

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Pulzní magnetronová depozice nových nanostrukturních
multikomponentních vrstev**

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Vypracoval:

Michal Procházka

Plzeň 2013

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu práce prof. RNDr. J. Vlčkovi, CSc. za vstřícný přístup, ochotu a motivaci během celého studia. Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi Mgr. J. Kohoutovi a kolegovi Ing. P. Mareši za neocenitelné rady, pomoc při zpracovávání práce a trpělivost. V neposlední řadě bych chtěl také poděkovat své rodině a přítelkyni Anně, která mě podporovala po celou dobu studia.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím materiálů uvedených na konci práce.

V Plzni dne 30. května 2013

Obsah

1. Úvod	- 1 -
2. Současný stav problematiky	- 2 -
2.1. Materiály na bázi diboridů přechodových kovů.....	- 2 -
2.2. Problematika pnutí v tenkých vrstvách	- 2 -
2.2.1. Vznik pnutí.....	- 2 -
2.2.2. Způsoby měření pnutí.....	- 4 -
2.2.2.1. Metoda vrtání otvorů	- 4 -
2.2.2.2. Metoda ohýbání	- 4 -
2.2.2.3. Metoda rentgenovské difrakce	- 5 -
2.3. Vliv depozičních parametrů na pnutí	- 5 -
2.3.1. Vliv teploty.....	- 5 -
2.3.2. Vliv tlaku.....	- 6 -
2.3.3. Vliv výkonu.....	- 9 -
2.4. Vliv prvkového složení vrstvy na pnutí	- 12 -
3. Cíle bakalářské práce	- 16 -
4. Metody zpracování	- 17 -
4.1. Rozdělení depozičních procesů	- 17 -
4.1.1. Napařování a naprašování	- 17 -
4.1.2. Diodové naprašování.....	- 18 -
4.1.2.1. DC naprašování	- 19 -
4.1.2.2. RF naprašování.....	- 19 -
4.1.3. Naprašování magnetronem.....	- 20 -
4.1.3.1. Naprašování DC magnetronem	- 20 -
4.1.4. Reaktivní naprašování	- 21 -
4.1.5. Magnetronové naprašování pulsním magnetronem	- 22 -
4.2. Depoziční aparatura.....	- 23 -
4.2.1. Popis depoziční aparatury	- 23 -
4.2.2. Složení terče a rozložení substrátů	- 25 -
4.3. Měření mechanických vlastností	- 26 -
4.3.1. Měření tvrdosti	- 26 -
4.3.2. Měření Youngova modulu pružnosti.....	- 28 -
4.4. Měření depoziční rychlosti a pnutí.....	- 28 -

4.4.1. Měření tloušťky vrstvy	28 -
4.4.2. Měření pnutí ve vrstvě.....	29 -
4.5. Určení fázového složení	29 -
4.5.1. XRD (X-Ray Diffraction).....	29 -
4.6. Měření rezistivity	29 -
4.7. Termogravimetrická analýza.....	30 -
5. Výsledky a diskuze	31 -
5.1. Závislost vnitřního pnutí na depozičním tlaku	31 -
5.1.1. Depoziční podmínky	31 -
5.1.2. Fázové složení	31 -
5.1.3. Mechanické vlastnosti	32 -
5.1.4. Rezistivita.....	34 -
5.2. Závislost vnitřního pnutí na depozičním výkonu	34 -
5.2.1. Depoziční podmínky	35 -
5.2.2. Fázové složení	35 -
5.2.3. Mechanické vlastnosti	36 -
5.2.4. Rezistivita.....	37 -
5.3. Závislost vnitřního pnutí na podílu křemíku v erozní zóně terče.....	38 -
5.3.1. Depoziční podmínky	38 -
5.3.2. Fázové složení	38 -
5.3.3. Mechanické vlastnosti	39 -
5.3.4. Rezistivita.....	40 -
5.3.5. Oxidační odolnost	41 -
6. Závěr.....	42 -
7. Seznam použitých materiálů	43 -

1. Úvod

Již se zrodem prvního člověka byla patrná snaha lidstva o nalézání nových a lepších materiálů. Člověk je tvor vnímavý a učenlivý, není tedy divu, že těchto vlastností využil ve svůj prospěch. Objevoval, bádá a experimentoval.

V neolitu začal vytvářet první cihly ze sušené hlíny, doba bronzová dala vzniknout prvním slitinám kovu a v době železné se většina nástrojů vyráběla ze železa. Postupně se objevovaly nové a nové materiály. Tak se člověk z doby kamenné postupem času propracoval od materiálů poskytnutých přírodou (dřevo, kámen,...) až k materiálům jako jsou např. keramika, sklo, kovy nebo plasty, které se využívají i dnes v době moderní.

Tím ale vývoj neskončil. Empirické hledání bylo nahrazeno vývojem materiálů na základě teoretických výpočtů a lidstvo i nadále v oblasti pevných látek dosahuje značných pokroků. V současné době je velká pozornost věnována tenkým vrstvám, které v mnoha případech disponují rozmanitou škálou vlastností, zlepšujících původní materiál. Jako příklad můžeme uvést vrstvy na bázi TiB_2 nebo ZrB_2 , které kromě vysoké tvrdosti zaručují i vysokou oxidační odolnost a nízkou rezistivitu [14].

Tato práce je věnována vrstvám Hf-B-C a Hf-B-Si-C, které jsou významné především díky své vysoké tvrdosti a oxidační odolnosti. Na katedře fyziky jsou tyto vrstvy naprašovány pomocí magnetronové pulzní depozice a jejich vlastnosti jsou poté vyhodnocovány na základě materiálových testů a mechanických zkoušek.

Vývoj v oblasti tenkých vrstev je však stále ještě na začátku. Jde o perspektivní obor, který se v nejbližších letech bude stále vyvíjet, protože dosud existuje mnoho principů a jevů, které je třeba osvětlit. Roky výzkumu a vědecké práce však slibují odměnu v podobě hlubších znalostí a nových možností využití ještě lepších tenkých vrstev.

2. Současný stav problematiky

2.1. Materiály na bázi diboridů přechodových kovů

Již dlouhou dobu jsou materiály na bázi diboridů podstatným prvkem vědeckého bádání v oblasti tenkých vrstev. Je to především díky některým velmi kvalitním vlastnostem, které vykazují. Primárně se jedná o vysokou tvrdost, dále pak o vysokou tepelnou odolnost, vysokou odolnost proti opotřebení a v neposlední řadě o vysokou elektrickou vodivost. Tyto vlastnosti zaručují velkou míru upotřebení v průmyslu. V poslední době se pozornost upírala především na vrstvy na bázi TiB_2 a ZrB_2 . Vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$, připravená na pracovišti Fakulty aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni na katedře fyziky, dosahovala tvrdosti 37 GPa při velmi nízkém kompresním pnutí 0,4 GPa. Elektrická rezistivita vrstvy činila $2,3 \cdot 10^{-6} \Omega m$ a vrstva měla vysokou oxidační odolnost až do 650 °C [14]. Vrstva byla připravena pulzním magnetronovým naprašováním na aparatuře Balzers BAS 450 v čistém argonu s 15% podílem zirkonia na B_4C terči.

Vrstvy na bázi HfB_2 , na které je tato práce zaměřena, byly dosud hlavně kvůli vyšší ceně hafnia opomíjeny. Na druhou stranu, oproti vrstvám na bázi TiB_2 a ZrB_2 , disponují tyto vrstvy vyšší oxidační odolností, což dává předpoklady k využití u aplikací vyžadujících dostatečnou odolnost při vysokých teplotách, např. u senzorů v motorech nadzvukových letadel apod. [8]. U vrstev na bázi HfB_2 se však zpravidla vyskytuje vysoké vnitřní pnutí, převážně způsobené vysokou atomovou hmotností hafnia, a s ním souvisejícím tzv. peening efektem vyvolaným vyšší energií částic vylétávajících z terče. V důsledku toho mají částice při dopadu na substrát i vyšší dopadovou energii. Vysoké pnutí je jednoznačně negativní, protože má negativní vliv na adhezi vrstev k substrátu a prakticky znemožňuje jejich průmyslové využití. Budeme se tedy zabývat tím, jak snížit vnitřní pnutí při zachování mechanických vlastností, především pak tvrdosti. Nejprve se však podíváme obecněji na problematiku pnutí v tenkých vrstvách.

2.2. Problematika pnutí v tenkých vrstvách

2.2.1. Vznik pnutí

Při procesech, během kterých se tenké vrstvy vyrábí, se v těchto materiálech vytváří pnutí, které narušuje jejich vlastnosti. Toto pnutí lze obecně rozdělit na dvě složky: intrinsické pnutí a teplotní pnutí. Celkové pnutí je tedy [2] :

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} \quad (1).$$

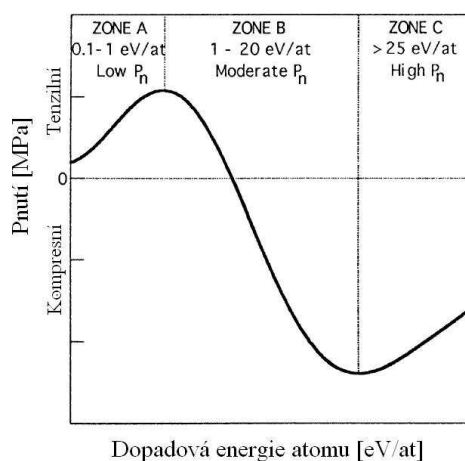
V některých materiálech [9] se vyskytuje ještě třetí složka, takzvané extrinšické pnutí σ_e . To je způsobené chemickými nečistotami a cizími molekulami, které během procesu vniknou mezi atomy vrstvy, zde se jím nebudeme podrobněji zabývat.

Intrinšickému pnutí se také říká růstové, neboť vzniká v důsledku nahromadění poruch ve struktuře materiálu během růstu vrstvy [2]. Příčinou teplotního pnutí jsou rozdílné koeficienty teplotní roztažnosti substrátu a nanášené vrstvy. Za pomoci Hookova zákona můžeme jeho hodnotu získat z rovnice [9]:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) (\alpha_s - \alpha_f) (T_r - T_s), \quad (2)$$

kde E_f je Youngův modul pružnosti, ν_f je Poissonova konstanta filmu, α_s a α_f jsou koeficienty teplotní roztažnosti substrátu a filmu, T_s je teplota substrátu a T_r je teplota, za které měření probíhalo.

Dále můžeme pnutí rozdělit podle toho, jak působí na materiál, na tenzilní (tahové) a kompresní (tlakové). V prvním případě uvnitř materiálu působí síly, které ho nutí roztahovat se. Naopak u kompresního pnutí má materiál v důsledku vnitřních sil tendenci se smršťovat. Znaménková konvence je nastavena tak, že tenzilní pnutí je uvažováno jako kladné, kompresní pnutí pak jako záporné. Jak je vidět z obrázku 1, tenzilní pnutí ve vrstvě vzniká zpravidla v případech, kdy mají dopadající částice malou kinetickou energii. Naopak kompresní pnutí je typicky způsobeno vysokou energií dopadajících částic.



Obr. 1.: Obrázek ukazuje změnu pnutí z tenzilního na kompresní, vlivem rostoucí energie dopadajícího atomu. Vlevo je oblast s nízkou hodnotou energie, uprostřed se středně velkou hodnotou energie a vpravo je oblast s vysokou energií atomu. Převzato z [9]

Na základě velikosti oblasti, kde se pnutí vyskytuje, existuje ještě dělení na makropnutí a mikropnutí [10]. Makropnutí působí v okruhu, který několikanásobně přesahuje velikost zrn. Naproti tomu mikropnutí zasahuje jen oblasti jednotlivých zrn a nepřekračuje jejich hranice. Vzniká v rámci rozdílu mikrostruktury materiálu nebo jako výsledek přítomnosti dislokací a jiných krystalických poruch. Lze očekávat, že mikropnutí existuje v jednofázových materiálech. Může se však také vytvořit ve vícefázových materiálech v důsledku různých vlastností jednotlivých fází [10].

Vnitřní pnutí lze ovlivňovat změnou některých parametrů během vytváření vrstvy. Jak uvidíme později, velký vliv má například teplota během naprašování, tlak plynu v komoře, depoziční výkon nebo chemické složení.

2.2.2. Způsoby měření pnutí

Modernizace přístrojů a pokrok v oblasti depozice tenkých vrstev nám v současnosti dovoluje měřit pnutí v tenkých vrstvách pomocí mnoha způsobů. Lze mezi nimi nalézt například metody rentgenografické, mechanické, magnetické či optické

2.2.2.1. Metoda vrtání otvorů

Během této metody se do materiálu vyvrtá otvor o hloubce zhruba odpovídající průměru, ale menší než je tloušťka vrstvy [10]. Nepoškozená oblast materiálu obsahující vnitřní pnutí zrelaxuje do jiného tvaru než opracovaná část, což umožní zpětně vypočítat hodnotu vnitřní pnutí. K tomu se používá vzorec:

$$\sigma = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) \bar{A} + (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) \bar{B} \cos 2\beta, \quad (3)$$

kde \bar{A} a \bar{B} jsou konstanty vrtání a β je úhel mezi osou a směrem maximálního pnutí σ_{\max} .

2.2.2.2. Metoda ohýbání

V dnešní době je to jedna z nejpoužívanějších metod založená na ohybu materiálu. Nános vrstvy vyvolá pnutí, které zapříčiní ohyb substrátu [10]. Velikost ohybu potom může být měřena kontaktní metodou (za pomoci tenzometrů) nebo bez přímého kontaktu (použitím videa nebo laserového skenování). Vztah mezi zakřivením a vnitřním pnutím odpovídá Stoneyho rovnici:

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{t_f} \left[\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right], \quad (4)$$

kde E_s je Youngův modul pružnosti, ν_s je Poissonova konstanta, t_s je tloušťka substrátu a t_f tloušťka filmu a R_1 a R_2 je úhel zakřivení před a po depozici. Dále se předpokládá, že $t_f \ll t_s$.

