

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD

**Pulzní magnetronová depozice
multifunkčních tenkovrstvých materiálů
ze systému HfB(Si)C(N)**

Ing. Pavel Mareš

Disertační práce

k získání akademického titulu doktor

v oboru Fyzika plazmatu a tenkých vrstev

Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Katedra fyziky

Plzeň 2016

UNIVERSITY OF WEST BOHEMIA
FACULTY OF APPLIED SCIENCES

**Pulsed magnetron sputtering of
multifunctional HfB(Si)C(N) thin-film
materials**

Ing. Pavel Mareš

*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.

Department of Physics

Plzeň 2016

Předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni. Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně na základě výsledků dosažených během doktorského studia a odborné literatury, která je uvedena v přehledu použité literatury.

Rád bych při této příležitosti poděkoval svému školiteli Prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za pečlivé vedení během celého studia, za podporu a za cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat kolegům z katedry fyziky, svým přátelům a známým a v neposlední řadě své rodině, která mě podporovala během celého studia.

V Plzni dne 10. 4. 2016

Ing. Pavel Mareš

OBSAH

1. Úvod	1
2. Současný stav problematiky	3
2.1 Vysokoteplotní keramika a její aplikace	3
2.2 Diboridy přechodových kovů	5
2.2.1 Struktura a vlastnosti diboridů přechodových kovů	5
2.2.2 Oxidační odolnost materiálů na bázi diboridů přechodových kovů	8
2.2.3 Podobné materiály – MAX fáze	14
2.3 Multikomponentní vrstvy	17
2.3.1 Struktura a unikátní vlastnosti nanostrukturních materiálů	17
2.3.2 Tenké vrstvy na bázi diboridů a nitridů Ti	19
2.3.3 Tenké vrstvy na bázi diboridů a nitridů Zr	23
2.3.4 Tenké vrstvy na bázi diboridů a nitridů Hf	24
2.4 Vnitřní pnutí v tenkých vrstvách	26
2.4.1 Charakterizace vnitřního pnutí	26
2.4.2 Peening efekt	27
2.4.3 Metody snižování vnitřního pnutí	30
2.5 Hmotnostní spektroskopie pro analýzu pulzní magnetronové depozice	33
3. Cíle disertační práce	36
4. Zvolené metody zpracování	37
4.1 Příprava vzorků tenkých vrstev	37
4.1.1 Depoziční aparatura Balzers BAS 450 PM	37
4.1.2 Kompozice terče a použité substráty	38
4.1.3 Výhody pulzní magnetronové depozice	40
4.1.4 Přehled použitých depozičních parametrů	44
4.2 Hmotnostní spektroskopie	45
4.2.1 Popis hmotnostního spektrometru	46
4.2.2 Funkce hmotnostního spektrometru	47
4.2.3 Citlivost hmotnostního spektrometru	48
4.2.4 Hmotnostní spektrum a rozdělovací funkce energií iontů	48
4.3 Metody pro analýzu materiálu	50
4.3.1 Prvkové složení	50

4.3.2	Struktura tenkých vrstev	51
4.3.3	Morfologie povrchu	52
4.3.4	Depoziční rychlost a vnitřní pnutí	53
4.3.5	Mechanické vlastnosti	54
4.3.6	Elektrická vodivost.....	57
4.3.7	Tribologické vlastnosti	58
4.3.8	Optické vlastnosti	58
4.3.9	Oxidační odolnost vrstev	59
5.	Výsledky a diskuse.....	60
5.1	Multifunkční vrstvy HfB(Si)C	60
5.1.1	Prvkové složení a struktura vrstev.....	61
5.1.2	Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí vrstev	65
5.1.3	Elektrické vlastnosti vrstev.....	67
5.1.4	Oxidační odolnost vrstev	68
5.2	Vliv energie částic na vlastnosti vrstev MBCN, kde M = Ti, Zr, Hf, s vysokou elektrickou vodivostí	71
5.2.1	Výbojové charakteristiky při pulzní magnetronové depozici vrstev	72
5.2.2	Hmotnostní spektroskopie během pulzní magnetronové depozice vrstev.....	74
5.2.3	Rozdělovací funkce energií atomů Ar na substrátu.....	77
5.2.4	Prvkové složení a struktura vrstev.....	81
5.2.5	Vlastnosti vrstev	84
5.3	Vrstvy HfBSiCN s vysokou oxidační odolností.....	87
5.3.1	Prvkové složení a struktura vrstev.....	87
5.3.2	Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí vrstev	89
5.3.3	Tribologické vlastnosti vrstev	90
5.3.4	Elektrické a optické vlastnosti vrstev	91
5.3.5	Oxidační odolnost vrstev	92
5.4	Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení.....	98
5.4.1	Snížení základního tlaku.....	98
5.4.2	Prvkové složení a struktura vrstev.....	98
5.4.3	Mechanické vlastnosti vrstev	100
5.4.4	Tribologické vlastnosti vrstev	101
5.4.5	Elektrické a optické vlastnosti vrstev	102
5.4.6	Oxidační odolnost vrstev	104

6. Závěr	110
7. Přehled použité literatury	113
7.1 Citovaná literatura	113
7.2 Přehled prací disertanta	124
7.2.1 Články v impaktovaných časopisech	124
7.2.2 Příspěvky na konferencích	124
Přehled použitých symbolů	127
Přehled použitých zkratk	128
Resumé česky	129
Resumé anglicky	131

1. Úvod

Historie lidstva je pevně vázána s rozvojem znalostí o nových materiálech a s jejich využitím. Jmenujme historická období jako doba kamenná (kdy materiály byly pouze nacházeny, lidé je neuměli vyrábět), doba bronzová (spojená s dominantním využíváním bronzu – slitiny mědi a cínu) a doba železná (spojená s převažujícím využíváním železa). S vývojem poznání značně pokročil i vývoj materiálů. Byly vyrobeny čisté kovy, jako hliník, titan nebo chrom, a ty umožnily posun směrem k lehčím a pevnějším konstrukcím.

Povrchové inženýrství, tak jak ho chápeme dnes, je relativně nový obor, ale již středověcí kováři uměli kalit ocel, což vlastně nebylo nic jiného než povrchová úprava, kdy na povrchu výrobku dochází k vytvoření přesyceného tuhého roztoku uhlíku v železe (tzv. martenzitu). V nedávné době se povrchové úpravy prováděly hlavně chemicky, kdy se do povrchové vrstvy výrobku vnášel například dusík (tzv. nitridování), aby se levným způsobem vylepšily vlastnosti celého výrobku.

Využití tenkých povrchových vrstev k vylepšení vlastností materiálů zaznamenává ohromný vývoj od sedmdesátých let dvacátého století. Aplikace několik nanometrů až mikrometrů tenké vrstvy, deponované na povrch buď z plynné nebo z pevné fáze, výrazně zlepšuje kvalitu a trvanlivost výrobku (tvrdost, koeficient tření, houževnatost, oxidační odolnost), propůjčuje mu nové vlastnosti (například hydrofobní, či hydrofilní chování), a přitom je tento ochranný systém nenáročný na spotřebu materiálu, protože se nanáší pouze tenká vrstva.

Dvouprvkové systémy (jako například TiN, TiO₂, ZnO, Al₂O₃, ZrO₂ a mnoho dalších) připravované pomocí PVD technik, tedy daleko od termodynamické rovnováhy, umožnily od osmdesátých a devadesátých let dvacátého století do té doby nepředstavitelné zlepšení životnosti a vlastností výrobků. Další zlepšení přichází v novém tisíciletí a s vývojem multikomponentních systémů, kdy se přidává další prvek. Takovéto systémy (např. ZrAlO, TiSiN, SiBCN) dovolují ještě jemnější manipulaci s vlastnostmi ochranného materiálu, což umožňuje zdolat do té doby nepřekonatelné meze.

Tato práce se zabývá novými tenkovrstvými materiály ze systému HfB(Si)C(N), od kterých očekáváme vysokou tvrdost při nízkém pnutí, vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, a zvláště pak velmi vysokou oxidační odolnost.

Disertační práce je rozdělena do sedmi kapitol. Ve druhé kapitole je stručně charakterizován současný stav problematiky v oblasti vysokoteplotních keramik, objemových materiálů na bázi MB₂, kde M = Ti, Zr nebo Hf, a tenkovrstvých materiálů ze systému HfB(Si)C(N) nebo z podobných systémů (jako například TiBCN, TiSiBCN, ZrBCN a další). Dále je zmíněna problematika vnitřního pnutí v tenkých vrstvách a role hmotnostní spektroskopie při zkoumání procesu pulzní magnetronové depozice vrstev, zejména z hlediska vzniku vysokého vnitřního pnutí ve vrstvách.

Ve třetí kapitole jsou formulovány cíle této disertační práce.

Ve čtvrté kapitole je prezentována pulzní magnetronová depozice jako metoda vhodná pro přípravu materiálů ze systému HfB(Si)C(N). Jsou uvedeny parametry, při kterých byly experimenty prováděny a při kterých byly materiály připravovány. Dále jsou zde popsány metody použité pro analýzu výbojového plazmatu při vytváření vrstev (hmotnostní spektroskopie), pro určení prvkového a fázového složení vrstev a jejich mikrostruktury (RBS, ERDA, XRD, HRTEM), pro měření pnutí ve vrstvách a analýzu kvality jejich povrchu (profilometrie a AFM), pro měření tvrdosti, Youngova modulu pružnosti a elastických vratností vrstev (mikrotvrdoměr) a pro měření jejich elektrických vlastností (čtyřbodová metoda), tribologických vlastností (ball-on-disc), optických vlastností (elipsometrie) a oxidační odolnosti (TGA).

V páté kapitole jsou prezentovány samotné výsledky této disertační práce s ohledem na cíle práce definované v kapitole tři. Kapitola je rozdělena do čtyř podkapitol, které dohromady mapují velkou část problematiky vrstev ze systému HfB(Si)C(N). V kapitole 5.1 je diskutována příprava materiálu HfBC, jeho vysoké vnitřní pnutí a řízení tohoto pnutí přidáním křemíku. Vliv křemíku je pak v tomto systému (HfBSiC) prostudován hlavně z hlediska struktury vrstev, jejich mechanických vlastností, elektrických vlastností a oxidační odolnosti. V kapitole 5.2 je zkoumán systém MBCN, kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$, hlavně se zaměřením zodpovědět otázku vysokého pnutí v materiálu HfBCN, které dokážeme zredukovat zvýšením tlaku, oproti materiálům TiBCN a ZrBCN. Pro hlubší porozumění iontovým tokům na substrátu při pulzním magnetronovém naprašování byla využita hmotnostní spektroskopie. Kapitola 5.3 se zabývá vysokoteplotními tenkovrstvými materiály HfBSiCN. Je ukázáno chování těchto materiálů při žhání do vysokých teplot (až 1700 °C) a vliv těchto vysokých teplot na vlastnosti a strukturu materiálů. V poslední podkapitole 5.4 jsou uvedeny výsledky pro vrstvy HfBSiCN získané po renovaci depozičního systému, která vedla ke snížení základního tlaku a celkově vyšší čistotě depozičního procesu. Další zlepšení přineslo zkrácení délky pulzu, které mělo za následek menší množství defektů ve vrstvách HfBSiCN, což zvýšilo jejich oxidační odolnost.

V šesté kapitole jsou formulovány závěry této práce s ohledem na cíle definované v kapitole 3 a dosažené výsledky uvedené v kapitole 5. Sedmou kapitolu tvoří přehled literatury a přehled prací disertanta.

Disertační práce vznikla v laboratořích Evropského centra excelence NTIS na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni při řešení projektů SGS–2010–070 (2010–2012): Pokročilé tenkovrstvé materiály a nové plazmové zdroje, SGS–2013–045 (2013–2015): Nové tenkovrstvé materiály a plazmové depoziční systémy a GA14–03875S (2014–2016): Nanostrukturní multifunkční povlaky připravené užitím silně ionizovaného pulzního plazmatu.

2. Současný stav problematiky

Tato kapitola se věnuje dosavadnímu výzkumu v oblasti materiálů pro vysokoteplotní aplikace. Je rozdělena do pěti částí, kde první (kapitola 2.1) se věnuje obecně vysokoteplotní keramice a jejím aplikacím. Druhá (2.2) je věnována boridům přechodových kovů (Ti, Zr, Hf) a oxidační odolnosti materiálů, jejichž základ tyto boridy tvoří. Kapitola 2.3 je pak zaměřena na multikomponentní tenké vrstvy na bázi nitridů a boridů výše zmíněných přechodových kovů. Kapitola 2.4 pojednává o pnutí v tenkých vrstvách, o jeho generaci a o jeho analýze. V závěru kapitoly je ukázáno, jak může být pnutí redukováno. Kapitola 2.5 se věnuje hmotnostní spektroskopii jako nástroji k analýze výboje při pulzním magnetronovém naprašování.

2.1 Vysokoteplotní keramika a její aplikace

Zkratka UHTC (ultra-high temperature ceramics) značí keramiku vyvíjenou pro extrémně nehostinná prostředí. Pro prostředí nadzvukových letů, pro opakovatelné cestování atmosférou a pro další aplikace materiálu provozovaného za velmi vysokých teplot. Vysokoteplotní keramika musí splňovat několik podmínek. Musí mít:

- vysoký bod tání,
- dostatečně pomalý průběh oxidace,
- vysokou odolnost proti tepelným šokům.

