

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**Vysokovýkonová pulzní reaktivní magnetronová
depozice vrstev oxidů a oxynitridů tantalu a
zirkonia**

Disertační práce

k získání akademického titulu doktor v oboru Fyzika plazmatu a
tenkých vrstev

školitel: Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Ing. Jiří Rezek

Plzeň, 2013

University of West Bohemia

Faculty of Applied Sciences

Department of Physics

**Reactive high-power impulse magnetron
sputtering of oxide and oxynitride films of
tantalum and zirconium**

A Thesis

submitted for the degree of Doctor of Philosophy
in the field of Plasma Physics and Physics of Thin Films

Supervisor: Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Ing. Jiří Rezek

Plzeň, 2013

Obsah

1	ÚVOD.....	1
2	SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY.....	2
2.1	REAKTIVNÍ MAGNETRONOVÁ DEPOZICE VRSTEV.....	2
2.1.1	<i>Hystereze reaktivního naprašování.....</i>	3
2.1.2	<i>Vznik mikrooblouků.....</i>	6
2.1.3	<i>Mizení anody.....</i>	9
2.2	METODY ŘÍZENÍ PROCESU REAKTIVNÍ DEPOZICE	10
2.3	VYSOKOVÝKONOVÉ PULZNÍ MAGNETRONOVÉ NAPRAŠOVÁNÍ.....	13
2.3.1	<i>Nereaktivní proces.....</i>	13
2.3.2	<i>Reaktivní proces.....</i>	18
2.4	VRSTVY OXIDŮ A OXYNITRIDŮ TANTALU A ZIRKONIA.....	23
2.4.1	<i>Oxid zirkoničitý.....</i>	23
2.4.2	<i>Oxid tantaličný.....</i>	25
2.4.3	<i>Systém Zr-Ta-O.....</i>	26
2.4.4	<i>Systém Ta-O-N.....</i>	27
3	CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....	30
4	ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	32
4.1	EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ PRO DEPOZICI VRSTEV.....	32
4.2	ŘÍDICÍ SYSTÉM PRO REAKTIVNÍ DEPOZICI.....	35
4.3	VLASTNÍ DEPOZICE VRSTEV.....	37
4.4	METODY CHARAKTERIZACE PLAZMATU A PŘIPRAVENÝCH VRSTEV.....	40
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	44
5.1	PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI VRSTEV OXIDŮ ZIRKONIA A TANTALU.....	44
5.1.1	<i>Vrstvy ZrO₂ a Ta₂O₅.....</i>	44
5.1.2	<i>Vliv geometrie napouštění reaktivního plynu při depozicích vrstev ZrO₂.....</i>	53
5.1.3	<i>Vrstvy ternárního systému Zr-Ta-O.....</i>	63
5.2	PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI VRSTEV OXYNITRIDŮ TANTALU.....	71
6	ZÁVĚR.....	79
7	LITERATURA.....	81
7.1	POUŽITÁ LITERATURA.....	81
7.2	PRÁCE DISERTANTA.....	85
8	ANOTACE.....	89

Seznam použitých symbolů

f_r	opakovací frekvence pulzů elektrického zdroje
t_1	délka napěťového pulzu
T	doba periody pulzů elektrického zdroje
$\langle S_d \rangle$	průměrná hustota výkonu na terči (průměr počítán přes celou dobu depozice)
S_{da}	průměrná hustota výkonu na terči v pulzu
\bar{I}_d	průměrný proud na terč (průměr počítán přes dobu periody elektrického zdroje)
p_{ar}	parciální tlak argonu v komoře
p_{ox}	parciální tlak kyslíku v komoře
p_{RG}	celkový parciální tlak reaktivních plynů v komoře
$\langle \Phi_{ox} \rangle$	průměrný tok kyslíku do komory (průměr počítán přes celou dobu depozice)
$\langle \Phi_{RG} \rangle$	průměrný tok reaktivních plynů do komory (průměr počítán přes celou dobu depozice)
T_s	teplota substrátu
d	šířka Ta-kroužku během přípravy vrstev Zr-Ta-O
H	indentační tvrdost vrstev
E^*	efektivní Youngův modul vrstev
a_D	depoziční rychlost
n	index lomu
k	extinkční koeficient
ρ	objemová hustota vrstev
ρ_{el}	měrná elektrická rezistivita
σ	vnitřní pnutí vrstev

Poděkování:

Chci poděkovat prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, Csc. za inspirující vedení během mého celého doktorského studia a Ing. Janu Lazarovi, Ph.D. za vynikající úroveň spolupráce. Rovněž děkuji svým kolegům doc. Jiřímu Houškovi, Ph.D., Ing. Radku Čerstvému, doc. Ing. Petru Zemanovi, Ph.D., Ing. Šárce Prokšové, Ing. Tomáši Tölgovi, Ing. Jakubu Blažkovi, doc. Ing. Pavlu Barochovi, Ph.D., Ing. Tomáši Kozákovi, Ph.D. a také panu Hynku Třískovi za cenné analýzy tenkých vrstev, rady a technickou podporu, bez nichž by tato práce nemohla vzniknout.

Poděkování patří také mé ženě Miluše a celé rodině za podporu nejen během doktorského studia.

1 Úvod

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS, z angl. High-Power Impulse Magnetron Sputtering) je rychle se rozvíjející technikou v oblasti přípravy tenkovrstvých materiálů. Za jejím rozvojem stojí především poptávka po nových materiálech s vysokou přidanou hodnotou (mechanické, optické, vysokoteplotní, elektrické, antibakteriální a jiné vlastnosti). I díky tomu se v současné době věnuje velká pozornost zvládnutí vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového naprašování, neboť většina nově vyvíjených a žádaných tenkovrstvých materiálů je na bázi oxidů, nitridů či oxynitridů.

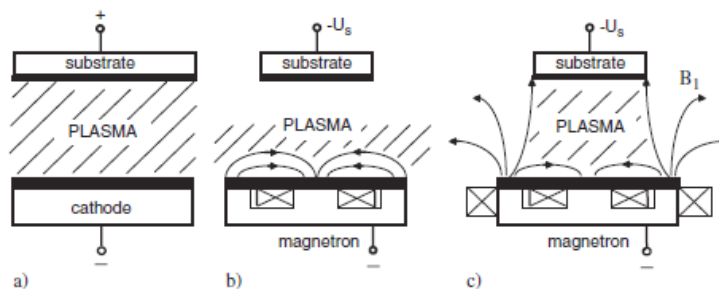
Tato disertační práce navazuje na výzkum problematiky vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování na Katedře fyziky Fakulty aplikovaných věd na Západočeské univerzitě v Plzni.

Autor práce se kromě výsledků zde prezentovaných podílel zejména na studiu depozičních charakteristik vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování za použití horkého terče [1] a na problematice analýzy toku částic na substrát při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování zirkonia [2].

2 Současný stav problematiky

2.1 Reaktivní magnetronová depozice vrstev

Reaktivní magnetronová depozice je průmyslově hojně využívanou technikou pro tvorbu unikátních materiálů a je předmětem velkého množství vědeckých prací – např. [3-11]. Základní principy magnetronové depozice jsou popsány například J. Musilem a kol. v [12]. Hlavní rozdílností této techniky, oproti dříve používanému diodovému naprašování, je ve využití magnetického pole. Díky magnetickému poli je výrazně prodloužena doba, po kterou může elektron ionizovat částice v blízkosti terče (jak částice pracovního plynu, tak i částice terčového materiálu). Prodloužení doby pohybu elektronu v oblasti terče má řadu důsledků. Nejvýraznějším je snížení potřebného elektrického napětí pro udržení výboje při stejném tlaku. Jinak řečeno, výboj lze udržet za mnohem nižšího tlaku, než je tomu v případě absence magnetického pole. Magnetické pole lze generovat použitím permanentních magnetů nebo použitím cívek, případně kombinací obou způsobů.



Obr. 1

Schématiké znázornění různých uspořádání magnetického pole magnetronu [3]; a) diodové uspořádání bez magnetického pole; b) vyvážený magnetron; c) nevyvážený magnetron.

Schématiké znázornění základních uspořádání magnetického pole magnetronu je na Obr. 1. V případě vyváženého magnetického pole – Obr. 1 a) - je husté plazma soustředěno v blízkosti terče, zatímco oblast substrátu je obklopena plazmatem s nízkou hustotou. Toho lze využít například pro depozici na tepelně citlivé substráty, neboť iontový bombard je v tomto případě nízký. Jeho hustota je obvykle nižší než $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

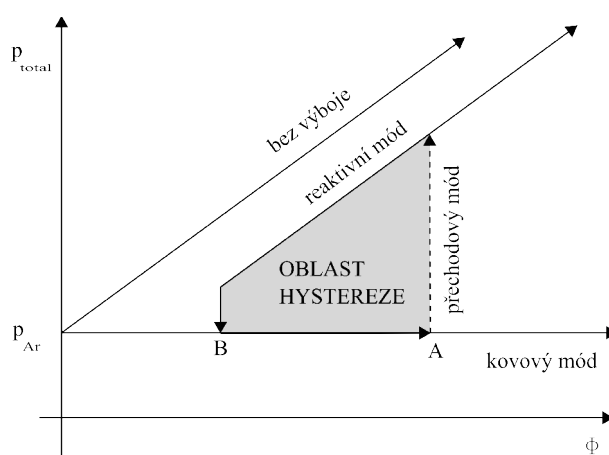
Situace na Obr. 1 b) zobrazuje tzv. nevyvážený magnetron. Lze ho vytvořit přidáním vnějšího magnetu s obrácenou polaritou vzhledem k vnitřnímu magnetu. Toto uspořádání umožňuje expanzi plazmatu směrem k substrátu. To má za následek zvýšení iontového

bombardu substrátu, a tedy širší možnosti ovlivňovat růstové mechanismy vrstvy především pomocí předpětí na substrátu.

Reaktivní magnetronové naprašování je zvláštním případem magnetronového naprašování – kromě inertního plynu (většinou argon) je do plazmového reaktoru připouštěn jeden či více reaktivních plynů (například kyslík, dusík, acetylen, vodík, atd.). Zatímco v případě nereaktivní depozice (většinou s použitím kovového terče) rozprášené atomy prakticky nereagují s okolní argonovou atmosférou, přítomnost reaktivního plynu v reaktoru zásadně mění procesy uvnitř reaktoru. Jedná se především o interakce částic reaktivního plynu s rozprášenými terčovými atomy, ale také s povrchem terče, substrátu a stěn vakuové komory. Tyto interakce s sebou nesou řadu problémů. Na následujících stránkách budou nastíněny jednotlivé problémy reaktivního naprašování, včetně možných způsobů řešení.

2.1.1 Hystereze reaktivního naprašování

Hystereze je pravděpodobně nejvýraznější efekt, jenž s sebou reaktivní magnetronové naprašování přináší. Obr. 2 popisuje podstatu tohoto jevu.

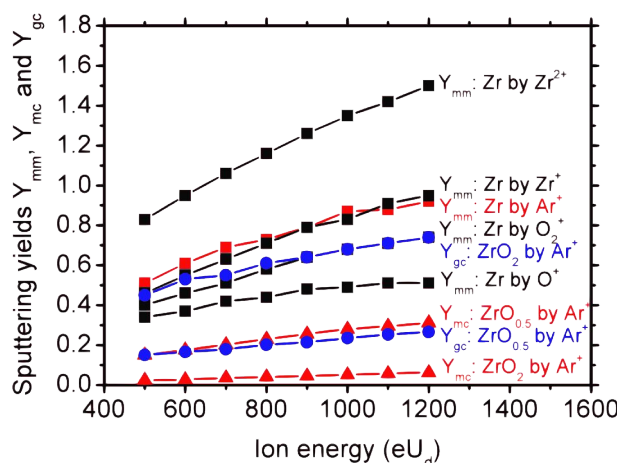


Obr. 2

Znázornění hystereze při reaktivním magnetronovém naprašování; na vodorovné ose je celkový průtok reaktivních plynů, na svislé ose pak celkový tlak v reaktoru.

Mějme doutnavý magnetronový výboj s kovovým terčem. Následuje postupné zvyšování průtoku reaktivního plynu. Až do bodu “A” nemá toto zvyšování žádný vliv na celkový tlak v reaktoru. Je to v důsledku toho, že všechny částice reaktivního plynu reagují hlavně na substrátu a na stěnách komory s rozprášenými atomy terče. Tento režim se běžně

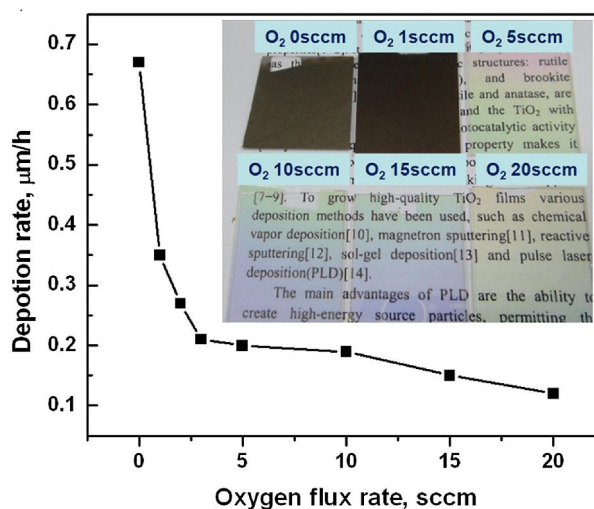
nazývá kovový mód. V tomto módu je téměř vždy deponovaná vrstva podstechiometrická a depoziční rychlost je stále relativně vysoká.



Obr. 3

Závislost rozprašovacího výtěžku z povrchu částečně zoxidovaného zirkoniového terče v závislosti na energii různých dopadajících iontů; Y_{mm} : počet uvolněných atomů kovu z kovového povrchu po dopadu jednoho iontu, Y_{mc} : počet uvolněných atomů kovu ze sloučeninového povrchu po dopadu jednoho iontu, Y_{gc} : počet uvolněných atomů reaktivního plynu po dopadu jednoho iontu [13].

Zvyšujeme-li nadále průtok reaktivního plynu, nastane situace, že všechny jeho částice již nejsou „spotřebovány“ při reakcích s rozprašenými terčovými částicemi. To je způsobeno především tím, že reaktivní plyn reaguje i s povrchem terče, kde vytváří příslušnou, většinou nevodivou sloučeninu. Jak ukazuje Obr. 3, rozprašovací výtěžek kovu ze sloučeniny (tedy počet uvolněných atomů terče na jeden dopadnuvší iont) je řádově nižší než rozprašovací výtěžek z kovového povrchu. Zbylý reaktivní plyn se tedy v reaktoru hromadí, tj. parciální tlak reaktivního plynu roste. Tento mód je běžně označován jako reaktivní nebo sloučeninový. Vzniklé vrstvy jsou pak většinou stechiometrické, nicméně skutečnost, že terč je výrazně pokryt sloučeninou vede k drastickému poklesu depoziční rychlosti. Tuto skutečnost dobře znázorňuje Obr. 4. Pro nejmenší průtoky kyslíku autoři práce [14] dosáhli nejvyšší depoziční rychlosti, avšak vrstvy jsou podstechiometrické. Poměrně dobrým ukazatelem stechiometrie většiny oxidových vrstev je jejich optická transparence. Zvýší-li se však průtok na kritickou hodnotu (zde 5 sccm), dojde k prudkému poklesu depoziční rychlosti a zároveň k výraznému nárůstu optické transparence, resp. stechiometrie vrstvy.



Obr. 4

Závislost depoziční rychlosti a optické transparency vrstev TiO_2 na průtoku kyslíku [14]; při dosažení dostatečného průtoku kyslíku (5sccm) dochází v důsledku přechodu do oxidového módu k prudkému poklesu depoziční rychlosti a zároveň zvýšení stechiometrie vrstev.

Chceme-li se ze sloučeninového módu vrátit zpět do módu kovového, nestane se tak okamžitě po snížení průtoku reaktivního plynu. Nejdříve se musí snížit stupeň pokrytí terče sloučeninou, než bude generován dostatek částic na reakci s reaktivním plynem, přitékajícím do komory.

Kromě kovového a sloučeninového módu existuje ještě nestabilní přechodový mód (viz Obr. 2). Tento režim nastává v situaci, kdy terč ještě není významně pokryt sloučeninou (tedy rozprašování není omezováno tak intenzivně jako v případě sloučeninového módu), ale je zde již nenulový parciální tlak reaktivního plynu. Práce v tomto módu tedy teoreticky spojuje výhody obou výše zmiňovaných režimů – nedochází k tak výraznému snížení depoziční rychlosti a vytvořené vrstvy mohou být stechiometrické.

Přechodový mód je nejžádanější režim pro reaktivní depozici. Zejména v průmyslovém využití je často zásadní depoziční rychlost procesu, neboť výrazným způsobem určuje hospodárnost výroby. Velmi často rozhoduje o tom, zda vůbec k nasazení magnetronového naprašování v daném případě dojde. Přechodový mód je však ze své podstaty nestabilní, tj. udržení pracovního režimu v tomto módu je prakticky nemožné bez dynamického řízení depozičního procesu.

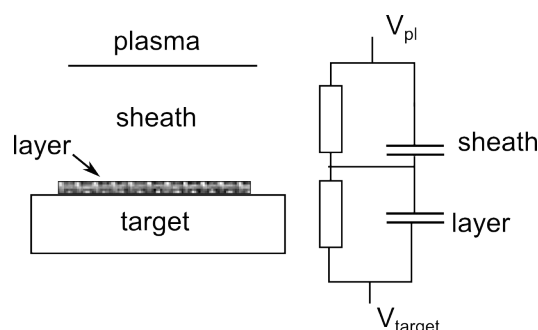
2.1.2 Vznik mikrooblouků

Pracujeme-li v přechodovém, nebo především v sloučeninovém módu, objevuje se kromě hystereze také problém s takzvanými mikrooblouky na terči. Jedná se o negativní jev, jehož podstata, důsledky a eliminace jsou diskutovány v následujících odstavcích.

Mějme kovový terč pokrytý nevodivou sloučeninou. Jelikož na terč je přiváděno záporné napětí, kladné ionty argonu a reaktivního plynu, případně terčového materiálu jsou přitahovány k povrchu terče. Nevodivá sloučenina (především v případě oxidů) však zabraňuje tomu, aby byl kladný náboj z povrchu terče efektivně odstraněn. Situaci lze zachytit jako na Obr. 5 a popsat pomocí vztahu:

$$\frac{dV_{\text{povrch}}}{dt} = \frac{dV_{\text{terč}}}{dt} + \frac{d_{\text{vrstva}}}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (j_i + j_e + j_{\text{posuv}} + j_{\text{svod}}) \quad (2.1)$$

kde dV_{povrch} je potenciál povrchové vrstvy na terči, $V_{\text{terč}}$ je elektrický potenciál přivedený na terč, d_{vrstva} je tloušťka vytvořené nevodivé vrstvy, ε_r je permitivita nevodivé vrstvy, ε_0 permitivita vakua, j_i a j_e jsou iontové a elektronové proudy z plazmatu, j_{posuv} je posuvný proud (hraje roli jen při velmi vysokých frekvencích) a j_{svod} je svodový proud skrz dielektrickou vrstvu [15]. Pokud je vrstva vodivá, je svodový proud vysoký, a tedy potenciál povrchu je velmi blízký potenciálu terče. V opačném případě, tedy pokud je vzniklá vrstva na povrchu terče nevodivá, lze svodový proud zanedbat. Potenciál povrchu je v tomto případě odlišný od potenciálu terče. Dojde-li k nahromadění kritického množství náboje, dojde k průrazu nevodivé vrstvy (dielektrika). V důsledku toho může dojít k uvolnění tzv. makročástic z povrchu terče. Tyto makročástice mohou negativně ovlivnit kvalitu, a tedy i užitnou hodnotu



Obr. 5

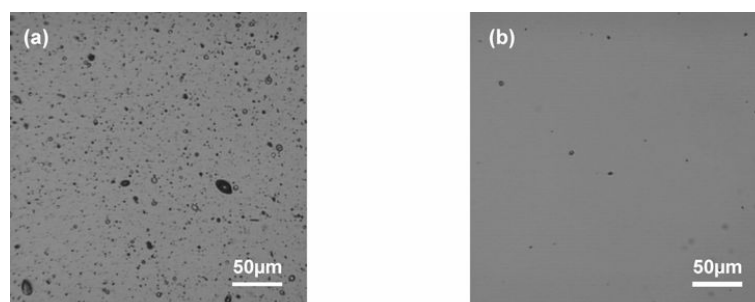
Schématické znázornění a náhradní obvod systému plazma-nevodivá vrstva-terč; V_{pl} je potenciál plazmatu, V_{target} potenciál na terči [15].

výsledné vrstvy. Navíc, je-li mikrooblouků mnoho, může dojít ke zhoršení kvality povrchu terče (zvýšení drsnosti), což vede ke vnášení dalších nestabilit.

Existuje řada způsobů, jak eliminovat či výrazně potlačit vznik mikrooblouků. Nejběžnějším způsobem je použití pulzního dc zdroje s dostatečně krátkou dobou pulzu přiváděného napětí. Aby došlo ke vzniku mikrooblouku na povrchu terče, musí pro kritickou dobu t_{krit} (tj. dobu, po jejímž uplynutí dojde k dielektrickému průrazu) platit:

$$t_{krit} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{E}{j}, \quad (2.2)$$

kde E je elektrická pevnost dielektrika a j proudová hustota na terč. I když je velmi těžké spolehlivě určit, jaký druh sloučeniny se tvoří na povrchu terče, lze použitím tohoto vztahu provést hrubou kalkulaci. Hodnoty elektrické pevnosti se u oxidů pohybují v řádů desítek MV/m, jejich dielektrické konstanty pak v řádech jednotek či desítek. Pro kruhový terč o průměru 100 mm a pro výbojový proud 3 A pak například zjistíme, že hodnota kritické doby se pohybuje v řádech maximálně několika desítek mikrosekund. Praktickou ukázkou aplikace tohoto vztahu najdeme např. v [16]. Autor připravil vrstvy Si-B-C-N za pomoci dc magnetronového naprašování a poté s využitím pulzního zdroje s délkou pulzu 50 mikrosekund při frekvenci 10 kHz (střída tedy 50%). Z Obr. 6 je vidět významné zlepšení povrchu při použití pulzního zdroje (méně mikročástic na povrchu vrstvy) ve srovnání s kontinuálním dc zdrojem.



Obr. 6

Fotografie povrchu vrstev Si-B-C-N připravených a) kontinuálním dc magnetronovým naprašováním, b) pulzním dc magnetronovým naprašováním s délkou pulzu 50 µs [16].

Jinou možností je využití bipolárního pulzního zdroje. Ten narozdíl od unipolárního pulzního zdroje po vypnutí pulzu záporného napětí nastaví malé kladné napětí (obvykle do

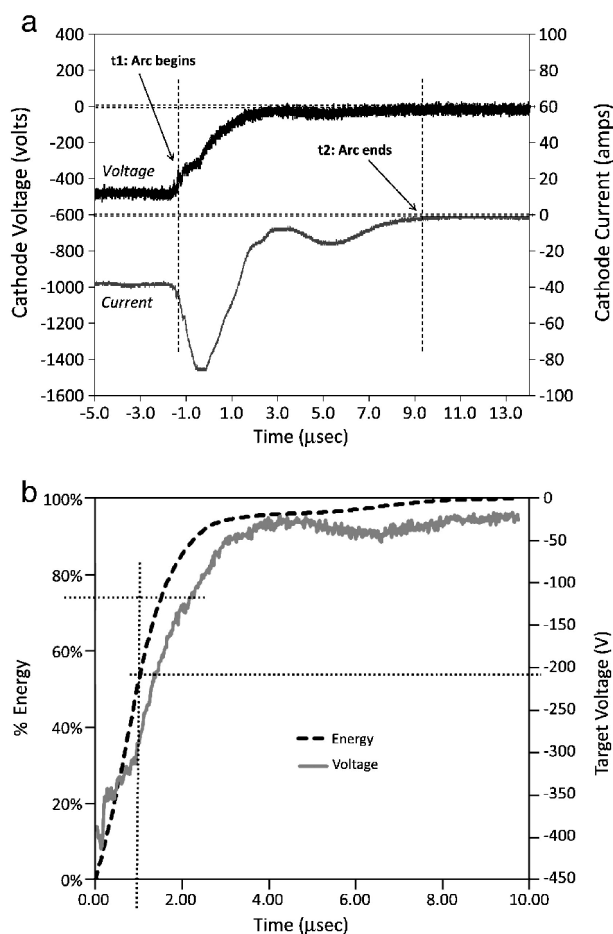
10% hodnoty záporného napětí v pulzu) a tím redukuje kladný náboj nahromaděný na povrchu terče přítokem elektronů z výbojového plazmatu.

Mikroobloukům se lze vyhnout rovněž použitím radiofrekvenčního (RF) zdroje. Ten díky své vysoké frekvenci (13,56 MHz) nedovolí vznik oblouku dokonce i při použití sloučeninového terče. Je to tím, že při takto vysokých frekvencích začíná ve vztahu (2.1) hrát významnou roli parametr j_{posuv} a může tedy dojít k efektivnímu odstraňování záporného náboje z povrchové vrstvy terče. Masivnímu nasazení těchto zdrojů do průmyslových podmínek, mimo elektronický průmysl, kde jsou využívány, brání jejich velmi vysoká cena, nízká depoziční rychlost vytvářených vrstev a problémy s výkonovým přizpůsobením při změně depozičních podmínek.

Je třeba poznamenat, že problematice potlačování oblouků se intenzivně věnují společnosti, vyvíjející elektrické zdroje pro magnetronovou depozici. Detekce a potlačování oblouků jsou prováděny pomocí elektroniky v samotném zdroji. Pro tento účel používají výrobci řadu strategií, obecně lze postup rozdělit do posloupnosti:

- detekce mikrooblouku,
- potlačení mikrooblouku (tj. odvedení energie mikrooblouku pryč od katody),
- opětovné zapálení výboje.

Na Obr. 7a) je znázorněn obecný princip detekce mikrooblouku. Mikrooblouk je charakterizován poklesem napětí na terči a prudkým nárůstem proudu. Carter et al. [17] stanovili podmínku pro detekci mikrooblouku jako pokles výbojového napětí o 20%. Z Obr. 7b) je vidět, že 80% energie mikrooblouku, která se uvolní při jeho vzniku, je dosaženo za velmi krátkou dobu (v tomto případě 2 μ s). Z toho plyne jasný požadavek na řídicí elektroniku zdroje: detekovat výskyt mikrooblouku co nejrychleji.



Obr. 7

a) Průběh napětí a proudu při vzniku oblouku, b) časový vývoj energie uvolněné během mikrooblouku – 80% energie se uvolní během prvních dvou mikrosekund [17].

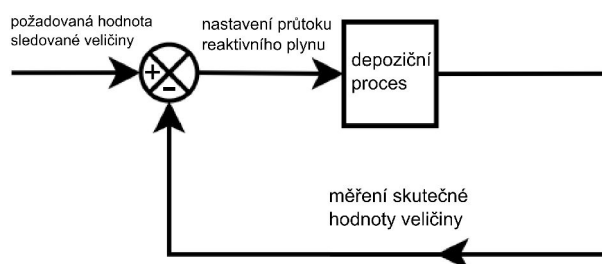
2.1.3 Mizení anody

Dalším efektem, se kterým je nutno při reaktivním naprašování počítat, je mizení anody. Mizení anody nastává při reaktivním naprašování nevodivých sloučenin. Při depozici se nevodivou sloučeninou postupně pokrývají všechny plochy uvnitř reaktoru. Jinými slovy, plocha anody, přes kterou se může uzavírat proud, se během procesu mění. To má za následek změnu výbojových podmínek během depozice, což může vést např. ke změně stechiometrie či homogenity deponovaných vrstev. V krajním případě, kdy jsou veškeré plochy reaktoru pokryté nevodivou sloučeninou, může dojít i k vyhasnutí výboje, neboť proud se již nemá kudy uzavřít.

Řešením může být použití duálního bipolárního magnetronu. V tomto případě je použita dvojice magnetronů. Ty jsou k elektrickému zdroji zapojeny tak, že si magnetrony během jedné periody vymění svoji roli, tj. v jedné části periody je jeden magnetron jako anoda, druhý jako katoda, ve zbývající části periody pak naopak. Tím je zajištěno, že proud se má vždy kudy uzavřít a ke zmizení anody tedy nemůže dojít. Další možností je do reaktoru vložit “přídavnou anodu” z vodivého materiálu. Tu je nutno po depozičním procesu mechanicky očistit od nevodivé sloučeniny. Je však třeba dbát na to, aby nedocházelo ke kontaminaci rostoucí vrstvy materiálem přídavné anody.

2.2 Metody řízení procesu reaktivní depozice

V kapitole 2.1 byly popsány hlavní problémy, jenž s sebou reaktivní magnetronová depozice přináší. Především problematika hystereze, tedy dynamického posouvání pracovního bodu depozice, je důvodem pro vývoj metod řízení procesu reaktivní depozice. Obecně lze řízení procesu depozice znázornit jako na Obr. 8. Průtok reaktivního plynu způsobí změnu v hodnotě měřené veličiny. Ta se poté porovná s požadovanou hodnotou této veličiny. Následně algoritmus na základě chování systému rozhodne o zvýšení/snížení průtoku reaktivního plynu.



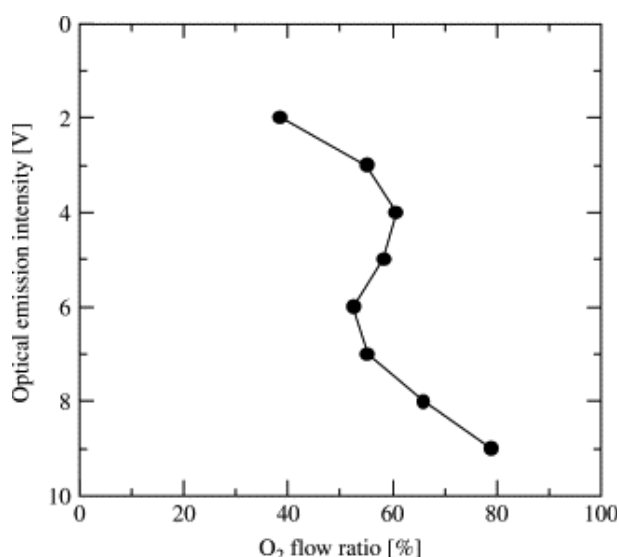
Obr. 8
Princip řízení depozičního procesu.

Stávající metody pro stabilizaci pracovního bodu při reaktivní magnetronové depozici vycházejí obvykle ze dvou základních přístupů:

- stabilizace složení plazmatu,
- sledování změn impedance plazmatu.

Stabilizace složení plazmatu

Metoda je založena na měření složení plazmatu, nejčastěji optickou emisní spektroskopií nebo hmotnostní spektroskopií. V případě optické emisní spektroskopie se v praxi sleduje jedna určitá emisní čára atomů terčového materiálu nebo reaktivního plynu. Vychází se ze skutečnosti, že intenzita signálu je kromě jiného úměrná počtu příslušných excitovaných částic a že počet těchto excitovaných stavů je přímo vztažen ke koncentraci příslušných částic v základním stavu. Řídicí systém se pak snaží upravovat tok reaktivních plynů tak, aby koncentrace jejich částic ve výboji, tj. intenzita dané spektrální čáry byla konstantní. Na Obr. 9 je znázorněna závislost intenzity spektrální čáry o vlnové délce 777 nm, která odpovídá excitovanému stavu atomu kyslíku na průtoku kyslíku při magnetronové depozici vrstev ITO (cínem dopovaný indium oxid). Je vidět typický "S" tvar křivky a



Obr. 9

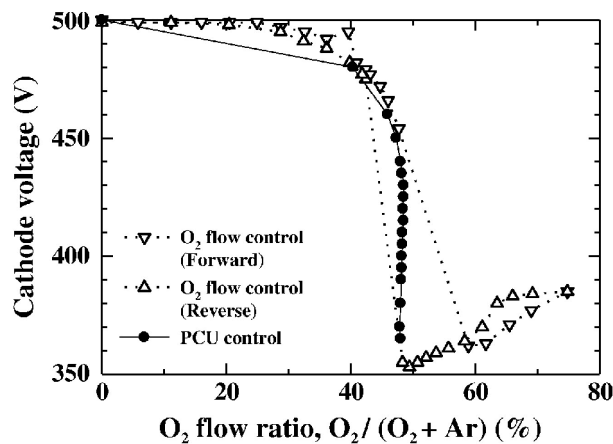
Princip stabilizace pracovního bodu pomocí optické emisní spektroskopie - závislost intenzity spektrální čáry atomárního kyslíku o vlnové délce 777 nm na průtoku kyslíku při magnetronové depozici vrstev ITO [18].

rovněž, že přechodový mód se nachází mezi 50 - 60 % kyslíku v celkovém toku plynů do reaktoru. Použitím tohoto zpětnovazebního kontrolního systému, jehož vstupem byl signál z fotonásobiče optického emisního spektroskopu Ohno et al. [18] dosáhli velmi vysoké depoziční rychlosti transparentních vodivých vrstev ITO až 650 nm/min.