2.2.2.3. Metoda rentgenové difrakce

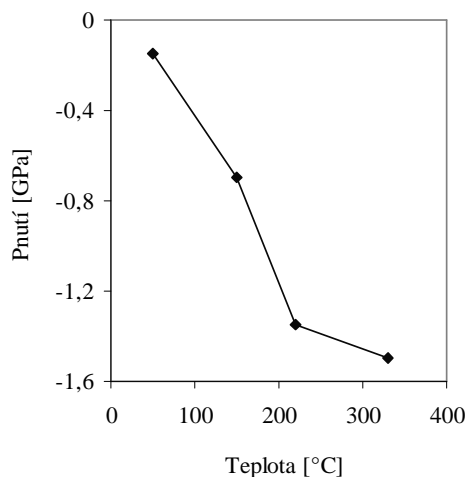
V současnosti taktéž velmi rozšířená nedestruktivní metoda využívající skutečnost, že k difrakci dochází v přesně definované poloze atomových rovin vzhledem k přímému svazku. Makropnutí způsobuje změnu mezivinných vzdáleností. To má za následek posunutí difrakčních maxim a tedy změnu úhlu θ v Braggově rovnici. Na základě toho můžeme spočítat elastické napětí, které nám ve vztahu s Youngovým modulem pružnosti a Poissonovou konstantou dá hodnotu vnitřního pnutí. Makropnutí je tedy možné stanovit na základě posunu píků v rentgenovském spektru. Naopak v případě mikropnutí se odlišují mezivinné vzdálenosti mezi jednotlivými zrny, což ve svém důsledku vede k rozšíření difrakčního píku. Toto rozšíření způsobené mikropnutím je nutné odlišit od rozšíření způsobeného samotnou velikostí zrn, případně jinými faktory. To je možné provést díky odlišnému profilu, který nastává při různých příčinách rozšíření. Podrobněji je problematika měření pnutí metodou rentgenové difrakce popsána např. v [11].

2.3. Vliv depozičních parametrů na pnutí

2.3.1. Vliv teploty

Lze očekávat, že pokud budeme chtít vyrobit vrstvu s nižším kompresním pnutím, budeme muset pracovat za nižších teplot. Vysoká teplota totiž dodá atomům naprašované látky větší energii, což se v souladu s výše uvedeným projeví vyššími hodnotami kompresního pnutí.

V článku [1] byly zkoumány vrstvy HfB_2 , které byly připravovány RF magnetronovým naprašováním. Všechny vrstvy byly 0,1 μm tenké, naprašované na křemíkové plátky, tlak v komoře vyplněné argonem byl před depozicí $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Terč měl průměr 15,24 cm a byl z HfB_2 s 99,9% čistotou. Teplota se během experimentu pohybovala v rozmezí od 100 °C do 400 °C.



Obr. 2.: Graf zobrazuje vnitřní pnutí v závislosti na teplotě.

Převzato z [1]

Krystalická struktura byla zkoumána pomocí rentgenovské difrakce. Bez zahřívání substrátu byla látka amorfni, avšak při teplotě cca 300 °C vykazovala krystalickou strukturu s orientací (001). Makroskopické pnutí vrstvy bylo vypočteno na základě změn zakřivení křemíkového substrátu vzhledem k přidání vrstvy HfB₂. Výpočet vnitřního pnutí proběhl pomocí Stoneyho rovnice.

Vliv teploty na vnitřní pnutí byl poměrně velký, přičemž s rostoucí teplotou se zvětšovalo i kompresní pnutí uvnitř vrstvy. Hodnoty -1,5 GPa dosáhlo při teplotě 330 °C. U vrstev s vybranou rezistivitou 300 μΩcm ještě navíc probíhalo měření pnutí v závislosti na teplotě při zahřívání a ochlazování. V první části (zahřívání) docházelo ke zhušťování a pnutí se pohybovalo okolo -0,6 GPa, při ochlazování pnutí klesalo až k hodnotám 0,3 GPa, takže se jednalo o tenzilní pnutí. Ani po osmi cyklech nedošlo k žádným výrazným změnám v tomto trendu.

2.3.2. Vliv tlaku

Pokud budeme pro závislost vnitřního pnutí na tlaku uvažovat jednoduchý model založený na energii dopadajících atomů a popsany pomocí obrázku 1, měl by rostoucí tlak zákonitě vést ke snížení této energie v důsledku častějších srážek a tudíž k postupnému přechodu od kompresního k tenzilnímu pnutí. Podívejme se na to, do jaké míry se tento trend projevuje v různých studiích.

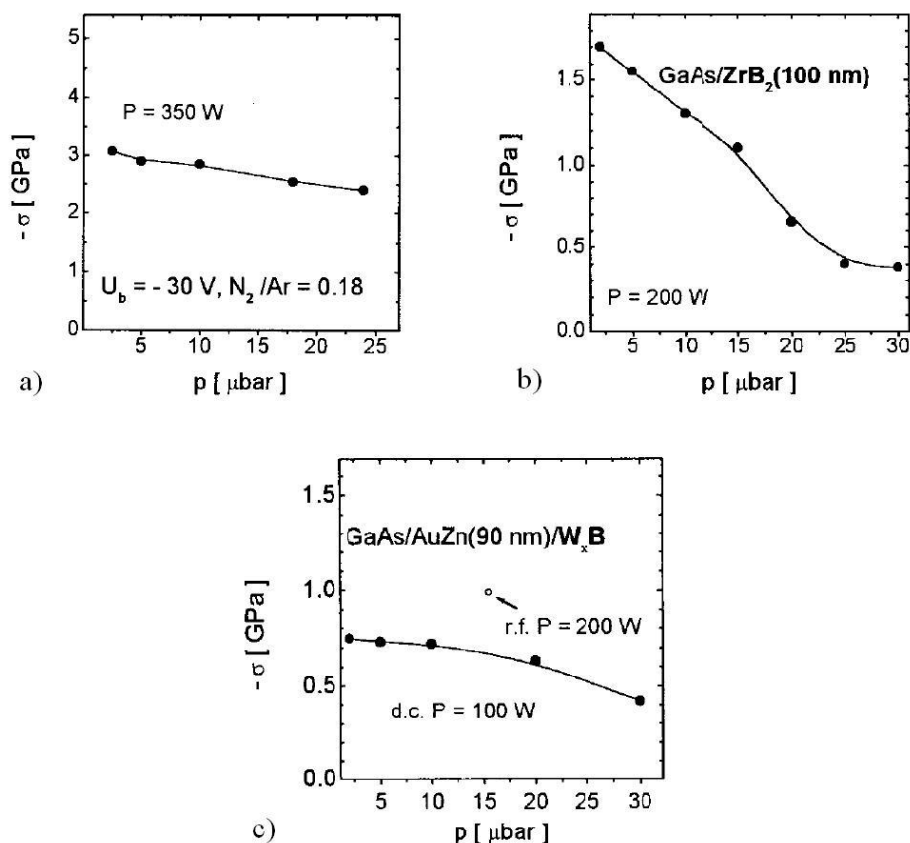
Stejný článek [1] jako v kapitole o vlivu teploty se zabýval také závislostí pnutí na tlaku. Experiment provázely stejné podmínky jako jsou popsány výše. Výsledek není nijak

překvapivý, čím menší byl depoziční tlak, tím větší bylo i pnutí. Tlak se pohyboval mezi 0,27 Pa a 2,1 Pa, největší kompresní pnutí se projevilo právě při hodnotě 0,27 Pa a to -2,2 GPa.

Výsledky o vlivu tlaku byly publikovány také v článku [4]. Zde se jednalo o vrstvy TiN, ZrB₂ a W₂B. Vrstva TiN byla připravována RF naprašováním z titanového terče (s čistotou 99,99%) ve směsi argonu a dusíku. Na zbylé dvě vrstvy, ZrB₂ a W₂B, byl použit složený terč (s čistotou 99,5%) v argonové atmosféře. Průměr terče byl v obou případech 7,5 cm a vzdálenost od substrátu 6,5 cm. Jako substráty byly použity destičky AuZn a GaAs o tloušťce 360 μm a rozměrech 10 x 10 mm. K měření tloušťky vrstev byl použit přístroj Alphastep 200, pnutí bylo zjištěno pomocí přístroje Tencor FLX 2320 na základě ohybu vzorku a následného výpočtu ze Stoneyho rovnice a struktura a fázové složení byly zjištěny pomocí rentgenovské difrakce. Teplota se pohybovala v intervalu od 320 °C do 420 °C. Veškeré mechanické a elektrické vlastnosti byly měřeny na vrstvách o tloušťce 100 nm.

Vrstvy TiN projeví očekávaný trend, kdy se s rostoucím tlakem vnitřní pnutí zmenšovalo. U těchto vrstev nebyl pokles až tak markantní, protože při zvýšení tlaku z 5 μbar na 25 μbar se pnutí snížilo pouze o 0,5 GPa z -3GPa na -2,5 GPa. To lze vysvětlit tím, že při větším tlaku mají rozprášené ionty větší pravděpodobnost, že se srazí s atomy plynu. Tím se sníží jejich střední volná dráha a na substrát dopadají s menší energií [3].

U vrstev ZrB₂ byl vliv tlaku nejvýraznější a projevil se mnohem více než u ostatních dvou vrstev. Pokud byl tlak zvýšen až na 30 μbar, vnitřní pnutí postupně klesalo z -1,7 GPa na -0,38 GPa. Dále se ukázalo, že pokud byla vrstva ZrB₂ deponována za tlaku 5 μbar a výkonu 200 W, vykazovala polykrystalickou (hexagonální) strukturu, zatímco při tlacích větších než 20 μbar byla vrstva amorfni. Tlak zde měl tudíž výrazný vliv nejen na vnitřní pnutí, ale i na strukturu vrstvy



Obr.3.: Vliv tlaku p na kompresní pnutí σ v tenkých vrstvách. a) vrstva TiN, b) vrstva ZrB₂, c) vrstva W₂B. Převzato z [4]

Podobných výsledků jako v předchozích případech bylo dosaženo i u vrstvy W₂B. Ke snížení vnitřního pnutí sice došlo, ale stejně jako v prvním případě opět nebylo tak výrazné. Tlak vzrůstal z 5 μbar na 30 μbar a pnutí naopak klesalo z -0,75 GPa na -0,4 GPa. Pomocí rentgenovské difrakce bylo zjištěno, že během vytváření vrstvy vznikají dvě fáze, a to W₂B a β -WB.

Článek [3] zkoumal vrstvy TiN, ZrN a TaN. Depozice probíhala za teploty 300 °C na 210 μm tenkých křemíkových destičkách. Použito bylo DC naprašování nevyváženým magnetronem a titanový terč (99,995 % čistoty), zirkoniový terč (99,92 % čistoty) a tantalový terč (99,995 % čistoty), všechny o průměru 7,5 cm, chlazené vodou a vzdálené 18 cm od substrátu. Tlak v komoře před depozicí byl $2 \cdot 10^{-6}$ Pa a prostředí bylo tvořeno argonem a dusíkem. Substrát byl zavěšený na volně připevněném držáku, což dovolilo sledovat vývoj pnutí během naprašování vícepruskovým optickým senzorem založeným na měření zakřivení.

Vývoj pnutí v tomto experimentu souvisí se změnou energie dopadajících částic. Ty totiž v komoře narážejí na atomy plynu a zkracuje se tak jejich střední volná délka [3]. Za

pracovního tlaku 0,2 Pa je střední volná délka částic pro Ti 23 cm pro Zr 20 cm a Ta 17 cm, což zhruba odpovídá vzdálenosti terčů od substrátu. Pokud se ale pracovní tlak zvýší na 0,5 Pa, střední volná dráha se zkrátí u Ti na 9 cm, u Zr na 8 cm a u Ta na 7 cm, protože ke srážkám dochází mnohem častěji. Tím pádem je i menší energie a ve výsledku i menší vnitřní pnutí ve vrstvě. Ukazuje se ale, že tato energie (a potažmo i pnutí) je ovlivněno hmotností naprašovaného prvku [3]. S rostoucí hmotností kovu na terči výrazně roste i energie naprašovaných atomů, u těžších kovů je tedy pnutí vyšší než u lehkých kovů. Relativní atomová hmotnost titanu je 47,9 g/mol a ve vrstvě TiN bylo pnutí 0,16 GPa, oproti tomu tantal má relativní atomovou hmotnost 180,9 g/mol a vrstva TaN měla pnutí -5,0 GPa. Proto neměl větší tlak pracovního plynu takový vliv na vrstvu tantalu jako na vrstvu titanu.

	λ (cm)		E_{sp} (eV)	
	$P_{tot} = 0.2$ Pa	$P_{tot} = 0.5$ Pa	$P_{tot} = 0.2$ Pa	$P_{tot} = 0.5$ Pa
Ti	23	9	~17	~3
Zr	20	8	~28	~7
Ta	17	7	~33	~16

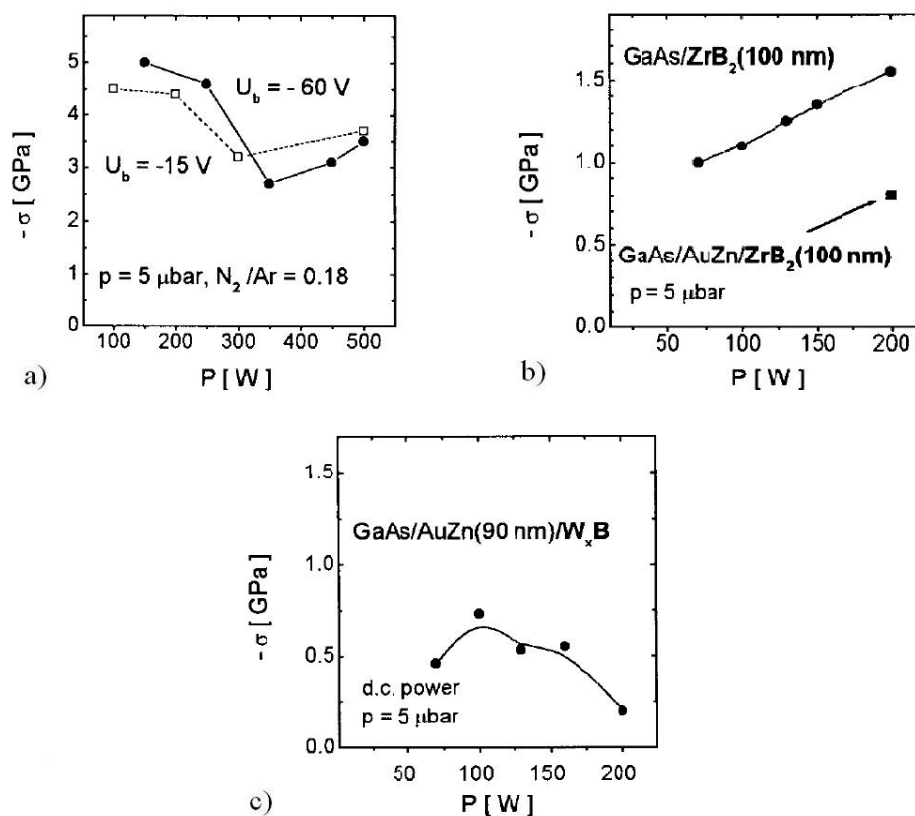
Tab. 1.: Tabulka ukazuje jak se změnila střední volná dráha λ a průměrná energie E_{sp} naprašovaných částic s rostoucím pracovním tlakem P_{tot} .