Výzkum UHTC probíhá poměrně intenzivně už od šedesátých let minulého století. Mezi první úspěchy patří keramika na bázi SiC a Si₃N₄. V dalším kroku se začaly zkoumat žáruvzdorné kovy jako hafnium, niob, tantal, wolfram a oxidy těchto kovů (například HfO₂, ZrO₂) [1].

Keramice na bázi karbidů, boridů a nitridů hafnia nebo zirkonia se věnuje v posledních letech vysoká pozornost, protože vykazuje velké množství unikátních vlastností. Hlavně extrémně vysoký bod tání a vysokou tvrdost. Tyto vlastnosti pak doprovází vysoká tepelná a elektrická vodivost a chemická stabilita [2]. Kombinace těchto vlastností dělá z takovéto keramiky ideálního kandidáta pro velké množství současných i budoucích vysokoteplotních aplikací.

Jednou z požadovaných aplikací poslední doby je využití vysokoteplotní keramiky jako ochranné vrstvy na náběžné hrany (tzv. leading edges) křídel nadzvukových letounů, kde v místě, kde křídlo protíná vzduch, dochází k lokálnímu výskytu velmi vysokých teplot, tedy k tepelným šokům [3]. Těmto tepelným šokům bude možno zabránit využitím ochranného materiálu, který bude vykazovat asymetrickou tepelnou vodivost. Tedy materiálu, který vykazuje vysokou tepelnou vodivost po povrchu křídla a současně velmi nízkou tepelnou vodivost směrem dovnitř do materiálu. Vodivost po

2.1 Vysokoteplotní keramika a její aplikace

povrchu zaručí, že je náběžná hrana méně zatěžována, protože teplo je rychle odváděno dál po křídle, kde se vysoká teplota rychle uchládí. Nízká vodivost dovnitř do materiálu zabrání přehřívání konstrukce křídla a jeho opotřebení v místě náběžné hrany. Zde je nutno poznamenat, že vysokoteplotní materiál s asymetrickou tepelnou vodivostí ještě nebyl připraven ani v objemové, ani v tenkovrstvé formě.

Jinou budoucí aplikaci hledíme například ve vysokoteplotní elektronice jako materiál pro ochranu senzorů. Pro tuto aplikaci je požadavek na transparentní vrstvy s vysokou odolností proti vysokým teplotám a s odolností proti nepříznivým (například erozivním) prostředím. Někdy je třeba u těchto vrstev dosáhnout dostatečné elektrické vodivosti a nejlépe ji i udržet po celou dobu fungování senzoru v nepříznivém prostředí.

Dobrým příkladem je řízená radiální vůle (tzv. tip clearance) u plynových turbín nové generace, kde bude třeba měřit (a zároveň řídit) vzdálenost mezi lopatkami a stěnou statoru. Ta musí být co nejmenší, aby byl zachován maximální výkon, ale samozřejmě nesmí dojít k dotyku. Ideální řešení je měřit tuto vzdálenost pomocí kapacit, kdy lopatka a stěna statoru fungují jako stěny kondenzátoru. Pokud se změní vzdálenost mezi stěnou a lopatkou, změní se elektrické napětí mezi nimi. Aby bylo toto možné, je potřeba, aby jak lopatka, tak stěna statoru byla dostatečně vodivá a zároveň vydržela vysoké teploty, které jsou pro plynové turbíny typické a v budoucnosti se budou ještě zvyšovat [4].

Přípravě vysokoteplotních materiálů pro výše zmíněné budoucí aplikace je věnována mimořádná pozornost v mnoha světových výzkumných centrech. Předložená disertační práce je zaměřena na problematiku přípravy podobných materiálů ve formě tenkých vrstev.

2.2 Diboridy přechodových kovů

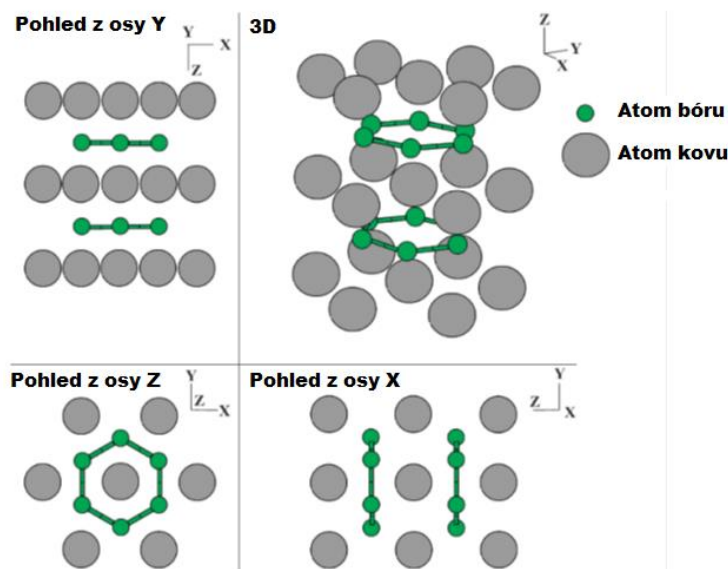
V předchozí kapitole byla představena vysokoteplotní keramika a byly zmíněny některé její aplikace či požadavky průmyslu na výzkum. Bylo naznačeno, že velmi perspektivně se jeví keramika na bázi diboridů přechodových kovů (hlavně z hlediska oxidační odolnosti). Materiály na bázi diboridů přechodových kovů se v přírodě prakticky nevyskytují, ale je možné je připravit jak v podobě objemových (bulkových) materiálů, tak v podobě tenkých vrstev (například pomocí PVD metod). Jaké jsou vlastnosti a limity objemových materiálů na bázi diboridů přechodových kovů a čím jsou tyto vlastnosti dány, tím se bude zabývat tato kapitola.

2.2.1 Struktura a vlastnosti diboridů přechodových kovů

Materiály na bázi HfB_2 či ZrB_2 mají vysoký potenciál z hlediska vysokoteplotního chování, konkrétně pak oxidační odolnosti. Na obrázku 2.2.1, převzatém z práce [5], je ukázána hexagonální struktura materiálu MB_2 , kde M (šedá kulička) značí prvek IV. B skupiny (tedy titan, zirkonium nebo hafnium). Ve struktuře vidíme periodické střídání hexagonálních kovových vrstev s jedním atomem uprostřed (tzv. hexagonal close packed struktura) a borových šestiúhelníků (zelené kuličky), které můžeme pozorovat například také u atomů uhlíku v grafické struktuře. Každý atom kovu leží nad centrem borového šestiúhelníku, a tedy jeho nejbližšími sousedy je 12 borových atomů. Mřížku můžeme charakterizovat podle mřížkového parametru a , který udává vzdálenost mezi atomy kovu v kovové rovině. Mřížkový parametr c pak udává vzdálenost dvou kovových atomů napříč borovou vrstvou. V tabulce 2.2.1 jsou shrnuté poznatky o diboridech kovů IV. B skupiny. Je vidět, že mřížkové parametry se zvyšují, když přecházíme od Ti k Zr a při přechodu od Zr k Hf dojde k jejich mírnému poklesu. Tyto změny v mřížkových parametrech jsou ale malé ve srovnání s nárůstem hmotnosti atomů při přechodu od Ti k Hf (relativní atomová hmotnost Hf je přibližně 4x vyšší než v případě Ti). Vyšší hmotností atomů a podobným objemem krystalické mříže dochází ke zvyšování hustoty, jak je ukázáno také v tabulce 2.2.1.

Je zajímavé, že tyto materiály obsahují všechny tři typy vazeb. Kovalentní vazby jsou mezi atomy boru v borových rovinách. Kovové vazby jsou mezi atomy kovu v kovových rovinách. Napříč rovinami pak existují iontové vazby, které vznikají, protože atomy bóru přijímají náboj od atomů kovu¹. Taková struktura, kde se vyskytují všechny tři typy vazeb, je pak zodpovědná za výjimečné chování takovýchto materiálů [6].

¹ Některé práce naznačují i existenci kovalentní vazby mezi atomy kovu a atomy bóru.



Obr. 2.2.1: Typická hexagonální struktura MB_2 , kde se prolíná tvrdá hexagonální vrstva kovových atomů (šedé koule) s měkčí vrstvou atomů bóru (zelené koule).

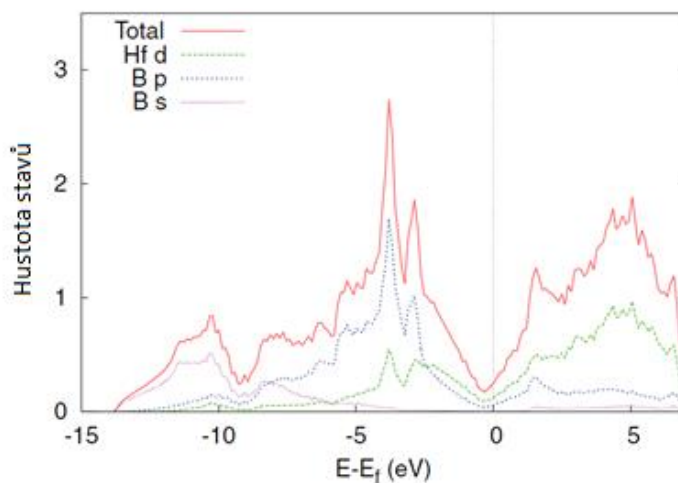
Převzato a upraveno z článku [5].

Tab.2.2.1: Přehled základních vlastností diboridů přechodových kovů IV. B skupiny.

Převzato a upraveno z práce [7].

	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂
Mřížkový parametr a [nm]	0,302	0,317	0,314
Mřížkový parametr c [nm]	0,322	0,353	0,347
Hustota [g/cm ³]	4,52	6,09	10,50
Teplota tání [°C]	3230	3245	3380
Měrný elektrický odpor [μΩm]	0,12	0,1	0,11
Tepelná vodivost [W/mK]	68	60	104
Youngův modul pružnosti [GPa]	500	489	480

V práci [8] jsou shrnuty výpočty DOS (density of states, tedy hustoty stavů) pro materiály ZrB₂ a HfB₂. Pro TiB₂ jsou výpočty provedeny například v práci [9] a závěry plynoucí pro jednotlivé diboridy jsou pro všechny tři kovy IV. B skupiny stejné. Na obrázku 2.2.2 je ukázáno DOS spektrum pro HfB₂. Hluboko ve valenčním pásu (vysoké záporné energie) je spektrum tvořeno převážně B (*s*) stavy (fialová barva), které jsou lokalizované, a tak nemají vliv na vazební strukturu. S přibližováním k Fermiho mezi začínají převládat stavy B (*2p*) (modrá barva) nad B (*s*) a projevuje se i vliv stavů Hf (*d*) (zelená barva). Nad Fermiho mezí roste hustota stavů z důvodu existence anti-vazebných stavů a jasně převládá vliv stavů Hf (*d*).



Obr. 2.2.2: Vypočítaná hustota stavů pro HfB_2 . Převzato a upraveno z práce [6].

Dále výsledky ukazují na existenci tzv. pseudogapu, tedy ostrého minima v blízkosti Fermiho meze. Tato nízká hustota stavů v blízkosti Fermiho meze naznačuje „kovové“ chování materiálu způsobené kovovou vazbou mezi atomy kovu. Toto chování je částečně zodpovědné za vysokou tepelnou vodivost těchto materiálů. Na druhou stranu, separace plných vazebných stavů a prázdných antivazebných stavů dává materiálu kohezivní vlastnosti často viděné u izolátorů, jako je vysoký bod tání a chemická stabilita. Zde je třeba říci, že u jiných diboridů, jako je například TaB_2 nebo NbB_2 je Fermiho mez posunuta mimo toto minimum, což vede k degradaci vlastností spojujících přednosti kovu a izolantu [10].

Při bližším pohledu na tabulku 2.2.1 je vidět, že materiály TiB_2 , ZrB_2 a HfB_2 dosahují shodně velmi vysokých teplot tání. Nejvyšší hodnoty dosahuje HfB_2 (3380 °C), dále ZrB_2 (3245 °C) a TiB_2 (3230 °C). Důvodem pro takto vysoké hodnoty je existence iontových vazeb mezi atomy přechodového kovu a atomy bóru. Na základě výpočtů hustoty náboje se ukazuje, že u HfB_2 jsou tyto iontové vazby silnější než u ZrB_2 a TiB_2 . Proto HfB_2 dosahuje nejvyšší teploty tání, a tudíž se jeví být nejvhodnějším kandidátem pro vysokoteplotní aplikace [8].

Jak již bylo zmíněno, elektronová struktura diboridů přechodových kovů IV. B skupiny je velmi podobná. Proto dosahuje měrná elektrická vodivost ve všech třech případech podobně vysoké hodnoty. ZrB_2 je nejvodivější (1×10^7 S/m) a TiB_2 vede elektrický proud nejméně ($8,3 \times 10^6$ S/m). Naproti tomu je ale z tabulky 2.2.1 vidět významný rozdíl v tepelné vodivosti těchto materiálů. Pro HfB_2 dosahuje tepelná vodivost hodnoty 104 W/mK, což je mnohem více než tepelná vodivost ZrB_2 (60 W/mK) a TiB_2 (68 W/mK). V tom má materiál HfB_2 nespornou výhodu oproti ZrB_2 a TiB_2 , protože zvýšená tepelná vodivost vede ke zvýšené odolnosti proti teplotním šokům, což je vlastnost vyžadovaná u nových typů UHTC (jak bylo řečeno v kapitole 2.1).