Nevýhodou této metody může být finanční náročnost a také zanášení části optického systému deponovaným materiálem.

Sledování změn impedance plazmatu

Jinou metodou kontroly depozičního procesu je sledování změn impedance plazmatu. Při reakci částic reaktivního plynu s povrchem terče vznikají sloučeniny, jež mohou mít výrazně odlišný koeficient sekundární emise elektronů v porovnání s čistě kovovým povrchem. Následkem toho se po připuštění reaktivního plynu zvýší nebo sníží impedance plazmatu.

**Obr. 10**

Princip stabilizace pracovního bodu pomocí udržování konstantní impedance (napětí) výboje [19].

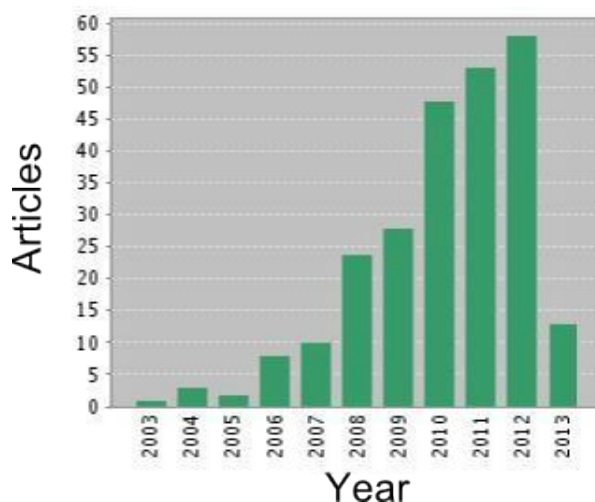
Tohoto chování lze s výhodou využít pro stabilizaci reaktivní depozice, respektive pro nastavení pracovního bodu v přechodovém režimu. Y. Muto et al. [19] například při reaktivní depozici vrstev antimonem dopovaného oxidu cínu dokázali, že s použitím zpětnovazebního systému, jehož vstupem je hodnota napětí na terči, se lze vyhnout hysterezi. To je vidět na Obr. 10. Prázdné symboly znázorňují situaci bez použití řídicího systému. Systém v tomto případě vykazuje klasické hysterezní chování, tj. nelze se pohybovat po stejné křivce při zvyšování a snižování průtoku reaktivního plynu. Naproti tomu, při použití řídicího systému (plné symboly) se lze hysterezi úplně vyhnout a nastavit pracovní bod na libovolné místo křivky. Díky tomu bylo možno reprodukovatelně vytvářet vrstvy s libovolně zvolenou stechiometrií.

2.3 Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování

2.3.1 Nereaktivní proces

Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování se po roce 2000 velmi rychle rozvíjí. Zájem nejen vědeckých pracovišť o ně neustále roste, jak dokládá Obr. 11.

Zásadní odlišnost vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (dále jen HiPIMS) od ostatních metod magnetronové depozice poměrně dobře ilustruje Obr. 12. Je vidět, že základními charakteristikami HiPIMS jsou malá střída (tedy poměr mezi dobou pulzu a dobou periody) - většinou pod 10 % - a vysoká výkonová hustota v pulzu (v řádech stovek až tisíců $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) [20]. Zde je třeba zmínit, že oblast HiPIMS na Obr. 12 je až příliš posunuta do rozsahu velmi nízkých hodnot střídy (pod 1 %). Z uvedených charakteristik vyplývá, že vlastnosti plazmatu, generovaného při takto vysokých hustotách výkonu, budou značně odlišné od klasického kontinuálního nebo pulzního naprašování. Rovněž se zde začnou uplatňovat nové jevy, které bylo možno v “nízkovýkonovém” naprašování zanedbat.



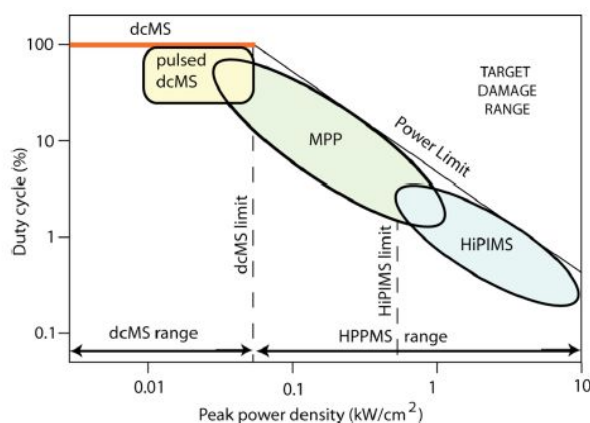
Obr. 11

Časový vývoj počtu publikovaných článků týkajících se technologie HiPIMS v impaktovaných recenzovaných časopisech [21]; stav k 16.3.2013.

Za první zmínku o tomto tématu je považována práce Kouznetsova et al. [22] z roku 1999. V této práci byl rozprašován měděný terč pomocí velmi vysoké výkonové hustoty (v pulzu až $2,8 \text{ kW}/\text{cm}^2$). Bylo ukázáno, že takto vysoké hodnoty výkonového zatížení terče vedou k významnému nárůstu (odhadovaná hodnota $\sim 70\%$) stupně ionizace toku terčových

částic na substrát. Podíl iontů terčového materiálu v celkovém toku částic dopadajících na substrát je mnohokrát vyšší ve srovnání s klasickým dc nebo pulzním magnetronovým naprašováním. Tato skutečnost byla prokázána v mnoha pracích. Např. Lazar et al. [2] ukázali, že v případě HiPIMS při použití zirkoniového terče je podíl kovových iontů v celkovém toku na substrát až 45%. Navíc, pro největší hodnoty výkonové hustoty v pulzu došlo v případě zirkonia k převaze populace iontů Zr^{++} nad ionty Zr^+ .

Depoziční rychlost

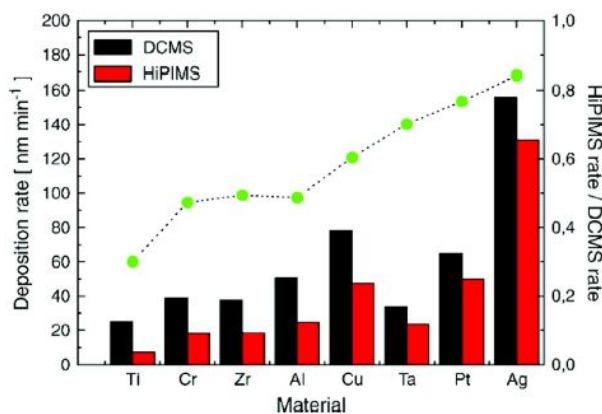


Obr. 12

Základní druhy magnetronového naprašování; na vodorovné ose je vynesena špičková hodnota výkonové hustoty, na svislé pak hodnota činitele plnění (střídy) použitého pulzního elektrického zdroje [20].

Jedním z efektů, jenž s sebou metoda HiPIMS přináší, je redukce depoziční rychlosti při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování oproti klasickému dc naprašování při stejném průměrném výkonu. M. Samuelsson et al. [23] ve své práci srovnávali depoziční rychlost dc a HiPIMS pro různé druhy materiálů (viz Obr. 13). Je vidět, že k poklesu depoziční rychlosti dochází pro všechny materiály. Obecně jsou rozdíly v depoziční rychlosti menší pro materiály s nízkým rozprašovacím výtěžkem (např. pro uhlík). Pokles depoziční rychlosti při stejném průměrném výkonu je vysvětlován především zpětným tokem rozprášených a následně ionizovaných terčových částic zpět na katodu. Lundin et al. [24] ukázali, že pro krátké pulzy ($< 50 \mu s$) byla v jejich depozičním zařízení značná převaha argonových iontů nad ionty terčového materiálu. Z toho by plynulo, že pro takto krátké pulzy není zpětný tok terčových částic příliš významný, a tedy pokles depoziční rychlosti oproti dc

případu není tak zřetelný. Pokles depoziční rychlosti by byl v tomto případě způsoben především pomalejším než lineárním nárůstem rozprašovacího výtěžku s rostoucím napětím na terči. Pro závislost rozprašovacího výtěžku na energii nalétavajících iontů (\sim napětí na terči) platí $Y \sim U^{1/2}$, kde Y je rozprašovací výtěžek (počet uvolněných atomů terčového materiálu po dopadu jednoho iontu) a U je napětí na terči. Jelikož napětí potřebná k udržení výboje v případě HiPIMS jsou větší než v případě kontinuálního dc (při stejném výkonu), je jasné, že dojde ke snížení depoziční rychlosti, resp. ke snížení efektivity přenosu hmoty z terče na substrát.



Obr. 13

Porovnání depoziční rychlosti klasického dc magnetronového naprašování a vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování při stejném průměrném výkonu pro různé materiály terče [23].

Samorozprašování

Dalším efektem, který se téměř vůbec v nízkovýkonovém kontinuálním nebo pulzním magnetronovém naprašování nevyskytuje, je tzv. samorozprašování terče (angl. self-sputtering). Jak bylo uvedeno výše, při použití HiPIMS je ve výboji velké množství iontů terčových materiálů. Kromě toho, že jejich zpětný tok snižuje depoziční rychlost procesu, podílí se tyto ionty i na samotném rozprašování. Tedy, ke generování terčových částic v HiPIMS výboji nedochází pouze v důsledku bombardu terče ionty pracovního plynu, ale i ionty terčového materiálu. Pro některé materiály (Cu, Ag), které mají vysoký samorozprašovací výtěžek pak dokonce může dojít k situaci, že k udržení výboje není třeba žádný pracovní plyn – výboj se udrží pouze v parách rozprašovaného materiálu. To demonstroval A. Andersson and Anders [25] na příkladu HiPIMS výboje s měděným terčem. Autoři použili pro vytvoření dostatku částic pro zapálení výboje krátký laserový pulz

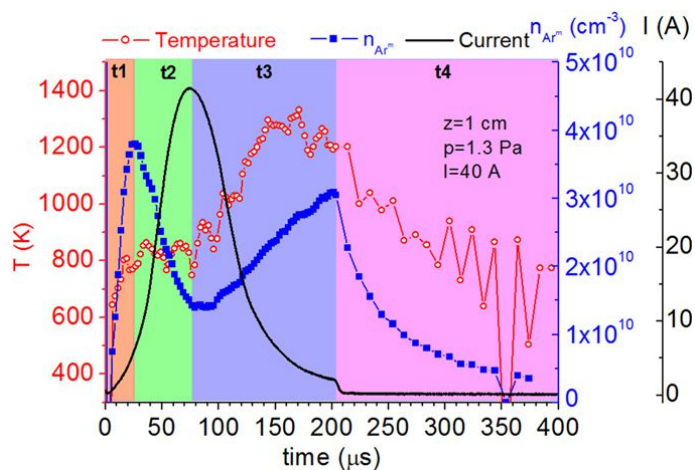
na počátku každého pulzu na terči. Pro udržení výboje poté nebylo třeba žádného pracovního plynu. Podmínka pro udržení samorozprašovacího procesu má tvar:

$$\alpha \beta_i Y_{ss} = 1, \quad (2.3)$$

kde α je pravděpodobnost ionizace atomu rozprašovaného terčového materiálu, β_i pravděpodobnost návratu takto vytvořeného iontu zpátky na katodu a Y_{ss} je samorozprašovací výtěžek materiálu. Jelikož vždy platí, že $\alpha < 1$ a $\beta_i < 1$, musí pro samorozprašování platit, že $Y_{ss} > 1$.

Zředění pracovního plynu

Efekt zředování pracovního plynu je sice znám i z klasického dc magnetronového naprašování, avšak jeho význam je v HiPIMS mnohem zásadnější. Ke zředování pracovního plynu v blízkosti terče dochází kvůli přenosu hybnosti z rozprašovaných částic na atomy pracovního plynu. Tím dochází k lokálnímu zvýšení teploty, a tedy expanzi pracovního plynu z blízkosti terče. Důsledkem tohoto poklesu koncentrace pracovního plynu je nedostatek částic plynu na rozprašování terče. To se může projevit především prudkým poklesem výbojového proudu v pulzu. Problematikou dynamiky pracovního plynu při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém výboji za zabýval C. Vitelaru et. al. [26], viz Obr. 14.



Obr. 14

Ilustrace dynamiky pracovního plynu 1 cm od terče; černá křivka: časový průběh proudu na magnetron, červená křivka: teplota argonových částic, modrá křivka: hustota argonových částic.

Je vidět, že časový průběh proudu na magnetron, teploty excitovaného argonového atomu Ar^m a jejich koncentrace (měřeno na vybraném metastabilním stavu atomu Ar) lze rozdělit do čtyř fází (t_1 - t_4). V první fázi (t_1), kdy dojde k zapálení HiPIMS výboje vidíme prudký nárůst koncentrace Ar^m atomů, který je prudší než nárůst magnetronového proudu. Autoři to vysvětlují významným nárůstem srážek elektronů s atomy argonu v základním stavu, jež je typická pro tuto fázi HiPIMS výboje. Teplota částic rovněž roste, a to především díky srážkám atomů Ar s rozprašovanými atomy kovu. Ve fázi t_2 koncentrace atomů Ar i rozprašovaných kovových atomů rostou a ztrátové procesy začínají konkurovat generaci metastabilních excitovaných atomů Ar^m , a tedy rychlost nárůstu jejich koncentrace se zpomalí. Obecně je v této fázi pozorován silný úbytek neutrálních Ar v základním stavu, což se projeví později jako zmiňované zředění pracovního plynu. Během fáze t_3 hustota plazmatu klesá díky postupnému snižování počtu ionizovaných Ar atomů a tedy postupně snižovanému rozprašování kovových atomů z terče. To celkově vede ke zmenšování úbytku neutrálních Ar (menší zředění Ar atomů tokem rozprašených kovových atomů z terče). Nicméně, rozprašené kovové atomy z vrcholu fáze t_2 jsou stále přítomny v objemu výboje po dobu v řádu stovek mikrosekund a jsou schopny přenést svou energii srážkami na částice pracovního plynu (a tedy ho excitovat). To vysvětluje současný nárůst teploty a koncentrace Ar^m a prudký pokles magnetronového proudu. Fáze t_4 zachycuje chování sledovaných veličin po vypnutí výboje.

Hlavní rozdíl metody HiPIMS oproti jiným technikám magnetronového naprašování je tedy zřejmý – dochází k výraznému nárůstu podílu iontů terčového materiálu v plazmatu. To lze s výhodou uplatnit v povrchovém inženýrství. Kladně nabitě ionty lze narozdíl od neutrálních atomů snadno ovládat elektrickým polem. Při použití vhodného předpětí na substrátu tak lze měnit energii dopadajících iontů, což může vést ke změně vlastností deponovaných vrstev (hustota, textura,...). To ukázal např. R. Machunze et. al. [27], který připravoval vrstvy TiN metodou HiPIMS. Bylo prokázáno, že vrstvy připravené při uzemněném substrátu vykazovaly poruchovou fazetovou mikrostrukturu povrchu, zatímco vrstvy připravené s předpětím -125 V měly hustou povrchovou mikrostrukturu a vykazovaly nižší hodnoty drsnosti. Navíc, pomocí předpětí bylo možno dosáhnout přednostní orientace krystalů TiN v rovině (200). Vrstvy připravené s touto krystalovou orientací pak vykazovaly menší schopnost generovat vnitřní pnutí (s rostoucí tloušťkou vrstvy), než tomu bylo u vrstev s orientací (011) – ty vznikly při depozici s uzemněným substrátem.

2.3.2 *Reaktivní proces*

Jelikož klasický dc nebo nízkovýkonový pulzní magnetronový výboj se od HiPIMS výboje značně liší, má reaktivní HiPIMS svá specifika. Především kvůli mnohem vyšším proudovým hustotám a délkám pulzu v řádech desítek či stovek mikrosekund je dosti značným problémem standardního reaktivního HiPIMS vznik mikrooblouků na terči. Na druhou stranu lze využít některých efektů, jež se uplatňují pouze ve vysokovýkonovém pulzním magnetronovém výboji – vysoká proudová hustota na terči, vysoký stupeň disociace a ionizace reaktivních plynů, zředění reaktivního plynu před terčem a tzv. „sputtering wind“. Problematice reaktivního vysokovýkonového magnetronového naprašování se věnuje celá řada špičkových vědeckých pracovišť [28 – 36]. I přesto zůstává významným nedostatkem této depoziční techniky v případě vytváření dielektrických stechiometrických vrstev nízká depoziční rychlost způsobená nutným omezením možné výkonové zátěže terče, aby nedošlo ke vzniku mikrooblouků na terči.

Sarakinos et. al. [37] se věnoval stabilizaci procesu a zvýšení depoziční rychlosti při vysokovýkonovém pulzním reaktivním magnetronovém naprašování vrstev oxidu zirkoničitého. Byl použit zirkoniový terč o průměru 76 mm. Vzdálenost terč-substrát byla 70 mm a depozice probíhaly při konstantním průměrném výbojovém proudu 0,6 A. Délka pulzu byla konstantní 50 μ s. Délka pauzy byla nastavena na 450 nebo 1450 μ s. Autoři srovnávali HiPIMS režim depozice s klasickým dc magnetronovým naprašováním. Z výsledků vyplývá, že použitím HiPIMS se narozdíl od kontinuálního dc naprašování podařilo eliminovat hysterézní chování procesu. Byla tedy umožněna depozice transparentních filmů ZrO_2 v žádaném přechodovém módu. Bylo pozorováno zdvojnásobení normalizované depoziční rychlosti oproti dc naprašování při stejném výkonu.

Pokud však přepočítáme normalizovanou depoziční rychlost na absolutní hodnotu, tak zjistíme, že depoziční rychlost se při vzdálenosti terč - substrát 70 mm pohybovala maximálně okolo 34 nm/min.

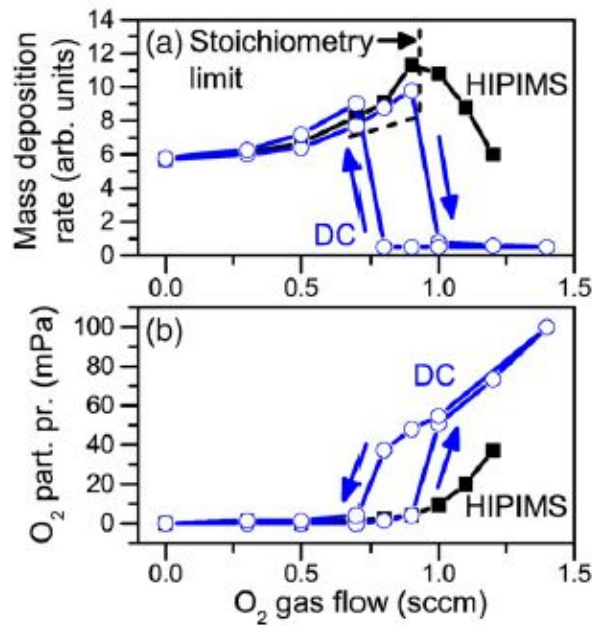
C. Nouvellon et al. [38] hledali korelaci mezi špičkovou hodnotou proudu na terč a přechodem z kovového do sloučeninového módu při depozici TiO_2 . Byl použit obdélníkový magnetron o rozměrech 15 x 45 cm. Vysokovýkonový pulzní zdroj byl schopen dodávat napětí 1500 V při maximální hodnotě proudu 2300 A. Délka pulzu byla měněna od 0,2 do 50 μ s s krokem 0,2 μ s a frekvence od 50 Hz do 10 kHz s krokem 50 Hz. Autoři ukázali, že při stejném výkonu je šířka hysterézní smyčky tím užší, čím větší byl špičkový proud v pulzu.

Struktura výsledných vrstev rovněž závisela na špičkové hodnotě proudu. Při hodnotě 160 A byly vrstvy směsí rutilu a anatázu a při hodnotě proudu 400 A vykazovaly vrstvy čistě rutilovou strukturu. Pro srovnání byly připraveny vrstvy TiO_2 dc reaktivním naprašováním – všechny vykazovaly amorfni strukturu.

A. Guillaumot et al. [39] porovnávali vytváření materiálu AlN pulzním dc magnetronovým naprašováním a HiPIMS. Ukázalo se, že depoziční rychlost a spotřeba reaktivního plynu (dusíku) byla u metody HiPIMS znatelně vyšší než u dc pulzního naprašování. Autoři to vysvětlují tím, že díky relativně malé reaktivitě hliníku s dusíkem nebyl hliníkový terč zcela otráven, a navíc, díky mnohem vyšší hustotě proudu v pulzu, je metoda HiPIMS účinnější při odstraňování případně vytvořené sloučeniny na povrchu terče. Tvrdost vrstev připravených HiPIMS byla znatelně vyšší než v případě pulzního dc (18 GPa vs. 8 GPa).

T.I. Selinder et al. [40] se zaměřili na přípravu fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ metodou HiPIMS na WC/Co substráty. Zmiňovanou žádanou fází se jim podařilo připravit při teplotě substrátu 650 °C při depoziční rychlosti 0,7 $\mu\text{m}/\text{hod}$. Rovněž bylo prokázáno, že obráběcí nástroje s $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na povrchu vykazovaly výrazně delší dobu života.

Wallin a Helmersson [41] ukázali schopnost HiPIMS výrazně omezit či zcela potlačit hysterizi reaktivního naprašování oxidu hlinitého. Délka pulzu byla 35 μs , opakovací frekvence 1 kHz, průměrný výkon přes periodu byl zhruba 115 W (hustota výkonu 5,8 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Špičková hodnota výkonu v pulzu nepřekračovala 280 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na Obr. 15 lze vidět vymizení hysterizní křivky při použití metody HiPIMS, zatímco při dc magnetronovém výboji lze pozorovat obvyklé chování depozičního procesu.



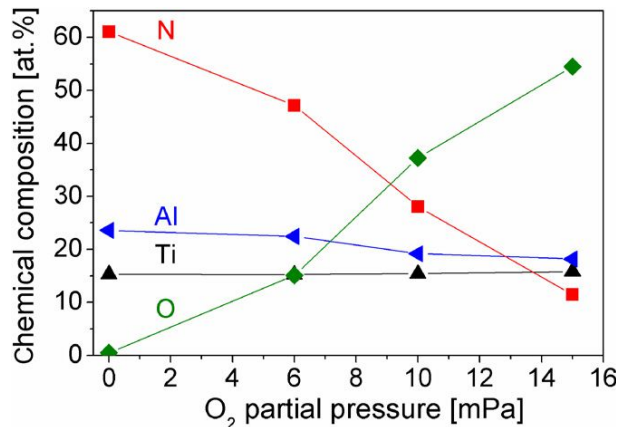
Obr. 15

Porovnání dc a HiPIMS výboje; Nahoře: závislost depoziční rychlosti na průtoku kyslíku, dole: závislost parciálního tlaku kyslíku na průtoku kyslíku. Z obou křivek je patrné vymizení hysteretzního chování v případě použití HiPIMS.

Autoři se domnívají, že základním důvodem pro vymizení hysteretzního chování je pulzní čištění povrchu terče od sloučeniny. Vysoké hustoty proudu (v porovnání s dc naprašováním) velmi efektivně odstraňují vytvořenou sloučeninu a zajišťují tak dostatek rozprašovaných kovových atomů, které na substrátu reagují s přítomným kyslíkem. Stechiometrický oxid hlinitý tedy při použití metody HiPIMS vznikl při nižších parciálních tlacích kyslíku. Autorem nezodpovězenou otázkou však zůstává možnost využití tohoto chování při větších výkonových zatíženích terče a zda případné nestability, přítomné za vyšších výkonů, neznemožní provozování tohoto depozičního procesu.

C. Gnoth et al. [42] připravovali vysokovýkonovým pulzním reaktivním magnetronovým naprašováním vrstvy TiAlN a TiAlNO. Depozice probíhaly ze složeného Ti-Al terče s poměrem Ti: Al=1:1. Průměrná hustota výkonu v periodě byla 10,5 W.cm⁻² při použité frekvenci 450 Hz a délce pulzu 200 μs. Odpovídající průměrná výkonová hustota pulzu tedy byla zhruba 116 W.cm⁻². Čtyři depozice, lišící se hodnotou průtoku kyslíku do vakuové komory, probíhaly v Ar+N₂+O₂ atmosféře. Průtok argonu byl konstantně 200 sccm, průtok dusíku pak 75 sccm. Průtok kyslíku byl 0, 5, 8 a 12 sccm. Na Obr. 16 je

vidět chemické složení vrstev připravených při různých průtocích (resp. parciálních tlacích) kyslíku.



Obr. 16

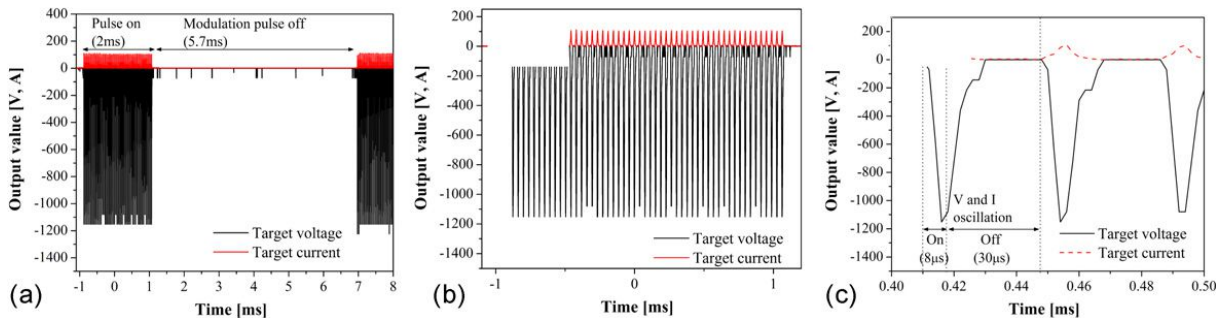
Chemické složení vrstev TiAlNO připravených za různých parciálních tlaků kyslíku; měřeno metodou EDX.

Substrát byl vzdálen 155 mm od terče a byl vyhříván na 420 °C. Z výsledků vyplývá, že všechny připravené vrstvy (včetně vrstvy TiAlN) měly na svém povrchu několik nanometrů silnou oxidickou vrstvu. Autoři to přičítají reakci s atmosférickým kyslíkem. Hloubkové měření chemického složení bylo prováděno metodou XPS. Z Obr. 16 je vidět, že vrstva připravená při nulovém parciálním tlaku kyslíku skutečně vykazuje 0 at. % kyslíku. Avšak z analýzy XPS vyplývá, že v prvních 2 nm (měřeno od povrchu) je obsah kyslíku 40-60 at. %. Pro studování oxidační odolnosti je tedy zásadnější než celkové chemické složení vrstvy, složení jejího povrchu – dle autorů je proto třeba vyvinout dostatečně citlivé metody pro analýzu materiálu na rozhraní vrstva – okolí.

Zcela odlišnou metodou, která je rozvíjena teprve několik málo let, je tzv. “deep oscillation magnetron sputtering (DOMS)”. Tuto metodu lze zařadit do vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování, neboť i zde je pulzní výkonové zatížení terče v řádech stovek až tisíců W.cm⁻².

Princip fungování metody DOMS lze vidět na Obr. 17. Výkon je dodáván v “balících” s frekvencí v řádech desítek až stovek Hz. Každý “balík” se skládá z oscilací s typickou délkou < 20 μs. Tím lze teoreticky vyřešit hlavní problém reaktivního HiPIMS – vznik mikroblouků. Oscilace je totiž příliš krátká, aby došlo k nahromadění náboje potřebného k průrazu nevodivé vrstvy na povrchu terče. Avšak výkon je dostatečně vysoký, aby se vytvořilo

dostatečně husté plazma, jak je obvyklé v metodě HiPIMS. Namodulování těchto oscilací na nízkou frekvenci desítek až stovek Hz pak zabraňuje tepelnému přetížení terče.



Obr. 17

Typický průběh proudu a napětí na terči při použití metody DOMS; a) je vidět „namodulování“ krátkých oscilací na nízkou frekvenci, b) zobrazení jednoho „balíku“ oscilací, c) detailní průběh proudu a napětí v jednotlivých oscilacích.

J. Lin et. al. [43] využili metodu DOMS k přípravě krystalických vrstev TiO_2 . Autoři srovnávali vlastnosti vrstev oxidu titaničitého připraveného metodou DOMS a klasickým pulzním reaktivním naprašováním. Ze srovnání vyplývá, že:

- vrstvy připravené pomocí DOMS měly výrazně vyšší tvrdost (3 GPa vs 16 GPa),
- depoziční rychlost klasického pulzního naprašování byla o 10 – 40 % vyšší v porovnání s metodou DOMS,
- všechny vrstvy, připravené klasickým pulzním naprašováním vykazovaly anatázovou strukturu,
- strukturu vrstev připravených metodou DOMS šlo řídit pomocí špičkové hodnoty proudu v oscilaci od čistě anatázové až po čistě rutilovou (čiště rutilová fáze vznikla při špičkové hodnotě proudu 200 A)
- stabilita procesu DOMS byla srovnatelná s klasickým pulzním magnetronovým výbojem – během depozice trvající 120 min bylo detekováno pouze 38 mikrooblouků.

Z výše uvedených odlišností mezi standardním pulzním magnetronovým naprašováním a metodou DOMS je vidět, že metoda DOMS má poměrně velký potenciál pro přípravu nevodivých oxidů či oxynitridů, neboť může kombinovat efekty, uplatňující se při procesu HiPIMS (vysoká hustota plazmatu, atd.) a zároveň potlačovat jeho nevýhody – především vznik mikrooblouků na povrchu terče.

2.4 Vrstvy oxidů a oxynitridů tantalu a zirkonia

Tato kapitola charakterizuje základní vlastnosti, využití a způsoby přípravy oxidových a oxynitridových tenkovrstvých materiálů Zr-O, Ta-O, Zr-Ta-O a Ta-O-N.

2.4.1 Oxid zirkoničitý

Oxid zirkoničitý se vyskytuje ve třech modifikacích. Nízkoteplotní monoklinická fáze je stabilní do 1205 °C. Poté následuje přechod do nestabilní tetragonální vysokoteplotní fáze. Nad teplotou 2377 °C se pak nalézá nestabilní kubická fáze. Jednotlivé fáze se liší hustotou (a tedy i indexem lomu). Nejvyšší hustotu (okolo 6,1 g/cm³) má kubická fáze. Rozdíl v hustotách jednotlivých fází negativně ovlivňuje vysokoteplotní chování materiálu ZrO₂. Při překročení teploty přechodu může vlivem rozdílných hustot dojít k porušení (popraskání) materiálu, a tedy k jeho znehodnocení. Proto se velmi často vysokoteplotní fáze (především kubická) stabilizují. Nejčastěji se k tomuto využívá oxidu yttritého (Y₂O₃).

Oxid zirkoničitý patří mezi tzv. hi-tech keramické materiály. Je ceněn především pro své vlastnosti, jako je chemická stabilita, vysoký bod tání (2715 °C), vysoká dielektrická konstanta (25), vysoká tvrdost (15-20 GPa), velmi nízká tepelná vodivost (1,7 W/m.K) či vysoký index lomu. Z výčtu vlastností oxidu zirkoničitého vyplývá jeho využívání v širokém spektru aplikací.

Pro svou vysokou tvrdost a odolnost proti otěru se používá na zubní a kloubní implantáty. Pláště palivových tyčí v jaderných reaktorech se vyrábí ze slitin s vysokým obsahem zirkonia (nad 95 %), neboť zirkonium má velmi nízký účinný průřez pro zachyt neutronu. Jiným příkladem použití jsou ohebné tlumicí vrstvy mezi tenkou vrstvou vysokoteplotního supravodiče na bázi Y-Ba-Cu-O a kovovým jádrem vodiče [44]. ZrO₂ též vykazuje iontovou vodivost. Toho lze využít pro přenos kyslíkových iontů v palivových člancích nebo v kyslíkových detektorech. V tepelných bariérách je kubický ZrO₂ - většinou stabilizovaný pomocí Y₂O₃ - používán jako svrchní vrstva, která má dvě funkce. A to jako ochrana podložních vrstev proti oxidaci, ale i proti prostupu tepla bariérou díky své nízké tepelné vodivosti. Oxid zirkoničitý je široce používaný materiál i v mikroelektronice a optice. Transparence a vysoký index lomu předurčují kubickou formu ZrO₂ k využití ve šperkařství jako náhražku diamantu, od něhož je opticky velmi těžko rozeznatelný.