Převzato z [3]

2.3.3. Vliv výkonu

Dalším parametrem, kterým lze ovlivňovat velikost pnutí je depoziční výkon. Experiment v článku [4], jehož podmínky jsou již jednou popsány výše, se touto problematikou zabýval hned u tří vrstev.

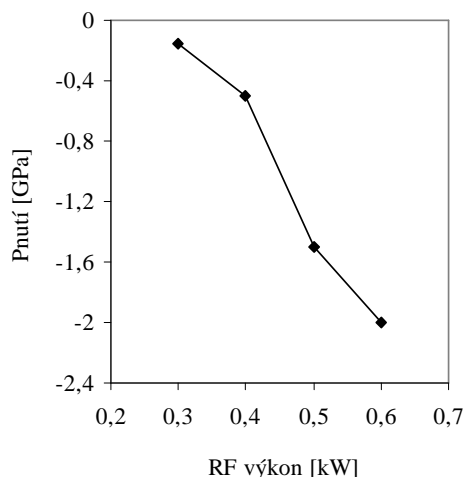
Pnutí ve vrstvě TiN, tenké 100 nm a nanášené za tlaku 5 μ barů, projevovalo dosti nezvyklý průběh. Při 150 W dosahovalo maximální kompresní pnutí hodnoty - 5 GPa, poté s rostoucím výkonem klesalo až na hodnotu -2,7 GPa při 350 W a nakonec zase rostlo. Průběh u vrstvy ZrB₂ byl jednoznačnější. Pnutí uvnitř vrstvy při 75 W bylo 1,0 GPa, ale tentokrát s rostoucím výkonem rostlo, navíc s téměř lineární závislostí. Při 200 W bylo pnutí již 1,55 GPa. Naprašování opět probíhalo při tlaku 5 μ barů a tloušťka vrstvy byla 100 nm. Při stejných podmínkách probíhalo i naprašování vrstvy W₂B. Pnutí uvnitř ní však vykazovalo podobně chaotické chování jako ve vrstvě TiN. Nejprve bylo vnitřní kompresní pnutí při 70 W -0,5 GPa a jak se výkon zvyšoval, rostlo. Při 100 W dosáhlo hodnoty -0,75 GPa, tehdy bylo kompresní pnutí maximální, poté začalo klesat až na -0,25 GPa při výkonu 200 W.



Obr. 4.: Závislost kompresního pnutí na depozičním výkonu ve vrstvě a) TiN , b) ZrB_2 , c) W_2B . Převzato z [4]

Z výsledků z tohoto článku [4] je tedy patrné, že výkon může mít velký dopad na vnitřní pnutí, ale tento dopad je velmi nejednoznačný a u různých typů vrstev může působit zcela odlišně.

Studie [1], která zkoumala vliv teploty a tlaku, obsahuje také zajímavé informace z hlediska vlivu výkonu. Zde probíhalo nanášení vrstev pomocí RF naprašování za provozního tlaku 0,9 Pa. Závěry z tohoto výzkumu jsou příznivější, protože se ukázalo, že vliv výkonu na vnitřní pnutí má jasný průběh. Čím větší byl výkon během naprašování, tím větší byly i hodnoty kompresního pnutí. Pokud byl výkon jen 0,3 kW, bylo pnutí -0,15 GPa a při vyšším výkonu 0,6 kW dosáhlo pnutí hodnoty -2 GPa.



Obr. 5.: Dopad depozičního výkonu na kompresní pnutí.

Převzato z článku [1]

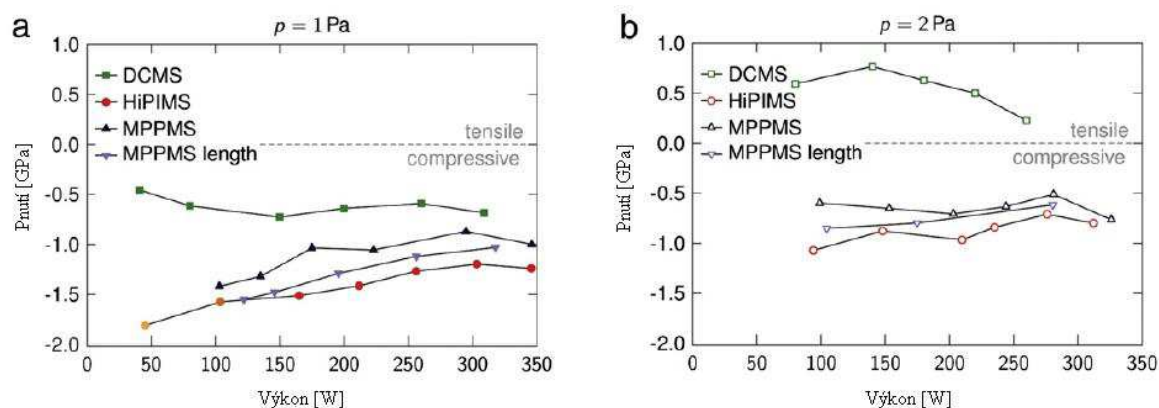
V dalším článku [5] věnovaném vlivu depozičních podmínek na pnutí byl využit nevyvážený magnetron s terčem z niobu o průměru 5 cm, jenž byl napájen třemi různými zdroji: HÜTTINGER Electronic HMP2/1 HiPIMS (vysokovýkonové pulzní naprašování), ZPulser Axia 180 MPPMS (pulzní naprašování se středně vysokým výkonem) a konečně Advanced Energy MDX 1K DCMS (konvenční DC magnetronové naprašování). Doba trvání HiPIMS pulzů byla pevně stanovena na 200 μ s, u MPPMS pulzů na 1500 μ s. V obou případech byla frekvence 50 Hz. Průměrný výkon P byl počítán pomocí vztahu

$$P = f \int_0^T U_C(t) I_C(t) dt, \quad (5)$$

kde t je čas, U_C je napětí na katodě, I_C je proud na katodě a T je doba jednoho pulzu, během které je proud na katodě nenulový. Pokus probíhal v atmosféře tvořené čistým argonem za dvou pracovních tlaků $p = 1$ Pa a $p = 2$ Pa. Niobová vrstva byla připravována na křemíkovém substrátu (s orientací 100) vzdáleném 10 cm od terče. Vnitřní pnutí bylo posuzováno před vytvořením a po vytvoření vrstvy pomocí metody ohýbání a výsledná hodnota byla dopočítána pomocí Stoneyho rovnice.

Za pracovního tlaku 1 Pa, bylo pnutí kompresní u všech tří způsobů napájení. U DCMS pnutí zvolna rostlo s rostoucím výkonem. U ostatních způsobů napájení pnutí klesalo a pohybovalo se kolem -1,0 GPa a -1,5 GPa. Za tlaku 2 Pa se pnutí u DCMS projevilo dokonce jako rozpínavé a s rostoucím výkonem se blížilo nule. U HiPIMS a MPPMS zůstalo pnutí kompresní, ale nepatrně se zmenšilo (-0,5 až -1,0 GPa). Z obrázku 6 je vidět, že za obou

pracovních tlaků a u všech způsobů napájení nebyl vliv výkonu na změnu pnutí příliš velký a navíc nebyl jednoznačný.



Obr. 6.: Závislost vnitřního pnutí na výkonu. a) při tlaku $p = 1 \text{ Pa}$ b) při tlaku $p = 2 \text{ Pa}$
Převzato z článku [5]

Na základě článků [1, 4, 5] nelze jednoznačně určit, jak je vnitřní pnutí ovlivněno výkonem. U některých vrstev pnutí s rostoucím výkonem klesalo, u některých stouvalo a u některých kolísalo. Je však vidět, že dopad výkonu na vnitřní pnutí může mít velký vliv, který však dosud nebyl systematicky prozkoumán ani z experimentálního, ani z teoretického hlediska.

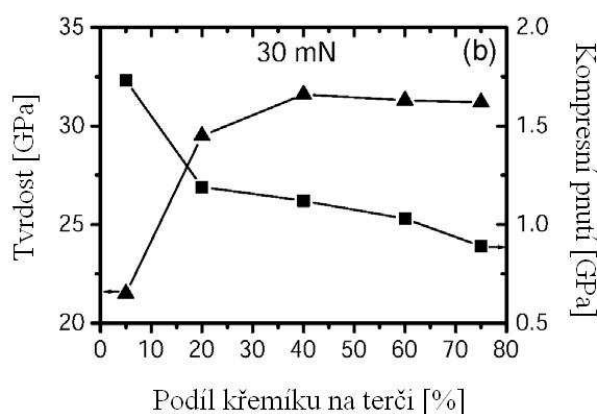
2.4. Vliv prvkového složení vrstvy na pnutí

Změníme-li chemické složení vrstvy, lze očekávat, že se tím více či méně změní i její vlastnosti. Toho můžeme docílit například různými příměšovými prvky, které budou tvořit část povrchu na rozprašovaném terči. Jejich vyražené atomy se poté stanou součástí vnitřní struktury naprašované vrstvy a ovlivní tak její vlastnosti.

Možnost měnit velikost vnitřního pnutí pomocí chemického složení potvrzuje článek [15]. V něm byl na základě experimentu prokázán pozitivní vliv křemíku na pnutí ve vrstvě. Naprašování probíhalo v aparatuře Balzers BAS 450 PM za použití nevyváženého magnetronu. Vrstva Si-B-C-N byla deponována na křemíkový nebo skleněný substrát v prostředí tvořeném směsí argonu a dusíku ($25 \% \text{ N}_2 + 75 \% \text{ Ar}$) z terče pokrytého křemíkem, uhlíkem a borem. Podíl křemíku na terči se pohyboval v rozmezí $5 \% - 75 \%$ a byl pozorován jeho vliv na kompresní pnutí ve vrstvě. Vzdálenost mezi terčem a substrátem

měřila 10 cm a tlak v komoře byl 0,5 Pa. Teplota substrátu byla 350 °C. Vnitřní pnutí bylo měřeno profilometrem Dektak a následně spočítáno pomocí Stoneyho rovnice.

Ukázalo se, že zvýšení podílu křemíku na terči vedlo v souladu s očekáváním k nárůstu koncentrace atomů křemíku ve vrstvě. Z původních 8 % se podíl křemíku ve vrstvě zvýšil na 46 %. V důsledku toho se prudce zvýšila i tvrdost až na hodnotu 32 GPa. Naopak kompresní pnutí ve vrstvě se snížilo. Při 5 % křemíku na terči bylo 1,7 GPa zatímco při 75 % křemíku na terči kleslo na hodnotu 0,9 GPa. Podrobný průběh změny tvrdosti a pnutí je vidět na obrázku 7.



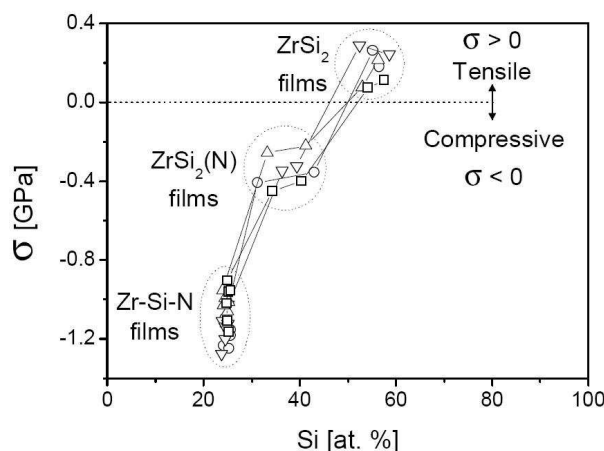
Obr. 7.: Znázorňuje vliv křemíku na tvrdost a kompresní pnutí vrstvy Si-B-C-N.

Převzato z [15]

Schopnost křemíku omezit kompresní pnutí je vysvětlena v článku [16] pomocí počítačových simulací. Ty byly zaměřeny na vzorky s přesným složením $\text{Si}_{32}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{N}_{52}$ a $\text{Si}_{32}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{N}_{52}\text{Ar}_6$. Na základě těchto simulací se zjistilo, že vrstva SiBCN se snaží vytvářet homogenní strukturu bez přítomnosti argonu. Pokud byly atomy argonu zahrnuty do simulace, utvořil se kolem nich shluk atomů křemíku. Předpokládá se, že hnací silou pro tuto segregaci je energeticky výhodné uspořádání atomů s delšími a pružnějšími vazbami obsahujícími křemík. To vysvětluje, proč je křemík schopný potlačit pnutí.

V práci [2] se také vyskytuje zmínka o vlivu křemíku. Silná redukce pnutí byla zjištěna například u vrstev Ti-Si-N, Zr-Si-N nebo Ta-Si-N. Velmi důležité přitom je, že snížení pnutí bylo dosaženo bez nežádoucího snížení tvrdosti vrstev. Obrázek 8 ukazuje snižování kompresního pnutí ve vrstvě Zr-Si-N v důsledku zvyšování podílu křemíku. Při 50 % křemíku se dokonce pnutí změnilo v tenzilní. Při naprašování byl použit terč ze slitiny

ZrSi₂ a křemíkový substrát se strukturou (100). Vzdálenost mezi nimi byla 5 cm, tlak v komoře byl 0,7 Pa a teplota 500 °C.

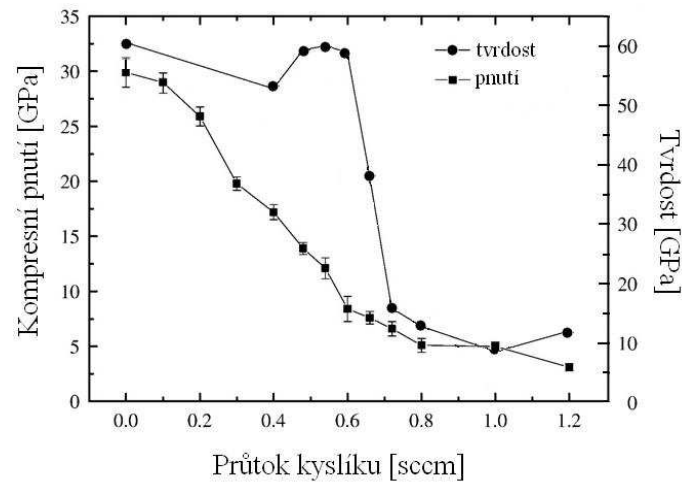


Obr. 8.: Pokles kompresního pnutí při rostoucím podílu křemíku.