Čím je ale tato vyšší tepelná vodivost u HfB_2 materiálů způsobena? Tepelná vodivost se skládá ze dvou složek. Z elektronové složky, která je dána hlavně elektronovou strukturou materiálu a souvisí s jeho elektrickou vodivostí, a z fononové složky, která je dána hustotou materiálu, měrnou tepelnou kapacitou, rychlostí zvuku v materiálu a střední volnou dráhou fononů. Ukazuje se, že při podobné elektronové struktuře (tedy podobné elektronové složce tepelné vodivosti) je v těchto materiálech výrazný rozdíl v hustotě fononových stavů. Jak již bylo řečeno, hafnium má mnohem vyšší hmotnost než zirkonium (které má vyšší hmotnost než titan). To je příčinou výrazně větší mezery mezi akustickými a optickými vibračními módy pro HfB_2 než pro ZrB_2 či TiB_2 [6,11]. Tato mezera mezi vibračními módy vede k větší střední volné dráze fononů, a tedy k mnohem vyšší fononové složce tepelné vodivosti pro HfB_2 . Takže celková tepelná vodivost tohoto materiálu je výrazně větší, jak je ukázáno v tabulce 2.2.1.

2.2.2 Oxidační odolnost materiálů na bázi diboridů přechodových kovů

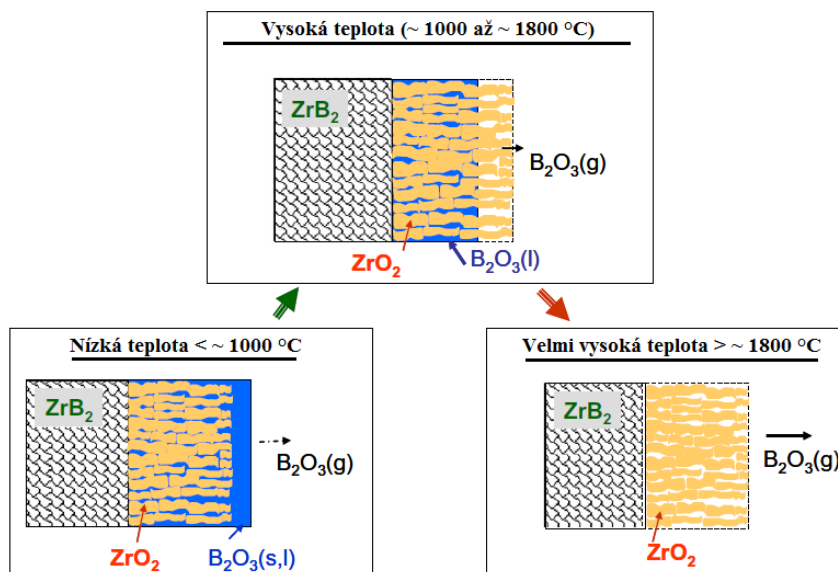
Materiálům na bázi boridů hafnia a zirkonia je věnována speciální pozornost pro jejich výjimečné oxidační odolnosti. Zatímco keramika ZrB_2 je zajímavá kvůli nízké hustotě ($6,09 \text{ g/cm}^3$) a nižší ceně, keramika založená na HfB_2 vykazuje mnohem vyšší oxidační odolnost [12]. Žiháním HfB_2 (ZrB_2) ve vzduchu dochází k formování HfO_2 (ZrO_2) a B_2O_3 .

Na obrázku 2.2.3 je ukázána struktura ZrB_2 po oxidaci na vzduchu za různých teplot². Můžeme vidět, že za teplot menších než $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo k vytvoření oxidů ZrO_2 a B_2O_3 . V tomto případě je B_2O_3 v pevném a kapalném stavu, dochází i k jeho pozvolnému odpařování z materiálu³. Navíc dochází (s ohledem na parciální tlak kyslíku a při teplotách blízkých $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) ke změně struktury ZrO_2 z rovnoosých zrn, na sloupcová zrna [13]. Pokud se teplota pohybuje mezi $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, je B_2O_3 v podstatě pouze v kapalném stavu vyplňujícím prostor mezi sloupcovým ZrO_2 . Odpařování B_2O_3 je nyní velmi intenzivní, aby za teplot kolem $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ již bylo všechno B_2O_3 odpařené a zbyl tak prázdný prostor mezi sloupci ZrO_2 [14].

Protože je HfO_2 (stejně jako ZrO_2 na obrázku 2.2.3) porézní (se sloupcovou strukturou) a B_2O_3 se vypařuje, je vyšší oxidační odolnost HfB_2 dosažena smícháním HfB_2 s látkou tvořící po oxidaci sklo, které vyplní uvolněné póry po B_2O_3 . Dobrým příkladem takového materiálu je SiC , které po oxidaci vytváří SiO_2 reagující s B_2O_3 za vytvoření borosilikátového skla. Takováto keramika (směs 10–30 obj.% SiC a HfB_2) by měla vydržet do $1630 \text{ }^\circ\text{C}$. Což stále nestačí, protože pro hypersonické aplikace jsou třeba teploty mnohem vyšší (přes $2000 \text{ }^\circ\text{C}$).

² Velmi podobné chování můžeme očekávat i u HfB_2 .

³ Bod tání B_2O_3 je pouhých $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pro trigonální a $510 \text{ }^\circ\text{C}$ pro diamantovou strukturu. Bod varu je $1860 \text{ }^\circ\text{C}$, ale navíc již od $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ B_2O_3 sublimuje.



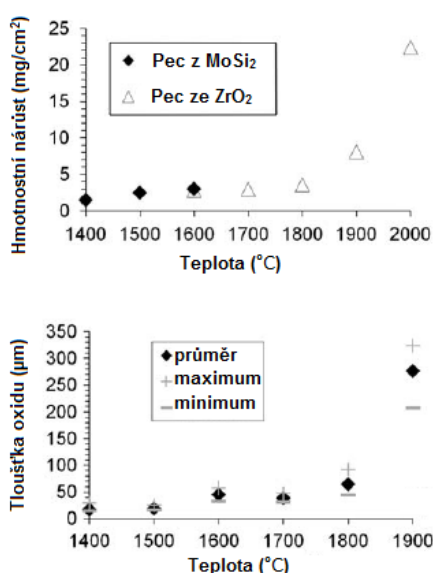
Obr. 2.2.3: Model žíhání keramiky ZrB_2 v kyslíkovém prostředí za nízkých teplot, vysokých teplot a velmi vysokých teplot. Převzato a upraveno z [14].

V článku [15] byla sintrováním pomocí SPS (*spark plasma sintering*) při teplotě 2100 °C vytvořena keramika o složení 80 obj.% HfB_2 a 20 obj.% SiC. Tento materiál byl postupně vyhříván na vzduchu na teploty 1400, 1500, 1600 v peci z $MoSi_2$ a ZrO_2 a na teploty 1700, 1800, 1900 a 2000 °C v peci ze ZrO_2 , při vyhřívací rychlosti 5 °C/min. Mikrostruktura vyžíhaných vzorků byla analyzována pomocí SEM (*scanning electron microscopy*) spolu s EDS (*energy disperse spectroscopy*) pro chemické analýzy.

Na obrázku 2.2.4 – horní panel, je vidět nárůst hmotnosti na plochu vzorku po vyžíhání v peci z $MoSi_2$ a v peci ze ZrO_2 . Vliv pece je ale viditelně zanedbatelný (liší se o 0,2 mg/cm² pro výhřev do 1600 °C). Dosažené hmotnostní změny jsou do teploty žíhání 1800 °C pouze 3,5 mg/cm². Při vyhřátí na 1900 °C se hmotnostní změna více než zdvojnásobí na 8 mg/cm². Pro teplotu 2000 °C došlo k přitavení vzorku k tyglíku (ze ZrO_2). Na obrázku 2.2.4 – dolní panel je vidět tloušťka oxidové vrstvy na povrchu vzorků HfB_2 -SiC vyžíhaných až do teplot 1900 °C. Tato tloušťka byla měřena dvanáctkrát pro každý vzorek. Nejmenších hodnot dosahuje tloušťka oxidu (20 μm) pro vzorky vyžíhané pod 1500 °C a roste na 65 μm při žíhání do 1800 °C. Při teplotě 1700 °C dojde k drobnému poklesu v tloušťce oxidu, což je způsobeno změnou struktury z monoklinického HfO_2 na tetragonální nebo kubickou mřížku.

Na obrázku 2.2.5 je vidět morfologie oxidových vrstev zobrazená pomocí řádkovací elektronové mikroskopie. Pomocí energetické disperzní spektroskopie byly pak určeny jednotlivé oxidové vrstvy vytvořené nad objemovým materiálem. Tmavé oblasti na obrázku 2.2.5 odpovídají křemíku a světlé hafniu. Pro různé teploty se na povrchu vzorku vytvořily různé oxidové vrstvy.

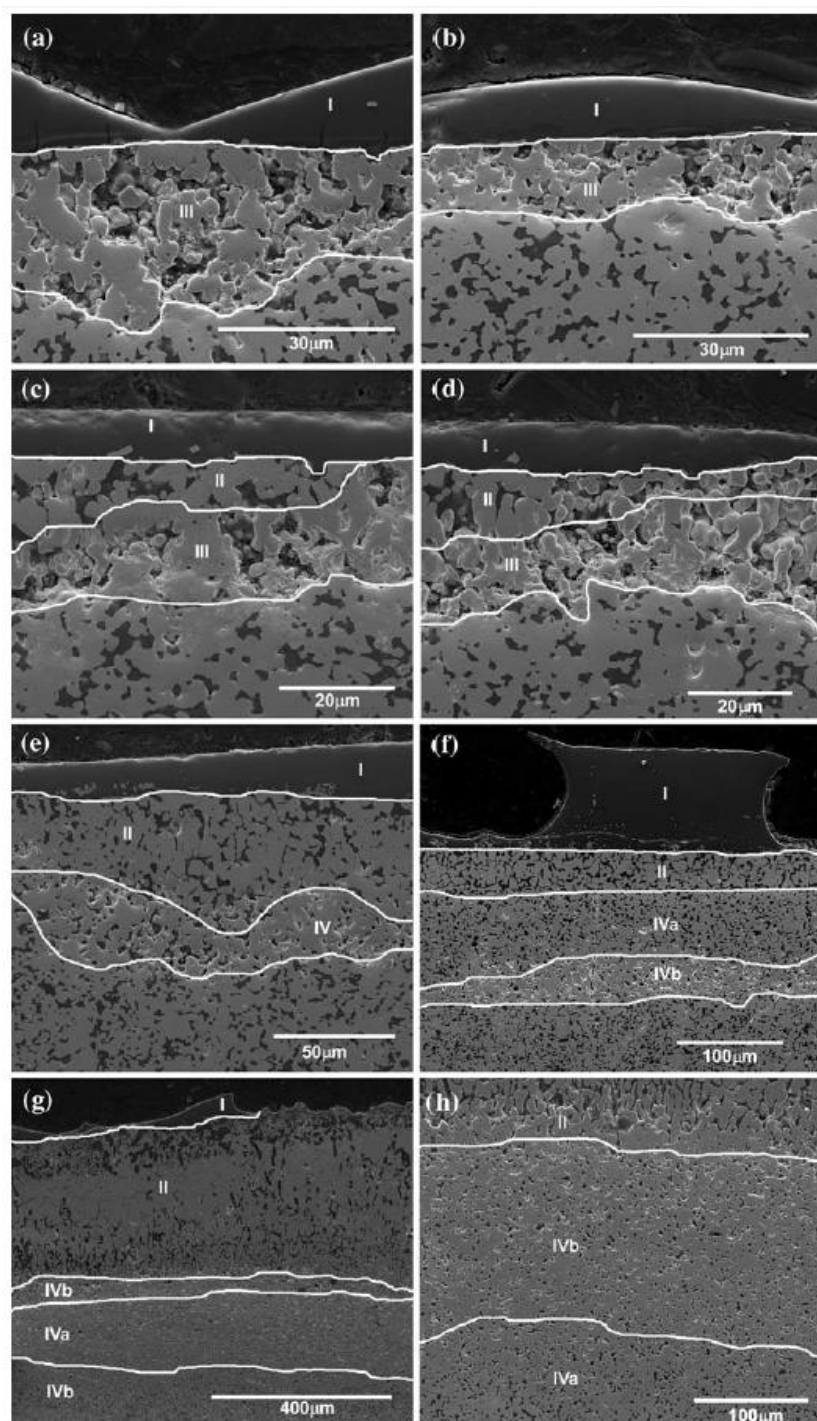
Vrstva I obsahuje primárně křemík a kyslík (amorfní SiO_2) a je přítomna na všech vzorcích bez ohledu na teplotu, do které byly vyžehány. Do teplot $1600\text{ }^\circ\text{C}$ nepokrývá tato vrstva celý povrch. Při $1600\text{ }^\circ\text{C}$ je již vrstva homogenní a má tloušťku mezi 10 a $20\text{ }\mu\text{m}$. Bubliny, které začínají vznikat ve vrstvě I při teplotě $1500\text{ }^\circ\text{C}$, mají velký vliv na morfologii vrstvy SiO_2 při dosažení $1900\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 2.2.4: Hmotnostní nárůst a tloušťka oxidu v případě keramiky $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ vyžehané na vzduchu do teplot $1400 - 2000\text{ }^\circ\text{C}$ v peci s vystýlkou z MoSi_2 a ze ZrO_2 . Převzato z článku [15].

