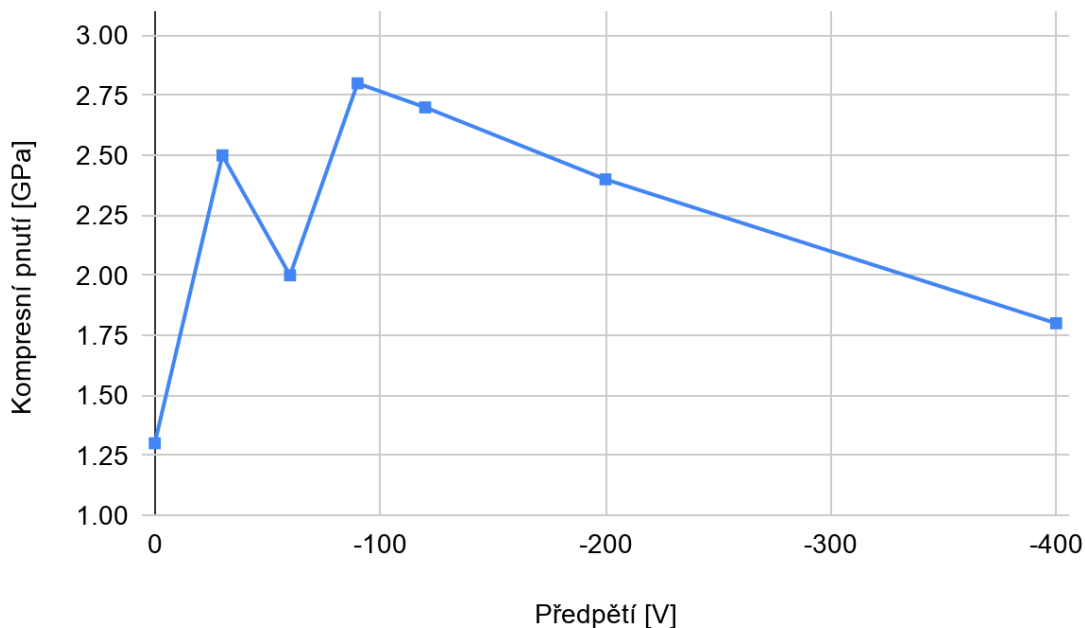
Obr 5.3 Graf výsledků rentgenové difrakce

Z grafu je vidět, že peaky dobře korespondují ke standardu, jsou však posunuté směrem k nižším úhlům. To je způsobeno kompresivním pnutím vznikajícím ve vrstvách během depozice, které bude diskutováno později.

Zajímavé je že intenzita peaku (111) převýší intenzitu peaku (200) mezi -30 a -60 V předpětí. Kvůli tomu, že při -60 V dopadají naprašované částice na substrát s energií, při které probíhá kompetitivní růst. Orientace (111) je kineticky preferovanou orientací a tudíž převáží nad (200). Peak (311) také získá na intenzitě. Pro vyšší záporná předpětí se intenzity snižují kvůli defektům v krystalové mřížce, které vznikají iontovým bombardováním.

5.4 Pnutí

V Obr 5.4 jsou zaznamenány výsledky měření pnutí.



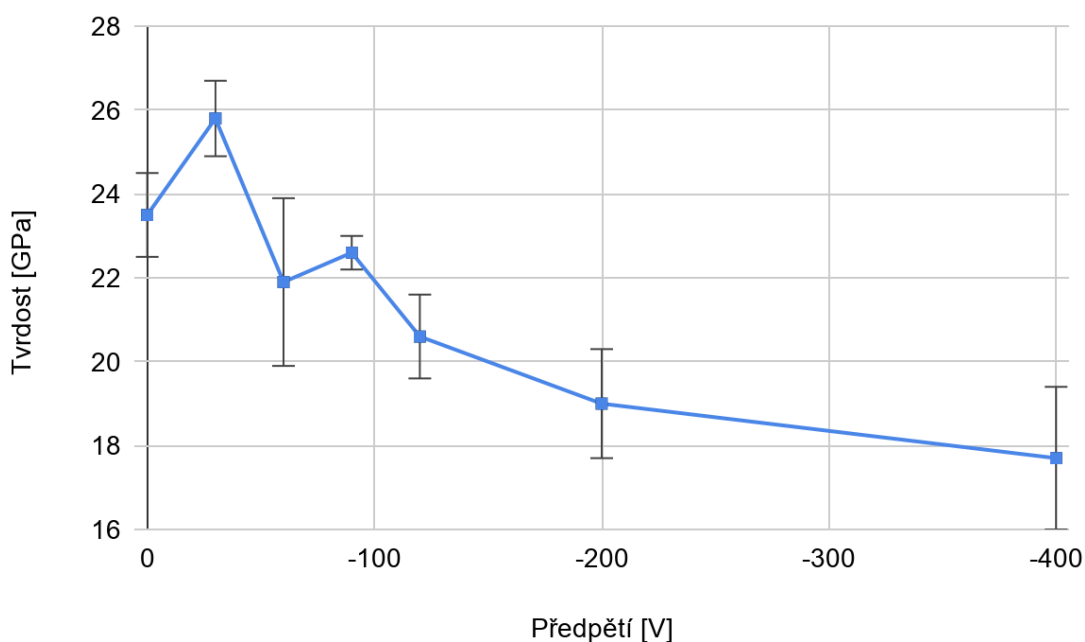
Obr 5.4 Graf závislosti kompresního pnutí na předpětí