Převzato z [2]

Dalším příměsovým prvkem, kterým lze regulovat pnutí může být například kyslík. Na snížení pnutí ve vrstvách BN pomocí něj je zaměřen např. článek [12]. Vrstvy zde byly deponovány RF magnetronovým naprašováním z kruhového bor-nitridového terče (s čistotou 99,99%) o průměru 7,5 cm. Jako substrát byla využita křemíková destička s orientací (100). Vzdálenost mezi terčem a substrátem byla 15 cm. Výkon byl 500 W při frekvenci 13,56 MHz. Teplota byla udržována kolem 350 °C. Atmosféra tvořená argonem, dusíkem a kyslíkem byla natlakována na 0,3 Pa.

Ukázalo se, že s rostoucím průtokem kyslíku se kompresní pnutí snižovalo, viz obrázek 9. Při nulovém průtoku kyslíku byla hodnota kompresního pnutí 30 GPa. Ovšem už při průtoku 0,2 sccm (standardní kubický centimetr za minutu) pnutí kleslo o 5 GPa. Pokud se hodnota průtoku zvýšila na 0,6 sccm, kompresní pnutí činilo již jen 7,5 GPa, přičemž tvrdost se z původních 60 GPa snížila jen o 2 GPa na 58 GPa. S ještě větším průtokem se kompresní pnutí zmenšovalo už jen pozvolna, avšak tvrdost prudce klesala až k hodnotám kolem 10 GPa, což bylo způsobeno transformací původně kubické mřížky na mřížku hexagonální.



Obr. 9.: Vliv průtoku kyslíku na kompresní pnutí a tvrdost.

Převzato z [12]

Výsledky experimentu z článku [12] byly vysvětleny teoretickou prací [13], ve které byla celá situace namodelována. Při výpočtech se bralo v úvahu 64 atomů v pravidelné krychlové mřížce BN nebo 66 atomů v krychlové mřížce BN včetně dvou intersticiálních atomů kyslíku. Modelování zde potvrdilo a podrobněji vysvětlilo snížení kompresního pnutí vlivem kyslíku ve vrstvě.

3. Cíle bakalářské práce

Cíle bakalářské práce:

- Prostudovat současný stav problematiky v oblastech přípravy a vlastností materiálů na bázi HfB_2 se zaměřením na otázky související s vnitřním pnutím těchto vrstev.
- Zvládnout přípravu vrstev na bázi HfB_2 na depoziční aparatuře Balzers BAS 450.
- Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky a vnitřního pnutí vrstev.
- Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev, především pak jejich vnitřním pnutím.

4. Metody zpracování

4.1. Rozdělení depozičních procesů

Metody depozic tenkých vrstev můžeme rozdělit na dva typy. Jedná se o chemickou depozici (Chemical Vapour Deposition - CVD) a fyzikální depozici (Physical Vapour Deposition - PVD).

Jak už název CVD napovídá, jedná se o chemickou metodu, při níž se používá směs reaktivních plynů, která je zahřáta na teplotu kolem 1000 °C. Reakční složky přiváděné do aparatury jsou v plynném skupenství a heterogenní reakcí tak vzniká vrstva na povrchu substrátu. Postupem času bylo díky využití plazmatu (tzv. Plasma-enhanced CVD) nebo snížení tlaku docíleno výrazného snížení depoziční teploty až na 300 °C.

Metoda PVD depozice využívající fyzikální princip odpaření nebo odprašení, bývá obvykle ekologicky šetrná. Do děje nevstupuje nebezpečný materiál a neuvolňují se jedovaté látky. Při procesu nejprve dochází k převedení materiálu obsaženého na terči (ten bývá tvořen Si, Ti, Cr, Al,...) do plynné fáze. Následně jsou tyto páry pomocí elektromagnetického pole (nebo pouhým stoupáním par) přesouvány k substrátu. Jako substrát bývá nejčastěji využívána ocel, hliník či dokonce plast. V konečné fázi se na povrchu substrátu vytvoří tenká vrstva.

Tloušťku těchto vrstev můžeme přesně řídit. Dále lze pomocí PVD vytvářet mnoho kombinací vrstev, které vynikají vysokou odolností proti teplotě a tření. K deponování vrstev dochází ve vakuu, při teplotách zpravidla nižších než u CVD. Tepelným odpařováním materiálu na terči či jeho bombardováním ionty lze dosáhnout vysoké čistoty.

4.1.1. Napařování a naprašování

Při napařování se materiál zahřeje natolik, že změní svoje skupenství a odpaří se. Páry poté stoupají až k povrchu substrátu, kde kondenzují a vytváří tenkou vrstvu. Odpařovaný terč je v tekutém stavu, je tedy nutné, aby se nacházel ve spodní části přístroje. K odpařování materiálu z terče se využívá elektronový svazek, laser nebo obloukový výboj. Jelikož proces probíhá ve vakuu, vyskytuje se též název vakuová depozice.

Oproti napařování se během naprašování materiál z terče vyráží energetickými ionty a poté kondenzuje na substrátu. Terč, který je spojen se záporným pólem, se též nazývá katoda. Naproti němu je umístěn substrát, plocha na které se vrstva vytváří. Blízko ní hoří doutnavý

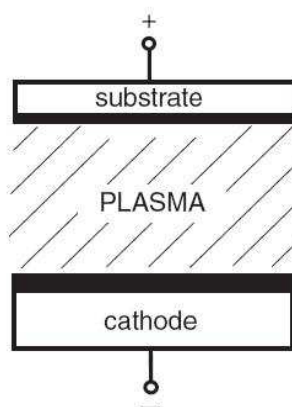
výboj, což je vysoce ionizovaný plyn tvořený elektrony, ionty a neutrálními částicemi, zvaný plazma.

Proces naprašování se odehrává v komoře naplněné pracovním plynem (nejčastěji se používá Ar), ve které je tlak snižován až na 10^{-3} Pa. Kladné ionty tohoto plynu, urychlované elektrickým polem, vyrážejí částice z naprašovaného materiálu z plochého nebo válcového terče. Tyto neutrální částice pak prochází oblastí ionizovaného plynu, dopadají na povrch substrátu, kondenzují a vytváří tenkou vrstvu. Tento děj probíhá za přítomnosti plazmatu v prostředí tvořeném inertním (nereaktivním) plynem. Ten má díky plné valenční slupce velmi nízkou reaktivitu a nereaguje tak s látkou na povrchu.

Druhou možností je prostředí tvořené směsí inertního a reaktivního plynu. V tomto případě se atomy reaktivního plynu stávají součástí tenké vrstvy a výrazně tak ovlivňují její vlastnosti. Jako reaktivní plyn se obvykle využívá dusík nebo kyslík. Tuto metodu nazýváme reaktivní depozicí.

4.1.2. Diodové naprašování

Při diodovém naprašování je substrát umístěn na anodě (kladné elektrodě) a je zcela obklopen plazmatem [6]. Je tedy vystaven proudu elektronů, které ho bombardují. Proces probíhá za tlaku vyššího než 1 Pa a napětí se pohybuje v rozmezí 1 až 5 kV. Rychlost diodového naprašování je značně menší než u napařování, což je také hlavním důvodem, že se tato metoda nepoužívá v průmyslu.



Obr. 10.: Struktura uspořádání přístroje při diodovém naprašování

Převzato z článku [6]

4.1.2.1. DC naprašování

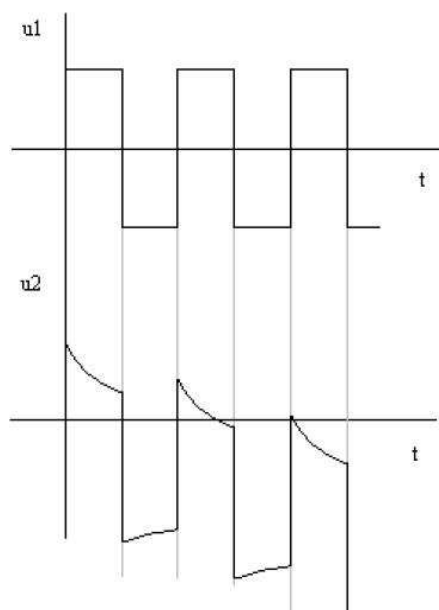
Jako první bylo vyvinuto DC naprašování, a to díky své jednoduchosti. Na terč je přivedeno záporné napětí v řádu několika kV. Terč je tedy vlastně katodou a proto se také užívá název katodové naprašování. Během procesu musí být dosaženo poměrně vysokého tlaku, aby mohl probíhat výboj. Tím se zároveň zvyšuje ionizační účinnost. Pokud je však tlak zvýšen příliš, dochází k častějším srážkám rozprášených částic s atomy plynu a účinnost depozice se snižuje.

Velkou nevýhodou je nemožnost rozprašovat nevodivé materiály, velká spotřeba energie při chlazení soustavy, pomalý růst vrstvy nebo velmi vysoké napětí. Hlavním důvodem, proč se tato metoda přestala využívat, je však fakt, že při nutném vysokém tlaku v systému dochází k velkému počtu srážek.

4.1.2.2. RF naprašování

Vzhledem k tomu, že DC naprašování neumožňovalo rozprašovat nevodivé materiály, vznikla metoda RF naprašování (radiofrekvenční naprašování). Ta je založena na využití střídavého napětí na elektrodách, nejčastěji při frekvenci 13,56 MHz. Elektroda, na kterou je připojeno střídavé napětí, se z důvodu vyšší pohyblivosti elektronů, nabíjí záporně. Elektroda s dielektrickým materiálem (rozprašovaný terč) se chová jako střídavě nabíjený a vybíjený kondenzátor.

Protože elektrony mají větší pohyblivost než kladné ionty, dochází k poklesu napětí na terči. To tedy pomalu klesá a z kladných hodnot se dostane až do záporných. Průběh je vidět na obrázku, kde u_1 je napětí přiváděné na terč a u_2 je reálné napětí. Po určitém čase bude u_2 už jen záporné, to znamená, že se chová jako DC terč a je bombardován kladnými ionty, které rozprašují atomy terče.



Obr.11.: Průběh napětí při RF naprašování, kde u_1 je napětí přiváděné na terč, u_2 je reálné napětí. Převzato z [7]

Přestože je výboj udržitelný za nižších napětí a tlaků než u DC naprašování, v praxi se RF naprašování téměř nepoužívá. Je to hlavně z důvodu malé depoziční rychlosti, díky které není metoda příliš efektivní.

4.1.3. Naprašování magnetronem

V magnetronovém naprašování se využívá magnetického pole k usměrňování vyrážených sekundárních elektronů do blízkosti katody. Magnetický obvod umístěný za naprašovanou katodou (terčem) nad jejím povrchem vytvoří magnetické pole. V tomto tunelu z magnetických siločar se vytváří velmi husté plazma, neboť dráha elektronů vedených magnetickým polem se znatelně prodlouží a dojde k častějším kolizím. Tím je plyn nad katodou velmi efektivně ionizován [6].

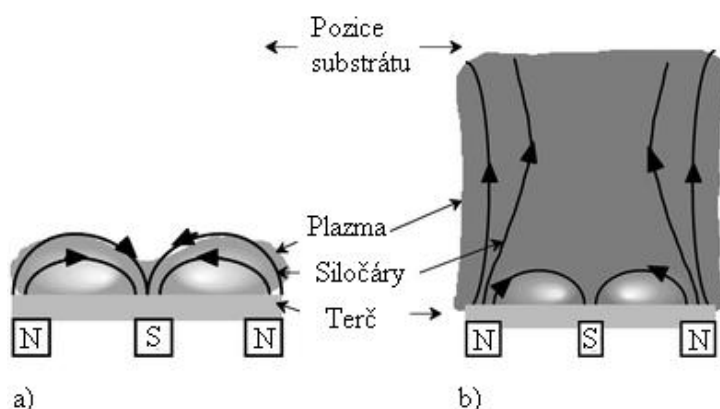
Spolu se sekundárními elektrony (které vytvářejí hustější plazma) jsou vyráženy další částice. Tyto částice prochází plazmatem a na substrátu, který může být napájen předpětím, vytváří vrstvu. V současné době jde o nejčastěji používanou metodu. Výhodou je snadná depozice i z těžkovitelných materiálů, navíc lze potahovat i větší plochy.

4.1.3.1. Naprašování DC magnetronem

Existují dva způsoby naprašování DC magnetronem. Prvním způsobem je použití vyváženého magnetronu, u kterého se výboj drží v blízkosti terče, kde je magnetické pole

nejsilnější [6]. To umožňuje umístit substrát do zóny méně hustého plazmatu nebo dokonce úplně mimo něj. Díky tomu, může jako substrát posloužit i materiál citlivý na teplotu. Mezi výhody tohoto způsobu se řadí vysoká rychlost naprašování. Ta je způsobena velice nízkými energetickými ztrátami, neboť za nízkých tlaků, kterých jsme schopni dosáhnout tím, že vytvoříme husté plazma v blízkosti terče, nebude docházet k téměř žádným srážkám. Navíc není nutné pracovat za vysokého napětí.

Vzhledem k tomu, že se plazma drží blízko terče a substrát leží mimo, je poměrně obtížné řídit mikrostrukturu narůstající vrstvy a vytvořit tak hustou a kompaktní vrstvu [6]. Proto se využívá druhý způsob s nevyváženým magnetronem. Ten se liší tím, že vnější magnet magnetronu je silnější než vnitřní a vytváří se tak odlišné magnetické pole. Některé siločáry se v blízkosti terče neuzavrou a dovolí tak plazmatu, aby se dostalo až na substrát. Hlavní výhodou nevyváženého magnetronu je možnost průběžně kontrolovat rozdělení magnetického pole nad terčem a udržet konstantní napětí výboje po celou dobu procesu. Lze také vytvářet vrstvy s menším vnitřním pnutím a větší hustotou.