Vrstva II (porézní HfO_2 vyplněné SiO_2) se začíná objevovat až od teplot $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (o tloušťce $10\text{ }\mu\text{m}$). Při teplotě $1800\text{ }^\circ\text{C}$ se začíná měnit morfologie této vrstvy. Namísto rovnoosých zrn HfO_2 , které se odvíjí od původní struktury objemového HfB_2 , dochází při $1900\text{ }^\circ\text{C}$ k přeměně v sloupcová zrna a SiO_2 tak vyplňuje stále užší póry v HfO_2 . Při teplotě $2000\text{ }^\circ\text{C}$ má již vrstva II čistě sloupcovou strukturu a dosahuje tloušťky $300\text{ }\mu\text{m}$.

Vrstva III je tvořena převážně HfO_2 . Tato vrstva zaniká při teplotách nad $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (při teplotě $1800\text{ }^\circ\text{C}$ vyplní SiO_2 celou oxidovou vrstvu HfO_2). Při teplotách $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ je vrstva III přítomna přímo pod SiO_2 amorfní vrstvou I a obsahuje inkluze Si, O a C. Tyto inkluze zaplňují místa v HfO_2 a mají stejnou strukturu a velikost zrn jako objemové SiC . Jedná se tedy pravděpodobně o částečně oxidované SiC . Při teplotách $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a $1700\text{ }^\circ\text{C}$ se vrstva III nachází pod vrstvou II a inkluze jsou pozorovány spíše ve vrstvě II. Inkluze Si, O a C byly objeveny stejnými autory také pro systém $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [16].

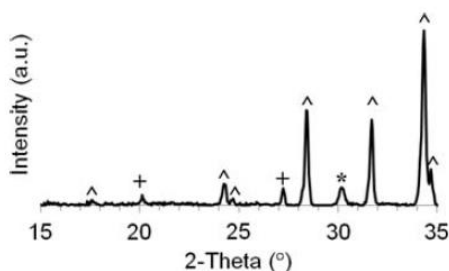


Obr. 2.2.5: Morfologie oxidových vrstev na povrchu vyžeháných vzorků $\text{HfB}_2\text{-SiC}$.

Obrázek (a) až (g) odpovídá postupně (nárůst o $100\text{ }^\circ\text{C}$) vyžeháním do teplot $1400\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$, obrázek (h) je pak detail z obrázku (g). Vrstva I značí SiO_2 . Vrstva II značí SiO_2 pronikající do HfO_2 . Vrstva III je HfO_2 obsahující Si, O nebo C. Vrstva IVa je HfB_2 obsahující SiO_2 , IVb je HfB_2 obsahující inkluze Si, O nebo C a IV je kombinací obojího. Převzato z článku [15].

Při 1800 °C je vrstva III nahrazena vrstvou IV tvořenou převážně HfB_2 . Při této teplotě obsahuje vrstva HfB_2 současně SiO_2 a inkluze Si, O a C. Při teplotě 1900 °C se vrstva IV rozpadá na vrstvu IVa obsahující HfB_2 vyplněné převážně SiO_2 a IVb obsahující HfB_2 vyplněné převážně Si, O a C v inkluzní formě. Jak je vidět na obrázku 2.2.5 g), při teplotě 2000 °C se vrstva IV rozpadá dokonce na tři vrstvy. Vrstvu IVa z obou stran obklopenou vrstvami IVb. Je třeba říci, že při této teplotě jsou inkluze tvořeny výhradně uhlíkem.

Všechny vyžíhané vrstvy (od 1600 °C) byly po vychladnutí analyzovány také pomocí XRD. Na obrázku 2.2.6 je rentgenogram pro vzorek vyžhátý do 1800 °C s vyznačenými dominantními fázemi. Jak je vidět, dominantní jsou píky monoklinického HfO_2 , dále je ale také přítomné tetragonální nebo kubický (je velmi obtížné je od sebe odlišit) HfO_2 , který byl detekován v rozsahu teplot 1700 – 2000 °C. V rozsahu teplot 1600 – 1800 °C se objevuje HfSiO_4 . Fázová přeměna HfO_2 a přítomnost HfSiO_4 má velký vliv na porozitu vzorků, a tedy i na snížení oxidační odolnosti.



Obr. 2.2.6: XRD po vyžhání vzorku do 1800 °C v ZrO_2 peci a následném vychladnutí. V rentgenogramu jsou vyznačeny fáze: \wedge pro moniklinický HfO_2 , * pro tetragonální (nebo kubický) HfO_2 a + pro HfSiO_4 . Převzato z článku [15].

V závěru článku [15] jsou shrnuta čtyři podstatná zjištění pro oxidaci HfB_2 -SiC systému v rozsahu teplot 1400 – 2000 °C. Vliv na oxidační odolnost má: (1) vytvoření HfO_2 , (2) vytvoření a stabilita SiO_2 , (3) přítomnost HfSiO_4 a (4) morfologie a nárůst porozity při fázových transformacích.

Potenciálně lepších výsledků by mohlo být dosaženo přidáním tantalu do systému HfB_2 -SiC [15] nebo ZrB_2 -SiC [17].

V práci [18] se uvádí, že oxidační vlastnosti systému HfB_2 -SiC je možné vylepšit přidáním aditiv. Aby došlo k vylepšení oxidační odolnosti, musí aditiva dopomoci k jednomu (nebo ještě lépe k více) z těchto faktů: 1) kontrolovat fázové transformace HfO_2 , 2) zvýšit viskozitu SiO_2 a 3) zlepšit densifikaci HfO_2 .

Postup autorů spočíval v sintrování keramiky (podobně jako v předchozím článku [15]) HfB_2 s 15 obj.% SiC, s přidáním 3 obj.% WC, nebo 3 obj.% WB. V obou případech tato aditiva snížila velikost zrn HfB_2 a v obou případech došlo k vytvoření tuhých roztoků W-Hf-B a W-Hf-C. Při žhání do teplot 1600 a 1800 °C nebyla patrná

žádná výrazná změna oproti $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ bez aditiv, ale při žíhání na $2000\text{ }^\circ\text{C}$ vznikla až o 30 % tenčí vrstva oxidu. To zapříčinil kombinovaný efekt vnější vrstvy s vyšší viskozitou a vnitřní vrstvy s vyšší hustotou.

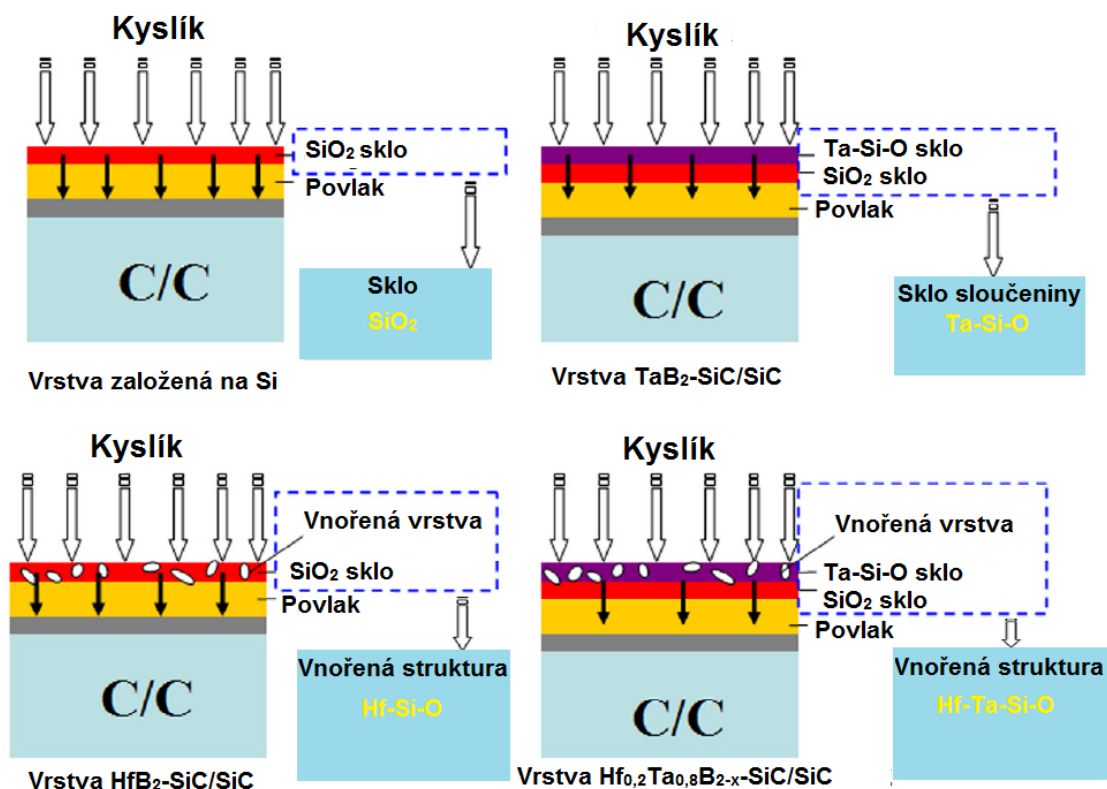
V pracích [19,20] se autorům podařilo k systému $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ přidat ještě fázi BN. To vedlo k degradaci mechanických vlastností, hlavně tvrdosti a odolnosti proti vzniku trhlin z důvodu podélných zrn BN, které vedou k delaminaci. Na druhou stranu, obsah BN kolem 30 % vedl k rapidnímu zlepšení oxidační odolnosti až do teplot $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Důvodem je, dle autorů, snazší vytváření borosilikátového skla s vyšším obsahem SiO_2 , při vyšším zastoupení BN. To vede ke vzniku kvalitnější ochranné povrchové vrstvy.

V práci [21] byla snaha ochránit zesílený uhlíkový kompozit pokrytý vrstvou SiC další ochrannou vrstvou, která by vylepšila odolnost takového materiálu za vysokých teplot. Přechodová vrstva SiC je přítomna z důvodu rozdílného koeficientu tepelné roztažnosti keramických materiálů a uhlíkových kompozitů. Využit byl systém $\text{HfTaB}_2\text{-SiC}$, který vychází z předchozích prací [22] a [23]. Tyto ochranné vrstvy byly připravené pomocí in-situ reakčních metod a tloušťka vrstev se pohybovala kolem $200\text{ }\mu\text{m}$. Ve všech třech pracích byly materiály vyhřátý na teploty $1500\text{ }^\circ\text{C}$ a isothermicky se zkoumalo jejich chování jako ochranného materiálu.

Systém $\text{TaB}_2\text{-TaC-SiC}$ [22] po oxidaci vytvoří ochranné sklo na bázi Ta-Si-O , které má mnohem větší viskozitu než samotné SiO_2 . To značně zlepší oxidační odolnost materiálu (po 400 hodinách byla hmotnostní ztráta pouze 1,6 % oproti SiO_2 , který v prvních hodinách dosáhl hmotnostní ztráty přes 9 %). Někoho by mohla překvapit přítomnost, na první pohled zbytečného, TaC. V práci [24] je popsáno, že TaC značně zlepšuje oxidační chování systému $\text{TaB}_2\text{-SiC}$, což bylo autory v článku [22] ukázáno také.

Systém $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ [23] je tvořen malými krystaly HfB_2 v povrchové vrstvě SiC, které se po oxidaci změny v HfO_2 a v HfSiO_4 . Kromě toho, že zlepšují spojení mezi SiO_2 sklem a mezi nezoxidovaným SiC (čímž napomáhají oxidační odolnosti uzavíráním difúzních kanálků), brání šíření trhlin a v některých případech je i zacelují. Je také jasně patrné zlepšení v ochraně materiálu oproti čistému SiO_2 , ačkoliv tento systém nedosahuje kvalit $\text{TaB}_2\text{-TaC-SiC}$.

Systém $\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,8}\text{B}_{2-x}\text{-SiC}$ by pak měl kombinovat výhodu obou zmíněných systémů. Přítomný tantal vytváří po oxidaci skelnou vrstvu Ta-Si-O , která brání oxidaci. V této vrstvě jsou zrna Hf-Ta-Si-O , která brání šíření trhlin. Takováto kombinace dosahuje výborných výsledků a hmotnostní nárůst po 1220 hodinách na teplotě $1500\text{ }^\circ\text{C}$ byl pouze 1,55 %. Na obrázku 2.2.7 je schéma z práce [21], kde je názorně ukázáno, jak různá ochranná vrstva funguje a jakou strukturu po oxidaci tvoří.

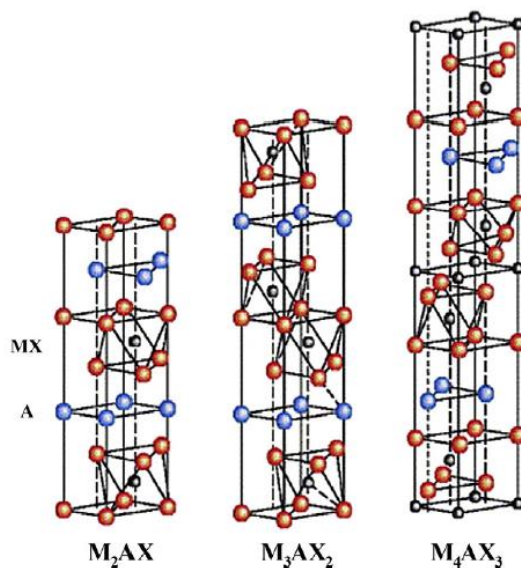


Obr. 2.2.7: Schéma vrstev na bázi Si, TaB_2-SiC/SiC , HfB_2-SiC/SiC a $Hf_{0,2}Ta_{0,8}B_{2-x}-SiC/SiC$ a struktury, které vzniknou po oxidaci za teplot $1500\text{ }^\circ\text{C}$.
Převzato z [21].