Jak je vidět z grafu, pnutí je nejnižší, pokud naprašování probíhá bez předpětí na substrátu. Částice ionizované hustým plasmatem okolo terče jsou v přítomnosti předpětí urychleny a substrát je tedy bombardován částicemi s vyšší energií, než by byl v absenci předpětí. Takto připravené tenké vrstvy mají, jak je vidno z grafu, zvýšené kompresní pnutí. Ve vzorku připraveném při -30 V je pnutí téměř dvojnásobné oproti vzorku připraveném bez předpětí. Pro vzorek připravený při předpětí -60 V pnutí opětovně klesne, pravděpodobně kvůli převážením orientace (111) nad (200). Při 90 V dosáhne pnutí maxima 2.8 GPa. Pro vzorky připravené při záporném předpětí nad -90 V začíná pnutí klesat. To je způsobeno tím, že při tomto a vyšších záporných předpětích dopadají některé ionty na substrát s velmi vysokou energií (jak je vidět v Tab 5.2), penetrují do vznikající vrstvy a zastaví se až v určité hloubce. Objem, který je iontem s tak vysokou energií ovlivněn, a energie, kterou částice v tomto objemu převzaly od iontu jsou dostatečně vysoké na to, aby měly částice energii a prostor přeskupit své vazby a tím snížily kompresní pnutí.^[10]

Vysoké pnutí ve vrstvách může vést k delaminaci vrstvy nebo problémům s adhezí k substrátu. ^[11] V tomto případě je pnutí při záporných předpětích příliš vysoké a výsledkem toho adheze k substrátu není moc dobrá.

5.5 Tvrdost

V Obr 5.5 jsou zaznamenány výsledky měření tvrdosti. Všechny vrstvy demonstrují vysokou tvrdost, vyšší, nežli při naprašování CrN vrstev při stejných podmínkách, ale s dcMS^{[4][13]}. Opět, jako při depoziční rychlosti i pnutí, je trend tvrdosti pozvolně klesající s vyššími negativními předpětími. Tvrdost v tomto ohledu do jisté míry kopíruje vývoj pnutí.



Obr 5.5 Graf závislosti tvrdosti na předpětí

Při předpětí -30 V byla pozorována nejvyšší tvrdost 25.8 GPa. Zvýšení tvrdosti je pravděpodobně spojeno s prudkým nárůstem kompresního pnutí na 2.5 GPa. Toto pnutí je ale příliš vysoké pro dobrou adhezi. Při -60 V poklesne jak tvrdost, tak pnutí. To může být spojeno s převážením krystalů orientace (111) nad (200). Ačkoliv je klesání tvrdosti zdánlivě velmi pozvolné, pro předpětí -400 V poklesne tvrdost oproti nejtvrdší vrstvě až o třetinu, a oproti naprašování bez předpětí až o čtvrtinu.

6 Závěr

Byl prostudován současný stav problematiky vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování, souhrn získaných informací byl předložen ve druhé kapitole této práce.

Důležitým záměrem bylo vyhodnocení vlastností tenkých vrstev Cr_xN_x , jmenovitě jejich tloušťka, rychlost depozice, tvrdost, pnutí a vlastnosti krystalů v závislosti na předpětí na substrátu. Metodika, kterou byly tyto vlastnosti zjištěny a konkrétní použitá aparatura jsou uvedeny ve čtvrté kapitole.