Obr. 12.: Rozdíl mezi a) vyváženým a b) nevyváženým magnetronem

4.1.4. Reaktivní naprašování

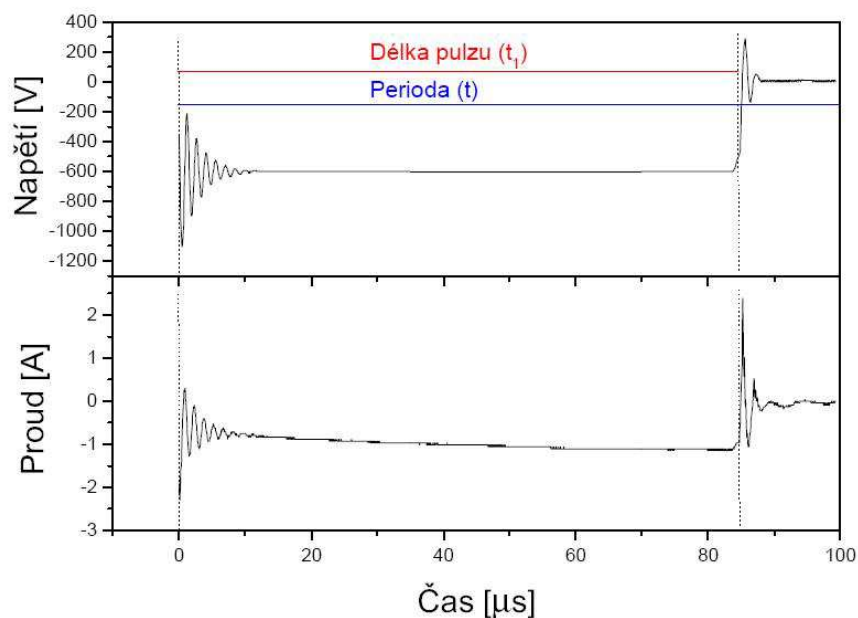
O reaktivní naprašování se jedná tehdy, pokud je kovový terč rozprašován ve směsi argonu a reaktivního plynu. Atomy reaktivního plynu (například kyslíku nebo dusíku) a atomy rozprašené z terče spolu reagují a vytvoří na substrátu tenkou vrstvu. Touto metodou lze vytvořit široké spektrum prakticky zajímavých sloučenin. Je možné je připravit při přijatelných depozičních podmínkách a jejich stechiometrie a složení lze snadno řídit. Terč může být jednoprvkový s vysokou čistotou, navíc je většinou kovový, tzn. elektricky vodivý, takže odpadá nutnost použití drahých RF zdrojů, které mají pomalejší depoziční rychlosti.

S přítomností reaktivního plynu je však spjata mnoho problémů, mezi něž patří například hystereze nebo vznik mikro oblouků.

4.1.5. Magnetronové naprašování pulsním magnetronem

Modifikací klasického DC magnetronu vznikly vysokovýkonové magnetrony, které mají podstatně vyšší stupeň ionizace, což vede k tomu, že struktura vzniklých vrstev bude čistě amorfni. Aby bylo tohle možné, je nutné zvýšit hustotu plazmatu před magnetronem. Toho docílíme zvýšeným výkonem zdroje. Je však třeba dávat pozor na přehřátí zdroje a následné roztavení terče. Výsledkem je použití pulzu, který na krátký čas dodá vysoký výkon, mezi pulzy můžeme terč chladit. Protože tepelné vlastnosti terče jsou ovlivněny průměrným výkonem, jsou pulzy ideálním řešením.

Plazma v aparatuře dosahuje vysoké hustoty a velká část materiálu je ionizována. Počet iontů rozprašované látky může být při přechodu k substrátu řízen elektrickým a magnetickým polem. Vyšší energie nanášeného materiálu se po dopadu na substrát projeví lepšími kvalitami tenké vrstvy. Proto se pulsní magnetron považuje za vhodnou volbu pro růst vrstev za pomoci iontů.



Obr. 13.: Průběh napětí a proudu při pulsní magnetronové depozici na aparatuře Balzers.

Převzato z [7]

Mezi výhody pulzního naprašování patří také možnost vybití dielektrické vrstvy, která se při reaktivním naprašování tvoří na povrchu terče. Aby se předešlo vytvoření oblouku, je třeba

zvolit tvar impulzu a spočítat kritickou hodnotu trvání záporné periody. K tomu se použije vztah pro kondenzátor:

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d}, \quad (6)$$

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

Pak platí:

$$j_i t = \frac{Q}{S} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{U}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 E, \quad (7)$$

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

Poté lze t_{krit} vyjádřit:

$$t_{krit} = \frac{Q}{S} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{j_i} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E_{krit}}{I} S_e, \quad (8)$$

kde I je proud na terč a S_e je plocha erozní zóny terče. Pokud je překročena kritická délka pulzu t_{krit} dochází k průrazu dielektrika a vytvoření oblouku na terči, tedy k poškození terče, případně k přenesení makročásteček z terče na substrát. Parametr E_{krit} se nazývá dielektrická pevnost [7].

4.2. Depoziční aparatura

4.2.1. Popis depoziční aparatury

Všechny vzorky vrstev Hf-B-C (Hf-B-Si-C) byly vytvořeny pomocí depoziční aparatury Balzers BAS 450 s modifikovaným držákem substrátů. Konstrukční parametry této aparatury jsou:

Vakuová komora:

- Průměr: 445 mm
- Výška: 500 mm
- Vnitřní povrch uzemněné stěny: cca 1 m²
- Objem: cca 75 l

Rozprašovaný terč:

- Umístěn nad planárním nevyváženým pulzním magnetronem
- Během depozice chlazen s vodou společně s magnetronem

- Rozměry: 254x127 mm
- Plocha: 323 cm², erozní zóna: 170 cm²
- Materiál: B₄C (85 % povrchu) překrývaný plátky Hf (15 % povrchu, 99 % čistota) o velikosti 55 x 25 mm a 55 x 12 mm. Při zkoumání vlivu křemíku byla část B₄C nahrazena plátky Si (0-10 % povrchu).

Modifikovaný kruhový držák substrátů:

- Průměr: 70 mm
- Infračerveně vyhřívaný do 1000 °C
- Měření teplot termočlánkem typu J
- Vzdálenost mezi terčem a substrátem: $d_{ts} = 100$ mm

Pulzní zdroj napětí pro magnetron:

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

Čerpací systém:

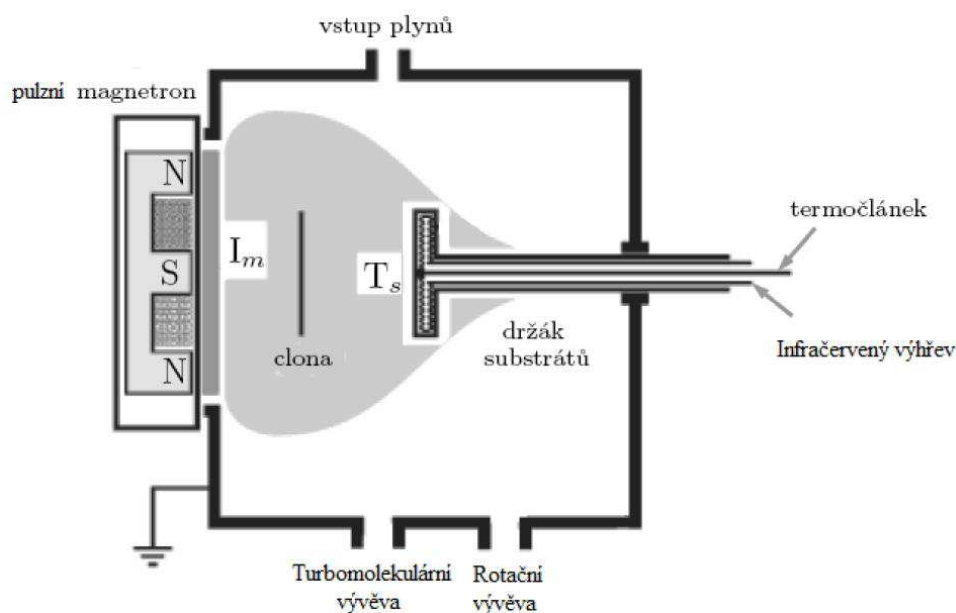
- Rotační olejová vývěva **ALCATEL 2033C2** pro dosažení primárního vakua; čerpací rychlost 30 m³/hod pro vzduch
- Turbomolekulární vývěva **Pfeiffer THM 1600 MP** pro dosažení vysokého vakua. Mezní tlak < 10⁻⁸ mbar. Čerpací rychlost pro N₂ 1400 l/s. Předčerpávána membránovou vývěvou **Pfeiffer Vakuum MVP 160-3**, s čerpací rychlostí pro vzduch 10 m³/hod, mezní tlak 200 Pa.

Měření tlaku:

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

Plyn byl přiváděn co nejkratším potrubím, aby byl snížen obsah vodíku ve vrstvách. Argon a dusík byly přiváděny z tlakových lahví přímo do pracovní komory. Průtoky plynů

byly regulovány řídicí jednotkou **MKS Multi Gas Controller 647C**. Schéma celé aparatury lze vidět na obrázku 14.

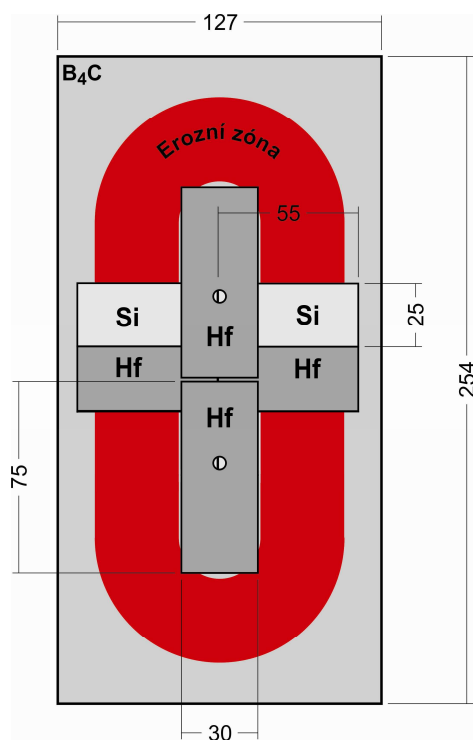


Obr. 14.: Zobrazuje schéma aparatury Balzers.

4.2.2. Složení terče a rozložení substrátů

Při naprašování vrstev byl použit terč B_4C o rozměrech $127 \times 254 \text{ mm}^2$ s čistotou 99,9 %. Byl překryt plátky Hf s čistotou 99 %, jejichž podíl na povrchu terče byl 15 %, a plátky Si, jejichž podíl se pohyboval v rozmezí 0-10 %. Plátky byly k terči připevněny pomocí Hf držáků o rozměrech $30 \times 75 \text{ mm}^2$, které byly k terči přišroubovány ocelovými šrouby. Šrouby nezasahovaly do erozní zóny terče. Rozložení terče je vidět na obrázku 15.

Vrstvy byly naprašovány na křemíkový substrát s orientací (100). Pro měření mechanických vlastností měly substráty rozměr $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Pnutí bylo měřeno na substátech o rozměrech $5 \times 35 \text{ mm}^2$. Držák substrátu byl kruhového tvaru a substráty k němu byly připevněny kovovými plíšky. Plíšky byly k substrátu přitlačovány šroubky.



Obr. 15.: Schématické rozložení terče pro případ s 15 % Hf a 10 % Si.

4.3. Měření mechanických vlastností

Nezanedbatelnými vlastnostmi tenkých vrstev jsou i vrstvy mechanické. Ty je po depozici nutné zhodnotit a popsat. Jedná se zejména o tvrdost vrstvy a Youngův modul pružnosti.

4.3.1. Měření tvrdosti

Tvrdost lze definovat jako odolnost povrchu proti místní deformaci, kterou způsobuje zatěžované těleso přesných geometrických tvarů – indentor [17]. Není ji možné stanovit jako fyzikální veličinu, neboť závisí na celé řadě vlivů. Zkoušky tvrdosti je možné rozdělit na zkoušky makrotvrdosti a mikrotvrdosti. Zkoušky makrotvrdosti se dále dělí na statické, které můžeme ještě rozdělit na vrypové a vnikací, a dynamické, které jsou dále děleny na nárazové a odrazové. Nejčastěji jsou používány metody vnikací, podle Vickerse, Rockwella nebo Brinella, kdy se indentor určitou silou vtlačí do tělesa a následně se změří rozměry a tvar vtisku. Vnikací těleso může být z kalené oceli či slinutého karbidu. Obvykle však bývá diamantové. U tenkých vrstev se klasické metody využít nedají. Je to z důvodu malé tloušťky vrstvy. S tvrdostí vrstvy je pak měřena i tvrdost substrátu.

Proto se u tenkých vrstev měří pouze mikrotvrdost, v tomto případě na mikrotvrdoměru Fischerscope H100. Ten umožňuje proměřit celou zatěžovací (resp.

odlehčovací) křivku (což je závislost hloubky vniknutí na zatěžovací síle) a určit indentační tvrdost. Zatěžovací síla může být nastavena v rozmezí 0,4 – 1000mN. V našem případě síla zpočátku lineárně narůstá až do hodnoty 20 mN, na které 5 sekund setrvá a následně opět lineárně klesá. Použitý vzorek má rozměry 25 x 25 mm. Indentorem je diamantový hrot podle Vickerse – pravidelný čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°.

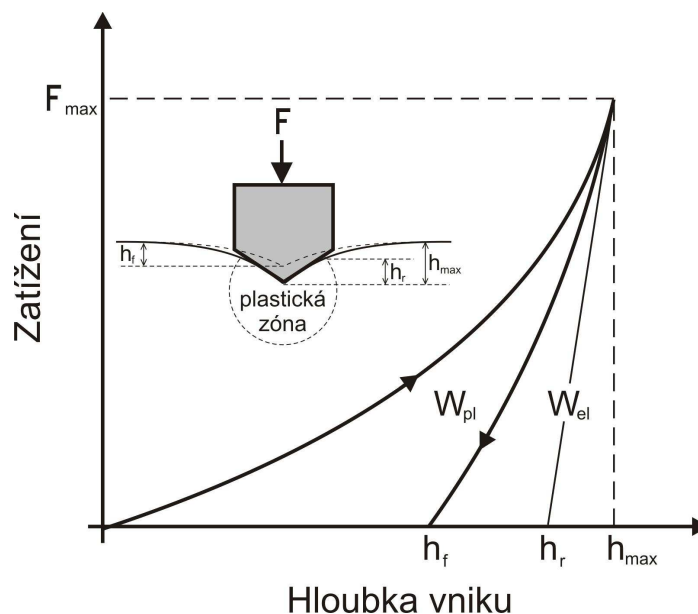
Indentační tvrdost H je dána vztahem:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_p}, \quad (9)$$

kde F_{\max} je maximální zátěž a A_p je průmět dotykové plochy do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Pro Vickersův hrot je $A_p = 26,43h_c^2$, kde h_c^2 je korigovaná hloubka vniku do vzorku. Tu lze podle normy určit vztahem:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon (h_{\max} - h_r), \quad (10)$$

kde h_{\max} je maximální hloubka vniku, h_r je plastická hloubka vniku (určená průsečíkem tečny lineární části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku) a ε je korekční faktor závislý na tvaru indentoru (pro jehlan $\varepsilon = 0,75$).