2.2.3 Podobné materiály – MAX fáze

Nabízí se srovnání diboridů přechodových kovů IV. B skupiny se strukturou zvanou MAX fáze, protože MAX fáze vykazují podobné chování jako diboridy přechodových kovů. Tedy, že se chovají současně jako keramika i jako kov. To je zapříčiněno jejich zvláštní strukturou, která je ukázána na obrázku 2.2.8. M (červená kolečka) značí atom kovu (metal), což je v případě MAX fází Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf nebo Ta. A (modrá kolečka) značí prvek skupiny A, tedy pro MAX fáze Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Tl nebo Pb. X je pak uhlík nebo dusík a na obrázku je značen černými kolečky. Max fáze tedy připomínají nanokompozitní sendvičovou strukturu, kdy tvrdé MX fáze jsou prolínány měkkými A fázemi. MAX fáze jsou vždy typu $M_{n+1}AX_n$ pro $n = 1, 2$, nebo 3 . Na obrázku 2.2.8 jsou tyto tři typy MAX fází ukázány [25]. Na druhé straně, MAX fáze tvoří také velmi snadno tuhé roztoky, a proto je stupeň volnosti v přípravě MAX fází velmi velký [26]. MAX fáze mohou být připravovány jako objemové materiály nebo pomocí PVD technik jako tenké vrstvy. Ačkoliv ne všechny kombinace jsou možné, příprava pomocí PVD umožňuje získat například materiál Ti_4SiC_3 , který je běžnými postupy nedosažitelný. V přehledové práci [27] jsou pečlivě shrnuty mechanické vlastnosti objemových MAX fází. V přehledovém článku [28] jsou

srovnány metody přípravy MAX fází a rozdíl v jejich vlastnostech v závislosti na typu materiálu – tenkovrstvém nebo objemovém.



Obr. 2.2.8: Model struktury MAX fází. Červené kuličky značí kovový prvek, modré prvek skupiny A a černé kuličky jsou uhlík nebo dusík. Převzato z [25].

Příprava MAX fází jako objemových materiálů je proces náročný na vysokou teplotu, která přesahuje obvykle 1000 °C. Tuto nevýhodu je možné vyřešit zavedením PVD naprašování. Energetický atomový tok způsobí snížení této teploty (obvykle je nutné zavést předpětí). Například pro Cr₂AlC či V₂GeC na přibližně 450 °C, Ti₂AlC nebo Ti₂GeC na přibližně 700 °C a pro složitější struktury Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂ nebo typy 413 na teploty 800–1000 °C.

Většina MAX fází jsou kompenzační vodiče (vedou elektrony i díry). Elektrickou rezistivitu budeme demonstrovat na systému Ti–A–C. Vezměme TiC, které vykazuje elektrickou rezistivitu 2 μΩm. Zavedením vrstvy A a vytvořením MAX struktury se sníží elektrická rezistivita o řád. Příčinou je přítomnost Si nebo Ge (v A vrstvě), která oslabí vazby Ti–C a tak podpoří kovové vazby Ti–Ti. Tím získá materiál silnější kovový charakter, což vede k větší vodivosti, než má samotné TiC. Zároveň je tím vodivost asymetrická – MAX fáze dobře vedou ve směru vrstev MX a špatně kolmo na tento směr. Vodivost MAX fází je dána hustotou elektronových stavů na Fermiho mezi. Minimální elektrická rezistivita pro tenkovrstevné materiály s titanem byla ukázána pro Ti₂GeC (0,15–0,2 μΩm) nebo Ti₂AlC (0,38 μΩm). Některé objemové MAX fáze vykazují supravodivost, např. Mo₂GaC, nebo Nb₂SnC. Supravodivost u tenkovrstevných MAX fází byla objevena pro Nb₂AlC (se supravodivým přechodem při 440 mK).

Z hlediska mechanických vlastností vykazují MAX fáze vysokou tvrdost, dobré elastické vlastnosti, ale z důvodu sendvičové struktury jsou současně velmi křehké a mají špatnou adhezi k povrchu. Ta se zhoršuje jevem zvaným anglicky *kinking*, kdy s přitlačením hrotu dochází k prohnutí tvrdých vrstev sendvičové struktury, které se „vyboulí“ a oddělí od substrátu. Z tohoto hlediska MAX fáze nejsou vhodný materiál pro ochranné aplikace. Naopak jsou velmi vhodné z hlediska svých tribologických vlastností pro prostředí s nízkou zátěžnou silou. Například Ti_3SiC_2 vykazuje ultra nízký koeficient tření $\sim 0,005$ při zátěžné síle 4–5 μN .

Max fáze se standardně netaví, ale dochází k jejich rozpadu (k dekompozici) z $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (s) na M_{n+1}X_n (s) + A (g nebo l). Například při zahřívání Ti_3SiC_2 , kdy jsou vrstvy Ti_3C_2 odděleny fází tvořenou atomy Si. Odstraněním vrstvy Si dojde ke zdvojení struktury $\text{TiC}_{0,67}$ a rotací Ti_3C_2 vrstvy dochází ke vzniku standardního TiC. Takto je zahájen rozpad MAX fází. Teploty, za kterých rozpad nastává, se mění v širokém rozsahu. Od 850 °C pro Cr_2GaN po 1800 °C (v článku [29] dokonce 2300 °C) pro Ti_3SiC_2 . Důvodem takto vysokých rozdílů v teplotách dekompozice je obrovský vliv nečistot v materiálu.

Přehled vlastností vybraných objemových (v horní části, označené „bulk“) a tenkovrstvých (ve spodní části) MAX fází je uveden v tabulce 2.2.2.

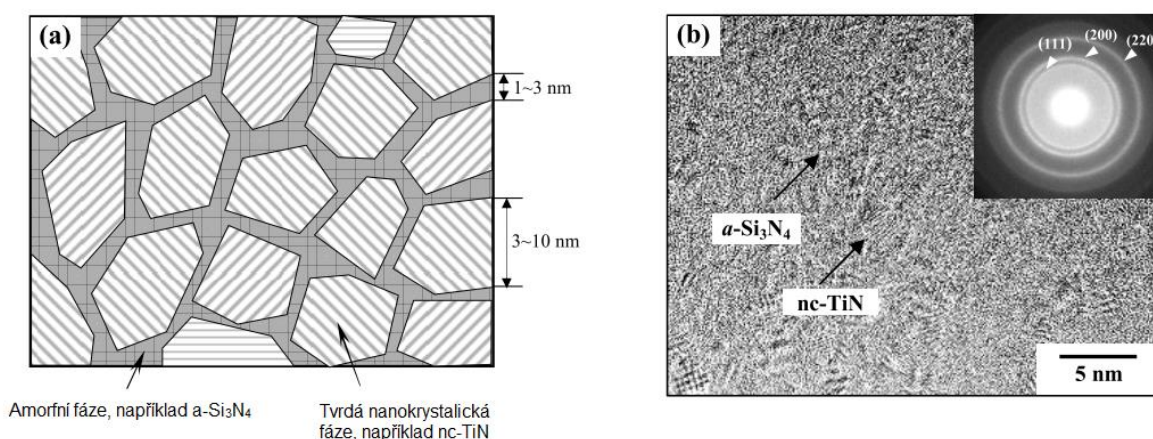
Tab. 2.2.2: Mechanické a elektrické vlastnosti vybraných MAX fází. Převzato a upraveno z prací: [30]^a, [26]^b, [31]^c, [32]^d, [33]^e, [34]^f.

Materiál	Elektrická rezistivita ($\mu\Omega\text{m}$)	Tepelná vodivost ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Tvrdost (GPa)	Youngův modul (GPa)
Ti_2AlC – bulk ^a	2,8	–	4,5–5,5	277
Ti_3AlC_2 – bulk ^{b,c}	0,36	–	5, 11,4	260
Ti_3SnC_2 – bulk ^b	–	–	9,3	245
Ti_3SiC_2 – bulk ^c	0,22	43	4	320
Ti_2AlN – bulk ^c	0,31	–	3,5	–
Ti_4AlN_3 – bulk ^c	2	12	2,5	310
Ti_2AlC – vrstva ^{a,d}	0,51, 2,27	–	15	240
Ti_3AlC_2 – vrstva ^d	0,44	–	20	260
Ti_3SiC_2 – vrstva ^e	0,25	–	30	343
Ti_3GeC_2 – vrstva ^f	0,5	–	19	300

2.3 Multikomponentní vrstvy

2.3.1 Struktura a unikátní vlastnosti nanostrukturálních materiálů

Nanokompozitní multikomponentní povlaky představují novou generaci materiálů. Jsou složeny nejméně ze dvou oddělených fází s nanokrystalickou nebo s amorní strukturou. Dvoufázové nanokompozity vykazují výjimečně vysokou tvrdost, pokud jsou tvořeny tvrdou fází nc -MN (kde nc značí nanokrystalické a M je libovolný přechodový kov, jako Ti, Zr, W, Cr, Hf, Mo, Al, atd.) v kombinaci s jinou tvrdou fází (např. a - Si_3N_4 , a - TiB_2 , a - B_4C , atd.), zde a značí amorní charakter. Tento princip je ukázán na obrázku 2.3.1 převzatém z práce [35]. Obrázek 2.3.1 a) zobrazuje schématický návrh supertvrdeho materiálu, který vychází ze studie [36]. Obrázek 2.3.1 b) je HRTEM snímek skutečného materiálu Ti-Si-N vycházející ze studií [37,38]. Můžeme vidět malá (jednotky nm) zrna tvrdého nanokrystalického TiN v amorní matici Si_3N_4 .



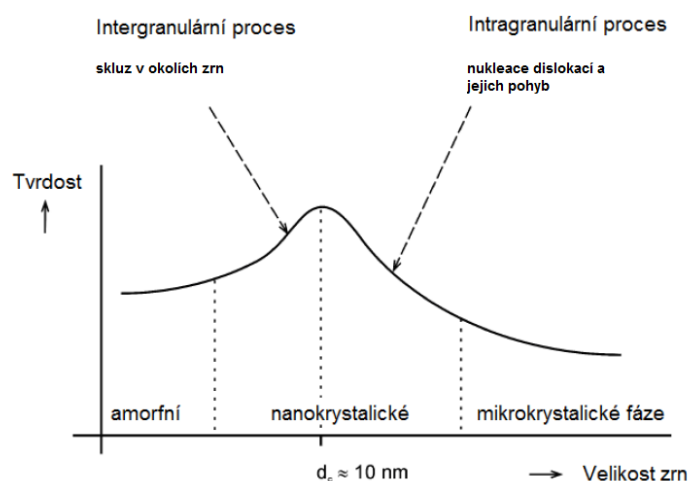
Obr. 2.3.1: a) Schématický návrh nanostrukturálního kompozitu a b) HRTEM snímek vybraných oblastí z nanokompozitní vrstvy TiSiN. Převzato a upraveno z práce [35].

Jinou možností, jak získat velmi tvrdé nanokompozity, je kombinace tvrdého nc -MN s měkkou fází (např. Cu, Ni, Y, Ag, etc.). Je třeba říci, že tvrdost dvoufázového nanokompozitu není pouhým součtem tvrdostí jeho fází, ale může dosahovat mnohem vyšší (i třeba dvojnásobnou) hodnotu, jak demonstruje vztah 2.3.1, kde H_n je tvrdost nanokompozitu, V_n je jeho objem, H_1 a H_2 jsou tvrdosti a V_1 a V_2 jsou objemy fází tvořících tento nanokompozit [39]:

$$H_n V_n > H_1 V_1 + H_2 V_2. \quad (2.3.1)$$

Na obrázku 2.3.2 je ukázán vliv velikosti zrn na tvrdost vzorku. V případě, že se velikost nanokrystalů pohybuje kolem 10 nm, dosahuje tvrdost vzorku maxima. Pokud dojde ke zmenšení nanokrystalů (k amorfizaci materiálu), dochází k poklesu tvrdosti vlivem skluzů po hranicích zrn. Dojde-li naopak ke zvětšení nanokrystalů, dochází k poklesu tvrdosti vlivem nukleace dislokací uvnitř zrn. Tyto jevy objasňuje Hall–Petchův zákon [40,41].

V materiálech složených z malých zrn, jejichž průměr se pohybuje kolem deseti nanometrů, je množství atomů na okrajích zrn větší než 10 % atomů tvořících zrna. Dislokace tak nemají možnost se vytvořit. Hlavní roli tedy hrají chemické vazby mezi jednotlivými prvky v materiálu. Vlastnosti takových nanokompozitních materiálů tedy závisí hlavně na velikosti zrn, prvkovém a fázovém složení, na krystalografické orientaci a na geometrii a struktuře mřížky. Aby došlo ke zvýšení tvrdosti, musí existovat alespoň dva odlišné typy zrn (případně nanokrystalická zrna v amorfni matici). Toto navýšení tvrdosti navíc není v principu doprovázeno navýšením tlakového pnutí v tenké vrstvě [42].



Obr. 2.3.2: Vliv velikosti zrn na tvrdost nanokompozitních materiálů – demonstrace Hall–Petchova zákona. Převzato z [43].

Další možností, jak zvýšit tvrdost materiálů, je navýšit energii, kterou do vrstvy dodáme během jejího růstu. Přitom ale často dochází k navýšení tlakového pnutí ve vrstvách. O tom se bude podrobněji psát v kapitole 2.4.