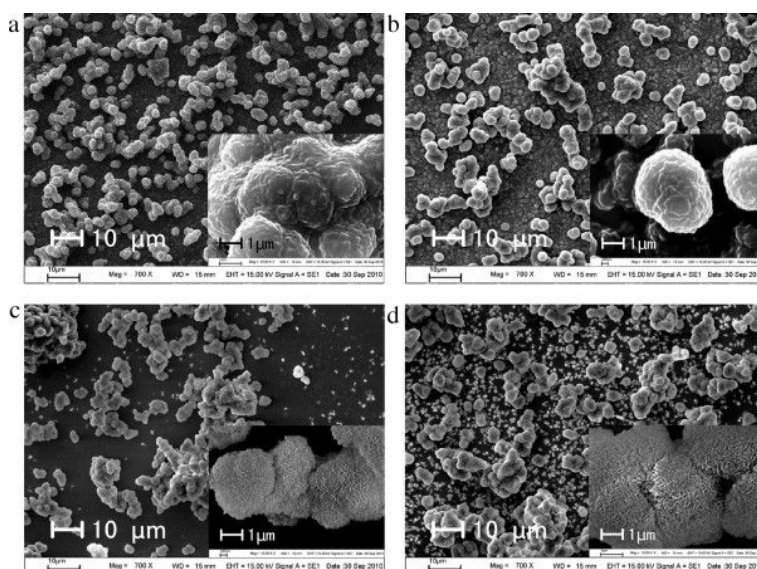
Velká pozornost je věnována také přípravě tenkých vrstev oxidu zirkoničitého různými metodami magnetronového naprašování se zaměřením na různé jeho vlastnosti.

Zhang et al. [45] zkoumali vliv teploty substrátu na morfologii a strukturu vrstev ZrO_2 . Depozice byly provedeny pomocí RF magnetronového naprašování v reaktivní atmosféře při použití Zr terče o průměru 60 mm. Při teplotě nižší než 250 °C byly vzniklé vrstvy amorfnní, při 450 °C převládala amorfnní fáze, avšak bylo přítomno malé množství monoklinického ZrO_2 . Při teplotě depozice 550 °C byly vrstvy monoklinické s malou příměsí tetragonálního ZrO_2 . Drsnost povrchu nepřesahovala 1 nm (hodnota R_a).

Pamu et al. [46] se zabývali depozicí nanokrystalického ZrO_2 pomocí dc magnetronového naprašování. Pracovní tlak byl 10 Pa, vzdálenost terč-substrát pak 40 mm. Obsah kyslíku v reaktivní atmosféře byl měněn od 10 do 100 %. Hustota výkonu na terči byla v rozmezí 1,0-1,5 W.cm⁻², což vedlo k depoziční rychlosti 10-15 nm/min. Teplota depozice nepřekročila 100 °C. Z výsledků vyplývá, že při 40% obsahu kyslíku v reaktivní atmosféře jsou výsledné vrstvy směsí monoklinické a tetragonální (či kubické) fáze. V ostatních případech jsou vrstvy čistě monoklinické. Velikost krystalů monotónně klesá z 26 nm na 12 nm s rostoucím obsahem kyslíku v reaktivní atmosféře (10 – 100%). Z výsledků měření indexu lomu vyplývá, že vrstvy měly znatelně nižší hustotu ve srovnání s objemovým ZrO_2 . Zatímco u objemového oxidu zirkoničitého se uvádí index lomu okolo 2,10-2,17, zde prezentované vrstvy dosahovaly indexu lomu pouze 1,69 – 1,85 (při vlnové délce 600 nm).

Ning Li et al. [47] připravovali vrstvy hydratovaného oxidu $ZrO_2 \cdot nH_2O$ pomocí RF reaktivního naprašování v atmosféře Ar + O₂ + H₂. Depoziční rychlost se pohybovala mezi 0,54-1,43 nm/min, index lomu byl v rozsahu 1,90-2,09, čemuž odpovídala hustota 4,05-5,50 g/cm³. Autoři prokázali, že pro hydratovaný ZrO_2 dochází k nárůstu iontové vodivosti o tři řády vzhledem k nehydratovanému ZrO_2 . To je vysvětlováno nižší hustotou hydratovaných filmů.

Thaveedeetrakul et al. [48] ve své práci ukázali vliv vzdálenosti substrátu od terče na biokompatibilní vlastnosti ZrO_2 . Vrstvy byly připraveny metodou dc reaktivního magnetronového naprašování. Všechny připravené vrstvy vykazovaly monoklinickou strukturu. Velikost zrn a drsnost se snižovala s rostoucí vzdáleností substrát – terč. Pro kvantitativní hodnocení stupně biokompatibility byl sledován růst kosti podobného apatitu na připravených vrstvách ZrO_2 za dobu sedmi dní. Z výsledků vyplývá, že vyšší vzdálenost terč-substrát (tedy menší drsnost a menší velikost krystalitů) vede ke konformějšímu pokrytí povrchu ZrO_2 apatitem – viz Obr. 18.



Obr. 18

Zobrazení růstu apatitu skenovacím elektronovým mikroskopem na vrstvách ZrO_2 připravených při různých vzdálenostech terč-substrát; a) 60 mm, b) 80 mm, c) 100 mm, d) 120 mm.

2.4.2 Oxid tantaličný

Oxid tantaličný (Ta_2O_5) je další z řady vysoce ceněných a zkoumaných oxidových materiálů. Vyskytuje se ve dvou fázích: vysokoteplotní α a nízkoteplotní β . Teplota přechodu mezi fázemi je $1340\text{ }^\circ\text{C}$.

Ta_2O_5 má velký význam v mikroelektronickém průmyslu. Pro svou vysokou relativní permitivitu se používá především jako dielektrikum pro výrobu tenkovrstvých kondenzátorů. Jeho vysoký index lomu je využíván v optickém průmyslu pro výrobu optických filtrů a jiných zařízení.

Grüger et al. [49] vytvářeli vrstvy Ta_2O_5 radiofrekvenčním reaktivním magnetronovým naprašováním. Při výkonové hustotě $10\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ dosáhli depoziční rychlosti $48\text{ nm}/\text{min}$. Připravené vrstvy byly amorfni s drsností R_{RMS} okolo 1 nm .

K. Cang et al. [50] vyšetřovali vliv použitého předpětí na substrátu při přípravě Ta_2O_5 vrstev pomocí dc reaktivního naprašování. Předpětí bylo měněno od 0 do -145 V . Hodnota drsnosti vykazovala globální minimum při hodnotě předpětí -135 V ($0,55\text{ nm}$). Dále byla naměřena frekvenční závislost relativní permitivity. Největších hodnot (55 pro 10 kHz a 32 pro 1 MHz) bylo dosaženo pro uzemněný substrát. Naopak pro ztrátový činitel kondenzátoru ($\tan \delta$) se ukazuje jako nejlepší použít předpětí od -110 do -145 V . Z dielektrického hlediska

byla jako nejlepší vyhodnocena vrstva připravená s předpětím -135 V. Vykazovala jednak nejmenší drsnost ($R_{\text{RMS}}=0,5$ nm), poměrně vysokou hodnotu relativní permitivity (~ 23) a zároveň velmi nízký ztrátový činitel $\tan \delta \sim 0,01$. Z práce tedy vyplývá možnost účinně měnit morfologii i elektrické vlastnosti vrstev Ta_2O_5 použitím vhodného předpětí na substrátu.

Shih-jeh Jimmy Wu et al. [51] sledovali vliv teploty depozice a následného žíhání na krystalizaci vrstev Ta_2O_5 . Depozice byly prováděny reaktivním rf magnetronovým naprašováním nebo rf naprašováním terče z Ta_2O_5 . Výkon na terči byl 230 W. Teplota depozice byla postupně měněna od pokojové teploty do 400 °C. Depoziční rychlost byla maximálně 82 nm/h. Zatímco v případě použití reaktivního naprašování (tj. Ta terč v $\text{Ar}+\text{O}_2$ atmosféře) byly všechny vrstvy po depozici amorfni, při rozprašování keramického terče v čistě kyslíkové atmosféře vykazovaly vrstvy krystalickou strukturu, odpovídající orthorombickému Ta_2O_5 . Navíc, s rostoucí teplotou depozice rostla i preference orientace (100) a docházelo ke zvětšování velikosti krystalinitů (z 6 na 14 nm při zvýšení teploty depozice ze 100 na 400 °C).

D.A. Glocker et al. [52] použili vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování na reaktivní depozici vrstev oxidu tantaličného. Z důvodu odlišnosti metody HiPIMS od běžného pulzního naprašování nebylo možno použít řízení depozičního procesu využívajícího měření optické emisní spektroskopie výboje. Všechny vrstvy byly proto vytvořeny v oxidovém módu. Při průměrně výkonové hustotě $5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ v periodě bylo dosaženo depoziční rychlosti 18 nm/min, indexu lomu $n_{550} = 2,11$ a extinkčnímu koeficientu $k_{550} = 0,002$. Autor rovněž provedl depozice za stejného průměrného výkonu pomocí pulzního zdroje s opakovací frekvencí 40 kHz. Ze srovnání vyplývá, že při téměř stejné depoziční rychlosti měly vrstvy vytvořené HiPIMS nižší index lomu a vyšší extinkci (tj. byly méně průhledné).

2.4.3 Systém Zr-Ta-O

O materiálu na bázi Zr-Ta-O se objevují v literatuře zmínky především s ohledem na jejich elektrické vlastnosti.

Jako příklad může posloužit práce J.-Y. Tewg et al. [53], kde autoři dopovali Ta_2O_5 zirkoniem metodou současného rozprašování zirkoniového a tantalového terče v reaktivní atmosféře. Bylo ukázáno, že materiál obsahující jak oxid zirkoničitý, tak oxid tantaličný má

při optimálních podmínkách zhruba o 20% větší dielektrickou konstantu než samotné ZrO_2 nebo Ta_2O_5 .

S. Ravhagan et al. [54] zkoumali teplotní vlastnosti ZrO_2 při dopování různými prvky včetně tantalu. Bylo ukázáno, že přidání Ta do monoklinického ZrO_2 vede k výraznému poklesu tepelné vodivosti, přičemž se tento rozdíl zvětšuje se snižující se teplotou.

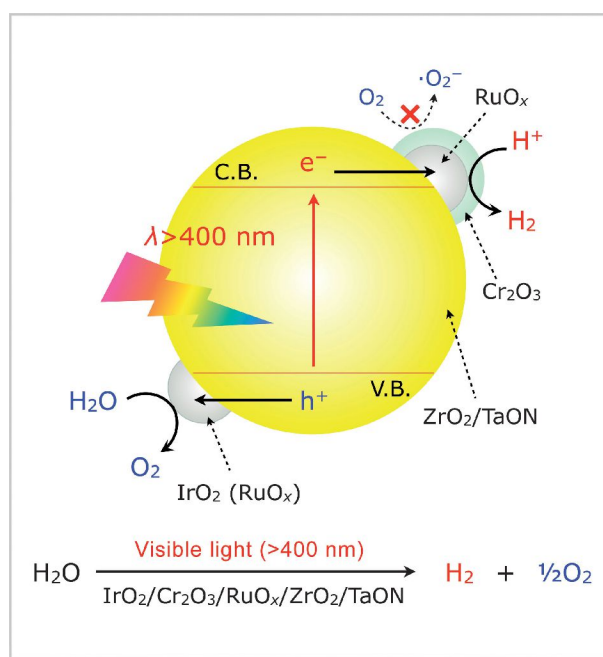
2.4.4 Systém Ta-O-N

Materiál na bázi oxynitridu tantalu je znám především pro své fotokatalytické schopnosti. Narozdíl např. od materiálu TiO_2 je fotokatalytická aktivita (a také schopnost rozkládat vodu na vodík a kyslík) posunuta výrazně do viditelné oblasti, neboť materiál na bázi TaON může mít šířku zakázaného pásu okolo 2,5 eV. To je pro efektivitu fotokatalytického rozkladu vody velice důležité, neboť asi 50 % záření ze Slunce je právě ve viditelné oblasti. Základní princip fotokatalytického rozkladu vody je zobrazen na Obr. 19. Rozklad vody na kyslík a vodík probíhá ve třech krocích [55]:

- 1) Materiál TaON je třeba ozářit elektromagnetickým zářením o větší energii, než je šířka jeho zakázaného pásu. To má za následek generaci fotoexcitovaného páru elektron-díra (označováno e^- , h^+).
- 2) Tyto nosiče náboje odděleně migrují k povrchu materiálu (aniž by rekombinovaly).
- 3) Částice vody, adsorbované na povrchu materiálu jsou redukovány a oxidovány elektrony a dírami a vytvářejí tak molekuly O_2 a H_2 .

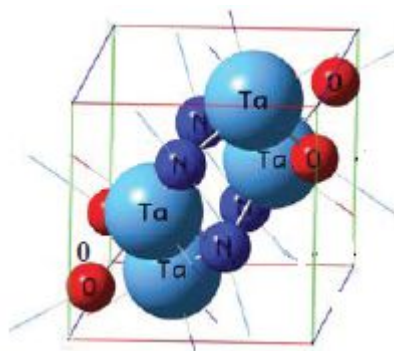
První dva kroky jsou silně ovlivňovány strukturou a elektrickými vlastnostmi fotokatalyzátoru (TaON). Úspěšný průběh třetího kroku je zajištěn přidáním dalších katalyzátorů (IrO_2 , Cr_2O_3 ,...), jež se na povrchu fotokatalyzátoru vyskytují většinou ve formě nanočástic.

Základní krystalová buňka TaON (pro stechiometrii 1:1:1) je vidět na Obr. 20. L. Abbodanza a L. Meda [56] pomocí metody DFT (Density Functional Theory) například zjistili, že stabilnější než TaON by měla být stechiometrie $Ta_{19}O_{25}N_{15}$. Dále, pokud se stechiometrie základní buňky TaON změní ve smyslu převahy atomů kyslíku, vykazuje materiál polovodivost typu n, v případě převahy atomů N pak polovodivost typu p.



Obr. 19

Základní schéma fungování fotokatalytického rozkladu vody; CB=vodivostní pás, VB=valenční pás.



Obr. 20

Znázornění základní buňky β -TaON [56].

Nejen kvůli svému významu pro rozvoj vodíkového hospodářství se přípravě materiálu TaON věnuje celá řada světových pracovišť.

H. Le Dréo et al. [57] připravovali TaON reaktivním magnetronovým naprašováním s využitím pulzování reaktivního plynu. Byl použit dc zdroj pracující v proudovém režimu. Depozice probíhaly při konstantní proudové hustotě na terč 0,01 A/cm². Průtok dusíku do plazmového reaktoru byl během depozice konstantní, zatímco průtok kyslíku byl ekvidistantně zapínán a vypínán. Délka jednoho cyklu byla zafixována na 40 s. Doba

kyslíkové pulzu se pak měnila od 4 do 32 sekund. Depoziční doba byla menší než 40 nm/min. Vrstvy vykazovaly šířku zakázaného pásu v rozmezí 1,85 – 4,0 eV. Tvrdost klesala se zvyšujícím se poměrem (O+N)/Ta z 14 GPa na 7 GPa. Relativní permitivita se z hodnoty $\epsilon_r = 13$ pro čistý TaO_{2,32} zvyšovala s koncentrací dusíku ve vrstvě až na hodnotu $\epsilon_r = 23$ pro TaO₁N_{1,09}.

Min-Chen Chen et al. [58] zkoumali možnosti uplatnění vrstev TaON pro velice zajímavou oblast vývoje nové generace operačních pamětí. Jedná se o tzv. RRAM (Resistive Random Access Memory). Vrstva o tloušťce 20 nm byla nadeponována na substrát Si/SiO₂/TiN pomocí rf naprašování terče TaN v reaktivní atmosféře Ar+O₂ (1:1). Na takto vytvořenou vrstvu bylo nanášeno 200 nm platiny. Paměťová buňka má tedy sendvičovou strukturu Pt-TaON-TiN. Po depozici se paměť nachází v tzv. HRS stavu (stav s vysokou rezistivitou). Po průchodu proudem (~ 5mA) se stav paměti změní na LRS (stav s nízkou rezistivitou), přičemž rozdíl mezi HRS a LRS je 1,5 řádu. Opětovným přiložením napětí (cca -0,7 V) lze buňku resetovat. Autor vysvětluje možnost “přepnutí” odporu vrstvy přiloženým napětím vznikem/zánikem vodivých vláken v materiálu TaON.

C.K. Chung et al. [59] zjišťovali vliv poměru toku reaktivních plynů na mikrostrukturu a elektrické vlastnosti vrstev TaON. Depozice byly prováděny použitím dc reaktivního magnetronového naprašování terče Ta o průměru 50 mm v reaktivní atmosféře Ar+N₂+O₂. Chemické složení vrstev bylo v rozmezí Ta₇₉O₅N₁₆ až Ta₄₈O₄₁N₁₁. Všechny vrstvy vykazovaly amorfni strukturu. Měrná elektrická rezistivita rostla se zvyšujícím se poměrem O/(N+O) ve vrstvách z hodnoty 300 μΩ.cm na 1,15.10¹⁰ μΩ.cm.

J.H. Hsieh et al. [60] prováděli experimenty s fotokatalytickým chováním vrstev TaON za viditelného světla. Vrstvy byly vytvořeny ve dvou krocích: V prvním kroku byla nadeponována vrstva Ta pomocí standarního dc naprašování (dep. rychlost 14 nm/min). Následoval rychlý ohřev v zařízení RTA (Rapid Thermal Annealing) v reaktivní atmosféře, ve které byla vhodnou volbou průtoků reaktivních plynů vytvořena požadovaná struktura TaON. Fotokatalytická aktivita byla měřena pomocí rozkladu barviva methylene blue po dobu 50 minut a sledování absorpce záření laseru na vlnové délce 610 nm. Autor zjistil, že fotokatalytická aktivita je vykazována i amorfními vrstvami TaON.

3 Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce je zaměřena na problematiku vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice vrstev dielektrických oxidů a vrstev typu Me-O-N, kde Me je kov, s laditelným složením a fyzikálními vlastnostmi. Hlavním cílem disertační práce bylo výrazné zvýšení rychlosti vytváření (oproti všem známým literárním zdrojům) vybraných vrstev densifikovaných dielektrických stechiometrických oxidů a vrstev typu Me-O-N s laditelným složením na substrátech na plovoucím potenciálu (zásadní význam z hlediska průmyslových aplikací). Jednotlivé dílčí cíle disertační práce byly stanoveny takto:

1. Podílet se na výzkumu a vývoji nového (originálního) řídicího systému pro napouštění reaktivních plynů do výbojové komory, který by umožnil poprvé realizovat proces reaktivní depozice dielektrických stechiometrických vrstev (oxidů) s využitím vysokovýkonového pulzního dc napájecího zdroje při vysokých výkonových hustotách na rozprašovaném terči a při délkách napět'ových pulzů větších než 40 μ s. Optimalizovat řídicí systém tak, aby jej bylo možno použít s maximální účinností pro různé kombinace terč (kov) – reaktivní plyn (kyslík, dusík nebo oba plyny současně), které se výrazně liší rychlostí chemických reakcí na terči a závislostí koeficientu sekundární emise terče částečně pokrytého sloučeninou na stupni pokrytí.
2. Zvládnout rychlé vytváření densifikovaných stechiometrických vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 na substrátech na plovoucím potenciálu pomocí vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice. Prozkoumat zákonitosti procesu v širokém rozsahu procesních parametrů (zejména hustota výkonové zátěže na terči a délka napět'ového pulzu).
3. Vyšetřit vliv konfigurace napouštění reaktivního plynu (směr k terči nebo k substrátu a vzdálenost od terče) na proces vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice vrstev ZrO_2 . Zaměřit se na vysokou rychlost depozice, optickou transparentnost vrstev a jejich densifikaci.
4. Připravit a prozkoumat vrstvy ternárního systému Zr-Ta-O. Zaměřit se na teplotní stabilitu vrstev.

5. Provést systematickou studii vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice vrstev Ta-O-N s laditelným prvkovým složením a fyzikálními vlastnostmi. Zaměřit se na rychlé vytváření vrstev oxynitridů tantalu s vysokou absorpcí záření ve viditelné oblasti.

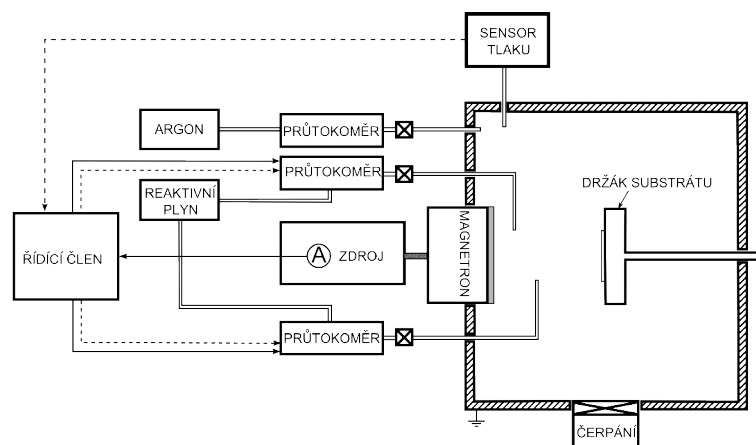
4 Zvolené metody zpracování

Všechny experimenty a analýzy tenkých vrstev (kromě analýzy RBS a ERD) byly provedeny v laboratořích Katedry fyziky. Následuje stručný popis depozičního systému a metod charakterizace plazmatu a připravených vrstev.

4.1 Experimentální zařízení pro depozici vrstev

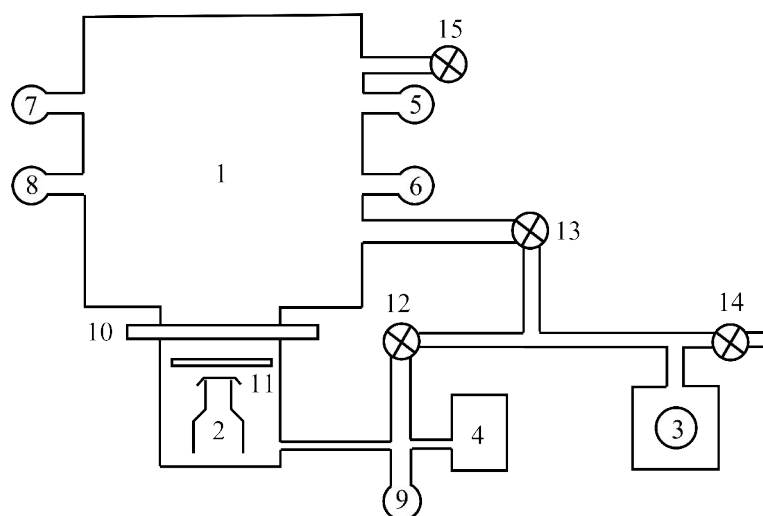
Blokové schéma depozičního systému je na Obr. 21. Jako plazmový reaktor byla použita standardní nerezová vakuová komora o průměru 507 mm a délce 520 mm. Komora je na svém vnějším plášti vybavena odporovým topným drátem, sloužícím k efektivnější desorpci nežádoucích zbytkových plynů ze stěn reaktoru před depozicí, a rovněž chladicím systémem, který chladí stěny reaktoru na teplotu přibližně 18 °C (teplota vody ve vodovodním řádu).

Čerpací systém se skládá z difuzní vývěvy (čerpací rychlost 2000 l/s), která je předčerpávána olejovou rotační vývěvou (čerpací 30 m³/hod) – podrobnější zobrazení čerpacího systému je na Obr. 22.



Obr. 21

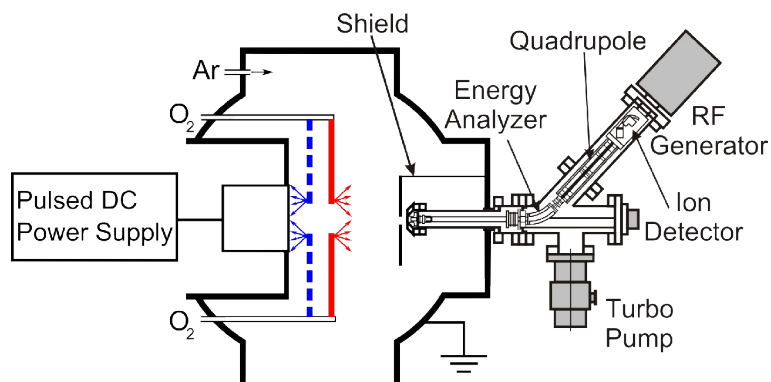
Blokové schéma experimentálního zařízení pro vysokovýkonovou pulzní reaktivní magnetronovou depozici



Obr. 22

Čerpací systém depozičního zařízení;

1- komora, 2 – difuzní vývěva, 3 – rotační vývěva, 4 – zásobník „předvakua“, 5 – kapacitní tlaková měrka BARATRON, 6, 8, 9 – Piranicho měrky, 7 – Penningova měrka, 10 – deskový ventil, 11 – škrťací clona, 12, 13 – ventily, 14, 15 – zavzdušňovací ventily



Obr. 23

Schématické znázornění vakuové komory. V případě depozic byl na místě hmotnostního spektrometru umístěn držák substrátu. Modrá a červená barva znázorňují možné konfigurace napouštění reaktivních plynů.

Celkový tlak v komoře byl během depozice měřen absolutní kapacitní měrkou BARATRON s rozsahem 0 – 5 Pa. Analogový výstup (0 – 10 V) senzoru tlaku byl připojen jako vstup do řídicího členu a byl použit jako řízená veličina při depozici vrstev Zr-Ta-O a Ta-O-N.

Nastavení a udržení tlaku pracovního plynu (argonu) zajišťoval průtokoměr MKS Instruments s rozsahem 0-100 sccm. Průtokoměry pro reaktivní plyny (rovněž od firmy MKS Instruments, rozsah 0 – 50 sccm) byly propojeny s řídicím členem pomocí svého analogového vstupu. Tím byla zajištěna možnost nezávisle regulovat průtok reaktivních plynů na základě algoritmu, jenž byl spuštěn v řídicím členu. Jako řídicí člen byl použit PLC systém (Programable Logical Controller). Řídicí člen byl vybaven analogovými a digitálními vstupy a výstupy. Rovněž umožňoval snímat a ukládat veškeré připojené signály během celé depozice se vzorkovací periodou 100 ms.

Znázornění vakuové komory je na Obr. 23. Hmotnostní spektrometr s energiovým rozlišením, který byl použit pro charakterizaci toku iontů na substrát, byl umístěn přesně na pozici držáku substrátu proti terči. Na Obr. 23 jsou rovněž znázorněny dvě použité konfigurace napouštění reaktivních plynů (směrem k terči a směrem k substrátu). Zdrojem plazmatu byl silně nevyvážený přímo vodou chlazený magnetron s permanentními magnety z materiálu Nd – Fe – B. Na magnetron byl připevněn terč o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm. V případě depozice vrstev Zr-Ta-O byl zirkoniový terč překrýván tantalovými kroužky o vnějším průměru 100 mm a různým vnitřním průměrem (viz Obr. 26).

K magnetronu byl připojen vysokovýkonový pulzní dc zdroj HMP 2/1 od firmy Hüttinger Elektronik, frekvence byla pro všechny depozice 500 Hz. V Tab. I jsou uvedeny základní charakteristiky použitého zdroje.

Tabulka I: Základní parametry zdroje HMP_2/1, Hüttinger Elektronik

Maximální napětí, U	2000 V
Maximální proud, I	1000 A
Maximální výkon v periodě, P	20 kW
Rozsah opakovací frekvence, f_r	2-500 Hz
Rozsah délky pulzu, t_1	1-200 μ s

Záporný pól elektrického zdroje byl spojen s terčem magnetronu, kladný byl spojen s uzemněnou komorou. Zdroj byl pomocí analogových a digitálních vstupů i výstupů propojen s řídicím členem. Díky tomu bylo možno nastavovat napětí a délku pulzu a číst výstupní hodnotu průměrného proudu přes periodu, čehož byl využito pro návrh řídicího algoritmu pro vysokovýkonovou pulzní reaktivní magnetronovou depozici nevodivých vrstev.

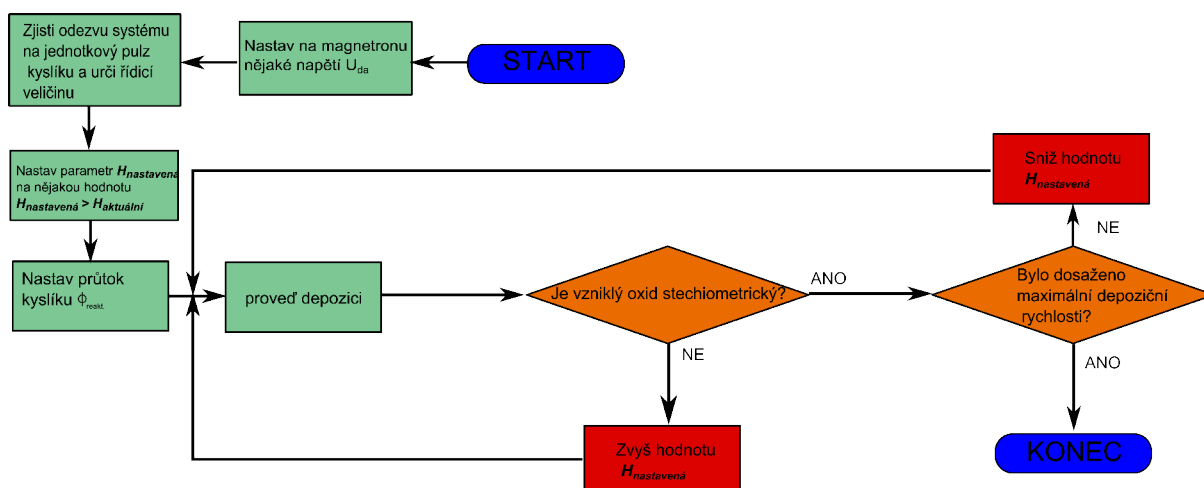
4.2 Řídicí systém pro reaktivní depozici

Aby bylo možno provádět reaktivní depozice tenkých vrstev oxidů a oxynitridů tantalu a zirkonia, byl vyvinut efektivní řídicí systém, jenž výrazně zlepšil stabilitu výboje a rovněž dovolil dosáhnout velmi vysokých depozičních rychlostí (především v případě vrstev ZrO_2 , Ta_2O_5 či TaON). Princip řízení systému (jenž je nyní předmětem mezinárodního patentového řízení a licenční smlouvy s firmou Hüttinger Elektronik [61]) je znázorněn jednoduchým vývojovým diagramem na Obr. 24.

V prvním kroku se otestuje citlivost systému na „jednotkový“ skok toku reaktivního plynu. Sleduje se odezva průměrného proudu přes periodu pulzního zdroje (hodnota vypočítána pomocí softwaru pulzního zdroje) a celkového tlaku v depoziční komoře. Citlivost obou veličin se může značně lišit v závislosti na použitém materiálu terče. Roli hraje především sekundární emise elektronů z terče, jenž je částečně pokryt sloučeninou a rychlost vytváření této sloučeniny na terči. Citlivější z obou veličin se pak stává řídicí veličinou. Citlivost je zde nutno brát v širším slova smyslu. Tedy, je nutno zkoumat chování průměrného proudu a tlaku nejen po zapnutí, ale i po vypnutí reaktivního plynu. Na Obr. 25 je vidět příklad odezvy průměrného výbojového proudu a celkového tlaku v komoře na „jednotkový“ pulz toku kyslíku v případě použití tantalového terče. Z obrázku je vidět, že po zapnutí kyslíkového pulzu dojde k téměř okamžitému nárůstu celkového tlaku v komoře. Chování průměrného proudu je nemonotónní, a tedy není vhodné v tomto případě průměrný proud využít jako řídicí veličinu. Rozdíl v chování je patrný i po vypnutí „jednotkového“ pulzu toku kyslíku.

Podstatou řízení je, že průtok reaktivního plynu se v základním případě řídí následující podmínkou:

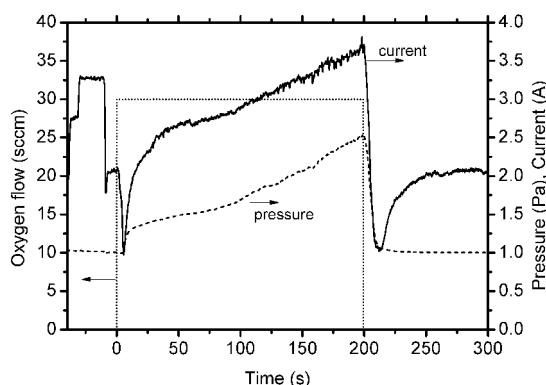
$$H_{\text{aktuální}} \geq H_{\text{nastavená}} \Rightarrow \Phi_{\text{reakt.}} = 0 \quad \text{a} \quad H_{\text{aktuální}} < H_{\text{nastavená}} \Rightarrow \Phi_{\text{reakt.}} = X \quad , \quad (4.1)$$



Obr. 24

Vývojový diagram znázorňující základní princip nalezení optimální hodnoty $H_{nastavená}$.

kde $H_{aktuální}$ je aktuální (měřená) hodnota řídicí veličiny (tedy průměrného výbojového proudu nebo celkového tlaku), $H_{nastavená}$ je vstupní parametr řídicího algoritmu (nastavený obsluhou), $\Phi_{reakt.}$ je průtok reaktivního plynu a X je hodnota průtoku reaktivního plynu (obsluhou volený vstupní parametr). Výsledkem je tedy pulzování reaktivního plynu (plynů) s obecně odlišnou dobou mezi dvěma po sobě následujícími pulzy. Po určení řídicí veličiny je třeba provést pro právě jedny výbojové podmínky (celkový tlak, délka pulzu, napětí na magnetronu, geometrie,...) sérii kalibračních depozic pro určení optimální hodnoty řídicí veličiny. Tedy, hledá se hodnota parametru $H_{nastavená}$ tak, aby vzniklé vrstvy měly požadovanou vlastnost, což je opět vidět z vývojového diagramu na Obr. 24. V případě oxidových vrstev bylo $H_{nastavená}$ optimalizovaná s ohledem na stechiometrii a depoziční rychlost vzniklé vrstvy.