Obr. 16.: Průběh indentačního testu a schématické zobrazení vnikání indentoru do materiálu.

Převzato z práce [7]

Celková plocha pod zatěžovací křivkou na obrázku 16 znázorňuje práci vykonanou při deformaci. Plocha označená jako W_{pl} (ohraničená zatěžovací a odlehčovací křivkou) je práce plastická a plocha W_{el} (odpovídající ploše pod odlehčovací křivkou) vyjadřuje práci

elastickou. Poměr těchto dvou prací se nazývá elastické zotavení a definuje elasticitu daného materiálu.

4.3.2. Měření Youngova modulu pružnosti

Dalším významným mechanickým parametrem je Youngův modul pružnosti. Ten určuje míru plastické deformace vzhledem k napětí působícímu na materiál a je definován z Hookova zákona rovnicí:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}, \quad (11)$$

kde ε je poměrné prodloužení, σ je napětí působící na materiál a konečně E je Youngův modul pružnosti. Čím vyšší hodnotu Youngův modul má, tím hůře se materiál deformuje. Ve fyzice tenkých vrstev se však využívá efektivní Youngův modul pružnosti [2] daný vztahem:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (12)$$

kde E vyjadřuje klasický Youngův modul pružnosti a ν je Poissonova konstanta vyjadřující poměr mezi napětím působícím ve směru zátěže a napětím kolmým k tomuto směru.

Efektivní Youngův modul můžeme změřit mikrotvrdoměrem Fischerscope H100 spolu s mikrotvrdotí a následně vypočítat poměr H^3/E^{*2} , který nám umožní určit schopnost materiálu odolávat plastickým deformacím [2]. Pravděpodobnost existence plastické deformace je tím nižší, čím vyšší je tvrdost a čím nižší je efektivní Youngův modul materiálu.

4.4. Měření depoziční rychlosti a pnutí

Depoziční rychlost i pnutí bylo měřeno na přístroji Dektak 8 vyrobeném firmou Veeco, který je postaven na vzduchových polštářcích, kvůli zmenšení vlivu otřesů a vibrací. Měří se tloušťka vrstvy, ze které se poté stanovuje rychlost depozice, a průhyb vzorku způsobený nanesením vrstvy na substrát.

4.4.1. Měření tloušťky vrstvy

Během depozičního procesu je část vzorku překryta, a proto není tato oblast pokryta vrstvou. Vznikne tedy schod, který určuje tloušťku nanesené vrstvy. Ta je změřena přístrojem Dektak 8. Přes vzorek, umístěný pod měřicí věží přístroje, přejede diamantový hrot zatěžovaný určitou silou a zaznamená rozdíl při přechodu mezi povrchem vrstvy a povrchem nepokryté části vzorku. Přístroj analyzuje pohyb hrotu a z grafu lze pak snadno odečíst tloušťku vrstvy.

4.4.2. Měření pnutí ve vrstvě

K měření pnutí se také používá přístroj Dektak 8. Diamantový hrot přístroje přejíždí po vzorku (tentokrát po delší dráze než při měření tloušťky) a vytváří graf. Ten je poté zpracován a na základě Stoneyho rovnice, popsané výše vztahem (4), se určí vnitřní pnutí. Tato metoda je nedestruktivní a vyžívá ohyb vzorku způsobený rozprášenými částicemi nanesenými na povrch. Velikost použitého vzorku při tomto měření je 35 x 5 mm.

4.5. Určení fázového složení

Fázové složení může výrazně ovlivnit vlastnosti vzniklých vrstev. Je tedy důležité umět ho správně určit. V této práci bude určeno pomocí rentgenovské difrakce.

4.5.1. XRD (X-Ray Diffraction)

Tato nedestruktivní metoda vychází z uspořádání atomů v krystalické mřížce. Na atomy v krystalické mřížce dopadá rentgenové záření a vlivem elektrického pole rozkmitá jejich elektrony. Ty se tím pádem stávají zdrojem nového rentgenového záření, které má stejnou frekvenci i vlnou délku jako původní. Dochází ke konstruktivní interferenci a zesílení vln v určitých směrech. Tomuto jevu se říká difrakce [18] a aby mohl probíhat, musí být splněna Braggova rovnice:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (13)$$

V této rovnici d značí vzdálenost mezi rovinami, θ je úhel mezi dopadajícím paprskem a rovinou difraktovaného paprsku, n je řád reflexe a λ je vlnová délka dopadajícího paprsku. Z měření poté dostaneme rentgenové spektrum, které na základě polohy jednotlivých čar určuje fázové složení vzorku. Současně díky intenzitě difrakčních čar můžeme zjistit procentuální zastoupení dané fáze. Jedná se tedy o metodu kvalitativní a kvantitativní zároveň.

4.6. Měření rezistivity

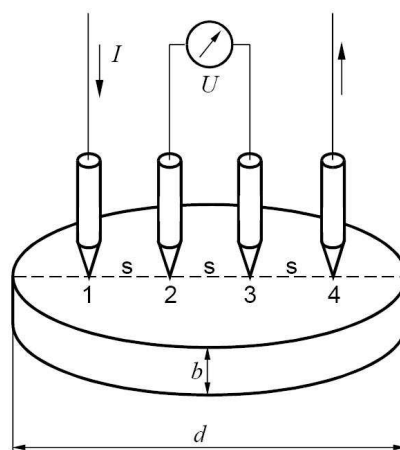
Rezistivita je určena jako převrácená hodnota konduktivity (vodivosti) a její měření lze provádět různými způsoby. Asi nejčastější je čtyřbodová metoda vypracovaná roku 1954 L. B. Voldéem, která má několik výhod [19]. Stačí znát pouze tloušťku vzorku, v případě že je mnohem menší než ostatní geometrické rozměry. Navíc nemusí být sonda speciálně připravována, stačí ji pouze přitisknout na vzorek. Kvůli vyloučení hradlového jevu však musí být z vhodného kovu. Dalším pozitivem je jednoduchost metody. Čtyři ostré hroty v přímce

jsou přesně daným tlakem přitisknuty kolmo na povrch vzorku. Vzdálenost mezi jednotlivými kontakty je stejná. Krajními kontakty je přiveden proud ze stejnosměrného zdroje a na vnitřních kontaktech se měří rozdíl potenciálů.

Rezistivita je závislá na tvaru vzorku, jeho rozměrech a teplotě a lze ji získat z poloempirického vztahu:

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t, \quad (14)$$

kde U je napětí na vnitřních hrotech, I je proud mezi vnějšími hroty, b je tloušťka vzorku, F je korekce na tloušťku b tenké destičky, C je korekce na plošný rozměr destičky, K_s je korekce geometrických rozměrů hlavice a K_t je korekce na teplotu.



Obr. 17.: Znáznorňuje čtyřbodovou sondu, průtok proudu a měření napětí.

Převzato z [19]

4.7. Termogravimetrická analýza

Termogravimetrie (TG) je jednou ze základních metod termické analýzy. Sleduje změnu hmotnosti vzorku způsobenou vlivem teploty. Vzorky lze měřit buď statickým způsobem, kdy jsou podmínky izotermní, nebo dynamickým, kdy teplota kontinuálně roste. Tvar termogravimetrické křivky je určen rychlostí ohřevu vzorku, čím rychleji ohřívání probíhá, tím užší je interval změny hmotnosti. V důsledku toho mohou být zanedbány malé změny na křivce.

5. Výsledky a diskuze

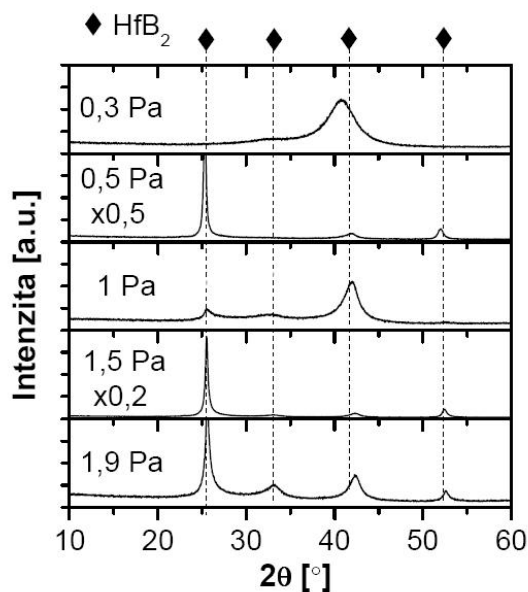
5.1. Závislost vnitřního pnutí na depozičním tlaku

5.1.1. Depoziční podmínky

K depoziční vrstev Hf-B-C byla použita aparatura Balzers BAS 450 PM využívající metodu pulzní magnetronové depozice. Terč B_4C byl pokryt proužky Hf, které pokrývaly konstatně 15 % plochy terče. Podíl křemíku u této série byl 0 %. Proces naprašování probíhal v atmosféře tvořené čistým argonem. Křemíkové substráty, na které byly vrstvy naprašovány, byly na plovoucím potenciálu a vyhřívány na teplotu 450 °C. Tlak, jehož vliv byl u této série zkoumán, se pohyboval v rozmezí 0,3 – 1,9 Pa. Výkon na terči byl konstantně 500 W, opakovací frekvence byla 10 kHz a duty cycle definovaný jako podíl doby trvání pulzu na době trvání celé periody činil 85 %, tzn. že doba trvání pulzu byla 85 μ s a přestávka mezi dvěma pulzy byla 15 μ s. Opakovací frekvence a duty cycle byly zvoleny na základě informací o nevodivých sloučeninách tvořících se na terči s cílem zabránit dielektrickému průrazu popisovanému v části 4.1.5. Zároveň byla snaha udržet duty cycle dostatečně vysoký tak, aby depoziční rychlost byla srovnatelná s DC naprašováním

5.1.2. Fázové složení

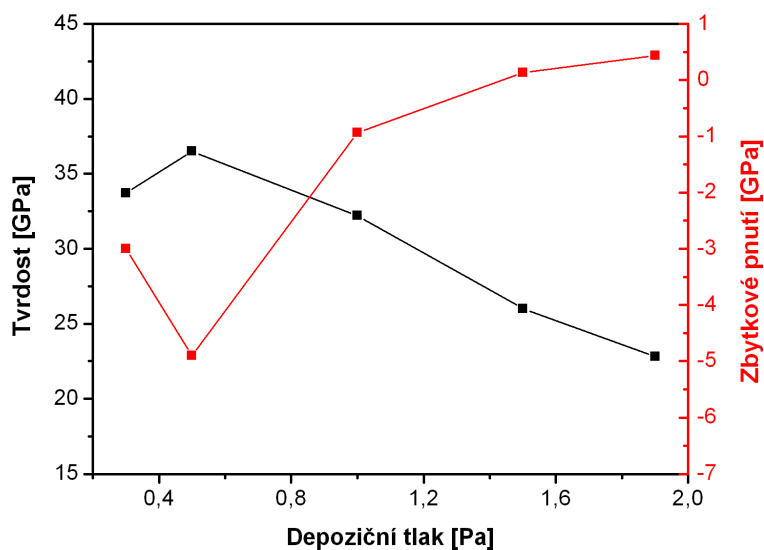
Obrázek 18 popisuje závislost struktury vrstev Hf-B-C na depozičním tlaku. Vrstvy naprašované za tlaku 0,5 a 1,5 Pa mají výraznou kolumnární strukturu HfB_2 s orientací (001). Se zvýšením tlaku na hodnotu 1,9 Pa se hlavní pík mírně rozšiřuje a objevují se tři další, méně výrazné, odpovídající také struktuře HfB_2 , ale s orientací (100), (101), (002). Naopak za tlaků nižších (0,3 a 1 Pa) dochází k „rozbití“ sloupcové struktury a změně přednostní orientace z (001) na (101). Difrakční maxima jsou zřetelně širší, což je pravděpodobně způsobeno vzrůstem podílu amorfni fáze ve vrstvě.



Obr. 18.: XRD diagramy Hf-B-C vrstev v závislosti na depozičním tlaku

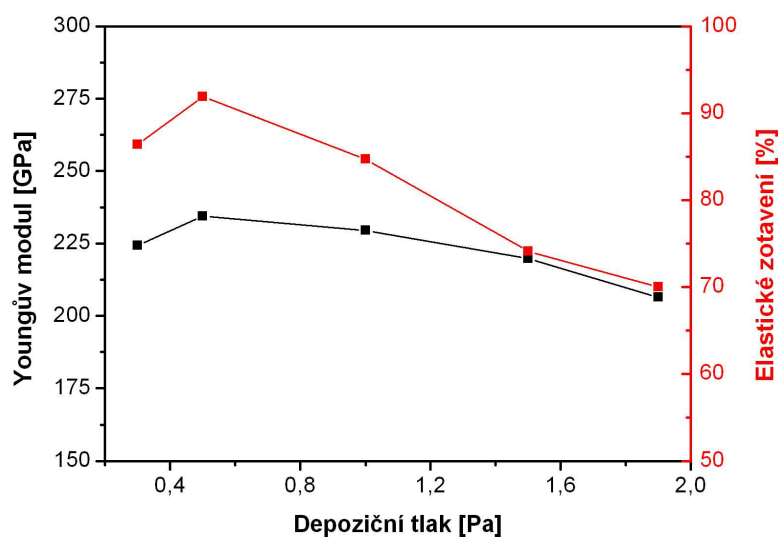
5.1.3. Mechanické vlastnosti

Z obrázku 19 je vidět, že s rostoucím tlakem jsme sice v souladu s poznatky z teoretické části dosáhli snížení kompresního pnutí a při hodnotě 1,9 Pa se dokonce kompresní pnutí změnilo na tenzilní, ale bylo to za cenu výrazného snížení tvrdosti, která klesla až na hodnotu cca 23 GPa. Tvrdost dosahovala nejvyšších hodnot (37 GPa) za tlaku 0,5 Pa, což bylo ovšem doprovázeno příliš velkým vnitřním kompresním pnutím 5 GPa. Vysoká tvrdost při 0,5 Pa je dána především sloupcovou strukturou materiálu (viz obr. 18). Jak již bylo řečeno, snižování pnutí s rostoucím tlakem je způsobeno zkracováním střední volné dráhy rozprášených částic, které v důsledku toho dopadají na substrát s menší energií [3].