Výhodou nanokompozitních materiálů ale není jen možnost připravovat tvrdé materiály s nízkým tlakovým pnutím. Vhodnou kombinací fází může dojít ke vzniku materiálů s vhodnou kombinací vlastností. Dobrým příkladem může být například materiál Ti–Si–B [44]. Takový materiál vykazuje kombinaci vysoké tvrdosti při nízkém tlakovém pnutí a poměrně vysokou oxidační odolnost. Strukturu tvořily krystaly TiB_2 v amorfni matici tvořené křemíkem a bórem. Je vidět, že navýšením koncentrace křemíku v takovéto vrstvě dojde ke zlepšení oxidační odolnosti za cenu poklesu

tvrdosti. V kapitole 2.3.3 bude ukázáno, že systém ZrBCN dosahuje kombinace vysoké tvrdosti, elektrické vodivosti a oxidační odolnosti.

Příčinou vzniku takovýchto unikátních materiálů je fakt, že PVD technologie umožňuje pracovat daleko od termodynamické rovnováhy a vytvářet tak materiály, které se v přírodě samozřejmě nevyskytují a které by při rovnovážném procesu vzniknout nemohly. Tenké vrstvy s říditelným prvkovým složením a s říditelnou strukturou vedou na nepřehledné množství nových a zajímavých materiálů s unikátními kombinacemi vlastností.

Základní poznatky o nanokompozitních tenkovrstvých materiálech a jejich průmyslových aplikacích jsou shrnuty ve studiích [42,45,46]. Přehledem zajímavých tenkovrstvých materiálů, které se svým chováním a složením blíží materiálům z výsledkové části této práce, se budou zabývat následující podkapitoly.

2.3.2 Tenké vrstvy na bázi diboridů a nitridů Ti

Titan jako nejdostupnější zástupce kovů IV. B skupiny je nejčastěji používán v průmyslu a byl i velmi podrobně zkoumán. Zejména pak jeho nitridy a diboridy. Titan je prvek vynikající svou tvrdostí a nízkou hmotností. Kromě toho je také ve velké míře biokompatibilní.

Nitrid titanu nachází široké uplatnění v mnoha odvětví průmyslu, zvláště pak na řezné nástroje. Vyniká vysokou tvrdostí a zlatou barvou vhodnou i pro dekorativní použití. Také jeho oxidační odolnost je poměrně dobrá. Tento materiál se hojně zkoumal v posledních dvou desetiletích minulého století. Dnešní materiálová věda navrhuje vylepšit vlastnosti TiN přidáním dalšího prvku. Z hlediska zaměření této disertační práce budeme zkoumat jen vliv bóru a křemíku na vlastnosti TiN.

Analýzou vlivu křemíku na strukturu a vlastnosti TiSiN vrstev se zabývala práce [47]. Pomocí magnetronového naprašování ze dvou terčů (Ti a Si) v reaktivní atmosféře Ar + N₂ došlo na rotujícím substrátu k vytvoření tenkých vrstev Ti(Si)N. Čistý materiál TiN vykazoval sloupcovou strukturu, ale přidávání křemíku způsobovalo rozpad této struktury a vznik nanokrystalů TiN v amorfni matrici SiN. To je doprovázeno nárůstem tvrdosti a lepší odolností proti opotřebení.

V dříve zmíněné práci [37] byly zkoumány vrstvy TiSiN připravené dc reaktivním magnetronovým naprašováním. Byl zkoumán vliv křemíku na strukturu a vlastnosti materiálů TiSiN. Ideální tvrdé struktury, tedy struktury ukázané a diskutované již v předchozí podkapitole na obrázku 2.3.1, bylo dosaženo při 11 % Si ve vrstvách. Takovýto nanostrukturální materiál dosahoval vysoké tvrdosti ($H = 38$ GPa). Pokud bylo v materiálu křemíku méně (7,5 %), vykazoval materiál strukturu typickou pro polykrystalický TiN bez reflexí od Si₃N₄, což značí, že křemík byl ve vrstvách pouze

v amorfni fázi a tvrdost klesla na 30 GPa. Pokud bylo v materiálu křemíku více (28 %), struktura byla amorfni a tvrdost klesla na 28 GPa.

V práci [36] se ukazuje, že materiál TiSiN připravený metodou CVD z plynů TiCl_4 a SiH_4 může dosahovat ještě mnohem vyšších tvrdostí, ačkoliv autor přiznává, že v práci uvádí tvrdost plastickou a ne elastickou, jak je dnes obvykle zvykem (a i ve výsledkové části této disertační práce bude uváděna elastická tvrdost). Materiál obsahující 21,46 % Si vykazuje strukturu nanokompozitního TiN a TiSi_2 v amorfni matici Si_3N_4 a TiSi_2 může dosahovat plastické tvrdosti až 100 GPa.

V práci [48] je vrstva TiSiN připravena depozicí obloukovým výbojem. Autoři ukazují vliv křemíku na strukturu a na pnutí v TiSiN vrstvách. S nárůstem křemíku je opět pozorovatelný rozpad sloupcové struktury na amorfni. V jiné práci [49] stejných autorů je dosaženo TiSiN s poměrně dobrými tribologickými vlastnostmi (koeficient tření 0,7) a s tvrdostmi přesahující 40 GPa.

V článku [50] je popsáno další navýšení tvrdosti přidáním uhlíku do celkové struktury (nanokompozit byl pak tvořený nc-TiCN v amorfni matici SiCN) vrstev připravených pomocí CVD. Nejlepší vrstva TiSiN v té práci dosahuje tvrdosti 3700 HV. Přidáním uhlíku dojde ke zvýšení maximální tvrdosti na hodnoty 4100 HV.

Oxidační odolností materiálů TiSiN se zabývá práce [51]. Zde je materiál připravený pomocí obloukového naprašování. Je zkoumáno izotermické žhání při teplotě 800 °C a dynamické žhání až do 1000 °C. Je ukázáno, že přidáním křemíku do struktury TiN dochází ke zlepšení oxidační odolnosti (kritická teplota⁴ vzrostla z 544 °C pro čistý TiN na 741 °C pro TiSiN s poměrem Si/Ti = 0,1) a navýšení tvrdosti. Hmotnostní změna po dvou hodinách izotermického žhání na 800 °C byla menší než 0,2 mg.cm⁻² a přítomnost amorfniho SiN navíc vytváří ochrannou vrstvu, která brání penetraci kyslíku do materiálu.

Kromě nitridů přechodových kovů (jako je například TiN) jsou významnou skupinou také jejich diboridy. Ty v některých případech vykazují schopnost samouspořádání, tedy vytvoření struktury pro takový materiál typické. Pro materiál TiB_2 je to sloupcová struktura.

V práci [52] byly připraveny velmi tvrdé tenké vrstvy $\text{TiB}_{2,4}$ ($H = 60$ GPa) pomocí pulzního magnetronového naprašování ze stochiometrického terče TiB_2 . Vrstvy byly po depozici vyžhány na 700 °C, čímž bylo potlačeno silné tlakové pnutí, ale tvrdost byla zachována. Článek se zabývá objasněním příčin vedoucích k velmi vysoké tvrdosti pomocí strukturních analýz (HRTEM a XRD). Vrstvy mají sloupcovou strukturu, kdy větší sloupce o průměru 20 nm jsou tvořeny menšími sloupečky s průměrnou délkou 5 nm ve směru růstu tenké vrstvy. Je velmi nepravděpodobné, aby se při takto malém rozměru vytvářely dislokace, ale kdyby se přece jen během indentačního testu vytvořily, bude jejich pohyb zastaven ultra tenkou fází (zhruba 0,5 nm), tvořenou atomy boru.

⁴ Tedy teplota, kdy vzorek začíná oxidovat

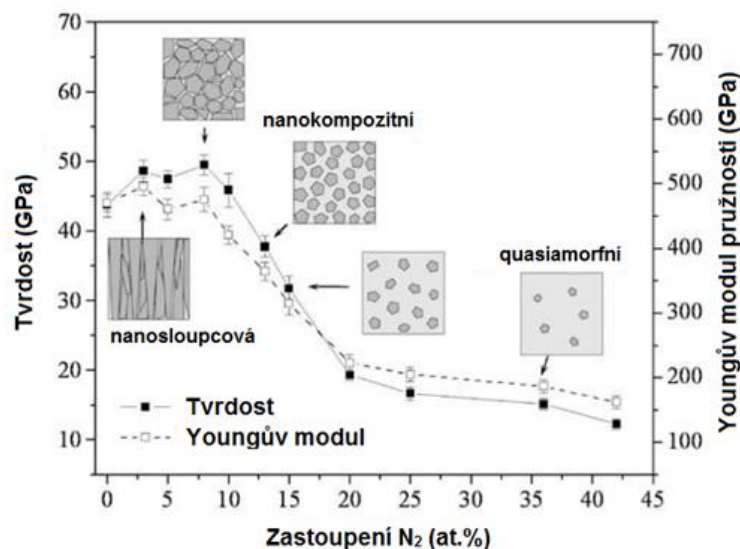
Tato specifická struktura zabraňuje formování dislokací a jejich šíření, v důsledku čehož dochází k rapidnímu navýšení tvrdosti těchto materiálů. Navíc jsou kohezivní síly v amorfním okolí nanosloupců, které vykazují obvykle nižší odolnost proti zkroucení při indentačním testu [53], posíleny přítomností atomů B, jež také brání skluzu na okolí krystalů. Tyto dva efekty jsou zodpovědné za vysokou indentační tvrdost materiálu $\text{TiB}_{2,4}$ [52]. Vrstvy $\text{TiB}_{2,4}$ popisuje i práce [54], kde se podařilo získat materiál, který vykazoval velmi vysokou tvrdost 72 GPa, H/E^* 0,15 a elastickou vratnost 82 %.

Vrstvy TiBCN mohou být připraveny pomocí CVD [55] nebo PVD technik. Strukturou materiálu TiBCN v závislosti na množství Ti (řízeného pomocí elektrických proudů na terčích Ti a BC v reaktivní atmosféře) ve vrstvách při depozici pomocí obloukového výboje se zabývala práce [56]. Bylo ukázáno, že vrstva připravená s malým množstvím Ti vykazuje amorfní strukturu. Přidáním Ti dochází ke vzniku drobných nanokrystalů $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, které byly dokonce jemnější než krystaly referenčního TiN. Při velkém obsahu Ti ve vrstvách docházelo ke vzniku mikrostruktury tvořené krystaly $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ a TiB v amorfní matici TiBCN.

Další studie [57] ukazuje podobný materiál a kromě struktury hodnotí i jeho vlastnosti. Vrstvy TiBCN jsou v tomto případě připraveny magnetronovým naprašováním ze dvou terčů (titanového a B_4C). Prvkové složení, a tedy i struktura a vlastnosti vrstev TiBCN, byly řízeny pomocí změny průtoku N_2 . Vrstvy TiBCN připravené s maximálním průtokem dusíku (75 sccm) měly prvkové složení Ti = 10,8 %, B = 19,5 %, C = 1,3 %, N = 66,9 % a na rentgenogramu (XRD) vykazovaly pouze dva dominantní píky od TiCN (200) a od TiB_2 (001). Oproti tomu materiál připravený s minimálním průtokem N_2 (20 sccm) vykazoval prvkové složení Ti = 29,4 %, B = 27,6 %, C = 6,3 %, N = 34,1 % a na rentgenogramu tři píky od TiB_2 (roviny (001), (002) a (110)) a dva od TiCN (roviny (111) a (200)). To se projevilo zlepšením mechanických vlastností a zhoršením tribologických vlastností. Tvrdost vzrostla z 21,5 GPa pro vrstvu s velkým průtokem dusíku na 34,3 GPa pro vrstvu s malým průtokem dusíku. Opotřebením materiálu naopak stoupl $0,165 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ na $0,744 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$. K podobným výsledkům vlivu množství dusíku na strukturu a tvrdost vrstev TiBCN dochází i článek [58]. V závěru práce [57] autoři navrhuje vylepšení vlastností jejich vrstev TiBCN navýšením množství uhlíku ve vrstvách připouštěním acetylenu, nebo metanu, během reaktivního depozičního procesu.

Vrstvami TiBCN se zabývá i článek [59], kde je popsán vliv dusíku v tenkých vrstvách na jejich strukturu a jejich mechanické a tribologické vlastnosti. Vrstvy byly připraveny pulzním magnetronovým naprašováním složeného terče TiBC v reaktivní atmosféře s různým zastoupením dusíku. Na obrázku 2.3.3 je schématicky ukázána struktura vrstev TiBCN v závislosti na množství dusíku ve vrstvách a jejich naměřená tvrdost a Youngův modul pružnosti. Je vidět, že vrstvy bez dusíku nebo s nízkým zastoupením dusíku vykazují sloupcovou strukturu a nižší tvrdost (ale stále velmi vysokou, kolem 48 GPa) než nanokompozitní vrstvy vzniklé přidáním 7,5 at.% dusíku ($H > 50 \text{ GPa}$). S dalším nárůstem dusíku dochází ke zmenšování velikosti nanokrystalů a k nárůstu podílu amorfní fáze, což je doprovázeno poklesem tvrdosti ($H = 13 \text{ GPa}$ pro

amorfní vrstvu obsahující 42,5 at.% N₂) a Youngova modulu. S nárůstem dusíku ve vrstvách z 0 na 42,5 at.% dochází k poklesu koeficientu tření (z 0,70 na 0,55). Zajímavější je chování rychlosti otěru, protože ta klesá z $5 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ pro vrstvu připravenou v čistém argonu na $1 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ pro vrstvu obsahující 15 at.% dusíku a poté roste. Pro vrstvu s obsahem dusíku 42,5 at.% nabývá hodnoty $5,5 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$.