Obr. 25

Odezva výboje s tantalovým terčem na „jednotkový“ skok (pulz) toku kyslíku.

$H_{nastavená}$ byla tedy zvolena tak vysoká, aby připravený oxid byl plně stechiometrický (dobrou mírou stechiometrie zde připravovaných oxidů je jejich optická transparence ve viditelné oblasti), ale zároveň tak nízká, aby nedocházelo ke zbytečnému poklesu depoziční rychlosti z důvodu posunutí pracovního bodu příliš směrem ke sloučeninovému módu. Zjednodušeně se tedy dá říci, že vhodnou volbou parametrů $H_{nastavená}$ a X , jež vystupují ve vztahu (4.1), lze úspěšně provádět depozice stechiometrických vrstev v přechodovém módu.

Autor disertace se výrazně podílel na vývoji tohoto nového řídicího systému. Potom provedl jeho optimalizaci, aby jej bylo možno použít s maximální účinností pro různé kombinace terč (kov) – reaktivní plyn (kyslík, dusík nebo oba plyny současně).

4.3 Vlastní depozice vrstev

V této kapitole budou shrnuty podmínky depozic, za kterých byly připravovány jednotlivé materiály prezentované v této disertační práci. Pro všechny depozice pak byla provedena tato procedura čerpání vakuové komory:

- zapnutí vyhřívání komory odporovým drátem, vyčerpání na tlak $< 7 \cdot 10^{-3}$ Pa,
- vypnutí vyhřívání a zapnutí chlazení komory,
- vyčerpání vakuové komory na tlak $< 2 \cdot 10^{-3}$ Pa,
- vlastní depozice.

Všechny substráty, jež byly použity pro depozice vrstev, byly před upevněním do vakuové komory vloženy do acetonové lázně a po dobu minimálně 10 minut čištěny v ultrazvukové vaně.

Jako přednastavený parametr všech depozic byla použita střední hustota výkonu na terči průměrovaná přes celou depozici, jež byla určena pomocí vztahu

$$\langle S_d \rangle = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) J_t(t) dt, \quad (4.1)$$

kde t_s a t_e jsou časy začátku a konce depozice, $U_d(t)$ je okamžitá hodnota napětí na magnetronu, $J_t(t)$ okamžitá hodnota proudové hustoty na terči, stanovená jako $J_t(t) = I_d(t) / A_t$, kde $I_d(t)$ je celkový proud na terč a A_t je plocha terče ($78,54 \text{ cm}^2$). Pomocí stejného integrálního vztahu byl spočítán průměrný celkový tok reaktivních plynů přes celou depozici $\langle \Phi_{RG} \rangle$ (v případě depozic Ta-O-N) a průměrný tok kyslíku přes celou depozici $\langle \Phi_{ox} \rangle$

v případě depozic ZrO_2 a Ta_2O_5 . Pro stanovení průměrné hustoty výkonu na terči v pulzu byl použit vztah

$$S_{da} = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} U_d(t) J_t(t) dt, \text{ kde } t_1 \text{ je doba pulzu.} \quad (4.2)$$

Časově proměnná hodnota průměrného proudu na terč v periodě (použitá jako řídicí parametr pro depozice ZrO_2 a část depozic Zr-Ta-O) se určí pomocí vztahu

$$\bar{I}_d = \frac{1}{T} \int_0^T I_d(t) dt, \quad (4.3)$$

kde T je doba periody elektrického zdroje, určená jako $T=1/f_r$, kde f_r je opakovací frekvence zdroje.

ZrO₂

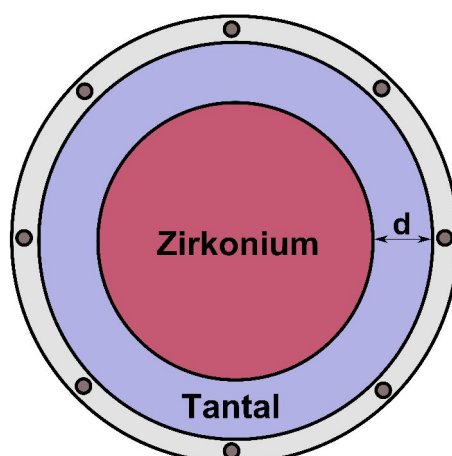
Vrstvy oxidu zirkoničitého byly deponovány na substráty Si (100) a sklo, jež byly umístěny na držáku substrátu vzdáleném 100 mm od terče. Jako řídicí veličina pro řídicí systém byl použit průměrný proud na terč \bar{I}_d . Střední hustota výkonu na terči průměrovaná přes celou depozici $\langle S_d \rangle$ se měnila od 5,2 do 102 W.cm⁻², délka pulzu t_1 pak od 50 do 200 μs. Celkový tlak v systému byl blízký 2 Pa při průtoku argonu 30 sccm. Byl vyšetřován i vliv geometrie napouštění reaktivního plynu na výbojové a depoziční charakteristiky a na materiálové vlastnosti vrstev. Přívod reaktivního plynu byl realizován pomocí nerezových trubic o vnitřním průměru 6 mm. Části plynového vedení, jež byly vystaveny přímému působení plazmatu, byly vyrobeny z korundu o vnitřním průměru 1,5 mm. Tím se zamezilo teplotní degradaci materiálu trubic a díky nízké elektrické vodivosti korundu nedocházelo k ovlivnění výboje. Dva otvory (průměr 1 mm) pro výtok kyslíku byly umístěny symetricky nad erozní zónou magnetronu ve vzdálenosti 20 mm (směr k povrchu terče) a 25 mm, resp. 32 mm (směr k substrátu) od povrchu terče (viz Obr. 23). Parciální tlak kyslíku oscilloval během depozice v rozsahu 0 až 0.10 Pa. Vzdálenost terč-substrát byla 100 mm. Analýza toku kladných a záporných iontů bombardujících rostoucí vrstvy byla provedena pomocí hmotnostní spektroskopie s energiovým rozlišením (Obr. 23).

Ta₂O₅

Depozice probíhaly za celkového tlaku blízkého 2 Pa (průtok argonu 15 sccm pro depozici při $\langle S_d \rangle = 103 \text{ W.cm}^{-2}$, 30 sccm pro ostatní depozice). Jako řídicí veličina byl zvolen parciální tlak reaktivního plynu (kyslíku) v komoře p_{RG} . Střední výkonová hustota na terči průměrovaná přes celou depozici $\langle S_d \rangle$ byla měněna v rozsahu od 5.2 do 103 W.cm^{-2} , délka pulzu t_l od 50 do 200 μs . Dva otvory pro výtok kyslíku byly ve vzdálenosti 20 mm od povrchu terče (orientovány směrem k povrchu terče) a stejně jako v případě depozice ZrO₂ byly umístěny symetricky nad erozní zónou magnetronu. Vzdálenost terč-substrát byla 100 mm. Jako substráty byly použity křemík (100) a sklo. Rozsahy parciální tlaku kyslíku p_{ox} jsou uvedeny v Tab. III.

Zr-Ta-O

Příprava vrstev na bázi Zr-Ta-O probíhala pomocí zirkoniového terče (průměr 100 mm, tloušťka 6 mm), jenž byl překrýván tantalovými kroužky o různých šířkách – viz Obr. 26. Tím mohl být měněn poměr Zr/Ta ve vrstvách. Použity byly skleněné a křemíkové substráty orientace (100). Celkový tlak byl blízký 2 Pa (průtok argonu 30 sccm). V závislosti na šířce tantalového kroužku byl jako řídicí veličina použit průměrný magnetronový proud v periodě pulzního zdroje (šířka Ta – kroužku 0 – 7 mm) nebo celkový tlak v systému (šířka Ta – kroužku 10 – 20 mm). Hodnota $\langle S_d \rangle$ byla konstantní pro všechny depozice, 15 W.cm^{-2} , délka pulzu 50 nebo 200 μs .



Obr. 26

Geometrie použitého terče při depozicích vrstev Zr-Ta-O; šířka tantalového kroužku “d” byla měněna v rozsahu 0 – 20 mm.

Ta-O-N

Vrstvy Ta-O-N byly připravovány za celkového tlaku blízkého 2 Pa (průtok argonu 16 - 30 sccm). Parciální tlak argonu byl 1,5 Pa. Rozsah celkového parciálního tlaku reaktivních plynů během depozice je v Tab.VI. Řídicím parametrem byl celkový parciální tlak reaktivních plynů (podobně jako v případě depozic Ta₂O₅). Substráty (sklo, Si (100) a Si s vysokou elektrickou rezistivitou pro analýzy vazebné struktury) byly umístěny 100 mm od terče.

4.4 Metody charakterizace plazmatu a připravených vrstev**Měření průběhu proudu a napětí**

Časový průběh napětí a proudu na magnetronu byl měřen napěťovou sondou GE 3421, General Elektronik, respektive vysokoproudovou sondou TPC 303, Tektronix, spojenou se zesilovačem signálu TCPA 300, Tektronix. Oba signály byly přivedeny do počítače vybaveného osciloskopickou kartou. Signál byl poté zpracován programem (autor Ing. Tomáš Tölg, Katedra fyziky), jenž umožňoval měřené průběhy uložit.

Hmotnostní spektroskopie

Pro hmotnostní a energiovou analýzu iontů dopadajících na substrát při depozicích ZrO₂ bylo využito hmotnostního spektrometru EQP 300 od firmy Hiden Analytical. Ze schématu uspořádání (Obr. 23) je vidět, že měřicí hlava se nacházela v pozici substrátu (tzv. “face-to-face” uspořádání). Tím bylo možno zjistit skutečné hmotnostní i energiové rozdělení iontů dopadajících na substrát. Měření rozdělovacích funkcí kladných iontů bylo provedeno jako sken přes energie od -5 do 180 eV (po 0.5 eV) pro následující ionty s nejvyšším výskytem (v závorce je poměr m/q): Ar⁺ (40), Ar⁺⁺ (20), O⁺ (16), O₂⁺(32), Zr⁺ (90), Zr⁺⁺ (45), ZrO⁺ (106). Počty impulzů byly načítány v 10 opakováních. Při zpracování byla pro spektra Zr⁺, Zr⁺⁺ a ZrO⁺ započtena korekce na výskyt izotopů Zr v přírodě (Zr⁹⁰ tvoří 51.45 % všech izotopů Zr). Hodnoty naměřených rozdělovacích funkcí byly vyděleny součtem integrálů rozdělovacích funkcí všech uvažovaných iontů. Získané normalizované rozdělovací funkce vyjadřují relativní zastoupení sledovaných kladných iontů v závislosti na energii. Měření rozdělovacích energií záporných iontů O⁻ a O₂⁻ byla provedena jako sken přes energie od 0 do 900 eV po 2 eV. Z důvodu omezení rozsahu možného napětí elektrody ENERGY

v případě našeho hmotnostního spektrometru bylo měření prováděno po částech s „okny“ 100 eV a s posunem elektrody REFERENCE. Počty impulzů byly načítány v 5 opakováních a zprůměrovány. Rozdělovací funkce záporných iontů jsou uváděny v absolutních počtech impulzů za sekundu. Naměřená data byla do podoby spekter zpracována Ing. Tomášem Kozákem, Ph.D.

Depoziční rychlost a vnitřní pnutí vrstev

Depoziční rychlost byla stanovena jako podíl tloušťky vrstvy a doby depozice. Tloušťka vrstvy byla měřena nejdříve „nahrubo“ pomocí profilometru Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Přístroj je vybaven diamantovým hrotem, který se při předem definované přítlačné síle pohybuje po povrchu vzorku. Měření depoziční rychlosti spočívá v naměření profilu vrstva – substrát a následném odečtení tloušťky vrstvy. Naměřená hodnota byla zpřesněna pomocí elipsometrie, prováděného doc. Ing. J. Houškou, Ph.D. na přístroji VASE od firmy J.A.Woollam, Co. Inc.

Vnitřní pnutí bylo rovněž měřeno profilometrem a bylo jeho softwarem vypočítáno pomocí Stoneyho vztahu z prohnutí vzorku.

Strukturní analýza

Strukturní analýza byla prováděna Ing. R. Čerstvým pomocí metody rentgenové difrakce (XRD). Pro měření bylo využito zařízení *PANalytical X'Pert PRO* pracující v Bragg-Brentanově uspořádání. Rentgenové záření bylo buzeno měděnou výbojkou (40kV, 40mA). Výsledné rentgenové záření mělo vlnovou délku $\lambda=0,154187$ nm. Aby výsledný difraktogram neobsahoval záření Cu-K β , bylo použito niklového filtru. Difraktované rentgenové záření bylo snímáno ultrarychlým polovodičovým detektorem X'Celerator.

Prvková analýza

Prvkové složení vrstev ZrO₂, Ta₂O₅, a Ta-O-N bylo určeno metodami RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) a ERD (Elastic Recoil Detection). Metoda RBS byla použita pro stanovení obsahu Zr, Ta, O a N s přesností 1 až 2 at. %. Obsah vodíku byl určen metodou ERD s přesností 0,1 až 0,2 at. %. Tato měření byla provedena RNDr. V. Peřinou, Csc. na Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy. Prvkové složení vrstev Zr-Ta-O bylo určeno metodou rentgenové fluorescence (XRF) s vlnovou disperzí na zařízení MagiX PRO

Pananalytical. Kalibrace naměřených dat byla provedena pomocí měření složení stechiometrických krystalických vrstev ZrO₂ a Ta₂O₅ využitím metody XRF. Přesnost stanovení obsahu prvků ve vrstvách Zr-Ta-O lze odhadnout na 5 at. %. Tato měření byla provedena Ing. R. Čerstvým.

Morfologie povrchu

Pro vyhodnocení morfologie povrchu bylo použita metoda AFM. Měření probíhala v nekontaktním módu na přístroji *SmartSPM* od firmy *AIST-NT*. Bylo použito cantileveru s konstantou pružnosti 40 - 90 a s rezonanční frekvencí 360 - 400 kHz. Amplituda kmitů cantileveru se pohybovala od 150 do 200 nm. Při měření byl kromě výškového signálu zaznamenáván i signál amplitudy a fázového posunu kmitů cantileveru. Pro analýzu naměřených dat a odstranění chyb způsobených šumem, náklonu vzorku apod. byl použit software *Image analysing & processing* od firmy *AIST-NT*. Pro 3D zobrazení povrchu pak bylo využito skriptu vytvořeného Ing. Tomášem Kozákem, Ph.D. v programu Matlab.

Mechanické vlastnosti

Tvrdość a efektivní Youngův modul ($E^* = E/(1-\nu^2)$, kde E je Youngův modul materiálu a ν Poissonovo číslo), byly měřeny na přístroji FischerScope H100, vybaveném indentorem Vickersova typu, tedy čtyřbokým pravidelným jehlanem s vrcholovým úhlem 136°. Zatížení měřicího hrotu bylo 20mN s dobou zatěžování i odlehčování 10 s. Presentované hodnoty mechanických vlastností jsou určeny ze statistiky 25-ti indentačních vpichů na každém vzorku.

Optické vlastnosti

Optické vlastnosti, vlastnosti s nimi související (např. optický zakázaný) a tloušťky studovaných vrstev byly měřeny pomocí spektroskopické elipsometrie (přístroj VASE od firmy J.A. Woolam). Naměřená „surová“ data (změna polarizace světla po odrazu od materiálu) byla zpracovávána doc. Ing. J. Houškou, Ph.D. nejčastěji s využitím Cauchyho (průhledné materiály) nebo Cody-Lorentzova (materiály s měřitelným zakázaným pásem < 5 eV) disperzního vztahu.

Vazebná struktura

Transmisní spektra v infračervené (IR) oblasti byla měřena na IR vakuovém spektrometru s Fourierovou transformací (FTIR) Vertex 80v od firmy Bruker s těmito parametry: rozlišení 3 cm^{-1} , počet akumulovaných záznamů 128, rozsah vlnočtů $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Transmittance byla vypočítána jako podíl intenzity záření po průchodu vzorkem a po průchodu vakuem. Transmittance byla převedena na absorpční koeficient prostřednictvím fitovací procedury založené na popisu materiálu pomocí Gaussových oscilátorů (jeden oscilátor na každý vibrační mód). Fitovací procedura využívala tloušťku vrstev a jejich index lomu v blízké infračervené oblasti změřené pomocí spektroskopické elipsometrie. IR spektra byla naměřena Ing. Zbyněkem Soukupem, Ph.D. Zpracování spekter provedl doc. Ing. J. Houška, Ph.D.

Elektrické vlastnosti

Elektrická vodivost byla měřena standardní čtyřbodovou metodou, ve spolupráci s Ing. Tomášem Tölgem. Výpočet měrného odporu se provedl pomocí vztahu:

$$\rho_{el} = \frac{U}{I} \cdot t \cdot F \cdot C \cdot K_s \cdot K_t \quad , \quad (4.2)$$

kde t je tloušťka vrstvy, F korekce pro tloušťku vrstvy, C korekce pro plošný rozměr vzorku, K_s korekce pro geometrický rozměr měřicí hlavy a K_t korekce pro teplotu v místnosti. Vzhledem k rozměrům měřených vzorků (charakteristický rozměr $\sim 15 \text{ mm}$) a tloušťkám vrstev ($< 0,6 \text{ mm}$) byly použity tyto hodnoty korekčních faktorů:

$F = 1,000$ (pro vrstvy o tloušťce $< 0,6 \text{ mm}$)

$C = 4,4516$ (pro vzorek o char. rozměru $\sim 15 \text{ mm}$)

$K_s = 1$ (pokud jsou hroty měřicí hlavy vzdáleny více než 5 mm od okraje vzorku)

$K_t = 1$ (měřeno při pokojové teplotě $\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$)

Měření oxidační odolnosti a vysokoteplotní stability

Měření (a následné zpracování získaných dat) bylo provedeno Ing. Šárkou Prokšovou. Měření probíhala v oxidační atmosféře (vzduch) na termogravimetru *TAG 2400* od firmy Setaram. Rychlost ohřevu byla vždy $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Příprava a vlastnosti vrstev oxidů zirkonia a tantalu

V následující kapitole budou prezentovány výsledky depozice oxidů zirkonia a tantalu. Pozornost bude nejdříve zaměřena na rozdílné výbojové a depoziční charakteristiky při vysokovýkonové pulzní magnetronové depozici vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 (průběhy napětí a proudové hustoty na terči v pulzu, depoziční rychlosti, efektivita magnetronového naprašování,...). Rovněž bude prezentována struktura a naměřené vlastnosti vytvořených vrstev (optické a mechanické). Jejich prvkové složení lze v atomových procentech charakterizovat takto: $Zr_{32-34}O_{65-67}$ a $Ta_{27-29}O_{70-72}$ při příměsi vodíku méně než 1 at. %.

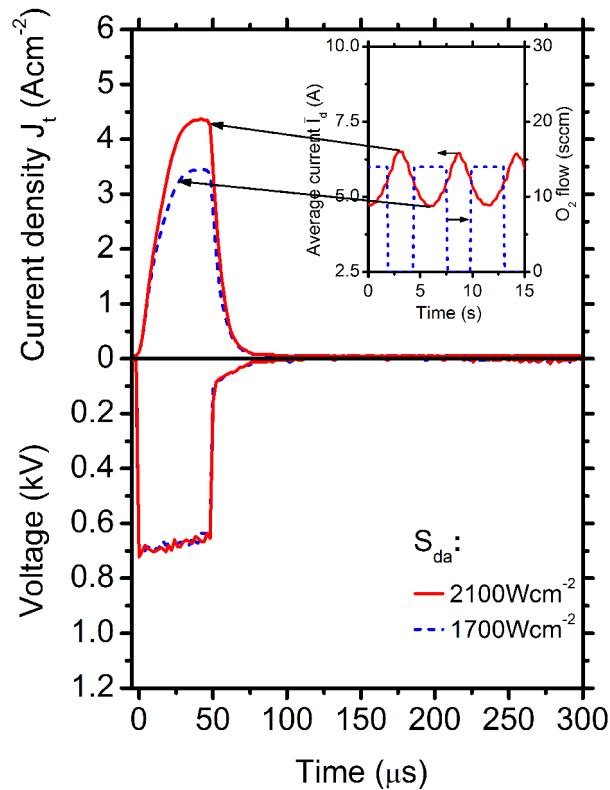
V další podkapitole bude diskutován vliv geometrie napouštění kyslíku při depozicích ZrO_2 na výbojové a depoziční charakteristiky, na složení iontového toku a rozdělovací funkce energií iontů (kladné ionty a záporné ionty O^-) na substrátu a na morfologii připravených vrstev.

Poslední část kapitoly 5.1 se zabývá přípravou a charakterizací struktury a optických a mechanických vlastností vrstev ternárního systému Zr-Ta-O. Dále bude zkoumána vysokoteplotní stabilita struktury a mechanických vlastností těchto vrstev po žhání na teplotu až 1300 °C.

5.1.1 Vrstvy ZrO_2 a Ta_2O_5

Tabulka II. Procesní parametry a materiálové charakteristiky stechiometrických vrstev ZrO_2 pro zvolenou průměrnou hustotu výkonu na terč přes depozici $\langle S_d \rangle = 5.4 - 102 \text{ W.cm}^{-2}$ a délku pulzu $t_1 = 50 - 200 \mu\text{s}$ při konstantním parciálním tlaku argonu $p_{ar} = 2 \text{ Pa}$. Parciální tlak kyslíku p_{ox} osciloval mezi 0 a 0,10 Pa. S_{da} je průměrná výkonová hustota na terči během pulzu, T_s teplota substrátu během depozice, k_{550} a n_{550} je extinkční koeficient a index lomu pro vlnovou délku 550 nm, H je tvrdost vrstev a E^* jejich efektivní Youngův modul.

Procesní parametry				Materiálové charakteristiky			
t_1 (μs)	$\langle S_d \rangle$ (Wcm^{-2})	S_{da} (Wcm^{-2})	T_s ($^\circ\text{C}$)	k_{550} ($\times 10^{-3}$)	n_{550}	H (GPa)	E^* (GPa)
200	5,4	35-58	< 60	0.1	2.10	14	147
200	52,0	370-540	< 120	2.0	2.19	16	166
200	102,0	730-1120	< 120	6.0	2.22	16	158
100	51,0	810-1220	< 125	5.0	2.20	16	164
80	53,0	1030-1460	< 130	0.1	1.97	9	135
50	53,0	1700-2100	<130	1.0	2.07	10	145



Obr. 27

Průběh napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron během pulzu při depozici stechiometrického ZrO_2 ($\langle S_{da} \rangle = 53 \text{ Wcm}^{-2}$, $t_1 = 50 \mu\text{s}$) pro minimální a maximální hodnotu průměrného magnetronového proudu v periodě během depozice. Vložený obrázek: Průběh průtoku kyslíku a průměrného magnetronového proudu v periodě během depozice.

Na Obr. 27 jsou znázorněny průběhy napětí a proudové hustoty na terči v pulzu při reaktivní depozici stechiometrických vrstev ZrO_2 pro hodnotu průměrné výkonové hustoty na terč přes celou depozici $\langle S_{da} \rangle = 53 \text{ W.cm}^{-2}$ a délku napěťového pulzu $t_1 = 50 \mu\text{s}$ odpovídající minimální a maximální hodnotě průměrného magnetronového proudu v periodě. Během depozice se hodnota průměrné hustoty výkonu na terči v pulzu měnila v rozmezí $S_{da} = 1700 - 2100 \text{ W.cm}^{-2}$.

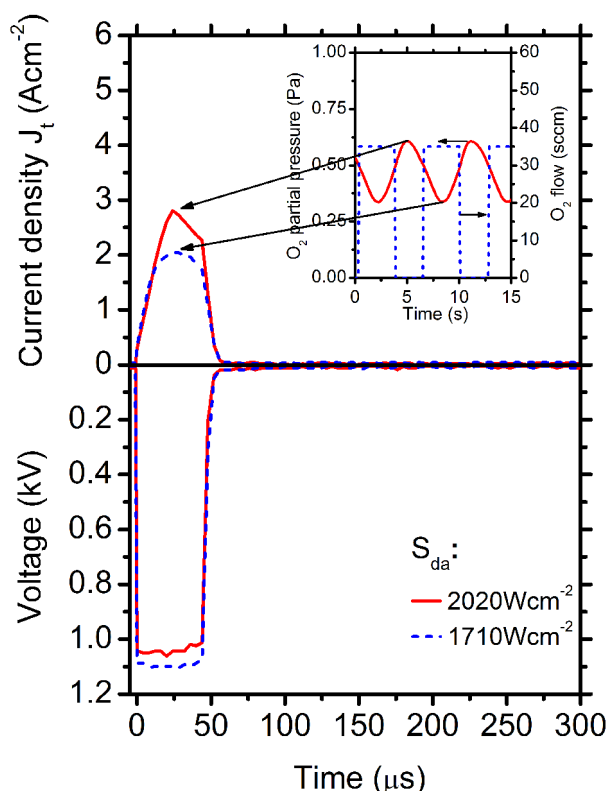
Ve vloženém grafu Obr. 27 je uveden časový průběh toku kyslíku při depozici a odpovídající průběh průměrného magnetronového proudu v periodě. Z obrázku je zřetelně vidět, že v souladu s popisem řídicího systému v kapitole 4.2 je průběh průtoku reaktivního plynu pulzní, kde řídicím parametrem je právě hodnota průměrného magnetronového proudu v periodě. Rovněž je vidět, že po zapnutí daného kyslíkové pulzu není nejprve registrována žádná změna chování systému (proud \bar{I}_d nadále klesá). To je způsobeno přirozeně přítomnými zpožděními, např. konečnou rychlostí otevření průtokoměru či nenulovou délkou potrubí, v němž do komory proudí kyslík. Poté však začne průměrný magnetronový proud v

periodě \bar{I}_d narůstat, což značí pokles impedance plazmatu. To je v rozporu s prací [37], kde autoři zaznamenali nárůst impedance plazmatu při rostoucí koncentraci kyslíku ve výboji. Přisuzovali to nižšímu koeficientu sekundární emise elektronů pro částečně zoxidovaný terč v porovnání s kovovým (Zr) terčem. Zde je však nutno připomenout, že problematika sekundární emise elektronů z kovových terčů je mimořádně komplikovaná a zůstává nadále neobjasněná [62], zejména v případech vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice, kdy se výrazně posiluje vliv přímé implantace atomů kyslíku do povrchové vrstvy terče při vytváření oxidové vrstvy. Kromě toho, i malá změna koncentrace kyslíku ve výbojové směsi za takových podmínek výrazně mění vlastnosti výbojového plazmatu (viz např. změny ve vytváření záporných iontů kyslíku).

Tabulka III. Procesní parametry a materiálové charakteristiky stechiometrických vrstev Ta₂O₅ pro zvolenou průměrnou hustotu výkonu na terči přes depozici $\langle S_d \rangle = 5,2 - 103 \text{ W.cm}^{-2}$, délku pulzu $t_1 = 50 - 200 \mu\text{s}$ při parciálním tlaku argonu $p_{ar} = 0,8 - 1,9 \text{ Pa}$. Parciální tlak kyslíku je označen p_{ox} . S_{da} je průměrná výkonová hustota na terči během pulzu, T_s teplota substrátu během depozice, k_{550} a n_{550} je extinkční koeficient a index lomu pro vlnovou délku 550 nm, H je tvrdost vrstev a E^ jejich efektivní Youngův modul.*

Procesní parametry						Materiálové charakteristiky			
t_1 (μs)	$\langle S_d \rangle$ (Wcm^{-2})	p_{ar} (Pa)	p_{ox} (Pa)	S_{da} (Wcm^{-2})	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	k_{550} ($\times 10^{-3}$)	n_{550}	H (GPa)	E^* (GPa)
200	5.2	1.90	0.08-0.14	50-51	< 65	<0.1	2.11	8	130
200	53.0	1.00	0.76-1.07	480-680	< 200	<0.1	2.09	7	131
200	103.0	0.80	0.91-1.24	980-1200	< 150	<0.1	2.15	7	129
100	54.0	1.00	0.78-1.10	910-1160	< 210	<0.1	2.12	7	128
80	51.0	1.20	0.63-0.93	1000-1520	< 200	<0.1	2.07	7	131
50	50.0	1.50	0.30-0.63	1710-2020	< 210	<0.1	2.14	7	135

Na Obr. 28 jsou znázorněny průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron během pulzu při depozici vrstev stechiometrického Ta₂O₅ pro průměrnou výkonovou hustotu na terči během depozice $\langle S_d \rangle = 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a délku napěťového pulzu

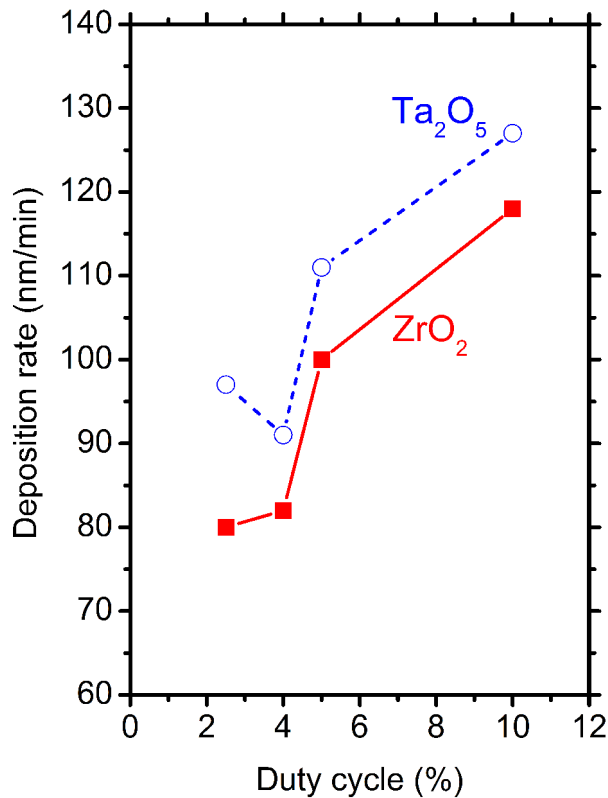


Obr. 28

Průběh napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron během pulzu při depozici stechiometrického Ta_2O_5 ($\langle S_d \rangle = 50 \text{ Wcm}^{-2}$, $t_1 = 50 \mu\text{s}$) pro minimální a maximální hodnotu parciálního tlaku kyslíku během depozice. Vložený obrázek: Průběh průtoku kyslíku a parciálního tlaku kyslíku během depozice.

$t_1 = 50 \mu\text{s}$, odpovídající minimální a maximální hodnotě parciálního tlaku kyslíku p_{ox} . Ve vloženém obrázku je uveden průběh průtoku kyslíku a odpovídající průběh parciálního tlaku kyslíku během depozice. Oproti výboji při depozici stechiometrického ZrO_2 registrujeme vyšší impedanci plazmatu (nižší hodnota J_i při vyšším napětí U_{da}). To je způsobeno především rozdílem v sekundární emisi elektronů ze (zčásti) zoxidovaného Zr nebo Ta terče. Dalším důvodem mohou být rozdílné vlastnosti výbojového plazmatu se zcela odlišným složením. Hodnoty parciálního tlaku kyslíku jsou při depozici Ta_2O_5 mnohem vyšší (rozsah $p_{ox} = 0,30 - 0,63 \text{ Pa}$, viz Tab. III) než v případě depozice ZrO_2 (rozsah $p_{ox} \sim 0 - 0,10 \text{ Pa}$).