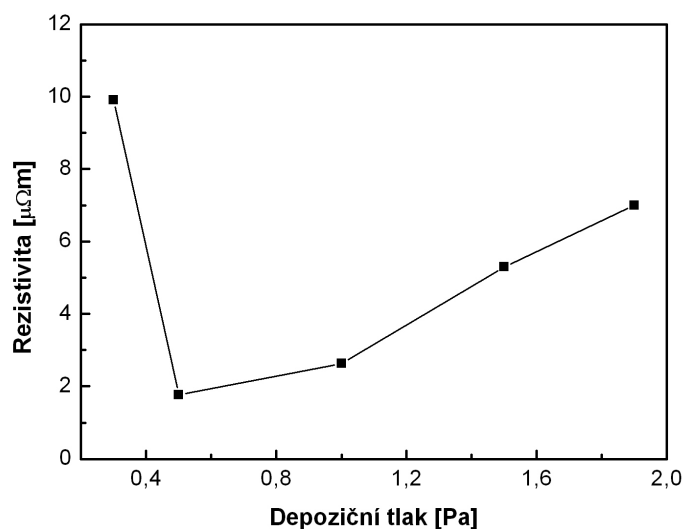
Obr. 19.: Tvrdość a zbytkové pnutí v závislosti na depozičním tlaku

Na obrázku 20 lze vidět hodnoty Youngova modulu a elastického zotavení. Obě veličiny s rostoucím tlakem klesají. Youngův modul přes nepatrné klesání zůstává na poměrně vysokých hodnotách 215 – 235 GPa. Pokles elastického zotavení už je podstatně rychlejší, především v rozmezí 0,5 – 1,5 Pa, kdy klesne z 92 % na 70 %, přičemž trend je zde podobný jako u tvrdosti. Oba grafy tedy ukazují, že zvyšováním depozičního tlaku dochází k redukci kompresního pnutí, ovšem za cenu ztelného zhoršení mechanických vlastností. Ukazuje se tedy, že zvyšování tlaku není efektivní cesta jak docílit kýženého efektu potlačení vnitřního pnutí bez zhoršení mechanických vlastností. Zároveň je vidět, že samotná výrazná kolumnární struktura není u materiálu HfB_2 typu zárukou vysoké tvrdosti, protože vrstva připravená za tlaku 1,5 Pa má i přes přítomnost jasné kolumnární struktury nižší tvrdost než vrstva připravená při tlaku 1 Pa, u které o kolumnární struktuře není možné mluvit.



Obr. 20.: Youngův modul a elastické zotavení v závislosti na depozičním tlaku

5.1.4. Rezistivita



Obr. 21.: Rezistivita vrstev Hf-B-C

Rezistivita vrstvy se s tlakem mění velmi výrazně (viz obr. 21). Nejvyšší hodnoty 10 $\mu\Omega\text{m}$ dosahuje při nejnižším tlaku 0,3 Pa. Oproti tomu nejpříjemnější hodnota z hlediska dobré vodivosti, pouhé 2 $\mu\Omega\text{m}$, byla naměřena za tlaku 0,5 Pa. Od této hodnoty spolu s tlakem roste až k hodnotě 7 $\mu\Omega\text{m}$, přičemž pokles elektrické vodivosti zde dobře koreluje s poklesem tvrdosti materiálu.

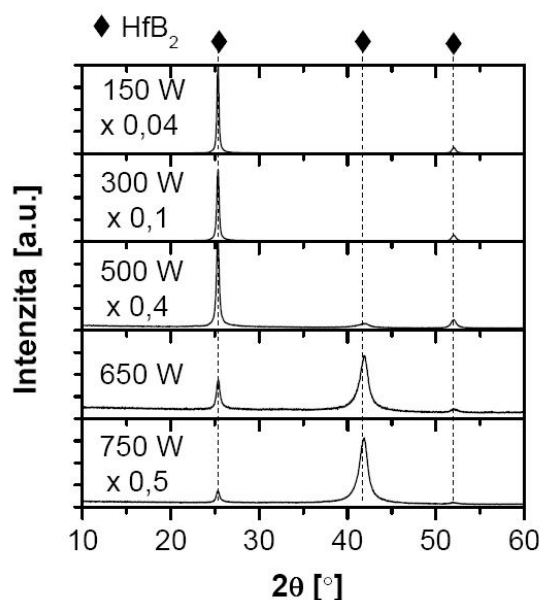
5.2. Závislost vnitřního pnutí na depozičním výkonu

5.2.1. Depoziční podmínky

Proces naprašování vrstev Hf-B-C za různých tlaků byl opět realizován v aparatuře Balzers BAS 450 PM metodou pulzní magnetronové depozice. Terč B_4C byl z 15 % pokryt proužky Hf. Podíl křemíku u této série byl 0 %. Vrstvy se deponovaly v čistém argonu na křemíkové substráty, které byly na plovoucím potenciálu a vyhřívány na teplotu 450 °C. Tlak, byl konstantně 0,5 Pa. Výkon se měnil v intervalu 150 - 750 W, doba trvání pulzu byla 85 μ s a opakovací frekvence 10 kHz, což odpovídá duty cyclu 85 %.

5.2.2. Fázové složení

Z difraktogramů na obrázku 22 je patrné, že vrstvy vyrobené za nižších tlaků (150 – 500 W) mají sloupcovou strukturu odpovídající krystalům HfB_2 s orientací (001). U tlaku 500 W se pík mírně rozšiřuje, což může být způsobeno zmenšením zrn. U vyšších tlaků (650 a 750 W) se pak přednostní orientace (001) mění na (101), u níž jsou difrakční maxima zřetelně širší. Za vyššího tlaku totiž pravděpodobně dochází ke zvýšení podílu amorfni fáze ve vrstvách.



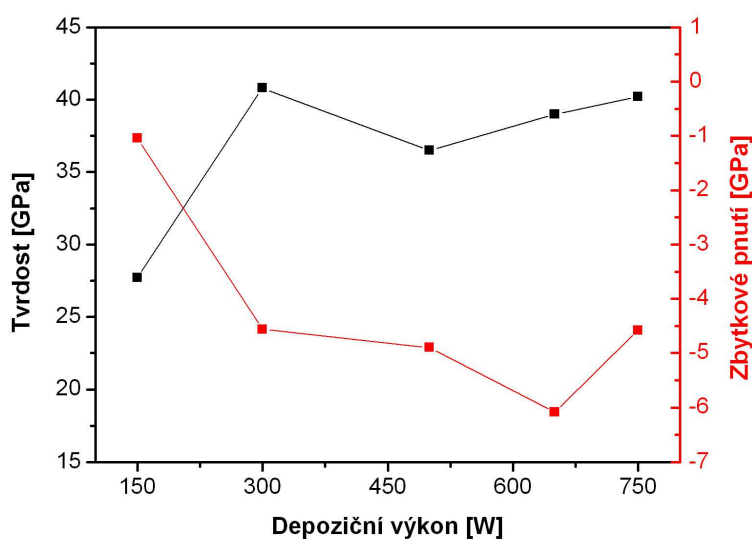
Obr. 22.: XRD diagramy Hf-B-C vrstev v závislosti na depozičním výkonu

5.2.3. Mechanické vlastnosti

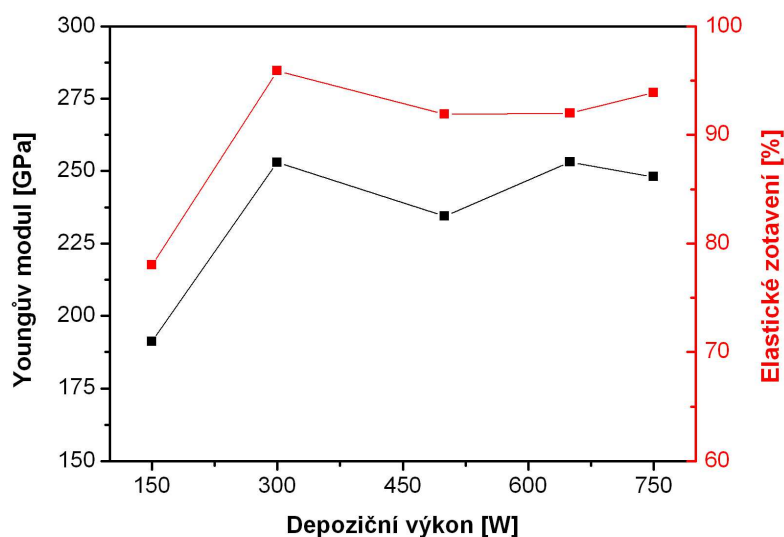
Mechanické vlastnosti jsou zpracovány v grafu na obrázku 23 a 24. Snížení výkonu na 150 W se pozitivně projevuje na zbytkovém pnutí, které dosahuje hodnoty -1 GPa. To je způsobeno menší energií naprašovaných iontů při dopadu na substrát než při vyšších tlacích. Při těch je kompresní pnutí podstatně větší a pohybuje se okolo 5 GPa, protože energie dopadajících částic je vyšší. Tvrdost za nízkého výkonu 150 W klesá na hodnotu 28 GPa. Pokud však dojde ke zvýšení depozičního výkonu, pohybuje se tvrdost v mezích 37 - 40 GPa, což jsou velmi vysoké hodnoty pro daný typ vrstvy, dosažené ovšem za cenu vysokého kompresního pnutí.

Jak Youngův modul, tak elastické zotavení, nabývají vyšších hodnot při vyšším výkonu. Elastické zotavení vzroste při 300 W na 96 % a s dalším nárůstem výkonu kolísá okolo 94 %. Je tedy vidět, že elastická vratnost materiálu je velmi dobrá. Nejnižší hodnota Youngova modulu je 190 GPa při výkonu 150 W. Při vyšších výkonech dosahuje hodnot až 255 GPa.

Celkově lze říct, že ani pomocí výkonu nelze docílit požadovaného snížení pnutí bez zhoršení mechanických vlastností. Přitom se ukazuje, že vrstvy s velmi odlišnou strukturou připravené při 300 resp. 750 W mají prakticky totožné mechanické vlastnosti, zatímco vrstvy s prakticky totožnou kolumnární strukturou připravené při 150 resp. 300 W se mechanickými vlastnostmi velmi výrazně odlišují. Je tedy nutno říct, že u tohoto materiálu je velmi problematické vysvětlovat vlastnosti na základě zjištěné struktury. Velkou roli zde zjevně hrají i jiné, těžko odhadnutelné, faktory.



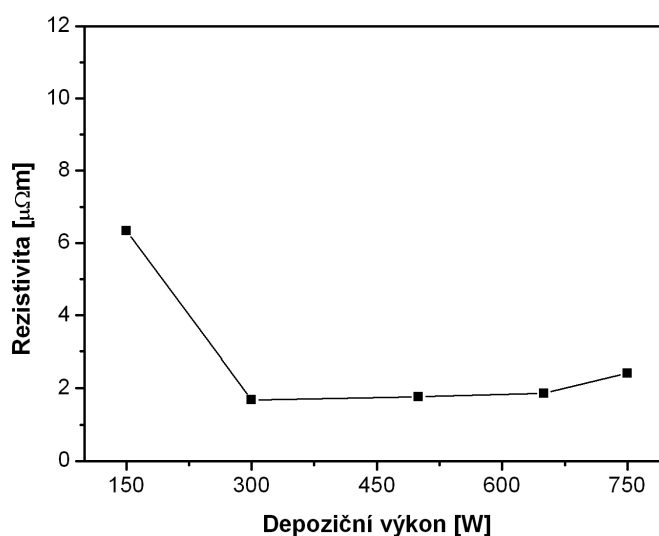
Obr. 23.: Tvrdost a zbytkové pnutí v závislosti na depozičním výkonu



Obr. 24.: Youngův modul a elastické zotavení v závislosti na depozičním výkonu

5.2.4. Rezistivita

U této vrstvy je elektrická rezistivita nejvyšší, pokud je depoziční tlak nastaven na 150 W. Rezistivita v tomto případě doshovala hodnot 6,5 $\mu\Omega\text{m}$. Ke snížení došlo při zvýšení tlaku, jak je vidět na obrázku 25. Největší vodivostí tedy materiál disponoval při výkonu 300 W, kdy rezistivita činila 2 $\mu\Omega\text{m}$. Opět se zde ukazuje výrazná korelace mezi vysokou tvrdostí a vysokou elektrickou vodivostí. Naopak se zdá, že elektrická vodivost materiálu není významně ovlivněna jeho strukturou.



Obr. 25.: Rezistivita vrstev Hf-B-C

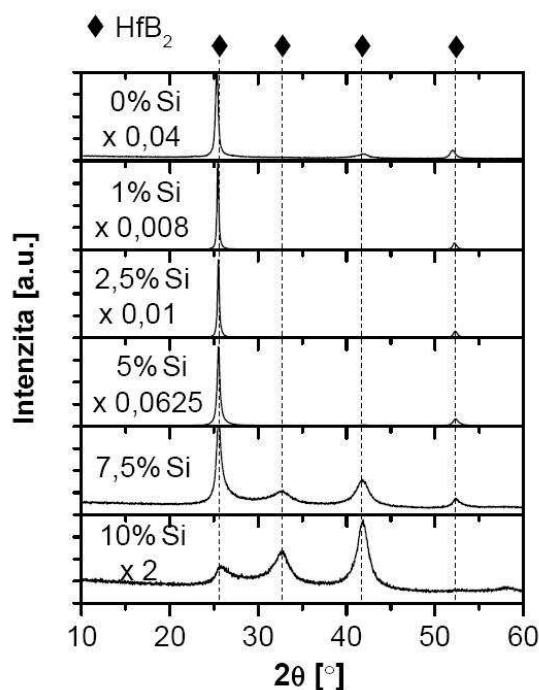
5.3. Závislost vnitřního pnutí na podílu křemíku v erozní zóně terče

5.3.1. Depoziční podmínky

Při depozici vrstev Hf-B-Si-C byla použita aparatura Balzers BAS 450 PM a metoda pulzní magnetronové depozice. Terč B_4C byl pokryt proužky Hf, které pokrývaly konstatně 15 % plochy terče. Podíl křemíku na terči se v této sérii pohyboval v intervalu 0 - 10 %. Naprašování probíhalo v atmosféře tvořené čistým argonem. Křemíkové substráty byly na plovoucím potenciálu a infračerveně vyhřívány na teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$. Tlak byl konstantně 0,5 Pa, výkon na terči 500 W a duty cycle činil 85 %.