Obr. 2.3.3: Tvrдость a Youngův modul vrstev TiBCN spolu s modelovou strukturou v závislosti na zastoupení N₂ ve vrstvách. Převzato a upraveno z práce [59].

V již zmíněné práci [44] je připraven systém TiBSi magnetronovým naprašováním, kde se změnou pozice substrátů měnilo prvkové složení vzniklých vrstev. Byly zkoumány mechanické vlastnosti a oxidační odolnost a bylo ukázáno, že s nárůstem křemíku ve vrstvách TiBSi dochází ke snížení tvrdosti materiálů (z 24 GPa na 14 GPa při zvýšení Si ve vrstvách z 20 at.% na 5 at.%), ale ke zlepšení jeho oxidační odolnosti, kdy maximální hmotnostní nárůst při teplotě 900 °C poklesl z 0,6 mg/cm² pro vrstvy bez Si na 0,1 mg/cm² pro vrstvy s 15 at.% Si. V práci [60] je zkoumán materiál TiSiBC připravený magnetronovým naprašováním z hlediska struktury, mechanických a tribologických vlastností. Vrstvy vykazovaly amorfní strukturu s nanokrystaly TiB₂ a s fázemi obsahujícími Ti, Si a TiC, jež vedly k dosažení vyšších tvrdostí (až 45 GPa), kterou autoři vysvětlují přítomností nanometrických zrn v amorfní matici TiSiBC.

Materiál TiSiBCN připravený pomocí nevyváženého magnetronového rozprašování sloučeninového terče TiB₂-TiC a z terče tvořeného čistým Si byl popsán v publikaci [61]. Bylo ukázáno, že přidáváním křemíku dochází k amorfizaci struktury, která byla od 14 at.% Si v materiálu plně amorfní. To bylo doprovázeno snížením drsnosti (navýšením křemíku na 5 at.% klesne R_a z 1,2 nm pro čisté TiBCN na 0,2 nm), snížením tvrdosti a poměru H/E* (navýšením křemíku na 5 at.% klesne H ze 47 GPa pro čisté TiBCN na 37 GPa a H/E* z 0,10 na 0,98). Další navyšování křemíku až na 15 at.% vede k poklesu tvrdosti až na 25 GPa, ke snížení elastické vratnosti (která vykazuje lehce rostoucí trend až po 7 at.% Si, kolem 50 %, aby pak prudce klesla na 30 % při

15 at.% Si v materiálu) a k nárůstu vnitřního pnutí z tlakových 0,5 GPa pro TiBCN až na tahových 2,7 GPa pro TiSiBCN připravené s 15 at.% Si v materiálu. Podobné trendy sledují autoři i v práci [35].

2.3.3 Tenké vrstvy na bázi diboridů a nitridů Zr

Materiálům na bázi diboridů a nitridů zirkonia bylo zatím v literatuře věnováno mnohem méně studií i přesto, že materiály na bázi ZrB_2 vykazují obecně vyšší oxidační odolnost, vyšší tvrdost a vyšší elektrickou vodivost než podobné materiály na bázi TiB_2 (viz kapitola 2.2). Hlavním důvodem je nižší cena titanu než zirkonia, ale zatím i nižší zájem průmyslu o vysokoteplotní aplikace tenkovrstvých materiálů.

Vrstvám ZrN je věnována například práce [62], kde je zirkoniový terč rozprašován iontovým tokem argonu a dusíku. Nadeponované vrstvy vykazují sloupcovou strukturu a s přibývajícím množstvím dusíku postupně amorfizují. V práci [63] je zkoumána struktura a elektrické vlastnosti vrstev ZrN připravených dc magnetronovým naprašováním. Ukazuje se, že s přibývajícím množstvím dusíku dochází k poklesu elektrické vodivosti vrstev ZrN a samozřejmě také k jejich amorfizaci.

Vrstvy ZrB_2 byly připraveny v práci [64] pomocí dc magnetronového naprašování. Vykazovaly hustou nanosloupcovou strukturu, která vedla k vysoké tvrdosti 29,5 GPa (vysvětlována strukturou a také přítomností silných kovalentních vazeb B–B). Moderní metodou HiPIMS byly připraveny vrstvy ZrB_2 v práci [65], kde je zkoumán hlavně vliv parametrů pulzu na strukturu a elektrickou rezistivitu materiálu. Nejvodivější vrstvy ZrB_2 dosahovaly v této práci elektrické rezistivity $1,8 \mu\Omega m$ a měly hustou hladkou nanosloupcovou strukturu. Elektrická rezistivita vrstev ZrB_2 byla zkoumána i v práci [66], kde dosahovala hodnot $1,75 \mu\Omega m$.

Na Katedře fyziky Západočeské univerzity v Plzni byly připraveny tvrdé nanokrystalické vrstvy ZrBC(N) s nízkým a vysokým obsahem zirkonia [67]. Vrstvy ZrBC připravené s 15 % Zr v erozní zóně terče byly typu ZrB_2 . Vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}$ připravená v čistém argonu vykazovala sloupcovou strukturu a měla vysokou tvrdost 37 GPa při nízkém tlakovém pnutí 0,4 GPa a velmi nízkou elektrickou rezistivitu $2,3 \mu\Omega m$. Druhým zajímavým materiálem byla nanokompozitní vrstva $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ připravená s 45 % Zr v erozní zóně terče a s 5 % N_2 v reaktivní atmosféře. Vrstva vykazovala tvrdost 37 GPa při nízkém tlakovém pnutí 0,6 GPa a velmi nízkou elektrickou rezistivitu $1,7 \mu\Omega m$. Oba tyto materiály vykazovaly dobrou oxidační odolnost do 600 °C.

Materiály ZrSiBCN pro vysokoteplotní aplikace byly připraveny také na našem pracovišti a jsou analyzované v disertační práci [68]. Vycházelo se z materiálu ZrBC s 15 % Zr v erozní zóně terče (vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}$). Nejprve se do tohoto systému přidával křemík a bylo ukázáno, že ideální odolnost proti oxidaci je získána při 20 % Si v erozní zóně terče, kde po žíhání ve vzduchu do 800 °C rychlostí 10 °C/min byla

naměřena tloušťka oxidové vrstvy pouze 53 nm. Tato vrstva vykazovala nízkou elektrickou rezistivitu $9 \mu\Omega\text{m}$ a vysokou tvrdost 22 GPa. Do tohoto materiálu byl posléze přidáván dusík, aby se docílilo zvýšení oxidační odolnosti. Vrstva ZrSiBCN připravená s 20 % N_2 v reaktivní atmosféře vykazovala vysokou tvrdost 19 GPa a výborné oxidační chování do 1300 °C (tloušťka oxidové vrstvy byla pouze 251 nm po žíhání ve vzduchu do 1300 °C rychlostí 10 °C/min).

2.3.4 Tenké vrstvy na bázi diboridů a nitridů Hf

Tenkovrstvé materiály na bázi diboridů a nitridů Hf jsou velmi málo prozkoumanou oblastí i přesto, že materiály na bázi HfB_2 vykazují vyšší odolnost proti vysokým teplotám při zachování vysoké tvrdosti a vysoké elektrické a tepelné vodivosti než podobné materiály na bázi TiB_2 a ZrB_2 (kapitola 2.2). Také zde je významným důvodem cena hafnia.

Vrstvám HfN se věnuje článek [69], kdy byly vrstvy HfN připravené rf magnetronovým naprašováním z terče HfN v čistém Ar. Řízením pomocí tlaku, teploty substrátů a výkonu rf zdroje bylo dosaženo vrstev HfN o různém poměru N/Hf od 0,8 do 0,88. Byla měřena elektrická rezistivita těchto vrstev a bylo dosaženo hodnoty $0,48 \mu\Omega\text{m}$ (rezistivita objemového HfN je $0,33 \mu\Omega\text{m}$) pro vrstvu s poměrem N/Hf 0,8 připravenou za teploty substrátů 400 °C, tlaku 1 Pa a výkonu rf zdroje 30 W.

V článcích [70,71] se autoři zabývají snížením vysokého vnitřního pnutí ve vrstvách HfN připravených rf reaktivním naprašováním ostřelováním povrchů nadepodovaných vrstev ionty o dané energii. Vrstvy po depozici vykazovaly vysoké tlakové pnutí až 5,5 GPa. Ostřelováním ionty uhlíku bylo toto pnutí sníženo až na 3,5 GPa (tlakového pnutí). Ostřelováním ionty zlata dokonce až na 1 GPa (tlakového pnutí).

Tenkou vrstvu HfB_2 připravenou rf magnetronovým naprašováním popisuje článek [72]. Byl ukázán vliv teploty substrátů, rf výkonu a tlaku na elektrickou rezistivitu a pnutí ve vrstvách HfB_2 . Podrobněji je tento článek diskutován v kapitole 2.4.3. Elektrickou rezistivitou vrstev HfB_2 připravených metodou CVD z prekurzoru $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ se zabývala práce [73], kde vyšla v rozpětí 4,4 – 1410,0 $\mu\Omega\text{m}$.

V článku [74] zkoumají autoři vrstvy HfB_2 a HfBN připravené metodou CVD ve vysokovakové komoře z prekurzoru $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$. K reakci, která rozkládá $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ na HfB_2 (s), B_2H_6 (g) a 5H_2 , dochází při teplotách 200 °C. Vrstvy nadepodované při teplotách substrátů 400–800 °C jsou málo husté a mají slabou sloupcovou strukturu. Na druhou stranu, vrstvy připravené za nízkých teplot vykazují hladkou a hustou amorfni strukturu. Řešením je žíhání vrstev po depozici ve vakuu na teploty vyšší než 600 °C. Tak je možné vytvořit nanokrystalickou vrstvu HfB_2 (velikost krystalů byla kolem 12 nm). Takové vrstvy vykazovaly vysokou tvrdost až 40 GPa. V dalším článku stejných autorů [75] jsou ještě ukázány dobré tribologické vlastnosti těchto nanokrystalických vrstev.

Dále se v práci [74] zkoumá vrstva HfBN připravená přidáním atomárního N z plazmatu do reakce s $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$. Materiál HfBN byl amorfni, ale po vyžhání na teploty 700 °C zkrystalizoval. Oproti HfB_2 zde byla indikována menší krystalinita. Samotné HfBN vykazovalo tvrdost jen 20 GPa, ale bylo ukázáno, že multivrstva HfB_2 a HfBN vykazuje tvrdost přes 33 GPa. Zde by mělo být zmíněno, že autoři volili velmi nízké zátěže, jen do 8 mN, což mohlo způsobit nadhodnocení naměřené tvrdosti.

V práci [76] je rf magnetronovým naprašováním ze sintrovaného terče HfB_2 připravena vrstva HfB_2 na ocelových substrátech za teploty 500 °C s předpětím 50 V. Pro srovnání byl připraven tavením elektronovým obloukem monokrystal HfB_2 . Bylo ukázáno, že nanokrystalická vrstva (s jemnou velikostí zrn 20–30 nm) o složení $\text{HfB}_{2,7}$ vykazuje tvrdost 44 GPa, tedy o 15 GPa vyšší než monokrystal HfB_2 . Poměr H/E^* byl 0,11 (oproti 0,05 u monokrystalu) a elastická vratnost 87 % (oproti 47 %). V navazující studii [77] byl zkoumán vliv předpětí a vliv teploty substrátů na strukturu a tvrdost vrstev HfB_2 připravených rf magnetronovým naprašováním. Bylo ukázáno, že maximální tvrdosti (až 44 GPa) bylo dosaženo u materiálů vykazujících sloupcovou strukturu připravených při záporném předpětí -50 V a teplotě substrátů 500 °C a překvapivě i při předpětí +50 V a teplotě substrátů do 100 °C (bez vyhřívání). Důvodem takto tvrdého materiálu je podle autorů potlačení pnutí, které vzniká při rozprašování hafnia, a tedy snazší krystalizace HfB_2 , jež vede k tvrdému nanosloupcovému materiálu. Postupnou amorfizací, které je dosaženo snižováním teploty substrátů, byl získán amorfni materiál HfB_2 dosahující tvrdosti kolem 13 GPa. V závěru této práce byly popsány dvě vrstvy HfBN připravené s 5 a 10 % N_2 v reaktivní atmosféře. Obě byly amorfni a nedosahovaly tvrdosti přes 10 GPa. I v této práci autoři volili velmi nízké zátěže, dokonce jen do 5 mN, což jim mohlo měřené tvrdosti nadhodnotit.

Obsáhlá studie [78] zabývající se diboridy přechodových kovů zahrnuje i materiály HfB_2 a $\text{Hf}(\text{B},\text{N})$. Studie se zaměřuje na analýzu mechanických a tribologických vlastností vrstev připravených rf magnetronovým naprašováním v inertní nebo reaktivní atmosféře (pro tvoření nitridů) za různých tlaků. Vrstvy byly také žhány na teploty 400 a 650 °C. Koeficienty tření zkoumaných materiálů se pohybovaly mezi 0,75 a 0,95.

V práci [79] byly připraveny vrstvy HfSiN metodou IBAD (*ion beam assisted deposition*). Byla studována jejich struktura pomocí XRD, kde byly nalezeny fáze HfN a Si_3N_4 . Vrstvy byly připraveny na slitinu magnezia AZ31 a dosahovaly tvrdosti 9,5 GPa, což je mnohem více, než má samotná slitina. Hlavním zaměřením této práce bylo antikorozi chování materiálu. Bylo ukázáno, že vrstva HfSiN zlepšuje korozní chování původní slitiny více než třikrát.