Na Obr. 29 je vynesena závislost depoziční rychlosti pro vytváření stechiometrického ZrO_2 (optické vlastnosti v Tab. II) a stechiometrického Ta_2O_5 (optické vlastnosti v Tab. III) na střídě pulzů použitého elektrického zdroje. Vrstvy byly připraveny při přibližně konstantní průměrné výkonové hustotě na terči přes celou depozici $\langle S_d \rangle = 51 - 53 \text{ W.cm}^{-2}$ v případě ZrO_2 a $\langle S_d \rangle = 50 - 54 \text{ W.cm}^{-2}$ v případě Ta_2O_5 . S výjimkou překvapivého poklesu depoziční rychlosti pro vrstvy Ta_2O_5 při $t_1/T = 4 \%$ vykazují závislosti depoziční rychlosti na střídě pulzů



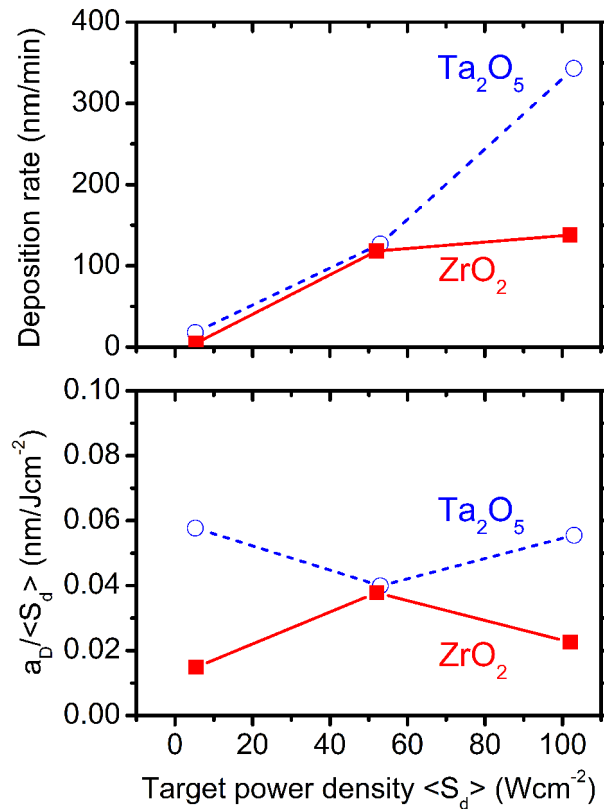
Obr. 29

Závislost depoziční rychlosti na střídě pulzů elektrického zdroje pro vrstvy ZrO_2 ($\langle S_d \rangle = 51 - 53 \text{ W.cm}^{-2}$) a Ta_2O_5 ($\langle S_d \rangle = 50 - 54 \text{ W.cm}^{-2}$)

stejně trendy pro oba materiály. Budeme-li předpokládat, že dominantním procesem určujícím depoziční rychlosti vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 za daných experimentálních podmínek (velmi vysoké hustoty výkonu v pulzu) je rozprašování atomů Zr, resp. Ta z kovových částí terčů a že celkový tok sekundárních elektronů a záporných iontů kyslíku od rozprašovaných terčů je zanedbatelný oproti toku kladných iontů na terče, závislosti depoziční rychlosti a_D na střídě pulzů t_1/T na Obr. 29 mohou být kvalitativně objasněny užitím vztahu odvozeného pro vysokovýkonovou pulzní (nereaktivní) magnetronovou depozici vrstev kovů [63,64]

$$\frac{a_D}{S_d} \propto \alpha(U_d) U_d^{-1/2}, \quad (5.1)$$

kde S_d je výkonová hustota na terči během depozice při napětí U_d a $\alpha(U_d)$ je normalizovaný rychlostní koeficient vztahující rozprašování a přenos rozprašených terčových atomů a iontů na substrát při vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování k rozprašování a přenosu rozprašených terčových atomů při hypotetickém procesu konvenčního dc magnetronového naprašování za stejného napětí U_d při nulové ionizaci

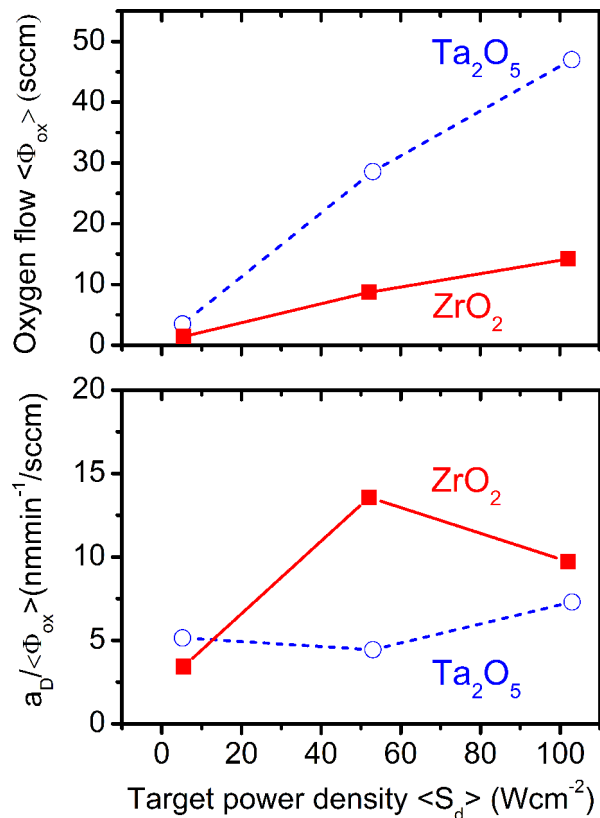


Obr. 30

Závislost depoziční rychlosti a poměru $a_D / \langle S_d \rangle$ na průměrné výkonové hustotě na terči přes celou depoziční dobu při přípravě vrstev ZrO₂ a Ta₂O₅ pro konstantní délku pulzu 200 μ s.

rozprášených terčových atomů. Zmenšování střídy pulzů z 10% na 2,5 % (tj. zkracování délky napěťového pulzu z 200 na 50 μ s) vede ke výraznému zvýšení průměrné výkonové hustoty na terči v pulzu z $S_{da} = 370 - 540$ W.cm⁻² (při napětí $U_{da} \approx 495$ V) na $S_{da} = 1700 - 2100$ W.cm⁻² (při napětí $U_{da} \approx 680$ V) pro depoziční vrstev ZrO₂ a z $S_{da} = 480 - 680$ W.cm⁻² (při napětí $U_{da} \approx 820$ V) na $S_{da} = 1710 - 2020$ W.cm⁻² (při napětí $U_{da} \approx 1065$ V) pro depoziční vrstev Ta₂O₅. Nárůst S_{da} vede k prudkému zvýšení pravděpodobnosti ionizace rozprášených atomů před terčem. To má za následek pokles koeficientu $\alpha(U_d)$ ve vztahu (5.1) především díky vyššímu zpětnému toku ionizovaných rozprašovaných terčových atomů na terč, který může být kombinován s většími ztrátami iontů terčového materiálu na stěnách komory v porovnání s neutrálními částicemi [63,64]. Navíc je zde i pokles členu $U_{da}^{-1/2}$ ve vztahu (5.1).

Důležité depoziční charakteristiky, jakými jsou depoziční rychlost a_D , poměr depoziční rychlosti a průměrné výkonové hustoty na terči přes dobu depoziční $a_D / \langle S_d \rangle$, průměrný tok kyslíku přes dobu depoziční $\langle \Phi_{ox} \rangle$ a poměr depoziční rychlosti k průměrnému toku kyslíku přes dobu depoziční $a_D / \langle \Phi_{ox} \rangle$, jako funkce průměrné výkonové hustoty na terč přes dobu



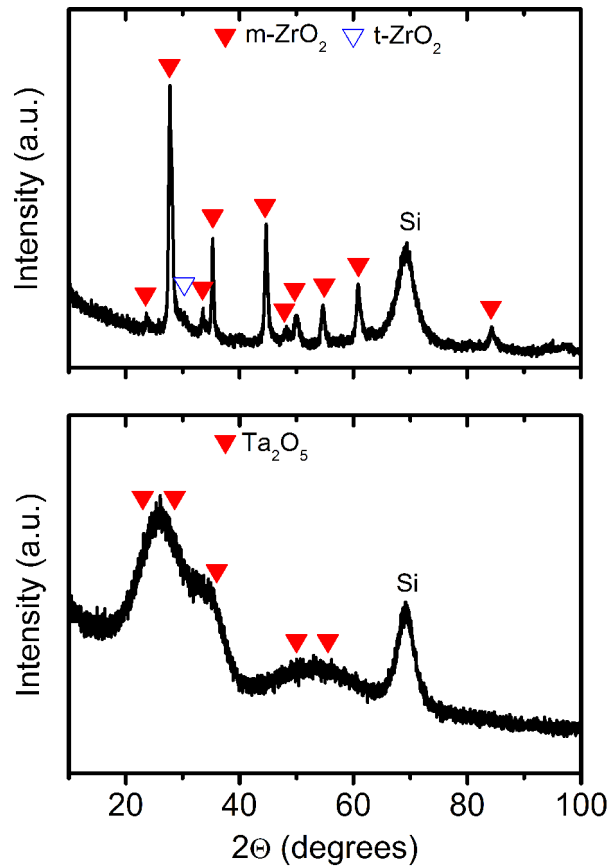
Obr. 31

Závislost průměrné spotřeby kyslíku (průměr přes celou depozici) a poměru $a_D/\langle \Phi_{ox} \rangle$ na průměrné výkonové hustotě na terči (průměr přes celou depozici) pro depozici vrstev ZrO₂ a Ta₂O₅ při konstantní délce pulzu 200 μ s.

depozice při konstantní délce napěťového pulzu $t_l = 200 \mu$ s ukazují Obr. 30 a 31. Parametry $a_D/\langle S_d \rangle$ a $a_D/\langle \Phi_{ox} \rangle$ jsou důležitými veličinami charakterizující účinnost magnetronového napařování a účinnost využití kyslíku při depozici vrstev.

Jak je vidět na Obr. 30, zvýšení $\langle S_d \rangle$ z 5,4 na 102 W.cm⁻² pro ZrO₂ a z 5,2 na 103 W.cm⁻² pro Ta₂O₅ vede k výraznému nárůstu depozici rychlosti (až na 140 nm/min pro ZrO₂ a 345 nm/min pro Ta₂O₅). To je spojeno s rostoucí spotřebou kyslíku (parametr $\langle \Phi_{ox} \rangle$ na Obr. 31) především pro vrstvy Ta₂O₅. Je třeba zmínit, že vzdálenost obou výtokových otvorů kyslíku od povrchu terče byla v případě vrstev ZrO₂ zvětšena z 25 mm na 32 mm pro $\langle S_d \rangle = 102 \text{ W.cm}^{-2}$, abychom byli schopni zvýšit depozici rychlost.

Navzdory rostoucí průměrné výkonové hustotě na terči S_{da} a rostoucímu napětí magnetronu U_{da} (Tabulky II a III), naměřená závislost $a_D/\langle S_d \rangle$ na $\langle S_d \rangle$ na Obr. 30 není v souladu se vztahem (5.1), který předpovídá systematický pokles hodnoty $a_D/\langle S_d \rangle$ s rostoucí výkonovou hustotou $\langle S_d \rangle$. Hlavním důvodem je, že rozprašování kovových částic z kovové části terče není dominantním procesem, který určuje depozici rychlost vrstev ZrO₂ při



Obr. 32

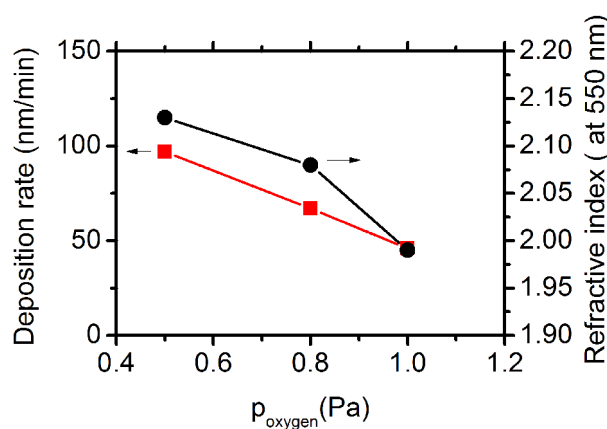
Spektra rentgenové difrakce vrstev ZrO_2 ($\langle S_d \rangle = 102 \text{ W.cm}^{-2}$) a Ta_2O_5 ($\langle S_d \rangle = 103 \text{ W.cm}^{-2}$) při $t_i = 200 \mu\text{s}$.

$\langle S_d \rangle = 5,4 \text{ W.cm}^{-2}$ a vrstev Ta_2O_5 při $\langle S_d \rangle = 103 \text{ W.cm}^{-2}$. V prvním případě je depoziční rychlost pouze 5 nm/min (Obr. 31), což je hodnota nižší než obvykle udávaných $10 - 15 \text{ nm/min}$ pro depozici stechiometrických vrstev ZrO_2 použitím konvenčního dc reaktivního magnetronového naprašování [65]. Důvodem je příliš velká vzdálenost otvorů pro výtok reaktivního plynu, které byly umístěny 25 mm od povrchu terče a orientovány směrem k substrátu. Tato geometrie napouštění reaktivního plynu byla s výhodou využita pro depozici vrstev ZrO_2 při vyšší výkonové hustotě $\langle S_d \rangle$. Pro nízkou hodnotu $\langle S_d \rangle = 5,4 \text{ W.cm}^{-2}$ však vede k velmi slabé disociaci molekul O_2 v plazmatu, což má za následek mnohem vyšší spotřebu kyslíku k vytvoření stechiometrických vrstev ZrO_2 na substrátu, neboť koeficient ulpění molekul O_2 na kovové části substrátu je mnohokrát nižší oproti atomům O. Tento argument potvrzuje i parametr $a_D / \langle \Phi_{ox} \rangle$ (charakterizující účinnost přenosu kyslíku z objemu plazmatu do vrstvy), který dosahuje pro $\langle S_d \rangle = 5,4 \text{ W.cm}^{-2}$ nejnižší hodnoty ($3,4 \text{ nm.min}^{-1}/\text{sccm}$). Vyšší průměrný přítok kyslíku do komory přirozeně vedl i k výraznému pokrytí terče (sub)oxidy Zr.

V případě depozice vrstev Ta_2O_5 při průměrné výkonové hustotě $\langle S_d \rangle = 103 \text{ W.cm}^{-2}$, kde $p_{ox} > p_{ar}$ (viz Tab. III) bylo dosaženo nejvyšší depoziční rychlosti 345 nm/min při nejvyšší průměrné spotřebě kyslíku (47 sccm) a relativně vysoké hodnotě $a_D/\langle \Phi_{ox} \rangle = 7,3 \text{ nm.min}^{-1}/\text{sccm}$ (Obr. 31). Tento proces vysokovýkonového pulzního reaktivního magnetronového naprašování se zdá být velmi komplikovaný a je třeba provést další výzkum pro jeho objasnění. Jak bylo řečeno, není pravděpodobné, že rozprašování Ta atomů z kovové části terče je dominantním procesem určujícím depoziční rychlost vrstev Ta_2O_5 za těchto podmínek.

Na Obr. 32 jsou zobrazena typická spektra rentgenové difrakce připravených vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 . Všechny vrstvy ZrO_2 vykazovaly krystalickou strukturu s dominantní monoklinickou fází se stopovým množstvím fáze tetragonální. Vrstvy Ta_2O_5 jsou nanokrystalické.

Zajímavou informaci poskytuje Obr. 33. Ukazuje závislost indexu lomu a depoziční rychlosti na střední hodnotě parciálního tlaku kyslíku pro vrstvy Ta_2O_5 připravené při $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a $t_l = 200 \text{ } \mu\text{s}$ s odpovídajícími parciálními tlaky argonu $p_{ar} = 1,5 \text{ Pa}$, $1,2 \text{ Pa}$ a $1,0 \text{ Pa}$. V souladu s očekáváním depoziční rychlost s rostoucím středním parciálním tlakem kyslíku klesá, neboť při vyšším p_{ox} se během depozice větší část terče pokryje sloučeninou (sub)oxidu tantalu, a tudíž prudce klesne rozprašování tantalových atomů z povrchu terče. Důležité ale je, že pokles depoziční rychlosti není spojen se zvyšováním indexu lomu. Naopak, nejvyššího indexu lomu dosahujeme při nejvyšší depoziční rychlosti, kdy je nejmenší část terče pokryta nevodivou sloučeninou. Vrstva je tedy při nejvyšší depoziční rychlosti nejvíce zahuštěná.



Obr. 33

Závislost depoziční rychlosti a indexu lomu vrstev Ta_2O_5 na střední hodnotě parciálního tlaku kyslíku během depozice; $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$, $t_l = 200 \text{ } \mu\text{s}$. Všechny tři vrstvy vykazovaly $k_{550} < 10^{-4}$.

Optické vlastnosti vrstev ZrO_2 jsou prezentovány v Tab. II. Vysoké hodnoty n_{550} až 2,22 dokazují, že filmy připravené při výkonové hustotě $\langle S_d \rangle \geq 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a délce pulzu $t_l \geq 100 \mu\text{s}$ mají hustotu velmi blízkou hodnotě pro objemový ZrO_2 ($n_{550} = 2,17$, Ref. [66]). Na druhou stranu, nízké hodnoty extinkčního koeficientu (menší než 6×10^{-3}) dokazují, že všechny filmy jsou stechiometrické (tedy, vysoké hodnoty n jsou skutečně způsobeny vysokou hustotou vrstev, nikoliv například kyslíkovými vakancemi, jež mohou zvyšovat index lomu). Ještě nižších hodnot extinkčního koeficientu (v řádech 1×10^{-4}) bylo dosaženo pro vrstvu připravenou při $\langle S_d \rangle = 5,4 \text{ W.cm}^{-2}$, ovšem za cenu výrazně nižší depoziční rychlosti a nižší hustoty vrstvy ($n_{550} = 1,97$).

Z Tab. II lze vypočítat monotónní vztah mezi indexem lomu a tvrdostí materiálu. Hodnoty H jsou v rozsahu od 9 GPa (pro nejméně zahuštěný materiál $n_{550} = 1,97$) do 16 GPa (pro tři nejvíce zahuštěné vrstvy, $n_{550} = 2,19 - 2,22$). Maximální dosažená hodnota tvrdosti $H = 16 \text{ GPa}$ je porovnatelná i s vrstvami ZrO_2 stabilizovanými yttriem ($H \leq 17 \text{ GPa}$ pro kubickou fázi, viz reference [67], $H \leq 14 \text{ GPa}$ pro ne zcela zahuštěné tetragonální ZrO_2 , viz ref. [68]). Toto srovnání slouží jako další důkaz, že vrstvy s $n_{550} = 2,19-2,22$ jsou zcela zahuštěné.

Optické a mechanické vlastnosti vrstev Ta_2O_5 jsou v Tab. III. Vysoké hodnoty n_{550} až 2,15 dokazují, že nezávisle na depoziční rychlosti, všechny filmy jsou zahuštěné, s hustotou blízkou objemové hustotě materiálu Ta_2O_5 . V literatuře lze najít hodnoty indexu lomu n_{550} v rozsahu 2,06 – 2,16 (ref [69-76]). Současně, velmi nízká (prakticky neměřitelná) hodnota extinkčního koeficientu $k_{550} < 10^{-4}$ dokazuje, že připravené vrstvy jsou prakticky bez jakýchkoliv defektů.

Zahuštěnost vrstev Ta_2O_5 navíc potvrzují i naměřené mechanické vlastnosti – dosažená tvrdost $H = 7 - 8 \text{ GPa}$ je v souladu s hodnotami uváděnými v literatuře ($H = 6,5 \text{ GPa}$ pro amorfni vrstvy Ta_2O_5 či $H = 8,3 \text{ GPa}$ pro krystalické Ta_2O_5 vrstvy získané žiháním [75]).

5.1.2 Vliv geometrie napouštění reaktivního plynu při depozicích vrstev ZrO_2

Na Obr. 23 jsou znázorněny dvě konfigurace napouštění kyslíku pro depozice vrstev ZrO_2 . Vzdálenost obou výtokových otvorů byla 20 mm od povrchu terče v případě napouštění kyslíku směrem k terči a 25 mm od povrchu terče (pro vrstvy charakterizované v této kapitole) v případě napouštění kyslíku směrem k substrátu. Základní idea vložení napouštění

reaktivního plynu přímo do hustého plazmatu před terčem se opírá o dva argumenty. Husté plazma před terčem, vytvořené vysokovýkonovým pulzním zdrojem, lze s výhodou využít na disociaci molekul reaktivního plynu. Je známo, že koeficient ulpění kyslíkového atomu na povrchu kovu je mnohonásobně vyšší v porovnání s koeficientem ulpění molekuly O_2 [77]. To znamená, že v případě vysokého stupně disociace kyslíku ve výboji je třeba na růst stechiometrické vrstvy na substrátu méně kyslíku, než když je většina plynu v molekulárním stavu. Méně kyslíku ve výbojovém prostoru, spolu s rychlým odprašováním všech částic z povrchu terče ve vysokovýkonovém pulzním výboji, vede k daleko menšímu pokrytí terče oxidy kovu. Tento jev je během vysokovýkonových pulzů ještě posílen prudkým tokem rozprašených částic od terče (tzv. „sputtering wind“), který omezuje tok reaktivních částic k terči a zesiluje jejich tok k substrátu. Menší pokrytí terče oxidy kovu vede k rychlému nárůstu rozprašování atomů kovu z terče (růst depoziční rychlosti), k menšímu výskytu mikrooblouků na terči a k nižšímu výskytu záporných iontů kyslíku s vysokou energií, které vznikají u povrchu oxidové části rozprašovaného terče a jsou od něj odpuzovány. Použitím této geometrie napouštění se, zejména v případě napouštění reaktivního plynu směrem k substrátu, můžeme přiblížit ideální situaci pro reaktivní naprašování: Kovový terč není pokryt oxidovou vrstvou (vysoká depoziční rychlost) a na substrátu je vytvářena stechiometrická sloučenina (oxid).

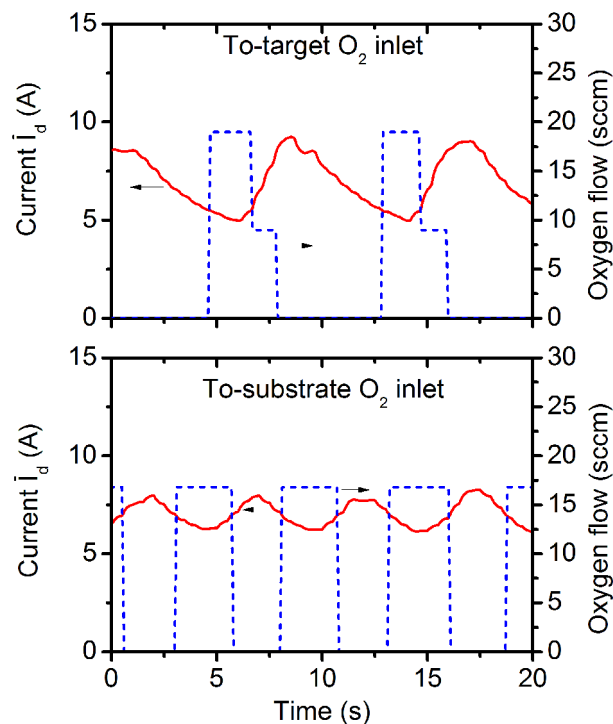
Druhým důvodem pro umístění napouštění reaktivních plynů do oblasti blízko terče je snaha o urychlení řídicího procesu. Naším záměrem bylo maximálně zkrátit dobu mezi řízeným otevřením nebo zavřením průtokoměru reaktivního plynu a jeho interakcí s výbojovým plazmatem, resp. terčem. Je nutno poznamenat, že depoziční vrstev ZrO_2 s jiným než zde prezentovaným napouštěním kyslíku nevedly k úspěšnému vytvoření stechiometrické sloučeniny.

Detailní pohled na průběhy průměrného proudu na magnetron přes periodu elektrického zdroje a toku kyslíku během depoziční vrstev ZrO_2 pro délku pulzu $t_l = 200 \mu s$ a pro $\langle S_d \rangle = 51 \text{ W.cm}^{-2}$ (napouštění kyslíku orientováno k terči) a $\langle S_d \rangle = 52 \text{ W.cm}^{-2}$ (napouštění kyslíku směrem k substrátu) poskytuje Obr. 34.

Je vidět mnohem větší rozkmit hodnot \bar{I}_d během depoziční při napouštění kyslíku směrem k terči. Navíc, oscilace \bar{I}_d probíhají v tomto případě pomaleji než v případě napouštění kyslíku k substrátu. Mezery mezi pulzy toku kyslíku jsou při napouštění O_2 k terči delší, což značí, že terč je v době maximální hodnoty \bar{I}_d více pokryt sloučeninou

(sub)oxidů Zr než v případě napouštění O₂ k substrátu, a tedy trvá delší dobu, než je tato sloučenina odstraněna intenzivním rozprašováním argonovými, kyslíkovými a zirkoniovými ionty. Z obrázku je rovněž vidět, že průměrná spotřeba kyslíku je větší pro napouštění O₂ směrem k substrátu ($\langle \Phi_{ox} \rangle = 8,7$ sccm, viz Obr. 37) než při napouštění O₂ směrem k terči ($\langle \Phi_{ox} \rangle = 6,5$ sccm). Netriviální tvar kyslíkového pulzu pro napouštění O₂ směrem k terči (2 kritické hodnoty \bar{I}_d při řízení) bylo nutno použít pro větší stabilitu (méně mikrooblouků) výboje během depozice.

Obr. 35 ukazuje průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na terči v pulzu při depozicích stechiometrických vrstev ZrO₂ za stejných podmínek jako na Obr. 34. Modré a červené křivky odpovídají minimální, resp. maximální hodnotě řídicího parametru, jímž byla pro všechny depozice v této kapitole průměrná hodnota proudu na magnetron \bar{I}_d (viz Obr. 34). Jak bylo možno očekávat, okamžité hustoty proudu na terč dosahují vyšších hodnot a jejich rozsah během depozice je mnohem širší v případě napouštění kyslíku směrem k terči. To je důsledkem výše zmíněného většího pokrytí rozprašovaného terče oxidy Zr během depozice.



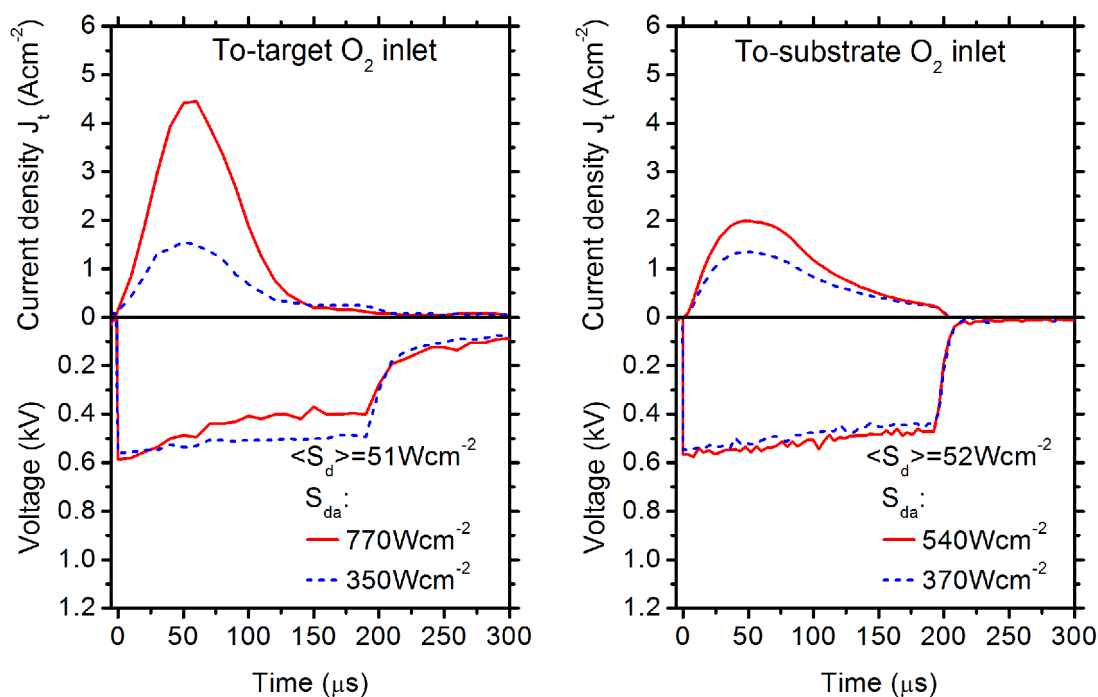
Obr. 34

Časový vývoj toku kyslíku a průměrného proudu na magnetron přes periodu elektrického zdroje \bar{I}_d (řídící parametr procesu) při depozicích stechiometrických vrstev ZrO₂ pro dvě různé konfigurace napouštění při průměrné hustotě výkonu na terči během depozice $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ Wcm}^{-2}$ a délce napěťového pulzu 200 μs .

5.1. Příprava a vlastnosti vrstev oxidů zirkonia a tantalu

Tabulka IV. Procesní parametry a materiálové charakteristiky stechiometrických vrstev ZrO_2 pro zvolenou průměrnou hustotu výkonu na terči přes depozici $\langle S_d \rangle = 5,2 - 101,0 \text{ W.cm}^{-2}$ a délku pulzu $t_1 = 50 - 200 \text{ } \mu\text{s}$ při konstantním parciálním tlaku argonu $p_{ar} = 2 \text{ Pa}$ a při napouštění kyslíku směrem k terči. Parciální tlak kyslíku p_{ox} osciloval mezi 0 a 0,10 Pa. S_{da} je průměrná výkonová hustota na terči během pulzu, T_s teplota substrátu během depozice, k_{550} a n_{550} je extinkční koeficient a index lomu pro vlnovou délku 550 nm, H je tvrdost vrstev a E^* jejich efektivní Youngův modul.

Procesní parametry				Materiálové charakteristiky			
t_1 (μs)	$\langle S_d \rangle$ (W.cm^{-2})	S_{da} (Wcm^{-2})	T_s ($^\circ\text{C}$)	k_{550} ($\times 10^{-3}$)	n_{550}	H (GPa)	E^* (GPa)
200	5,2	44-51	< 90	0,6	2,02	10	125
200	51,0	350-770	< 120	4,0	2,21	16	146
200	101,0	670-1220	< 250	2,0	2,19	14	146
100	50,0	780-1040	< 200	1,0	2,16	13	140
80	52,0	910-1420	< 190	1,0	2,18	11	128
50	53,0	1650-2270	< 220	1.0	2,11	13	139

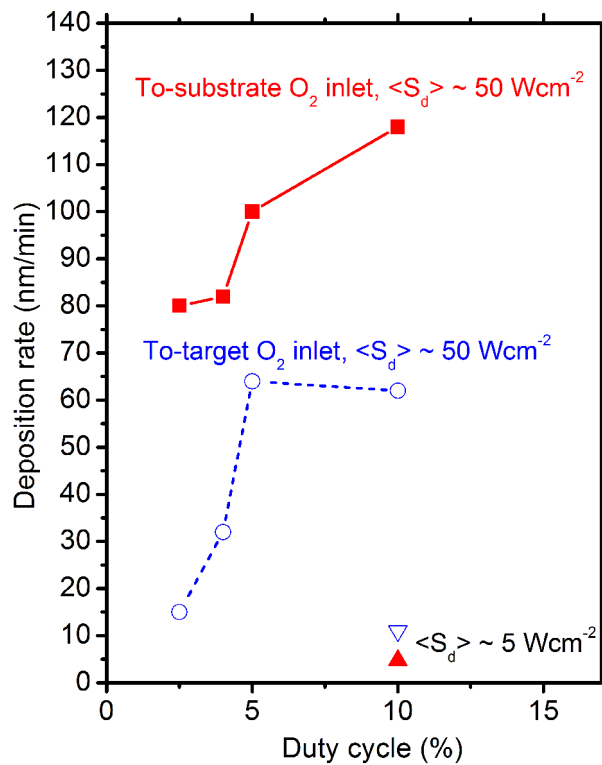


Obr. 35

Průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetronu při depozicích stechiometrických vrstev ZrO_2 pro dvě různé konfigurace napouštění kyslíku a délku pulzu 200 μs . Rozsah průběhů napětí a proudové hustoty odpovídá minimální a maximální hodnotě průměrného proudu na magnetron \bar{I}_d (průměr přes periodu), jenž byl řídicím parametrem pro všechny depozice ZrO_2 .

Depoziční rychlost pro dvě různé geometrie napouštění O_2 jako funkce střídavých pulzů elektrického zdroje je na Obr. 36. Pro nízkou hodnotu $\langle S_d \rangle \sim 5 \text{ W.cm}^{-2}$ vidíme, že dosažené

hodnoty depoziční rychlosti jsou nízké, pouze 5 a 11 nm/min pro depozici stechiometrického ZrO_2 při napouštění O_2 směrem k substrátu, respektive směrem k terči. Zde je nutno připomenout, že obvyklá depoziční rychlost dosahovaná při depozici stechiometrických vrstev ZrO_2 pomocí konvenčního dc reaktivního magnetronového naprašování [65] je 10-15 nm/min.