5.3.2. Fázové složení

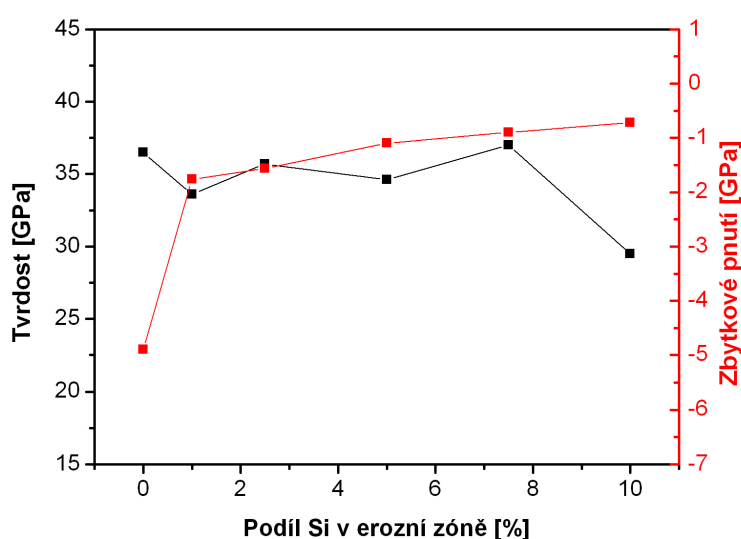
Z obrázku 26 je vidět, že vrstvy Hf-B-Si-C deponované při podílu křemíku na terči do 7,5 % včetně jsou charakterizovány výraznou sloupcovou strukturou s orientací (001). Vrstva bez křemíku vykazuje velmi vysoké tlakové pnutí, v důsledku čehož má difrakční maximum nepatrně posunuté směrem k nižším hodnotám. S přidáváním křemíku se poloha maxima dostává díky snížení pnutí k tabulkové hodnotě. K „rozbití“ sloupcové struktury doprovázeného změnou orientace z (001) na (101) dochází u vrstvy naprašované při 10 % křemíku. To je spojeno s výrazným rozšířením píků zapříčiněným zmenšením krystalitů a pravděpodobným zvýšením podílu amorfnní fáze tvořené především křemíkem ve vrstvě.



Obr. 26.: XRD diagramy Hf-B-Si-C vrstev v závislosti na podílu křemíku na terči

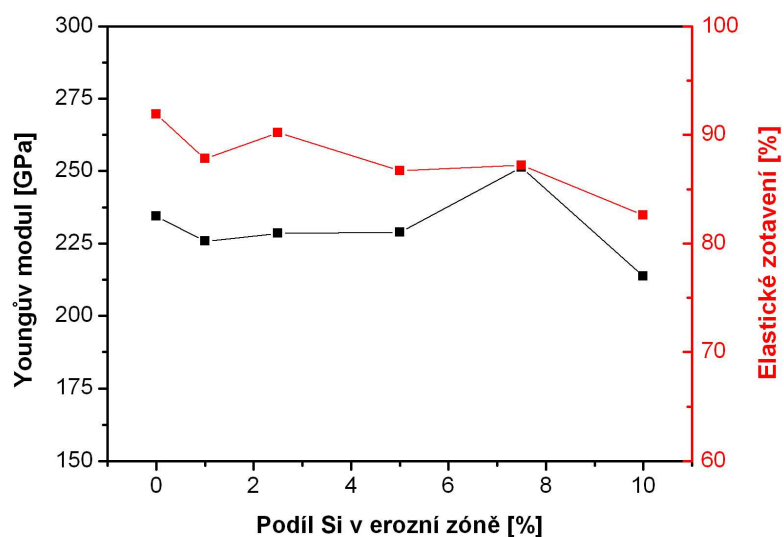
5.3.3. Mechanické vlastnosti

Obrázek 27 vypovídá o výrazném snížení kompresního pnutí při zvyšování podílu křemíku na terči. Pnutí ve vrstvě bez křemíku je -4,9 GPa, naopak pouhých -1 GPa dosahuje pnutí s 7,5 % křemíku na terči. Tvrdost vrstev se přitom prakticky nemění a pohybuje se v intervalu 34 - 37 GPa. Za udržení takto vysoké tvrdosti vděčíme pravděpodobně především zachování kolumnární struktury materiálu (viz obr. 26). Křemík, který je schopný vytvářet „dobře ohebné“ vazby, pak zajišťuje snížení pnutí. U vrstvy připravené při 10 % křemíku na terči kleslo pnutí až na -0,8 GPa, ale při této hodnotě poklesla tvrdost na 29 GPa. To je způsobeno „rozpadem“ kolumnární struktury patrným z obrázku 26.



Obr. 27.: Tvrdost a zbytkové pnutí v závislosti na podílu křemíku na terči

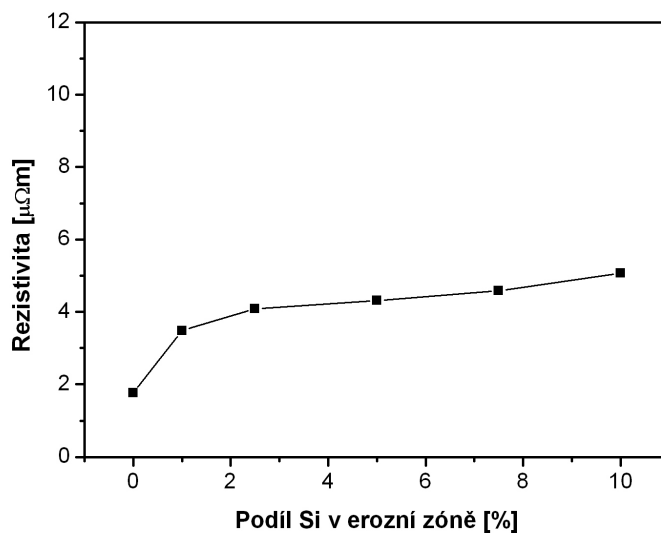
Vliv křemíku na Youngův modul a elastické zotavení není příliš zřetelný, což lze vidět z obrázku 26. Youngův modul zůstává v rozmezí 225 – 230 GPa. Znatelnější změna přichází až při 7,5 % křemíku na terči, kdy Youngův modul stoupne na 250 GPa. Elastické zotavení sice s rostoucím podílem křemíku mírně klesá, ale stále se drží na poměrně vysokých hodnotách kolem 88 %.



Obr. 28.: Youngův modul a elastické zotavení v závislosti na podílu křemíku na terči

5.3.4. Rezistivita

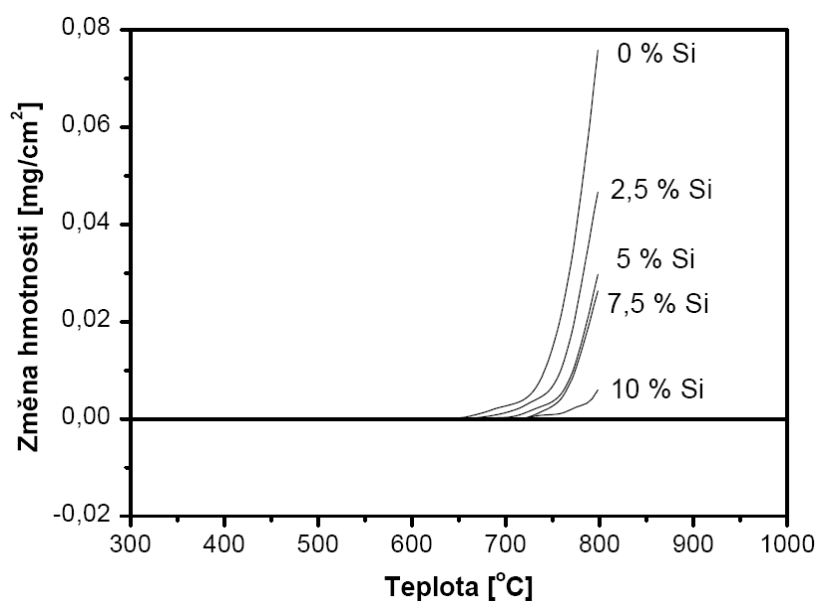
Rezistivita vrstev Hf-B-Si-C spolu s podílem křemíku na terči roste. Z nejnižší hodnoty 2 $\mu\Omega\text{m}$ se s větším zastoupením křemíku na terči roste až na hodnotu 5 $\mu\Omega\text{m}$. Z obrázku 29 je tedy vidět, že křemík zvyšuje rezistivitu materiálu, čímž se negativně podepisuje na jeho vodivosti.



Obr. 29.: Rezistivita vrstev Hf-B-Si-C

5.3.5. Oxidační odolnost

Vrstva Hf-B-Si-C vykazovala velmi příznivé výsledky i v oblasti oxidační odolnosti. Z obrázku 30 je patrné, že zvyšováním podílu křemíku se oxidační odolnost výrazně zlepšuje. Zatímco u vrstvy bez křemíku se při teplotě blížící 800 °C uvolnilo z materiálu téměř 0,08 mg/cm², u vrstvy naprašované při 5 % podílu křemíku na terči to bylo už jen 0,03 mg/cm² a při 10 % křemíku na terči byl změna hmotnosti minimální (cca 0,005 mg/cm²). Posouvá se přitom i počátek samotné oxidace a to ze 650 °C v případě bez křemíku, na zhruba 750 °C při maximálním podílu křemíku na terči 10 %.



Obr. 30.: Oxidační odolnost vrstev Hf-B-Si-C

6. Závěr

Bakalářská práce se zabývala vrstvami Hf-B-C a Hf-B-Si-C s cílem snížit vnitřní pnutí a udržet vysokou tvrdost za pomoci změny depozičních parametrů a přidávání příměsí. V této práci byly zkoumány tři hlavní faktory ovlivňující pnutí ve vrstvě: vliv tlaku, vliv výkonu a vliv podílu křemíku na terči.

Z výsledků v předchozí kapitole jasně vyplývá, že zvyšování tlaku není ideální volba jak docílit snížení pnutí. Změna tlaku ovlivňuje strukturu materiálu, která je při tlacích 0,5 a 1,5 Pa silně kolumnární, ale při ostatních tlacích je vidět pravděpodobné zvýšení podílu amorfní fáze ve struktuře, což se projevuje „rozbitím“ sloupcové struktury a rozšířením difrakčních maxim. Zároveň je vidět, že pouhá kolumnární struktura není zárukou vysoké tvrdosti, neboť vrstva naprášená za tlaku 1,5 Pa má i přes evidentní přítomnost kolumnární struktury nižší tvrdost (32,5 GPa) než vrstva připravená za tlaku 1 Pa (ta má tvrdost 37 GPa), u které se kolumnární struktura nevyskytuje. Zvyšování tlaku sice vede ke snížení pnutí z -5 GPa na 0,5 GPa (z kompresního se změnilo na tenzilní), ale zároveň způsobuje snížení tvrdosti a ostatních mechanických vlastností (Youngův modul a elastické zotavení) a zvýšení rezistivity na $7 \mu\Omega\text{m}$.

Druhý parametr, který byl zkoumán, byl výkon. Ani ten se však neukázal jako efektivní cesta ke snížení pnutí. Zde byla struktura kolumnární až do 500 W, při vyšších výkonech docházelo k „rozpadu“ kolumnární struktury. Pnutí klesá pouze za nízkého výkonu, při kterém je však nízká také tvrdost. Naopak při vyšších výkonech stoupá jak tvrdost (40 GPa), tak kompresní pnutí (5 - 6 GPa). Youngův modul a elastické zotavení s rostoucím výkonem vzrůstají a drží se na hodnotě 250 GPa pro Youngův modul a 92 % pro elastické zotavení. Dalším pozitivem je také nízká rezistivita. Při tlaku 300 - 650 W činí rezistivita pouze $2 \mu\Omega\text{m}$.

Nejllepší výsledky vykazuje varianta s přidáváním křemíku. Zde se podařilo snížit kompresní pnutí na hodnotu 1 GPa a zároveň udržet tvrdost v rozmezí 34 - 37 GPa. Za takto vysokou tvrdost vděčíme pravděpodobně kolumnární struktuře, kterou si materiál drží až do 7,5 % podílu křemíku na terči. Youngův modul se po celou dobu pohybuje v poměrně vysokých hodnotách (230 GPa) a elastické zotavení je do 7,5 % křemíku na terči > 85 %. Zároveň se ukázalo, že přidávání křemíku výrazně zlepšuje oxidační odolnost, která při 800 °C klesá z $0,08 \text{ mg/cm}^2$ na $0,005 \text{ mg/cm}^2$, přičemž počátek oxidace se z 650 °C posouvá na zhruba 750 °C. Jediným negativem je rezistivita, která mírně stoupne na $5 \mu\Omega\text{m}$.

7. Seznam použitých materiálů

- [1] D. S. Wu, *Materials Chemistry and Physics* 45 (1996) 163-166
- [2] J. Musil, *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering*, Chapter 10 (2005)
- [3] G. Abadias, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1532-1537
- [4] M. Guziewicz, *Solid-State Electronics* 43 (1999) 1055-1061
- [5] M. Hála, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4186-4193
- [6] J. Musil, *Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing*, Chapter 3, 67-110
- [7] P. Mareš, *Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň* (2011)
- [8] M. M. Opeka, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887
- [9] Y. Pauleau, *Vacuum* 61 (2001) 175-181
- [10] <http://www1.chm.colostate.edu/Files/Residualstress.pdf> (dostupné k 30. 5. 2013)
- [11] J. Fiala, *Povrchy a rozhraní* (2009)
- [12] J. Ye, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1151-1155
- [13] J. Houška, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2541-2544
- [14] J. Vlček, *Surface & Coatings Technology* 215 (2013) 186-191
- [15] J. Houška, *Diamond & Related Materials* 16 (2007) 29-36
- [16] J. Houška, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 2337-2348
- [17] J. Skálová, *Základní zkoušky kovových materiálů* (2000)
- [18] J. Slavík, *Fyzika pevných látek 1, přednáškový kurz FAV ZČU Plzeň (zimní semestr 2012/2013)*
- [19] T. Tölg a kol. (2002) *Fyzikální praktikum. ZČU, Plzeň*