Pomocí reaktivního vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování bylo připraveno celkem 7 vrstev při různých negativních předpětích od 0 V do -400 V. Jejich mechanické vlastnosti byly proměřeny na nanoindentoru a profilometru a pomocí rentgenové difrakce byla určena krystalová struktura. V závislosti na předpětí byly vlastnosti vrstev rozdílné, například maximální zjištěná tvrdost byla 25.8 GPa při předpětí -30 V a nejnižší byla o třetinu nižší, jen 17.7 GPa při předpětí -400 V. Rychlost depozice byla pro různá předpětí zvláště odlišná, pro vrstvu s předpětím -400 V ($a_D = 26$ nm/min) o více než 50% nižší než například pro vrstvu s předpětím -60 V ($a_D = 52$ nm/min) nebo bez předpětí ($a_D = 52$ nm/min). Bylo vyhodnoceno, že úhly, při kterých nastává při proměřování rentgenovou difrakcí konstruktivní interference rentgenových paprsků se dobře shodují se standardem pro CrN. Ve vrstvách se tedy ve větší míře neobjevují příměsi čistého chromu nebo Cr_2N .

Celkově nepřináší aplikace záporného předpětí na substrát velké výhody, při nízkém předpětí se sice objevuje nárůst tvrdosti, ale je spojen s prudkým nárůstem pnutí, které je tak vysoké, že adheze takto připravených vrstev není příliš dobrá. Aplikace ještě vyšších záporných předpětí nejen že již nepřináší růst tvrdosti, ale navíc způsobuje dramatický pokles depoziční rychlosti. Je velmi důležité zdůraznit, že toto tvrzení je specifickým pro vysokovýkonové magnetronové naprašování tenkých vrstev CrN, jelikož při něm je depozice bez předpětí již velmi efektivní. ^[12]

7 Zdroje

1. Selvakumar, N., and Harish C. Barshilia. 'Review of Physical Vapor Deposited (PVD) Spectrally Selective Coatings for Mid- and High-Temperature Solar Thermal Applications'. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98 (March 2012): 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.028>
2. Pal K. 'Sputtering Techniques, Surface Engineering of Nanomaterials'. Department of Mechanical and Industrial Engineering, Indian Institute of Technology Roorkee. (2017) <https://nptel.ac.in/courses/113/107/113107075/>
3. Tudose, Ioan Valentin, Florin Comanescu, Petronela Pascariu, Stefan Bucur, Laurentiu Rusen, Felicia Iacom, Emmanuel Koudoumas, and Mirela Petruta Suche. 'Chemical and Physical Methods for Multifunctional Nanostructured Interface Fabrication'. In *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications* (2019): 15–26. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814401-5.00002-5>
4. Anders, A. 'Tutorial: Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (R-HiPIMS)'. *Journal of Applied Physics* 121, no. 17 (March 2017): 171101. <https://doi.org/10.1063/1.4978350>
5. Kelly, P.J, and R.D Arnell. 'Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications'. *Vacuum* 56, no. 3 (March 2000): 159–172. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(99\)00189-x](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(99)00189-x)
6. Antonyaddy (<https://en.wikipedia.org/wiki/File:HiTUS.png>), „HiTUS“, crop, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode>
7. A. P. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, and U. Helmersson. 'CrN deposition by reactive high power density pulsed magnetron sputtering' in *45th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters*, (2002): 328
8. Ehiasarian, A.P., Münz, W.D., Hultman, L., Helmersson, U., and Petrov, I. 'High Power Pulsed Magnetron Sputtered CrN Films'. *Surface and Coatings Technology* 163–164 (January 2003): 267–272. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(02\)00479-6](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00479-6)
9. Smith, R. L., and Sandland, G. E. 'An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of

- Hardness'. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Vol. I, (1922): 623–641.
10. Bilek, M.M.M., and D.R. McKenzie. 'A Comprehensive Model of Stress Generation and Relief Processes in Thin Films Deposited with Energetic Ions'. Surface and Coatings Technology 200, no. 14–15 (April 2006): 4345–4354. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.161>
 11. Tonyes. 'Thin film stress measurement' University of Michigan, (March 2020), http://Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Thin_film_stress_measurement accessed June 2020
 12. Xie, Qi, Zhiqiang Fu, Xian Wei, Xiaoyao Li, Wen Yue, Jiajie Kang, Lina Zhu, Chengbiao Wang, and Jianping Meng. 'Effect of Substrate Bias Current on Structure and Properties of CrNx Films Deposited by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering'. Surface and Coatings Technology 365 (May 2019): 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.090>