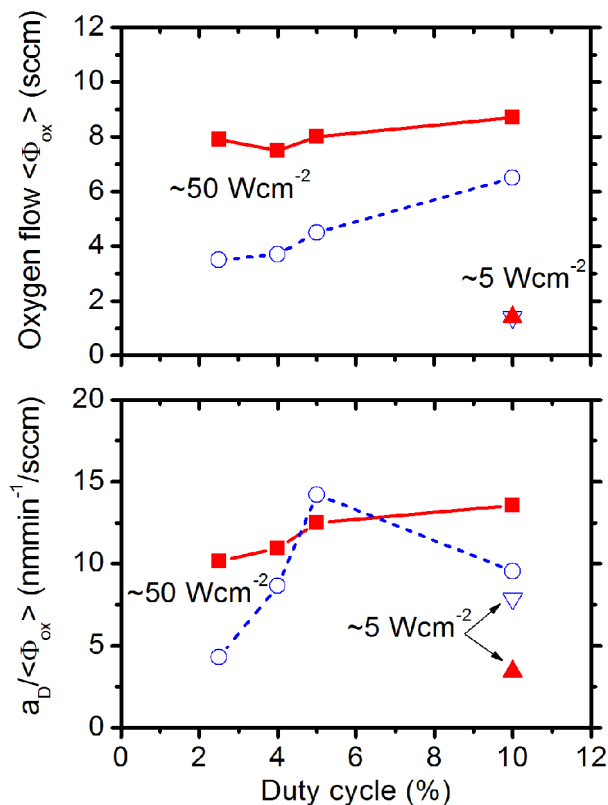
Obr. 36

Depoziční rychlost vrstev ZrO_2 vytvořených při depozicích se dvěma různými geometriemi napouštění kyslíku jako funkce střídavy elektrických pulzů.

Srovnáme-li depoziční rychlosti při prakticky stejné hodnotě $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ pro obě konfigurace napouštění O_2 , vidíme výrazně vyšší hodnoty depoziční rychlosti (až 118 nm/min pro $t_l = 200 \mu\text{s}$) pro napouštění O_2 k substrátu. Tyto mimořádně vysoké depoziční rychlosti dosažené při vytváření densifikovaných (viz dále v textu) stechiometrických vrstev ZrO_2 pomocí vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice s řízeným pulzním napouštěním kyslíku jsou důsledkem optimalizované geometrické konfigurace (vzdálenost od povrchu terče a směr toku) napouštění kyslíku do výbojového plazmatu. Cílem této optimalizace bylo snížit pokrytí terče oxidy Zr (snížení počtu mikrooblouků, zvýšení depoziční rychlosti a snížení koncentrace iontů O^- s vysokou energií), zvýšit stupeň disociace molekul O_2 v hustém plazmatu před terčem a nasměrovat tok vznikajících atomů a iontů

kyslíku k substrátu (směr napouštění a vliv vysokého toku rozprašovaných částic od terče, tzv. „sputtering wind“).

Optické a mechanické vlastnosti vrstev ZrO_2 vytvořených při napouštění O_2 směrem k substrátu jsou v Tab. II a při napouštění O_2 směrem k terči v Tab. IV. Všechny vrstvy vykazují nízké hodnoty $k_{550} \leq 6 \times 10^{-3}$. Podobně jako pro optimalizované napouštění O_2 směrem k substrátu i pro napouštění O_2 k terči dostáváme (až na jednu výjimku) vysoké hodnoty $n_{550} = 2,11 - 2,21$, které jsou velmi blízké hodnotám uváděným pro objemový materiál ZrO_2 .



Obr. 37

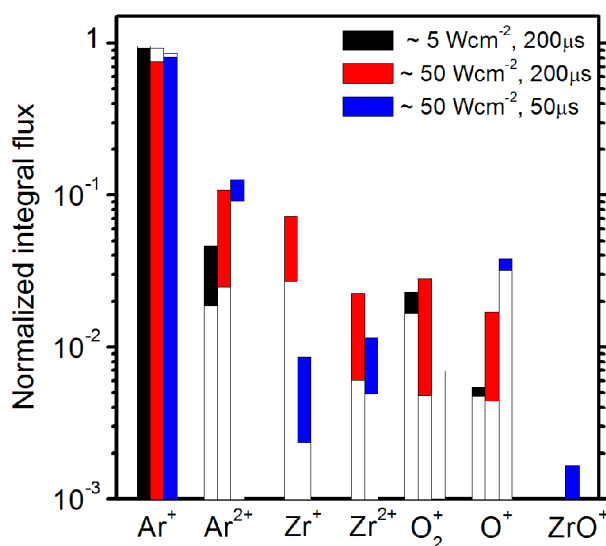
Průměrný tok kyslíku při depozici $\langle \Phi_{ox} \rangle$ a poměr $a_D/\langle \Phi_{ox} \rangle$ jako funkce střídání elektrických pulzů; červeně: orientace napouštění O_2 k substrátu, modře: orientace napouštění O_2 k terči.

Důležité depoziční parametry, průměrný tok kyslíku přes celou depozici $\langle \Phi_{ox} \rangle$ a poměr depoziční rychlosti k průměrnému toku kyslíku přes depozici $a_D/\langle \Phi_{ox} \rangle$ jsou pro obě konfigurace napouštění O_2 zobrazeny na Obr. 37 jako funkce střídání elektrických pulzů. Pozorujeme systematicky větší spotřebu kyslíku pro optimalizovanou konfiguraci napouštění O_2 směrem k substrátu pro hodnoty $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$. Účinnost využití kyslíku při depozici ZrO_2 je až na jednu výjimku (pro $t_f = 100 \mu\text{s}$, kde je využití mírně vyšší pro opačnou geometrii) pro tyto hodnoty $\langle S_d \rangle$ větší při optimalizované geometrii napouštění O_2 . Opačné

chování při $t_l = 100 \mu\text{s}$ může být způsobeno menším zahuštěním této vrstvy pro napouštění O_2 směrem k terči, což se mimo jiné projeví i nižším indexem lomu a nižší tvrdostí (viz hodnoty $n_{550} = 2,16$, $H = 13 \text{ GPa}$ v Tab. IV pro napouštění O_2 k terči a $n_{550} = 2,20$, $H = 16 \text{ GPa}$ v Tab. II pro napouštění O_2 k substrátu).

Pro nízkou hodnotu průměrné výkonové hustoty na terči $\langle S_d \rangle \sim 5 \text{ W.cm}^{-2}$ pozorujeme výrazně nižší efektivitu využití kyslíku při napouštění O_2 k substrátu než pro opačnou orientaci. Důvody „nevhodnosti“ napouštění O_2 k substrátu pro takto nízké hodnoty $\langle S_d \rangle$ jsou diskutovány na str. 51.

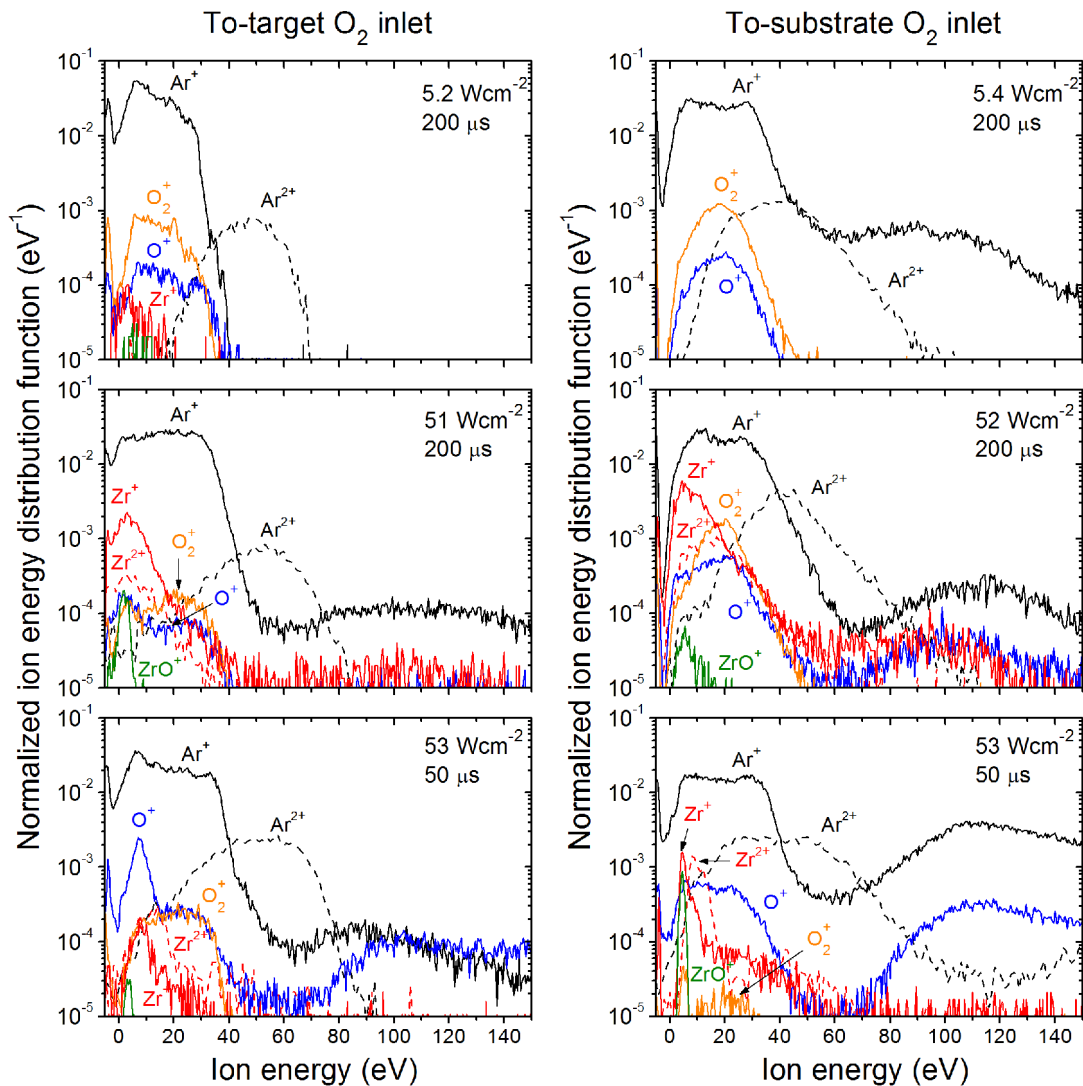
Pro hlubší pochopení rozdílů mezi oběma použitými geometriemi napouštění O_2 při vytváření vrstev ZrO_2 byla provedena analýza toků kladných a záporných iontů na pozici substrátu pomocí hmotnostní spektroskopie s energiovým rozlišením.



Obr. 38

Relativní zastoupení dominantních kladných iontů v časově zprůměrovaných tocích iontů na substrát pro tři různé výbojové režimy a obě geometrie napouštění O_2 ; barevně jsou označeny zastoupení daných iontů pro optimalizované napouštění O_2 směrem k substrátu, bíle pak pro napouštění směrem k terči.

Na Obr. 38 vidíme poměrné zastoupení jednotlivých dominantních kladných iontů pro tři různé výbojové režimy a pro obě použité geometrie napouštění kyslíku. Z obrázku lze vypočítat vyšší zastoupení iontů Zr^+ a Zr^{2+} pro optimalizovanou geometrii napouštění O_2 směrem k substrátu, což je v souladu se systematicky vyššími depozičními rychlostmi pro tuto geometrii (viz Obr. 36). Pro obě napouštění vidíme pro $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a $t_l = 50 \mu\text{s}$



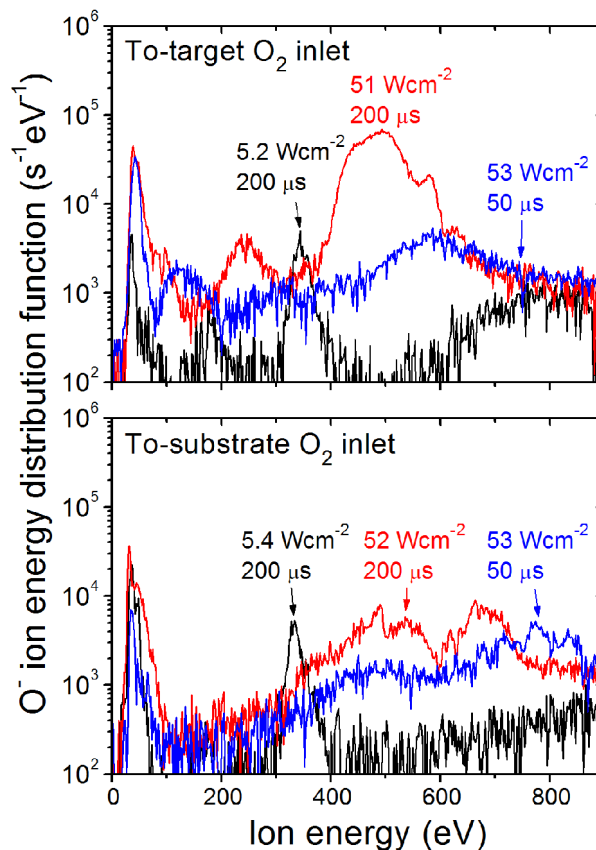
Obr. 39

Časově zprůměrované normalizované rozdělovací funkce energií dominantních kladných iontů na substrátu pro tři různé výbojové režimy a pro obě použité geometrie napouštění kyslíku.

dominanci iontů Zr²⁺ nad ionty Zr⁺. To je v souladu s předchozími měřeními pomocí hmotnostní spektrometrie prováděné na Zr terči v nereaktivní atmosféře [2]. Pro tento režim rovněž pozorujeme dominanci atomárních iontů O⁺ nad molekulárními ionty O₂⁺. Tyto dva efekty jsou následkem velmi vysoké průměrné výkonové hustoty v pulzu S_{da} až 2,3 kW.cm⁻². Při použití optimalizované geometrie byl pro $\langle S_d \rangle \sim 50$ W.cm⁻² a $t_l = 50$ μs pozorován výskyt iontů ZrO⁺ s relativním zastoupením $\sim 0,2$ %.

Kromě rozdílů v relativních zastoupeních jednotlivých iontů lze pozorovat i velké rozdíly v rozdělovacích funkcích energií dominantních kladných iontů pro obě použité geometrie napouštění O₂. Jedná se především o výrazně vyšší zastoupení vysokoenergetických

iontů Ar^+ a O^+ při použití napouštění O_2 k substrátu pro $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$. Tento efekt je mnohem výraznější pro délku pulzu $50 \mu\text{s}$. Pro lepší pochopení tohoto chování byla provedena pomocí programu TRIM (T. Kozák [78]) simulace odrazu iontů dopadajících na terč při napětí na terči $U_d = 600 \text{ V}$. Ze simulace vyplývá, že pro čistě kovový Zr terč se 18 % Ar^+ a 30 % O^+ dopadnuvších iontů odrazí jako atomy se střední energií na povrchu terče 88 eV pro Ar^+ a 203 eV pro O^+ . V případě plně zoxidovaného terče ZrO_2 pravděpodobnosti odrazu

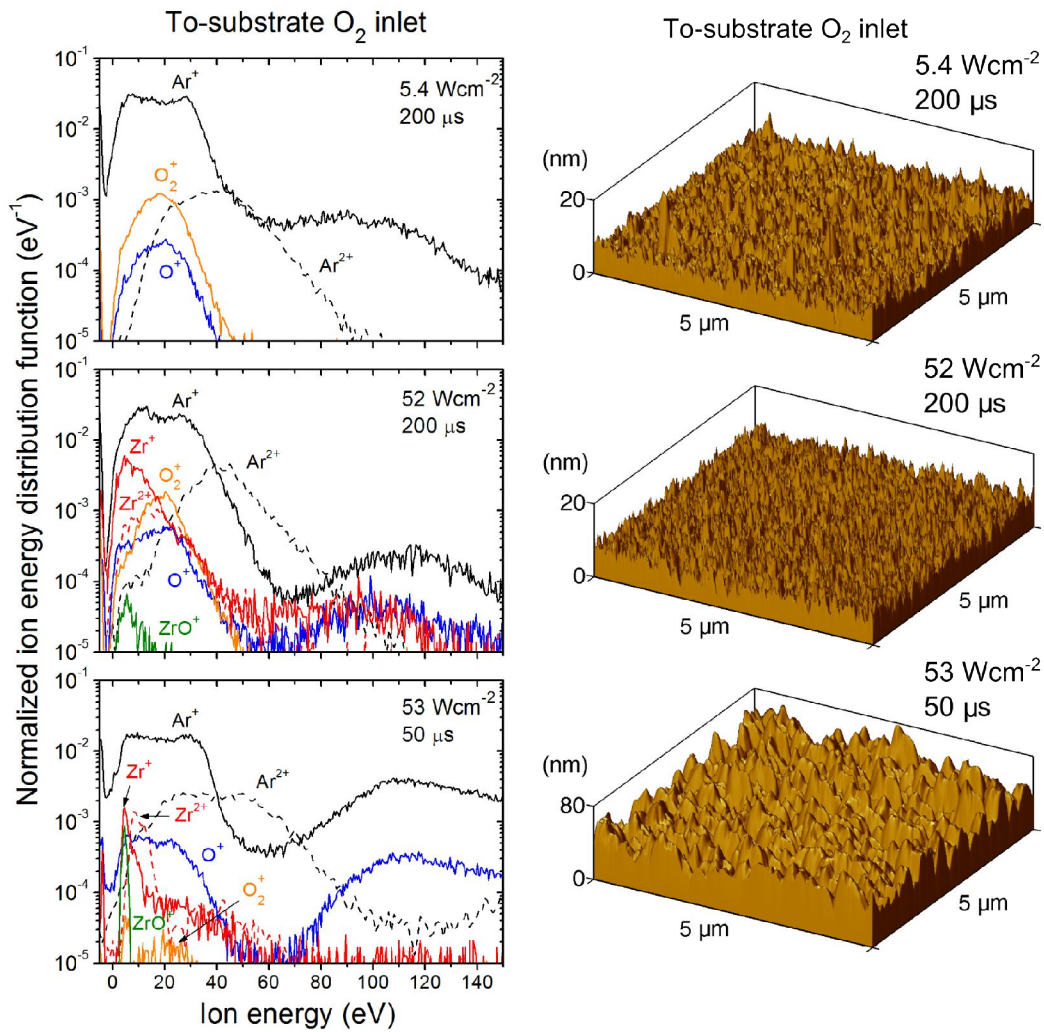


Obr. 40

Časově zprůměrované rozdělovací funkce energií záporných iontů O^- pro tři různé výbojové režimy a pro obě použité geometrie napouštění kyslíku.

klesnou přibližně 3x a střední energie odražených částic poklesne o 30 %. Tedy, vyšší zastoupení lehkých iontů Ar^+ a O^+ s vyššími energiemi při napouštění kyslíku směrem k substrátu může být způsobeno tím, že terč byl během depozice méně pokryt (sub)oxidem Zr.

Kromě měření rozdělovacích funkcí energií kladných iontů byla naše pozornost zaměřena i na záporné ionty O^- a O_2^- v pozici substrátu. Na Obr. 40 jsou pak znázorněny naměřené rozdělovací funkce energií iontů O^- , jejichž koncentrace je 20 až 40 krát vyšší než koncentrace iontů O_2^- , pro tři výbojové režimy a obě konfigurace napouštění kyslíku. Můžeme



Obr. 41

Korelace mezi energiovými rozdělovacími funkcemi kladných iontů a drsností filmů naměřených pomocí AFM pro vrstvy vytvořené pomocí optimalizovaného napouštění O₂ směrem k substrátu.

vidět, že v případě napouštění kyslíku k terči je vidět výrazný pik vysokoenergiových iontů O⁻ především pro $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a $t_l = 200 \mu\text{s}$. Tyto ionty vznikají blízko povrchu terče především elektronovým záchytem na rozprášených nebo odražených atomech O. Díky tomu jsou urychleny celým záporným potenciálem katody. Proto jejich energie velmi dobře odpovídá napětí na katodě (energie je oproti potenciálu katody číselně mírně nižší díky srážkám, jež ionty O⁻ vykonají cestou k hlavici spektrometru). Tyto vysokoenergiové ionty O⁻ mají dostatečnou energii pro zpětné odprašování rostoucí vrstvy či na formování různých defektů v rostoucí vrstvě, proto je jejich přítomnost většinou nežádoucí.

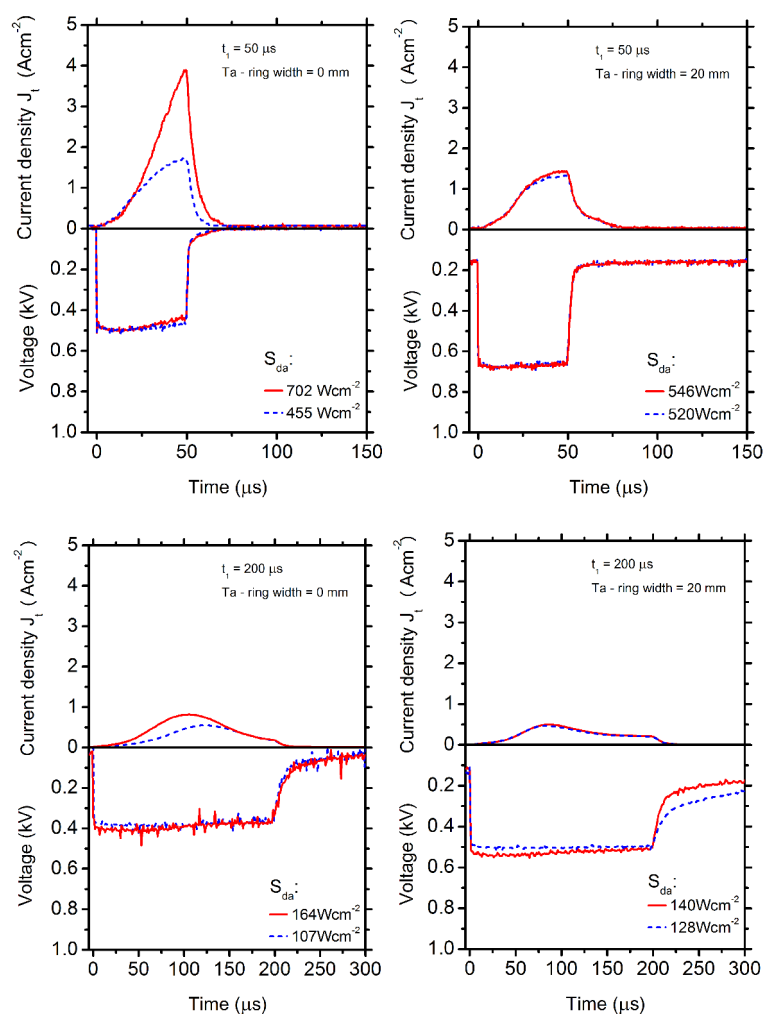
Naproti tomu, při použití optimalizovaného napouštění O_2 směrem k substrátu je populace iontů O^- pro režim $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a $t_l = 200 \text{ } \mu\text{s}$ přibližně desetkrát nižší než pro napouštění O_2 směrem k terči.

Na Obr. 41 jsou zobrazeny rozdělovací funkce energií dominantních kladných iontů a odpovídající morfologie povrchů vrstev ZrO_2 pro napouštění O_2 směrem k substrátu. Jak bylo řečeno výše, populace záporných iontů O^- s vysokými energiemi jsou při použití této geometrie napouštění O_2 nízké. Proto lze tedy nalézt korelaci mezi drsností vrstev a energií kladných iontů. Vidíme, že pro $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a délku pulzu $t_l = 200 \text{ } \mu\text{s}$ je drsnost výrazně menší ($R_a = 1,4 \text{ nm}$) než pro $\langle S_d \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a délku pulzu $t_l = 50 \text{ } \mu\text{s}$ ($R_a = 9,5 \text{ nm}$). To odpovídá tomu, že pro $t_l = 50 \text{ } \mu\text{s}$ pozorujeme větší energie a vyšší relativní populace iontů O^+ a Ar^+ než je tomu pro $t_l = 200 \text{ } \mu\text{s}$.

Autor disertace se podílel na studiu iontových toků na substrátu pomocí hmotnostní spektroskopie. Nebyl však hlavním autorem této dílčí studie. Proto není do disertační práce zařazena detailní analýza rozdělovacích funkcí záporného iontu O^- . Jejich struktura vykazuje typický tvar s třemi vrcholy [79], viz Obr. 40.

5.1.3 Vrstvy ternárního systému Zr-Ta-O

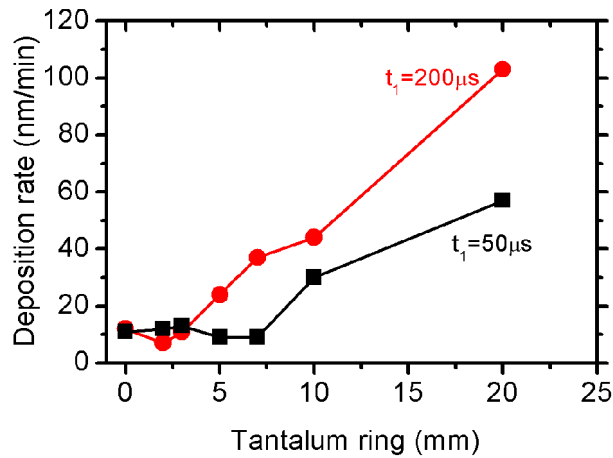
Poslední část Kap. 5.1 se týká přípravy a charakterizaci vrstev ternárního systému Zr-Ta-O. Depozice probíhaly za pomoci skládaného terče s různě velkým tantalovým kroužkem, překrývajícím Zr terč (Obr. 26) při hodnotě $\langle S_d \rangle \sim 15 \text{ W.cm}^{-2}$ a délkách pulzu 50 a 200 μs . Na Obr. 42 jsou znázorněny průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron během pulzu pro tyto dvě délky pulzu a pro dvě krajní situace: pro šířku tantalového kroužku $d = 0 \text{ mm}$ a $d = 20 \text{ mm}$. Pro obě délky pulzu pozorujeme vyšší impedanci plazmatu při $d = 20 \text{ mm}$. To je v souladu s předchozími výsledky, prezentovanými v Kap. 5.1.1, kde se ukazovalo, že výboj s Ta katodou v reaktivní atmosféře má vyšší impedanci (při přibližně stejném $\langle S_d \rangle$) než výboj se Zr katodou. V případě $d = 20 \text{ mm}$ byla většina erozivní zóny překryta Ta kroužkem, a tedy tato situace se blížila případu výboje s tantalovým terčem.



Obr. 42

Průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron pro délky pulzu 50 a 200 μs při $\langle S_d \rangle \sim 15 \text{ W.cm}^{-2}$ pro dvě krajní situace: šířka Ta-kroužku 0 mm a 20 mm.

Depoziční rychlosti v závislosti na šířce Ta-kroužku d jsou vyneseny na Obr. 43. Grafy ukazují, že vyšší depoziční rychlost získáme při $t_l = 200 \mu s$. To je opět v souladu se vztahem (5.1), budeme-li opět předpokládat, že depoziční rychlost vrstev je za těchto podmínek především určena rozprašováním atomů kovu z kovové části terče. Pro větší délku pulzu klesá při konstantní hodnotě $\langle S_d \rangle$ průměrný výkon v pulzu S_{da} . To vede k nižší pravděpodobnosti ionizace rozprašovaných atomů před terčem. Důsledkem je jejich nižší zpětný tok na terč. Menší výskyt iontů rozprašovaného materiálu může navíc vést k celkově nižším ztrátám rozprašovaných částic na stěnách komory. Depoziční rychlost stoupá s šířkou Ta-kroužku, což je opět v souladu s výsledky v Kap. 5.1.1, kdy bylo dosaženo systematicky větší rychlosti pro depozici stechiometrického Ta₂O₅ v porovnání se ZrO₂.



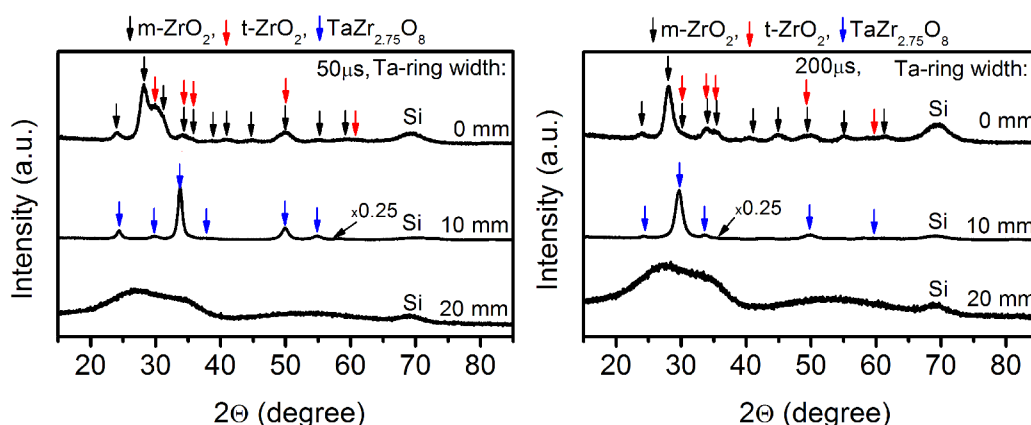
Obr. 43

Depoziční rychlost v závislosti na šířce tantalového kroužku pro délky pulzu $t_1 = 50$ a $200 \mu s$ při $\langle S_d \rangle \sim 15 W.cm^{-2}$.

Prvkové složení vrstev je uvedeno v Tab. V. Z výsledků vyplývá, že výrazná koncentrace atomů tantalu je detekována až při $d = 10$ mm (6 at. % Ta pro $t_1 = 50 \mu s$ a 5 at. % pro $t_1 = 200 \mu s$). Pro $d = 7$ mm je koncentrace atomů Ta nižší než 1 at. %. Zde je však nutno připomenout omezení přesnosti metody XRF při určování obsahu malých příměsí ve vrstvách. To je zřejmě hlavním důvodem, který brání objasnit poměrně prudký nárůst depoziční rychlosti z 11 na 37 nm/min při zvýšení d z 0 na 7 mm pro $t_1 = 200 \mu s$ na Obr. 43.

Tabulka V: Prvkové složení vrstev Zr-Ta-O vytvořených pro dvě délky pulzu $t_1 = 50$ a $200 \mu s$ a $\langle S_d \rangle \sim 15 W.cm^{-2}$. Zde d je šířka Ta-kroužku, který byl připevněn na Zr terči.

d (mm)	$t_1 = 50 \mu s$			$t_1 = 200 \mu s$			
	Zr (at. %)	Ta (at. %)	O (at. %)	d (mm)	Zr (at. %)	Ta (at. %)	O (at. %)
0	34	0	66	0	33	0	67
2	33	0	67	2	32	0	68
3	34	0	66	3	32	0	68
5	33	0	67	5	33	0	67
7	32	< 1	67	7	33	0	67
10	24	6	70	10	25	5	70
20	5	25	70	20	7	24	69



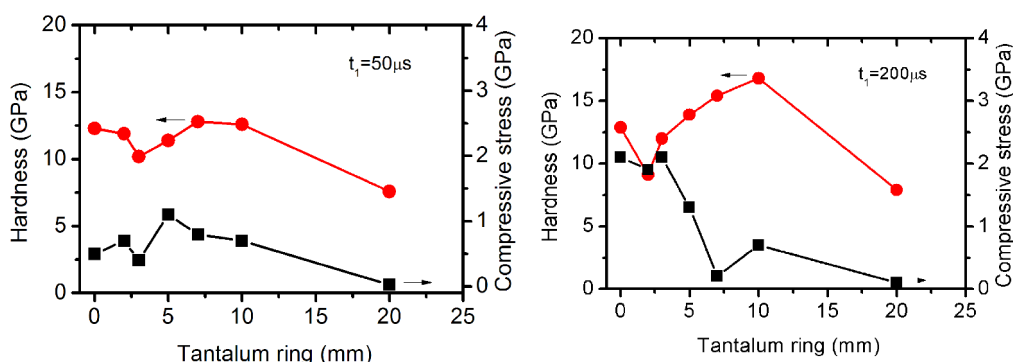
Obr. 44

Spektra rentgenové difrakce získaná pro vrstvy Zr-Ta-O vytvořené s různou šířkou Ta-kroužku $d = 0, 10$ a 20 mm při délce pulzu $50 \mu\text{s}$ a $200 \mu\text{s}$.

Vrstvy lze z pohledu prvkového složení rozdělit do tří skupin: Vrstvy, připravené při šířce Ta-kroužku $d \leq 7$ mm, mají složení $\text{Zr}_{32-34}\text{O}_{66-68}$ s příměsí Ta nižší než 1 at. % (tedy jde v podstatě o stechiometrické ZrO_2). Vrstvy připravené při $d = 10$ mm mají složení $\text{Zr}_{24-25}\text{Ta}_{5-6}\text{O}_{70}$, což poměrně dobře odpovídá stechiometrii detekovaného tuhého roztoku $\text{TaZr}_{2,75}\text{O}_8$ – viz dále. A konečně vrstvy s nejvyšším obsahem tantalu, připravené při $d = 20$ mm, vykazují složení $\text{Zr}_{5-7}\text{Ta}_{24-25}\text{O}_{69-70}$.

Spektra rentgenové difrakce pro vrstvy Zr-Ta-O pro vybrané šířky Ta-kroužku $d = 0, 10$ a 20 mm jsou na Obr. 44. Další vrstvy vytvořené při $d \leq 7$ mm nevykazovaly žádné kvalitativní změny spekter, a proto nejsou kvůli přehlednosti obrázku prezentovány. Vrstvy s $d = 0 \leq 7$ mm jsou krystalické s dominantní fází monoklinického ZrO_2 a stopovou příměsí tetragonálního ZrO_2 . Kvalitativní změna nastane pro vrstvy vytvořené s $d = 10$ mm. V tomto případě je detekován tuhý roztok $\text{TaZr}_{2,75}\text{O}_8$. Při zvýšení d na 20 mm jsou vrstvy nanokrystalické a stejně jako v Kap. 5.1.1 lze strukturu identifikovat jako Ta_2O_5 (neukázáno).

Závislost tvrdosti vrstev a tlakového zbytkového pnutí ve vrstvách na použité šířce Ta-kroužku je vidět na Obr. 45. Tlakové pnutí ve vrstvách je menší než 1 GPa pro $t_l = 50 \mu\text{s}$ a menší než 2 GPa pro $t_l = 200 \mu\text{s}$. Největší tvrdost $H = 18$ GPa při relativně nízké hodnotě vnitřního pnutí $\sigma = 0,7$ GPa vykazovala vrstva připravená při $t_l = 200 \mu\text{s}$ a $d = 10$ mm (složení $\text{Zr}_{25}\text{Ta}_5\text{O}_{70}$, krystalický tuhý roztok $\text{TaZr}_{2,75}\text{O}_8$).

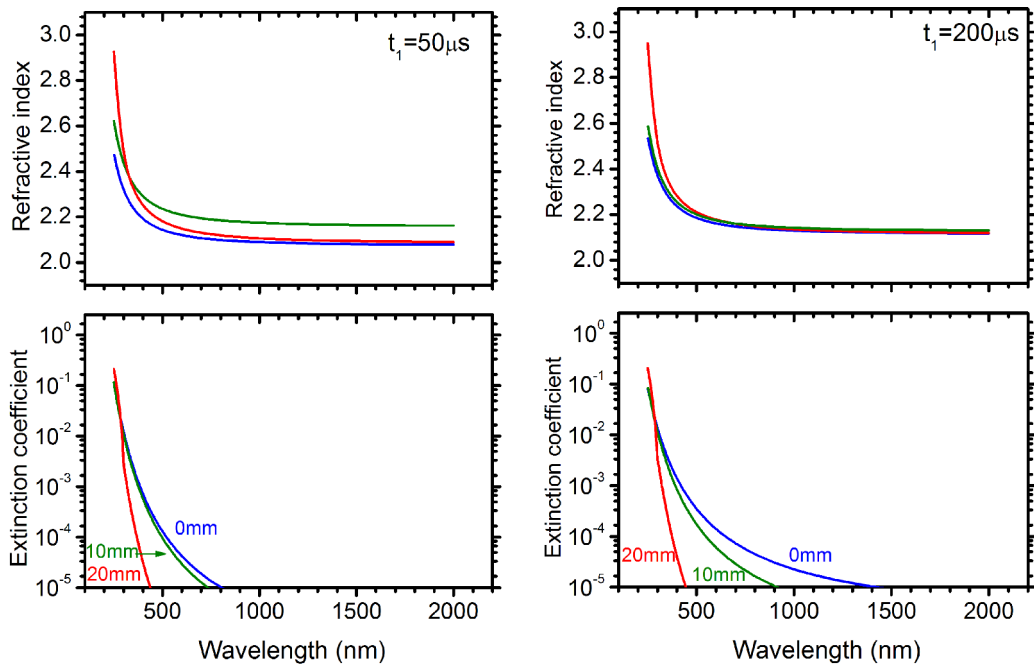


Obr. 45

Závislost tvrdosti vrstev a jejich vnitřního pnutí na šířce použitého Ta-kroužku.

Optické vlastnosti, tj. závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce záření, jsou prezentovány na Obr. 46. Pro přehlednost jsou znázorněny pouze ty vrstvy, u nichž dochází ke kvalitativní změně vlastností či struktury. Index lomu je největší pro vrstvy, vykazující strukturu tuhého roztoku $\text{TaZr}_{2,75}\text{O}_8$ ($n_{550} = 2,22$ a $2,19$ pro $t_1 = 50 \mu\text{s}$, resp. $200 \mu\text{s}$). Pro $t_1 = 50 \mu\text{s}$ je nárůst indexu lomu výraznější. Extinkční koeficient všech vrstev byl velmi nízký, $k_{550} < 3 \times 10^{-4}$, což značí, že připravené vrstvy byly vysoce opticky transparentní. Z průběhů extinkčního koeficientu je patrný posun absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám se zvyšujícím se obsahem Zr ve vrstvách. To je pravděpodobně způsobeno vyšším počtem defektů v elektronové struktuře materiálu pro vrstvy s vyšším obsahem Zr.

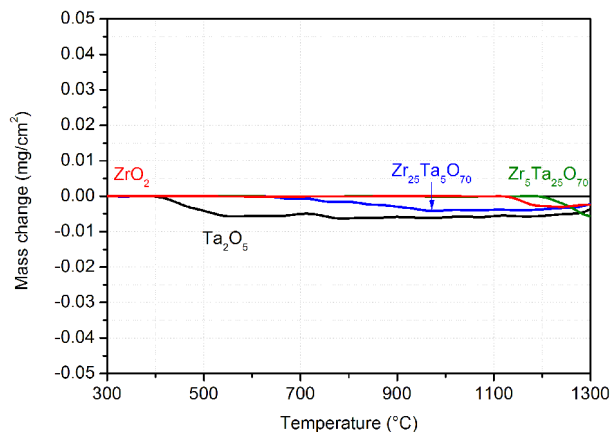
Důležitou částí analýzy vrstev Zr-Ta-O bylo zkoumání jejich vysokoteplotního chování. Motivací vysokoteplotní studie bylo porovnat vlastnosti vybraných vrstev při žhání ve vzduchu až na $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ a po něm. Pro detailní analýzu byly vybrány čtyři vzorky: vrstva ZrO_2 , připravená při $d = 0 \text{ mm}$, vrstva se složením $\text{Zr}_{25}\text{Ta}_5\text{O}_{70}$ připravená při $d = 10 \text{ mm}$, vrstva Ta_2O_5 , připravená při experimentech s depozicemi Ta_2O_5 (Kap. 5.1.1), a vrstva se složením $\text{Zr}_5\text{Ta}_{25}\text{O}_{70}$, připravená při $d = 20 \text{ mm}$.



Obr. 46

Závislost indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce záření pro vrstvy Zr-Ta-O připravené při $t_1 = 50$ a $200 \mu\text{s}$ a třech hodnotách šířky Ta-kroužku $d = 0, 10$ a 20 mm .

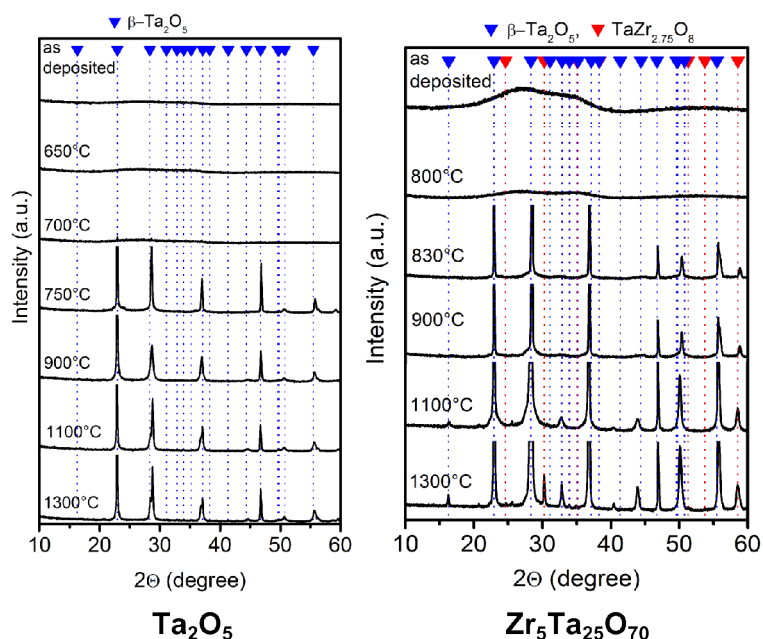
Na Obr. 47 je uvedena závislost hmotnostních změn vrstev na teplotě při žihání ve vzduchu na teplotu $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ pro čtyři vybrané vrstvy. Vidíme, že hmotnostní změny pro vrstvu Ta_2O_5 nastávají již při teplotě $T \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Přimísení pouhých 5 at. % Zr do vrstvy Ta_2O_5 vede k výraznému zvýšení teplotní stability vrstev $\text{Zr}_5\text{Ta}_{25}\text{O}_{70}$. Pokles jejich hmotnosti se projeví až při teplotách vyšších než $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Hmotnostní změny pro vrstvu ZrO_2 nastávají při teplotě $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Přimísení 5 at. % Ta do vrstvy ZrO_2 vede ke snížení teplotní stability vrstev $\text{Zr}_{25}\text{Ta}_5\text{O}_{70}$. Pokles jejich hmotnosti se projeví již při teplotách nad $700 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 47

Závislost hmotnostních změn vrstev při žihání ve vzduchu na teplotu $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ pro čtyři vybrané vrstvy.

Rentgenová difrakční spektra vrstev Ta_2O_5 a $\text{Zr}_5\text{Ta}_{25}\text{O}_{70}$ po žihání na různé teploty jsou zobrazeny na Obr. 48. Vrstvy čistého Ta_2O_5 si udržují svoji nanokrystalickou strukturu až do teploty mezi 700 a 750 °C. V tomto intervalu teplot dochází ke vzniku krystalické struktury, odpovídající fázi $\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$. Tato struktura se udržuje až do teploty 1300 °C.

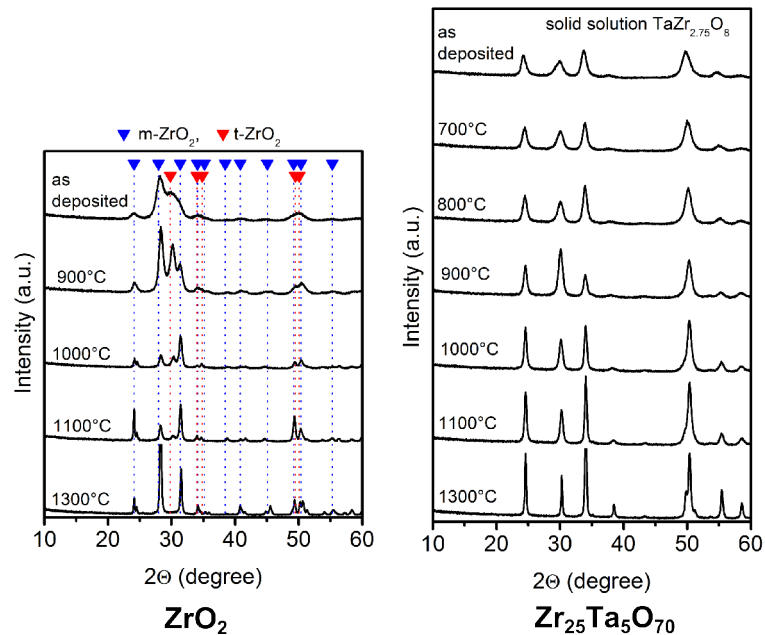


Obr. 48

Spektra rentgenové difrakce pro vrstvy Ta_2O_5 a $\text{Zr}_5\text{Ta}_{25}\text{O}_{70}$ žihané na různé teploty.

Příměs 5 at. % Zr do Ta_2O_5 má za následek zvýšení teploty krystalizace. Krystalizace v tomto případě nastává až v rozmezí teplot 800 – 830 °C. Kromě fáze $\beta - \text{Ta}_2\text{O}_5$ se objevuje i tuhý roztok $\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$. Výsledná struktura je tedy směsí těchto dvou fází.

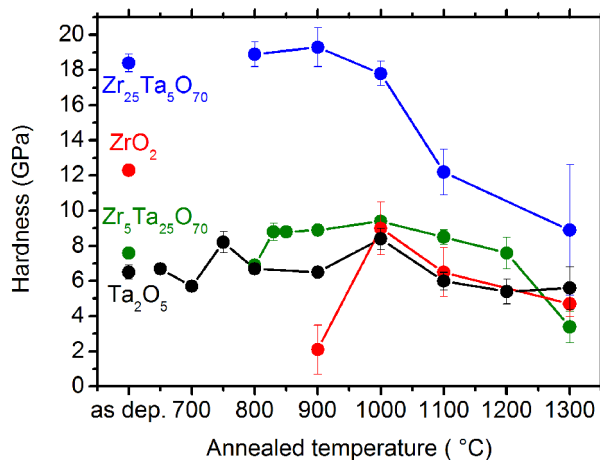
Zaměříme-li se na rozdíly ve struktuře pro druhou dvojici zkoumaných vrstev (čistý ZrO_2 a $\text{Zr}_{25}\text{Ta}_5\text{O}_{70}$ na Obr. 49), vidíme výrazné kvalitativní změny ve vysokoteplotním chování těchto dvou vrstev. Vrstvy ZrO_2 zůstávají stále krystalické a lze pozorovat postupný úbytek nestabilní tetragonální fáze (teplota transformace $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \sim 1200^\circ\text{C}$). V případě vrstvy $\text{Zr}_{25}\text{Ta}_5\text{O}_{70}$ však nedochází k jakékoliv kvalitativní změně struktury. Vrstva vykazuje strukturu tuhého roztoku $\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$ až do teploty 1300 °C.



Obr. 49

Spektra rentgenové difrakce pro vrstvy ZrO_2 a $Zr_{25}Ta_5O_{70}$ žíhané na různé teploty.

Stabilitu tvrdosti vybraných vrstev po žíhání na různou teplotu znázorňuje Obr. 50. Z obrázku plyne, že vrstva se složením $Zr_{25}Ta_5O_{70}$ (tedy tuhý roztok $TaZr_{2.75}O_8$) vykazuje velmi vysokou tvrdost $H \sim 18$ GPa i po vyžíhání na 1000 °C. Vrstvy Ta_2O_5 a $Zr_5Ta_{25}O_{70}$ si udržují svoji tvrdost $H \sim 6 - 8$ GPa po vyžíhání až na 1200 °C. Prudký pokles tvrdosti vrstvy ZrO_2 oproti stavu po depozici lze přisoudit postupné rekrystalizaci tetragonální fáze ZrO_2 na monoklinickou ZrO_2 fázi. Díky různým hustotám těchto fází dojde při rekrystalizaci ke vzniku defektů a trhlin, které mají za následek zhoršení mechanických vlastností vrstvy.



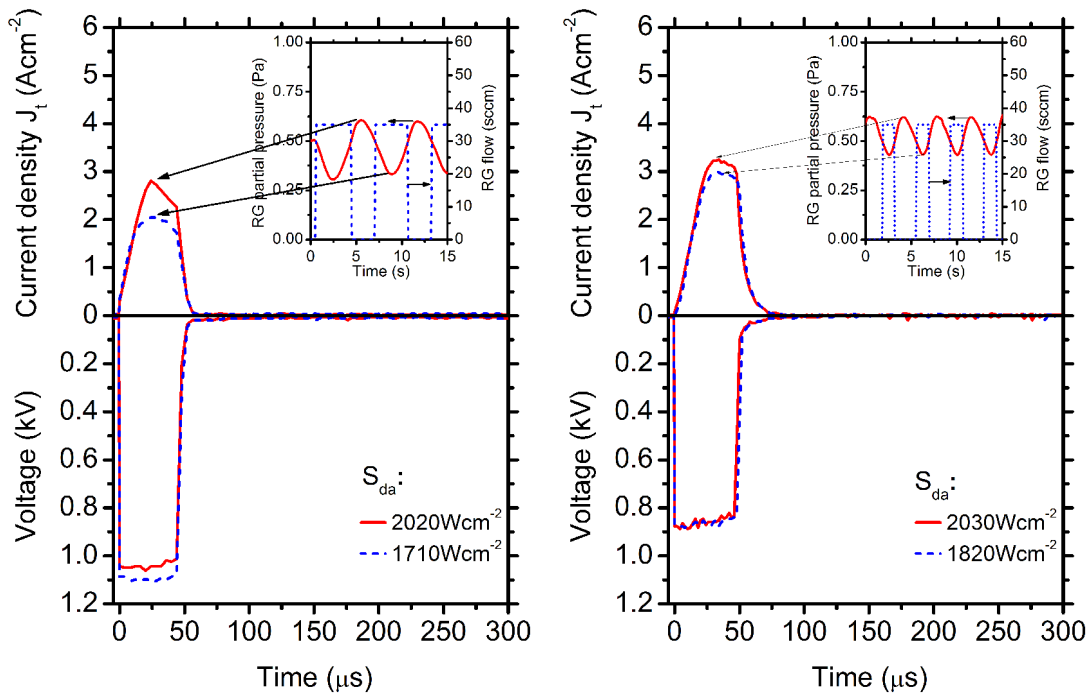
Obr. 50

Hodnoty tvrdosti vrstev po vyžíhání na různou teplotu. První bod (zleva) závislosti značí hodnotu tvrdosti po depozici.

5.2 Příprava a vlastnosti vrstev oxynitridů tantalů

Posledním tématem, jímž se předkládaná disertační práce zabývá, je příprava a charakterizace vrstev Ta-O-N. Cílem bylo vytvořit vrstvy Ta-O-N v širokém rozsahu prvkového složení, především s různým poměrem N/(N+O) ve vrstvě. Vrstvy byly připravovány při přibližně stejné hodnotě průměrné výkonové hustoty na terči $\langle S_{da} \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ a délce pulzu $t_l = 50 \mu\text{s}$. Proměnným parametrem depozice byl podíl N_2 v celkovém toku reaktivních plynů do komory, který byl v rozsahu 0 – 100 %.

Na Obr. 51 vidíme průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron během pulzů pro minimální a maximální hodnotu parciálního tlaku reaktivních plynů p_{RG} během depozice (Tab. VI.) v čistém kyslíku (obrázek vlevo) a čistém dusíku (obrázek vpravo). Pozorujeme, že impedance plazmatu je nižší (vyšší proudy při nižších napětích) v případě výboje v čistém dusíku. Hlavním důvodem pravděpodobně bude větší sekundární



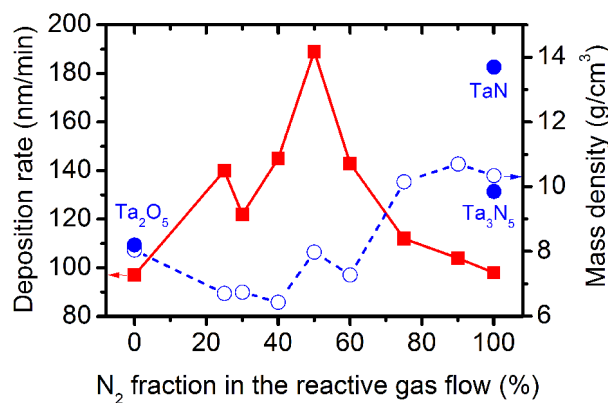
Obr. 51

Průběhy napětí na magnetronu a proudové hustoty na magnetron během pulzu o délce 50 μs ($\langle S_{da} \rangle \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$) pro minimální a maximální hodnotu parciálního tlaku reaktivních plynů p_{RG} během depozice v čistém kyslíku (obrázek vlevo) a dusíku (obrázek vpravo). Vložené obrázky: Průběhy toků reaktivních plynů a jejich parciálních tlaků během depozice.

emise elektronů ze sloučeniny Ta-N ($\gamma_{SE} = 0,094$) oproti Ta-O ($\gamma_{SE} = 0,057$) na povrchu terče. Navíc, v případě výboje s kyslíkem dochází ke ztrátám elektronů (nosičů náboje) díky elektronegativní povaze kyslíku.

Tabulka VI: Procesní parametry při depozicích vrstev Ta-O-N pro konstantní délku pulzu $t_f = 50 \mu s$ a různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů do vakuové komory během depozice. $\langle S_d \rangle$ je průměrná hodnota výkonové hustoty na terči přes dobu depozice, p_{RG} celkový parciální tlak reaktivních plynů, S_{da} průměrná výkonová hustota na terči v pulzu a T_s je teplota substrátu dosažená během depozice.

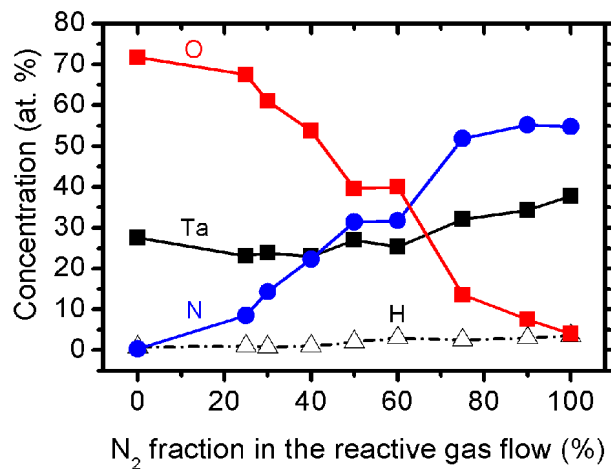
Procesní parametry				
Podíl N_2 (%)	$\langle S_d \rangle$ (W.cm ⁻²)	p_{RG} (Pa)	S_{da} (W.cm ⁻²)	T_s (°C)
0	50	0,30-0,63	1710-2020	< 210
25	54	0,37-0,57	1840-2170	< 260
30	53	0,39-0,58	1730-2130	< 285
40	48	0,42-0,60	1710-1940	< 200
50	51	0,42-0,62	1920-2010	< 260
60	49	0,42-0,59	1950-1970	< 210
75	48	0,42-0,59	1910-1930	< 255
90	54	0,42-0,63	1840-2390	< 215
100	50	0,42-0,64	1820-2030	< 210



Obr. 52

Depoziční rychlost a objemová hustota vrstev Ta-O-N jako funkce podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů. Individuální body označují objemové hustoty objemových materiálů Ta_2O_5 , TaN a Ta_3N_5 .

Závislosti depoziční rychlosti a_D a objemové hustoty vrstev Ta-O-N na složení výbojové směsi jsou na Obr. 52. Depoziční rychlost dosahuje ostrého maxima $a_D = 190$ nm/min při vyrovnaném (50%) podílu dusíku a kyslíku v celkovém toku reaktivních plynů. To indikuje přítomnost složitých plazmo-chemických dějů v objemu plazmatu a na povrchu terče, které jsou velmi citlivé na obsah dusíku ve výboji, neboť zvýšení či snížení jeho podílu v celkovém toku reaktivních plynů o pouhých 10 % vede k významnému snížení depoziční rychlosti ($a_D = 145$ nm/min).

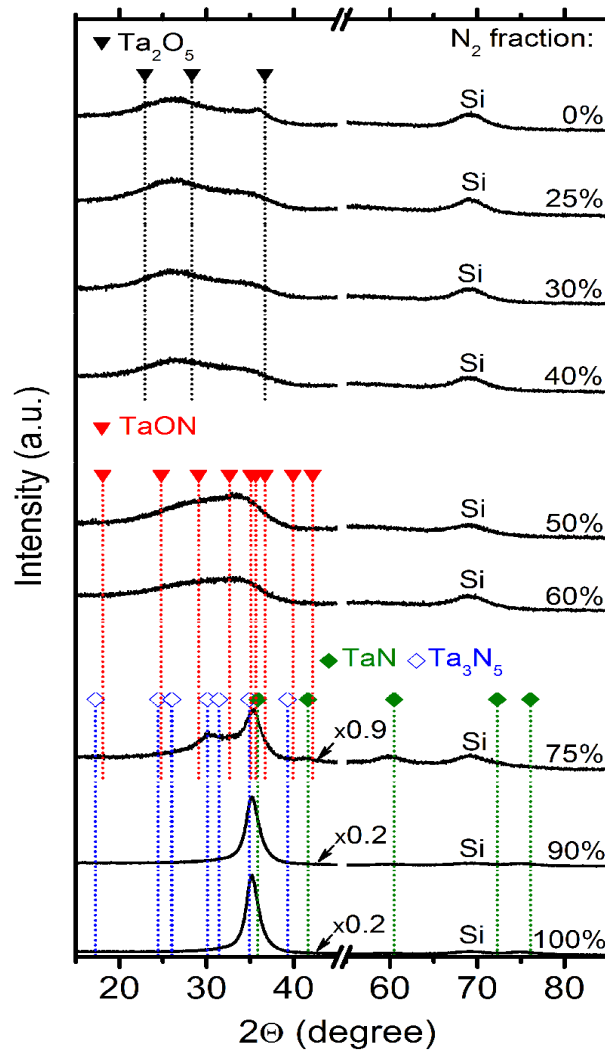


Obr. 53

Prvkové složení vrstev Ta-O-N pro různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů.

Jedním z výsledků této disertace, které se setkaly s velkým ohlasem na mezinárodních konferencích, je dosažení téměř spojitě laditelného prvkového složení vrstev Ta-O-N, viz Obr. 53. Z naměřených prvkových složení plyne, že je možno měnit poměr mezi dusíkem a kyslíkem ve vrstvě velmi spojitě a lze dosáhnout prakticky jakéhokoliv poměru, navíc při zachování vysoké depoziční rychlosti. Kontaminace vrstev vodíkem byla nízká a nepřekračovala 3 at. %. Prvkové složení vrstev bylo v rozsahu $Ta_{28}O_{71} - Ta_{38}O_4N_{55}$.

Poměr $N/(N+O)$ ve vrstvách je v rozsahu 0 – 0,93 a s rostoucím podílem N_2 v celkovém toku reaktivních plynů roste téměř lineárně. To vypovídá o velmi efektivním transportu dusíku z objemu plazmatu do vrstev. Ten je následkem použití účinného kontrolního systému vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice a také vhodné geometrie napouštění reaktivních plynů pro tento typ výbojů, kdy jsou všechny částice intenzivně rozprašovány z povrchu terče během pulzů a molekuly reaktivních plynů jsou rychle disociovány v objemovém plazmatu. Tento výsledek se jeví jako velmi cenný, neboť z dosud publikovaných prací [59,81,82] vyplývá velmi obtížná inkorporace dusíku do vrstev,



Obr. 54

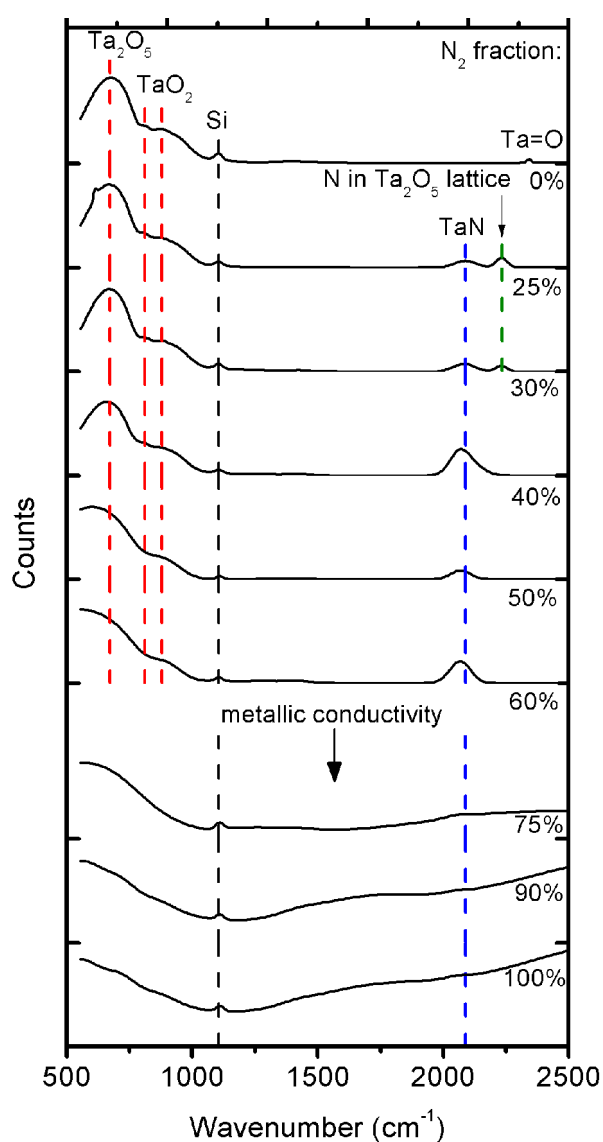
Spektra rentgenové difrakce vrstev Ta-O-N pro různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů.

způsobená rozdílnou reaktivností dusíku a kyslíku s atomy Ta. Objemová hustota připravených vrstev (viz Obr. 52) se měnila od $8,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pro deposici v čistém kyslíku (vrstva $\text{Ta}_{28}\text{O}_{71}$), což odpovídá hustotě objemového materiálu Ta_2O_5 , do $10,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pro deposici v čistém dusíku (vrstva $\text{Ta}_{34}\text{O}_8\text{N}_{55}$), což odpovídá hodnotě hustoty objemového materiálu mezi TaN a Ta_3N_5 .

Z pohledu struktury můžeme připravené vrstvy Ta-O-N rozdělit do tří skupin (viz Obr. 54): Vrstvy s prvkovým složením od $\text{Ta}_{28}\text{O}_{71}$ do $\text{Ta}_{23}\text{O}_{54}\text{N}_{22}$ připravené při podílu N_2 do 40 % v celkovém toku reaktivních plynů, vykazují amorfni až nanokrystalickou strukturu s širokými a vzájemně se překrývajícími píky Ta_2O_5 . Vrstvy $\text{Ta}_{27}\text{O}_{40}\text{N}_{31}$ a $\text{Ta}_{25}\text{O}_{40}\text{N}_{32}$, které byly připraveny při 50 %, resp. 60 % N_2 v celkovém toku reaktivních plynů, zůstávají amorfni až

nanokrystalické, ale vykazují strukturu oxynitridové fáze TaON. Do třetí skupiny patří vrstvy s prvkovým složením od $Ta_{32}O_{14}N_{52}$ do $Ta_{38}O_4N_{55}$, které byly připraveny při podílu N_2 v rozsahu od 75 % do 100 % v celkovém toku reaktivních plynů. Ty jsou krystalické, tvořené především fázemi TaN a Ta_3N_5 .

Vazebná struktura vrstev je prezentována v Obr. 55. Pro vrstvy s vysokým obsahem kyslíku, které byly připraveny při podílu dusíku až 60 % v celkovém toku reaktivních plynů, jsou dominantní vazby Ta-O odpovídající sloučenině Ta_2O_5 . Obsah dusíku ve vrstvách se projeví vznikem vazeb Ta-N odpovídajících sloučenině TaN. Při nejnižších koncentracích

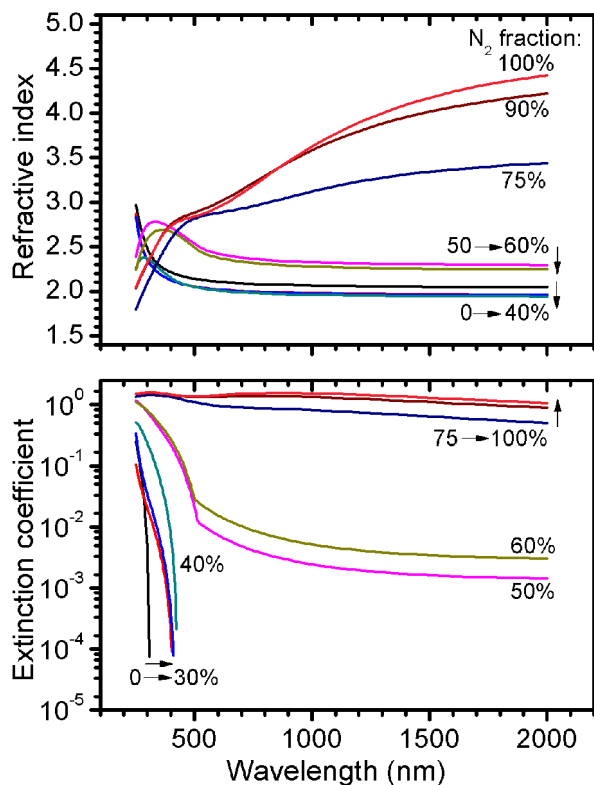


Obr. 55

Spektra vazebné struktury pro různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů.

dusíku ve vrstvách je detekována vazba odpovídající atomům N v mřížce Ta_2O_5 . Pro vrstvy s vysokým obsahem dusíku, které byly připraveny při podílu dusíku alespoň 75 % v celkovém toku reaktivních plynů, je záření z FTIR spektrometru ve vrstvách pohlceno volnými elektrony, což odpovídá zvýšené elektrické vodivosti těchto tří vrstev (viz dále).

Optické vlastnosti vrstev jsou prezentované na Obr. 56. Vrstvy s vysokým obsahem kyslíku ($Ta_{28}O_{71}$ až $Ta_{23}O_{54}N_{22}$), které byly připraveny při podílu N_2 do 40 % v celkovém toku reaktivních plynů jsou vysoce opticky transparentní ($k < 10^{-4}$ pro vlnovou délku 550 nm). Pro vrstvy $Ta_{27}O_{40}N_{31}$ a $Ta_{25}O_{40}N_{32}$, jež vykazují strukturu oxynitridové fáze TaON, byl pozorován posun absorpční hrany do viditelné oblasti. Vlnová délka 500 nm odpovídá optickému zakázanému pásu 2,5 eV. Vrstvy s nejvyšším obsahem dusíku ($Ta_{32}O_{14}N_{52}$ až $Ta_{38}O_4N_{55}$), které byly připraveny při podílu N_2 alespoň 75 % v celkovém toku reaktivních plynů, nejsou opticky transparentní.



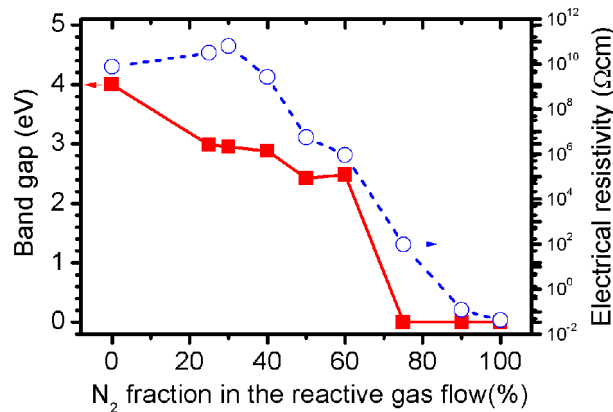
Obr. 56

Index lomu a extinkční koeficient jako funkce vlnové délky záření pro různé podíly dusíku v celkovém toku reaktivních plynů.

Šířka optického zakázaného pásu a měrný elektrický odpor vrstev jsou uvedeny na Obr. 57. S postupným růstem obsahu dusíku ve vrstvách klesá šířka zakázaného pásu

z 4 eV pro vrstvy $Ta_{28}O_{71}$ až na 0 eV pro vrstvy $Ta_{32}O_{14}N_{52}$ až $Ta_{38}O_4N_{55}$ s vysokým obsahem dusíku. Z pohledu případného využití vrstev Ta-O-N pro fotokatalytický rozklad vody pod viditelným světlem jsou nejzajímavější vrstvy se strukturou oxynitridu TaON připravené při 50 %, resp. 60% N_2 v celkovém toku reaktivních plynů. Ty vykazují optický zakázaný pás o šířce 2,4 – 2,5 eV. Tato hodnota je dostatečně nízká pro to, aby mohla být využita i viditelná část spektra slunečního záření, a zároveň je vyšší než redoxní potenciál vody (1,23 eV).

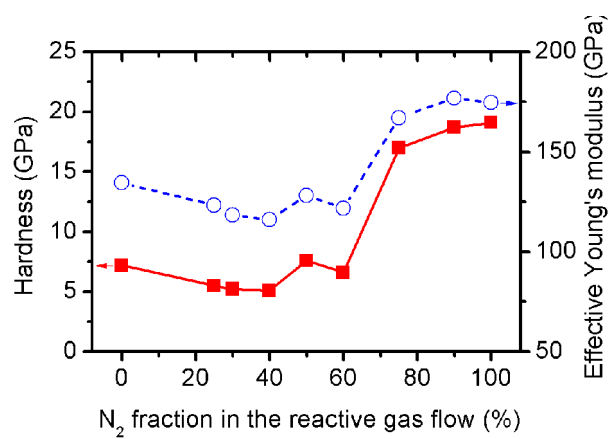
Nejvyšší elektrická rezistivita $6,3 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ byla naměřena pro vrstvy $Ta_{24}O_{61}N_{14}$ připravené při 30 % N_2 v celkovém toku reaktivních plynů. Tato hodnota s růstem obsahu dusíku ve vrstvách rychle klesala až na $4,2 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ pro vrstvy $Ta_{38}O_4N_{55}$ s nulovou šířkou zakázaného pásu.



Obr. 57

Optický zakázaný pás a měrná elektrická rezistivita pro vrstvy Ta-O-N v závislosti na podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů.

Mechanické vlastnosti vrstev jsou prezentovány na Obr. 58. Tvrdost vzrostla z hodnoty 5 až 8 GPa pro vrstvy $Ta_{28}O_{71}$ až $Ta_{25}O_{40}N_{32}$, připravených při podílu dusíku až 60 % v celkovém toku reaktivních plynů, na 17 až 19 GPa pro vrstvy s nejvyšším obsahem dusíku (vrstvy $Ta_{32}O_{14}N_{52}$ až $Ta_{38}O_4N_{55}$). Tato hodnota je v souladu s tvrdostmi obvykle udávanými v literatuře pro nitridy tantalů, $H = 15 - 30$ GPa v ref. [80].



Obr. 58

Tvrđost a efektivní Youngův modul vrstev Ta-O-N jako funkce podílu dusíku v celkovém toku reaktivních plynů.

6 Závěr

Tato disertační práce se zaměřuje na problematiku vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové depozice vrstev dielektrických oxidů a vrstev typu Me-O-N, kde Me je kov, s laditelným složením a fyzikálními vlastnostmi. S ohledem na výsledky, prezentované v Kapitole V. lze konstatovat, že všechny dílčí cíle disertační práce byly splněny. Hlavní výsledky lze shrnout do následujících bodů:

1. Výzkum a vývoj nového (originálního) řídicího systému pro napouštění reaktivních plynů do výbojové komory, na němž se autor významně podílel, umožnil poprvé realizovat proces reaktivní depozice dielektrických stechiometrických vrstev (oxidů) s využitím vysokovýkonového pulzního dc napájecího zdroje při vysokých výkonových hustotách (průměrná hodnota výkonové hustoty na terč v periodě až 103 W.cm^{-2}) při délce napěťového pulzu větší než $40 \mu\text{s}$. Autor se rovněž významnou měrou podílel na optimalizaci vyvinutého řídicího systému s ohledem na maximální účinnost depozičního procesu pro různé kombinace terč (kov) – reaktivní plyn (kyslík, dusík, oba plyny současně), které se výrazně liší rychlostí chemických reakcí na terči a závislostí koeficientu sekundární emise terče částečně pokrytého sloučeninou na stupni pokrytí.

2. Bylo zjištěno, že použití efektivního řízení reaktivní depozice a použití vhodné geometrie napouštění kyslíku umožňuje přípravu stechiometrických, opticky vysoce transparentních, vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 při vysoké depoziční rychlosti až 140 nm/min pro ZrO_2 a 345 nm/min pro Ta_2O_5 . Dosažené depoziční rychlosti, především pro ZrO_2 , vysoce převyšují hodnoty v literatuře uváděných depozičních rychlostí pro vysokovýkonovou pulzní reaktivní magnetronovou depozici tohoto materiálu (34 nm/min při vzdálenosti terč-substrát pouze 70 mm [37]). Závislost depoziční rychlosti na délce napěťového pulzu vykazuje stejný trend pro oba materiály a lze ji ve většině případů kvalitativně objasnit vztahy pro nereaktivní vysokovýkonovou pulzní magnetronovou depozici. Připravené vrstvy vykazovaly hodnoty indexu lomu velmi blízké hodnotám uváděným pro objemové materiály, což slouží jako důkaz o zahuštěnosti (densifikaci) vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 . Tomu odpovídaly i dosažené tvrdosti vrstev (až 16 GPa pro ZrO_2 a 8 GPa pro Ta_2O_5).

3. Volba geometrie napouštění kyslíku podstatně rozhoduje o depozičních charakteristikách výboje pro depozici densifikovaných, opticky transparentních vrstev ZrO_2 .

Bylo ukázáno, že použití optimalizovaného napouštění O_2 směrem k substrátu vede k výraznému nárůstu depoziční rychlosti stechiometrického ZrO_2 (až 118 nm/min) oproti případu s použitím geometrie napouštění O_2 směrem k terči (až 64 nm/min). Použití napouštění O_2 k substrátu vede k menšímu počtu mikrooblouků na povrchu terče, vyšším energiím a populacím vysokoenergetických kladných iontů a naopak významně snižuje produkci vysokoenergetických záporných iontů O^- . Tyto tři fakty jsou důsledkem menšího pokrytí terče (sub)oxidy Zr během depozice.

4. Vysokoteplotní chování oxidových vrstev na bázi ternárního systému Zr-Ta-O ukazuje, že malá příměs Ta (~ 5 at. %) vede ke vzniku krystalického tuhého roztoku $TaZr_{2,75}O_8$, jehož struktura se nezmění ani po žhání na 1300 °C ve vzduchu. Tato vrstva si udržuje svoji relativně vysokou tvrdost 18 GPa až do žhací teploty 1000 °C. Přímísení malého množství Zr (~ 5 at. %) do vrstvy Ta_2O_5 má za následek posunutí teploty krystalizace původně nanokrystalické vrstvy z teploty 700 – 750 °C na teplotu 800 – 830 °C.

5. Byla provedena vysokovýkonová pulzní reaktivní magnetronová depozice materiálu Ta-O-N s různým podílem dusíku v toku reaktivních plynů do komory. Díky vyvinutému řídicímu členu bylo možno ladit chemické složení vrstev v širokém rozsahu. Poměr N/(N+O) ve vrstvách je v rozsahu 0 – 0,93 a s rostoucím podílem N_2 v celkovém toku reaktivních plynů roste téměř lineárně. To lze považovat za významný benefit, neboť v množství pracích jiných autorů je reportována velmi obtížná inkorporace dusíku do vrstev z důvodu rozdílné reaktivnosti Ta-O a Ta-N [59,81,82]. Navíc, dosažená depoziční rychlost (až 190 nm/min) je rovněž mnohonásobně vyšší než depoziční rychlost ve výše citovaných pracech (< 30 nm/min). Laditelné chemické složení vrstev vedlo k laditelným vlastnostem vrstev. Šířka optického zakázaného pásu byla v rozsahu 0 – 4 eV přičemž pro složení vrstev $Ta_{27}O_{40}N_{31}$ a $Ta_{25}O_{40}N_{32}$ bylo pozorováno posunutí absorpční hrany do viditelné oblasti (šířka opt. zakázaného pásu 2,5 eV odpovídá vlnové délce 500 nm). Elektrická resistivita vrstev byla v rozsahu $4,22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ – $6,3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ a tvrdost v intervalu 5 – 19 GPa.

7 Literatura

7.1 Použitá literatura

- [1] Tesař J., Martan J., Rezek J., Surf. Coat. Technol. 206 (2011).
- [2] J. Lazar, J. Vlček and J. Rezek, J. Appl. Phys. 108 (2010) 063307.
- [3] X. Tanga, F. Luo, F. Ou, W. Zhou, D. Zhu, Z. Huang, Applied Surface Science 259 (2012) 448–453.
- [4] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Applied Surface Science 257 (2010) 1478–1483.
- [5] M. Mišina, L. R. Shaginyan, M. Maček, P. Panjan, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 348-354.
- [6] J. Szczyrbowski, G. Brauer, G. Teschner, A. Zmelty, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1460-1466.
- [7] I. Safi, Surf. Coat. Technol. 135 (2000) 48-59.
- [8] M. Laurikaitis, J. Čyviene, J. Dudonis, Vacuum 78 (2005) 395–399.
- [9] W.P. Leroy, S. Mahieu, R. Persoons, D. Depla, Thin Solid Films 518 (2009) 1527–1531.
- [10] B. Kułakowska-Pawlak, J. Walkowicz, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 3571–3576.
- [11] J. Musil, J. Blažek, P. Zeman, Š. Prokšová, M. Šašek, R. Čerstvý, Applied Surface Science 257 (2010) 1058–1062.
- [12] J. Musil, J. Vlček and P. Baroch, Materials Surface Processing by Direct Energy Techniques, Chapter 3 (2006) 67-110.
- [13] Vlček, J., Rezek, J., Lazar, J., Houška, J., Čerstvý, R., *54th Annual Technical Conference Proceedings*. Chicago: Society of Vacuum Coaters, 2011. s. 131-134, ISSN: 0737-5921.
- [14] Q.M. Wang, Se-Hun Kwon, Kwun Nam Hui, et. al., Vacuum 89 (2013) 90-95.
- [15] A. Anders, Thin Solid Films 502 (2006) 22 – 28.
- [16] P. Caltá, disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, Plzeň 2011.
- [17] D. Carter, H. Walde, K. Nauman, Thin Solid Films 520 (2012) 4199–4202.
- [18] S. Ohno, Y. Kawaguchi, A. Miyamura, Y. Sato et al., Science and Technology of Advanced Materials 7 (2006) 56–61.

- [19] Y. Muto, N. Oka, N. Tsukamoto, Y. Iwabuchi et al., *Thin Solid Films* 520 (2011) 1178–1181.
- [20] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin and U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol.* 30 (2012).
- [21] www.scopus.com.
- [22] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 290–293.
- [23] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, and U. Helmersson, *Surf. Coat. Technol.* 202, (2010) 591.
- [24] D. Lundin, N. Brenning, D. Jadernas, P. Larsson et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* 18, (2009) 045008.
- [25] J. Andersson and A. Anders, *Appl. Phys. Lett.* 92, (2008) 221503.
- [26] C. Vitelaru, D. Lundin, G. D. Stancu, N. Brenning, J. Bretagne, and T. Minea, *Plasma Sources Sci. Technol.* 21, (2012) 025010.
- [27] R. Machunze, A.P. Ehiasarian, F.D. Tichelaar, G.C.A.M. Janssen, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1561 – 1565.
- [28] M. Čada, Z. Hubička, P. Adámek, J. Klusoň, L. Jastrabík, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) S317–S321.
- [29] A.P. Ehiasarian, P.Eh. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 457 (2004) 270–277.
- [30] V. Stranak, A. Herrendorf, H. Wulff, S. Drache et al. *Surf. Coat. Technol.* 222 (2013) 112–117.
- [31] P.J. Kelly, P.M. Barker, S. Ostovarpour, M. Ratova et al, *Vacuum* 86 (2012) 1880-1882.
- [32] F. Magnus, A.S. Ingason , O.B. Sveinsson, S. Olafsson, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1621–1624
- [33] M. Aiempanakit, T. Kubart, P. Larsson, K.Sarakinos et al., *Thin Solid Films* 519 (2011) 7779–7784.
- [34] M. Audronis, V. Bellido-Gonzalez, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) S322–S325.
- [35] J. Lin, W. D. Sproul , J. J. Moore, S. Lee, S. Myers, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3226–3234.
- [36] G. Greczynski, J. Jensen, J. Böhlmark, L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010)

- 118–130.
- [37] K. Sarakinos, J. Alami, C. Klever, M. Wuttig, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5033–5035.
- [38] C. Nouvellon, M. Michiels, J.P. Dauchot, C. Archambeau, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3542–3549.
- [39] A. Guillaumot, F. Lapostolle, C. Dublanche-Tixier, J.C. Oliveira, *Vacuum* 85 (2010) 120–125.
- [40] T.I. Selinder, E. Coronel, E. Wallin, U. Helmersson, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) 507–512.
- [41] E. Wallin, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 516 (2008) 6398–6401.
- [42] C. Gnoth, C. Kunze, M. Hans, M. to Baben, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 084003.
- [43] J. Lin, B. Wang, W. D. Sproul, Y. Ou and I. Dahan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 084008.
- [44] R. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69 (4), 1238 (1965).
- [45] H.H. Zhang, C.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Vacuum* 83 (2009) 1311–1316.
- [46] D. Pamu, K. Sudheendran, M. Ghanashyam Krishna, K.C. J. Raju, Anil K. Bhatnagar, et. al., *Thin Solid Films* 517 (2009) 1587–159.
- [47] N. Li, Y. Abe, M. Kawamura, K. Ho Kim, T. Suzuki, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5137–5140.
- [48] A. Thaveedetrakul, N. Witit-anun, V. Boonamnuayvitaya, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2612–2619.
- [49] H. Gruger, Ch. Kunath, E. Kurth, S. Sorge, W. Pufe, T. Pechstein, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 509–515.
- [50] K. Cang, L.Y. Liang, Z.M. Liu, L. Wu, H. Luo, H.T. Cao, Y.S. Zou, *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 258–262.
- [51] Shih-jeh J. Wu, B. Houg, Bo-sen Huang, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) 488–493.
- [52] D. A. Glocker, M.M. Romach, D.J. Christie, W.D. Sproul, 47th Annual Technical Conference Proceedings, ISSN 0737-5921, 2004.
- [53] J.-Y. Tewg, J. Lu, Y. Kuo and B. W. Schueler, *J. Electrochem. Soc.* (2004), 151, 3, F59-F67.

- [54] S. Raghavan, H. Wang, W. D. Porter, R. B. Dinwiddie and M. J. Mayo, *Acta mater.* 49 (2001) 169–179.
- [55] K. Maeda, D. Lu, and K. Domen, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 4986 – 4991.
- [56] L. Abbondanza, L. Meda, *Energy Procedia* 22 (2012) 3 – 9.
- [57] H. Le Dréo, O. Banakh, H. Keppner, P.-A. Steinmann, D. Briand, N.F. de Rooij, *Thin Solid Films* 515 (2006) 952–956.
- [58] Min-Chen Chen, T.-C. Chang, Y.-Ch. Chiu, S.-Ch. Chen et al., *Thin Solid Films* 528 (2013) 224–228.
- [59] C.K. Chung, T.S. Chen, N.W. Chang, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5099–5102.
- [60] J.H. Hsieh, Chuan Li, H.C. Liang, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4699–4704.
- [61] J. Vlček, J. Rezek, J. Lazar, R. Bugyi, “High-rate reactive sputtering of dielectric stoichiometric films”, European patent application No. 13155936.1-1353, 20 Feb. 2013.
- [62] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, R. De Gryse, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 013301.
- [63] J. Vlček, K. Burcalová, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010) 065010.
- [64] T. Kozák, J. Vlček, Š. Kos, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 105203.
- [65] S. Venkataraj, O. Kappertz, H. Weis, R. Drese, R. Jayavel, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3599.
- [66] G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-WCh, Weinheim, 2005.
- [67] P. Yashar, J. Rechner, M.S. Wong, W.D. Sproul, S.A. Barnett, *Surf. Coat. Technol.* 93-95 (1997) 333.
- [68] O. Vasylykiv, Y. Sakka, V.V. Skorokhod, *Mater. Trans. JIM* 44 (2003) 2235.
- [69] F.E. Ghodsi, F.Z. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 59 (1999) 367.
- [70] W.C. Herrmann Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (1981) 1303.
- [71] F. Rubio, J. Denis, J.M. Abella, J.M. Martinez-Duart, *Thin Solid Films* 90 (1982) 405.
- [72] M. Cevro, G. Carter, *Opt. Eng.* 34 (1995) 596.
- [73] F.Z. Tepehan, F.E. Ghodsi, N. Ozer, G.G. Tepehan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 59 (1999) 265.
- [74] G.A. Al-Jumaily, S.M. Edlou, *Thin Solid Films* 209 (1992) 223.
- [75] E.E. Khawaja, S.G. Tomlin, *Thin Solid Films* 30 (1975) 361.

- [76] E. Cetinorgu, B. Baloukas, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Appl. Opt.* 48 (2009) 4536.
- [77] D. Depla, S. Mahieu, and R. D. Gryse, *Reactive Sputter Deposition*, Springer Series in Materials Science (Springer-Verlag, Berlin, 2008)
- [78] <http://srim.org>
- [79] M. Bowes, P. Poolcharuansin, J.W. Bradley, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 045204.
- [80] D.-k. Kim, H. Lee, D. Kim, Y. K. Kim, *Journal of Crystal Growth* 283 (2005) 404–408.
- [81] S. Venkataraj, H. Kittur, R. Drese, M. Wuttig, *Thin Solid Films* 514 (2006) 1-9.
- [82] Cristea D, et al., Properties of tantalum oxynitride thin films produced by magnetron sputtering: The influence of processing parameters, *Vacuum* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.03.017> (article in press).

7.2 Práce disertanta

- [I] J. Vlček, B. Zuštin, J. Rezek, *High-power pulsed magnetron sputtering using cooled and hot targets*, HPPMS/HiPIMS workshop, 24. 4. 2009, Denver, USA (oral presentation).
- [II] J. Lazar, J. Rezek, J. Vlček, *High Power Impulse Magnetron sputtering of Zirconium*, 17th International Colloquium on Plasma Processes, 22. - 26. 6. 2009, Marseille, France (oral presentation).
- [III] J. Vlček, B. Zuštin, J. Rezek, K. Burcalová, J. Tesař, *Pulsed magnetron sputtering of metallic films using a hot target*, 52nd Annual Society of Vacuum Coaters Technical Conference, 11. - 14. 5. 2009 Santa Clara, USA (oral presentation).
- [IV] J. Rezek, J. Lazar, J. Vlček, *High Power Impulse Magnetron sputtering of Zirconium*, E-MRS Spring Meeting 2009, Strasbourg, France, June 8 – 12, 2009 (poster).
- [V] J. Rezek, J. Lazar, J. Vlček, *Effect of the enlarged target power densities during shortened voltage pulses on high power impulse magnetron sputtering*

- of zirconium*, 36th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 27.4 - 1.5.2010, San Diego CA, USA (poster).
- [VI] J. Lazar, J. Vlček, and J. Rezek, *Ion flux characteristics and efficiency of the deposition processes in high power impulse magnetron sputtering of zirconium*, Journal of Applied Physics, 108, (2010) 063307.
- [VII] J. Vlček, O. Novák, J. Rezek, *Film deposition using pulsed magnetron systems of several types*, 17th Technical Meeting of Division of Sputtering and Plasma Processes of the Vacuum Society of Japan, 11.3. 2010, Tokyo, Japan (invited lecture).
- [VIII] J. Lazar, J. Rezek, J. Vlček, *Characteristics of ion flux in high power impulse magnetron sputtering of zirconium*, Potential and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings 2010, 26. - 28. 5. 2010, Plzeň, Czech Republic (oral presentation).
- [IX] J. Vlček, O. Novák, J. Rezek, *Film deposition using pulsed magnetron systems of several types*, Magnetron, Ion processing & Arc Technologies European Conference, 15. - 18. 6. 2010, Metz, France (oral presentation).
- [X] J. Vlček, J. Lazar, J. Rezek, P. Calta, P. Steidl, *Two types of pulsed magnetron systems – characterization and application*”, 1st International Conference of Fundamentals and Industrial Applications of HIPIMS, 6. - 7. 7. 2010, Sheffield, UK (oral presentation).
- [XI] J. Rezek, J. Lazar, J. Vlček, *Effect of the enlarged target power densities during shortened voltage pulses on high power impulse magnetron sputtering of zirconium*, 12th International Conference on Plasma Surface Engineering, 13-17.9.2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (poster).
- [XII] J. Vlček, J. Lazar, J. Rezek, P. Calta, P. Steidl, *Two types of pulsed magnetron systems – characterization and application*, 12th International Conference on Plasma Surface Engineering, 13. - 17. 9. 2010, Garmisch-Partenkirchen, Germany (invited lecture).
- [XIII] J. Vlček, J. Rezek, J. Lazar, *High-Rate Reactive Deposition of Transparent Zirconium Dioxide Films Using High-Power Pulsed DC Magnetron*

- Sputtering*”, 54th Annual Society of Vacuum Coaters Technical Conference, 16.-21. 4. 2011, Chicago, USA (oral presentation).
- [XIV] J. Vlček, J. Rezek, J. Lazar, T. Koranda, *High-rate reactive deposition of non-conductive, highly optically transparent oxide films using high power impulse magnetron sputtering*, 2nd International Conference on Fundamentals and Industrial Application of HIPIMS, 28. - 29. 6. 2011, Braunschweig, Germany (oral presentation).
- [XV] J. Vlček, J. Rezek, P. Steidl, *Progress in high-power pulsed magnetron sputtering*, 11th International Symposium on Sputtering & Plasma Process, 6. - 8. 7. 2011, Kyoto, Japan (invited lecture).
- [XVI] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, *High-Rate Reactive Deposition of Multifunctional Ta-O-N Films Using High Power Impulse Magnetron Sputtering*, 10th International Conference on Reactive Sputter Deposition, 7 - 10.12.2011, Linköping (poster).
- [XVII] J. Tesař, J. Martan, J. Rezek, *On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using hot target*, Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 155–1159.
- [XVIII] J. Rezek, J. Vlček, J. Lazar, *High-Rate Reactive Deposition of Transparent Zirconium Dioxide Films Using High-Power Pulsed DC Magnetron Sputtering*, EMRS Spring Meeting 2011, 9-13.6. 2011, Nice (poster).
- [XIX] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, *High-rate reactive deposition of multifunctional Ta-O-N films using high power impulse magnetron sputtering*, 39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 23. - 27. 4. 2012, San Diego CA, USA (oral presentation).
- [XX] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, *High-rate reactive deposition of multifunctional Ta-O-N films using high power impulse magnetron sputtering*, 3rd International Conference on High Power Impulse Magnetron Sputtering, 19. - 20. 6. 2012, Sheffield, UK (oral presentation).
- [XXI] J. Houška, Z. Soukup, J. Rezek, R. Jílek, J. Musil, J. Vlček, *Composition-structure-properties relationships of metal (Al, Ti, Ta, Zr) oxynitride thin films*

- studied by ellipsometry and FTIR*, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 10.-14.9. 2012, Garmisch-Partenkirchen, (poster).
- [XXII] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, *High-rate reactive high power impulse magnetron sputtering of multifunctional Ta-O-N films*, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 10. - 14. 9. 2012 Garmisch-Partenkirchen, Germany (oral presentation).
- [XXIII] J. Vlček, J. Rezek, P. Steidl, *Pulsed Magnetron Sputtering Systems for Reactive Deposition of Oxide and Nitride Films*, AVS 58th International Symposium and Exhibition, 30. 10. - 4. 11. 2011, Nashville, USA (invited lecture).
- [XXIV] J. Houska, J. Blazek, J. Rezek, S. Proksova, Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5405–5408.
- [XXV] J. Vlček, J. Rezek, J. Lazar, R. Bugyi, “High-rate reactive sputtering of dielectric stoichiometric films”, European patent application No. 13155936.1-1353, 20 Feb. 2013.
- [XXVI] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, *High-Rate Reactive Deposition of Stoichiometric Zirconium Dioxide Films Using High-Power Impulse Magnetron Sputtering*, 56th Annual Society of Vacuum Coaters Technical Conference, 20. - 25. 4. 2013, Providence, USA (oral presentation).
- [XXVII] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, *Reactive deposition of zirconium dioxide films using high-power impulse magnetron sputtering*, EMRS 2013 Spring Meeting, 27-31.5.2013, Strasbourg (poster).
- [XXVIII] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, *Reactive high-power impulse magnetron sputtering of optically transparent zirconium dioxide films*, 4th International Conference on HIPIMS, 12. - 13. 6. 2013, Braunschweig, Germany (oral presentation).
- [XXIX] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, R. Bugyi, *Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of dielectric oxide films*, *Surf. Coat. Technol.* (submitted for publication).

8 Anotace

Vysokovýkonové pulzní reaktivní magnetronové naprašování je v současné době intenzivně zkoumanou metodou pro přípravu nových tenkovrstvých materiálů na bázi oxidů a oxynitridů. Tato disertační práce se zaměřuje na přípravu tenkovrstvých materiálů ZrO_2 , Ta_2O_5 , Zr-Ta-O a Ta-O-N a na vyšetřování vlivu depozičních podmínek na výbojové charakteristiky a materiálové charakteristiky připravených materiálů.

Použití efektivního řízení reaktivní depozice a použití vhodné geometrie napouštění kyslíku umožňuje přípravu stechiometrických, opticky vysoce transparentních, vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 při vysoké depoziční rychlosti až 140 nm/min pro ZrO_2 a 345 nm/min pro Ta_2O_5 . Připravené vrstvy vykazovaly hodnoty indexu lomu velmi blízké hodnotám uváděným pro objemové materiály, což slouží jako důkaz zahuštěnosti vrstev ZrO_2 a Ta_2O_5 .

Volba geometrie napouštění kyslíku podstatně rozhoduje o depozičních charakteristikách výboje pro depozici vrstev ZrO_2 . Bylo ukázáno, že použití optimalizovaného napouštění O_2 směrem k substrátu vede k výraznému nárůstu depoziční rychlosti stechiometrického ZrO_2 (až 118 nm/min) oproti případu s použitím geometrie napouštění O_2 směrem k terči (až 64 nm/min). Použití napouštění O_2 k substrátu vede k menšímu počtu mikrooblouků na povrchu terče, vyšším energiím a populacím vysokoenergetických kladných iontů a naopak významně snižuje produkci vysokoenergiových záporných O^- iontů.

Vysokoteplotní chování oxidových vrstev na bázi ternárního systému Zr-Ta-O ukazuje, že malá příměs Ta (~ 5 at. %) do vrstev ZrO_2 vede ke vzniku krystalického tuhého roztoku $TaZr_{2,75}O_8$, jehož struktura se nezmění ani po žíhání na 1300 °C ve vzduchu. Tato vrstva si udržuje svoji relativně vysokou tvrdost 18 GPa až do žíhací teploty 1000 °C. Přimísení malého množství Zr (~ 5 at. %) do vrstvy Ta_2O_5 má za následek posunutí teploty krystalizace původně nanokrystalické vrstvy z teploty 700 – 750 °C pro materiál Ta_2O_5 na teplotu 800 – 830 °C.

Podařilo se připravit vrstvy na bázi Ta-O-N v širokém rozsahu laditelného poměru N/(N+O) ve vrstvě. To má za následek široce laditelné optické (šířka optického zakázaného pásu 0 – 4 eV), elektrické (měrná rezistivita $4,22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ – $6,3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) a mechanické vlastnosti (tvrdost 5 – 19 GPa), navíc při vysoké depoziční rychlosti až 190 nm/min. Vrstvy se složením $Ta_{27}O_{40}N_{31}$ a $Ta_{25}O_{40}N_{32}$ vykazují posun absorpční hrany k hodnotě vlnové délky světla 500 nm, což odpovídá šířce optického zakázaného pásu 2,5 eV.

Reactive high-power impulse magnetron sputtering is an intensely investigated method for preparation of novel thin-film materials based on oxides and oxynitrides. In this thesis, the preparation of films based on ZrO_2 , Ta_2O_5 , Zr-Ta-O and Ta-O-N is described. Moreover, the effect of deposition conditions on discharge characteristics and material characteristics was investigated.

Stoichiometric, optically highly transparent, ZrO_2 and Ta_2O_5 films were successfully prepared using an effective control system of reactive sputter deposition. Very high deposition rates were achieved (up to 140 nm/min for ZrO_2 films and up to 345 nm/min for Ta_2O_5 films). The refractive indices of the films are very close to their bulk value. It indicates densification of the films prepared.

The geometry of the oxygen inlet is a crucial factor that influences the deposition characteristics of sputter deposition of optically transparent ZrO_2 films. The reactive sputter deposition of the stoichiometric ZrO_2 films using an optimized to-substrate oxygen inlet configuration leads to a significant increase of the deposition rate up to 118 nm/min in comparison with the case of the reactive sputter deposition using a to-target oxygen inlet configuration (maximum deposition rate of 64 nm/min). Moreover, the use of an optimized to-substrate oxygen inlet results in a lower arcing on the target, higher energies and populations of high-energy positive ions and, on the contrary, to a significantly lower production of negative high-energy O^- ions.

The study of the high-temperature behaviour of oxide films based on the ternary Zr-Ta-O system reveals the formation of a $\text{TaZr}_{2.75}\text{O}_8$ solid solution in the case of a small admixture of Ta (5 at. %) to the ZrO_2 film. The structure of this solid solution is stable during annealing up to 1300 °C in air. The relatively high hardness of this film of 18 GPa is stable during annealing up to 1000 °C. An admixture of a small amount of Zr (~ 5 at. %) to a Ta_2O_5 film leads to a shift of the crystallization temperature to 800-830 °C compared with a crystallization temperature of 700-750 °C in the case of a pure Ta_2O_5 film.

Ta-O-N films with a tunable N/(N+O) ratio were prepared at high deposition rates of up to 190 nm/min. The tunable elemental composition of the films leads to tunable optical (optical band gap 0 – 4 eV), electrical (electrical resistivity $4.22 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ – $6.3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) and mechanical (hardness 5 – 19 GPa) properties. Furthermore, the films with the elemental

composition of $\text{Ta}_{27}\text{O}_{40}\text{N}_{31}$ and $\text{Ta}_{25}\text{O}_{40}\text{N}_{32}$ exhibit a shift of the absorption edge to the value of the wavelength of 500 nm, which corresponds to the value of the optical band gap of 2.5 eV.