2.4 Vnitřní pnutí v tenkých vrstvách

2.4.1 Charakterizace vnitřního pnutí

Na začátku kapitoly 2.3 bylo zmíněno, že získání tvrdých materiálů je možné navýšením energie dodané do vrstvy během jejího růstu. To je samozřejmě pravda, ale zvýšení energie dodané do vrstvy má často za následek také navýšení tlakového vnitřního pnutí v tenké vrstvě, což může v krajním případě vést i k odloupení vrstvy (tzv. *buckling*).

Energie dodávaná do vrstvy je klíčovým parametrem růstu vrstvy a může být dodávána třemi hlavními způsoby. Výchřevem substrátů, pomocí iontů a kondenzujících atomů dopadajících na rostoucí vrstvu nebo chemickými reakcemi ve vznikající vrstvě.

Energie dodaná výchřevem substrátů je obtížně kvantifikovatelná, protože závisí na mnoha parametrech, jako je typ výchřevu, tepelná vodivost substrátu a tepelná vodivost vznikající tenké vrstvy. Ukazuje se, že velkou roli hraje poměr T_s/T_m , kde T_s je teplota substrátů a T_m je bod tání vytvářeného materiálu.

Energie dodaná do vrstvy pomocí iontů E_i [80] může být vyjádřena pomocí vztahu 2.4.1, který platí za konstantní teploty substrátů T_s :

$$E_i = e(V_p - V_s) \frac{v_i}{v_{ca}} \approx U_s \frac{i_s}{a_D}, \quad (2.4.1)$$

kde E_i je energie dodaná do vrstvy pomocí iontů, e je elementární náboj, V_p je elektrický potenciál plazmatu, V_s je elektrický potenciál na substrátu, v_i je tok iontů na substrát (resp. na rostoucí vrstvu) a v_{ca} je tok kondenzujících atomů na substrát (resp. na rostoucí vrstvu). U_s je pak předpětí na substrátech, i_s je elektrický proud iontů na substrát a a_D je depoziční rychlost.

Energie dodaná do vrstvy pomocí kondenzujících atomů E_{ca} je obvykle mnohem nižší než energie dodaná ionty či pomocí výchřevu. Její role začíná mít význam ve chvíli, kdy střední volná dráha atomů je větší než vzdálenost terč–substrát (tedy za nízkých tlaků, neboť platí Daltonův zákon [81], vztah 2.4.2, kde λ je střední volná dráha a p je tlak) a za předpokladu, že je terč tvořen velmi těžkými atomy (např. Hf, Ta), protože potom dochází k tzv. peening efektu [82], který může značně navýšit energii dodanou do vrstvy a může tak přispět k navýšení tlakového pnutí. Peening efektem se bude tato práce zabývat později v této kapitole. Platí:

$$\lambda \approx 0,4/p. \quad (2.4.2)$$

Poslední možností, jak navýšit energii dodanou do vrstvy, je pomocí chemických reakcí, ke kterým může dojít při růstu vrstvy. Tyto reakce mohou být exotermické (tedy uvolní se teplo, které navýší energii ve vrstvě) nebo endotermické (tedy spotřebuje se teplo, které sníží energii ve vrstvě). Vzhledem k povaze této práce nebudou chemické reakce podrobněji diskutovány.

Metoda použitá pro přípravu tenkých vrstev v celé této práci, tedy pulzní magnetronová depozice (více o ní v kapitole 4.1.3) využívá krátkou dobu, kdy dojde k překmitu napětí do kladných hodnot. V tomto krátkém intervalu jsou rostoucí vrstvy bombardovány ionty o vysoké energii a to má za následek hustou strukturu, ale zároveň často dochází k navýšení energie do vrstvy dodané, a tedy i k navýšení vnitřního pnutí.

Vnitřní (residuální) pnutí tenkých vrstev je velmi důležitým parametrem charakterizujícím tenkou vrstvu, ovlivňuje její vlastnosti a má zásadní vliv na adhezi tenké vrstvy. Pnutí silně souvisí právě s energií dodanou do vrstvy během její přípravy. Mějme nějakou kritickou energii E_c . Je-li energie, dodaná do vrstvy při její přípravě, vyšší než energie E_c , dostáváme kompaktní a hustou strukturu tenkých vrstev s hladkým povrchem. Tyto vrstvy budou v tlakovém (kompresním) pnutí. Je-li naopak energie do vrstvy dodána menší než E_c , dostáváme porézní, měkký materiál s matným povrchem. Taková tenká vrstva vykazuje tahové pnutí (tensilní) [40].

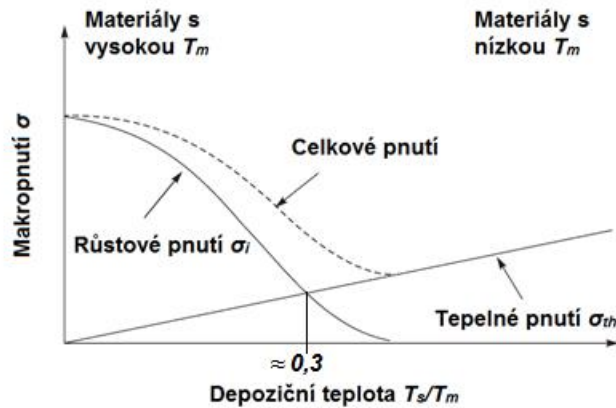
Vnitřní pnutí se skládá ze dvou složek. Z růstového (intrinsického) pnutí σ_i , které je generováno růstem tenké vrstvy a ovlivňováno energií do vrstvy dodané, a z tepelného pnutí σ_{th} , které vzniká rozdílným koeficientem tepelné roztažnosti mezi tenkou vrstvou a substrátem. Tepelné pnutí se dá poměrně dobře vyjádřit pomocí vztahu 2.4.3, kde E je biaxiální elastický modul pružnosti tenké vrstvy, T_s je teplota substrátu při přípravě tenké vrstvy, T je teplota, při které se pnutí měřilo, α_f je koeficient tepelné roztažnosti tenké vrstvy, α_s je koeficient tepelné roztažnosti substrátu. Protože je obtížné obě složky pnutí od sebe odlišit, je výhodné připravovat tenké vrstvy za poměru T_s/T_m (T_m je bod tání materiálu tenké vrstvy) rovném 0,3 a menším, protože tehdy začne složka tepelného pnutí být zanedbatelně menší oproti složce pnutí růstového. Přehledně to ukazují obrázek 2.4.1 [83]. Platí:

$$\sigma_{th} = E(\alpha_s - \alpha_f)(T - T_s). \quad (2.4.3)$$

2.4.2 Peening efekt

Peening efekt je jev, při kterém dochází k navyšování vnitřního pnutí dopadem vysokoenergetických částic na rostoucí vrstvu a jejich zabudování do struktury této vrstvy. Podrobně se tímto jevem zabývá studie [82]. Název je odvozen od tzv. shot peeningu, což je metoda využívaná v průmyslu ke zkvalitňování vlastností materiálu (nejčastěji oceli) tím, že se její tahové pnutí změní v tlakové ostřelováním povrchu vysokoenergetickými kuličkami oceli nebo korundu. Změna povrchového pnutí z tahového na tlakové má pozitivní vliv na životnost a kvalitu ocelí, stejně jako na jejich mechanické a tribologické vlastnosti [84].

Jak bylo diskutováno v předchozích odstavcích této kapitoly, vyšší energie dodaná do vrstvy vede k densifikovanému materiálu s tlakovým pnutím. Je-li energie příliš vysoká, dochází k navýšení pnutí natolik, že dochází k porušení vrstvy. Ideální je tedy mít materiál s rozumně malým tlakovým pnutím, kde jsou vidět benefity tlakového pnutí, ale zároveň se ještě neprojevuje vliv vysokého pnutí na životnost materiálu.



Obr. 2.4.1: Vliv T_s/T_m na generaci tepelného a růstového pnutí v materiálu. V místě, kde se obě křivky protínají, je poměr T_s/T_m roven přibližně 0,3. Převzato a upraveno z [83].

V práci [85] je modelován růst vrstev Ti–Me–N (kde Me je buď Zr, nebo Ta) simulací typu Monte–Carlo. Nejprve byla pomocí programu SRIM [86] vypočítána energetická distribuční funkce rozprášených atomů a zpětně odražených (tzv. backscattered) atomů Ar na povrchu terče. Program SRIM bere v potaz pouze binární srážky. Následně byl pomocí programu SIMTRA [87] modelován přenos těchto částic od terče k substrátu ve vakuové komoře se započítáním geometrie systému. Započítány byly pouze elastické srážky přenášených částic s neutrálními atomy Ar (hlavně z důvodu mnohem vyššího podílu neutrálních atomů oproti rozprášeným atomům).

Přehledně jsou výsledky shrnuty v tabulce 2.4.1. Je dobré si povšimnout, že hmotnost Ta je skoro dvojnásobná než hmotnost Zr a ta je dvojnásobná oproti hmotnosti Ti. V tabulce 2.4.1 je vidět, že energie rozprášených atomů (E_{sp}) závisí na atomové hmotnosti kovu na terči, ale mnohem více na ní závisí energie odražených atomů argonu (E_{Ar}) viz téměř desetinásobný nárůst při odrazu atomu Ar od Ta, než když se odráží od Ti. Není tedy překvapivé, že i při započítání přenosu částic vakuovou deponiční komorou je energie dodaná do vrstvy při rozprašování terče s atomy o vyšší atomové hmotnosti (Ta) mnohem vyšší než při rozprašování terče s atomy o nízké atomové hmotnosti (Ti). Tento nárůst energie (E_{dep}) je sice částečně způsoben rozprášenými atomy (E_{sp} ve sloupečku „energie na povrchu vrstvy“), ale hlavní vliv na ni má energie odražených atomů Ar od těžkého terče. Energie odraženého atomu Ar, který dopadne na rostoucí vrstvu, je 63,3 eV, pokud se Ar odrazil od terče z Ta, ale jen 6,2 eV, pokud se odrazil od terče z Ti (za tlaku 0,2 Pa).

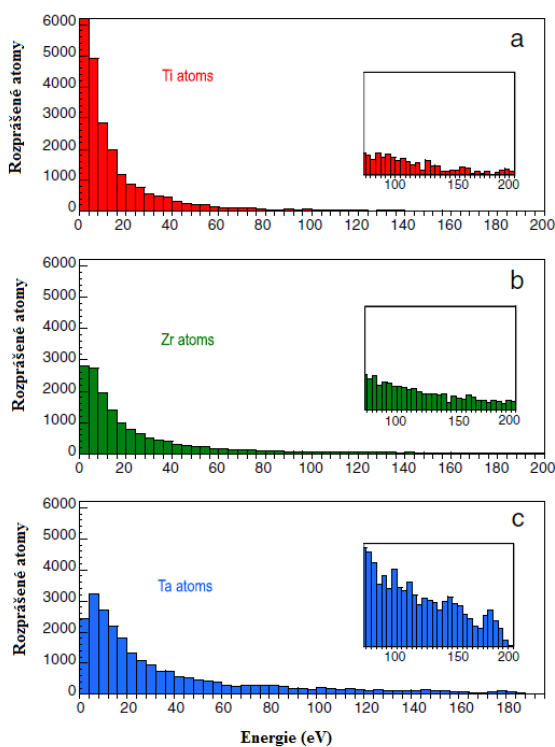
Distribuční funkce atomů Ti, Zr a Ta jsou ukázány na obrázku 2.4.2. Můžeme vidět obohacení chvostu rozdělovací funkce pro případ Zr oproti Ti a pro případ Ta oproti Ti a Zr. Toto je v souladu s údaji v tabulce 2.4.1. Je zřejmé, že podobné rozdělovací funkce by mohly být ukázány i pro odražené atomy Ar. Vysokoenergetické atomy, které bombardují rostoucí vrstvu v případě rozprašování terčů s vysokou atomovou

2.4 Vnitřní pnutí v tenkých vrstvách

hmotností, jsou pak zodpovědné za peening efekt, a tedy i za vysoké tlakové pnutí ve vrstvách.

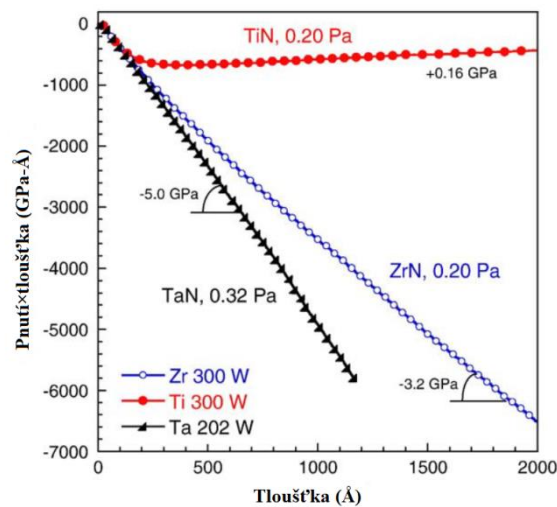
Tab. 2.4.1: Vypočtené hodnoty z programů SRIM (energie na povrchu terče) a SIMTRA (energie na povrchu vrstvy) pro napětí na terči 470 V při tlaku 0,2 a 0,31 Pa. Převzato a upraveno z [85].

	M_{Me} (g/mol)	M_{Me}/M_{Ar}	Tlak (Pa)	Energie na povrchu terče		Energie na povrchu vrstvy		
				E_{sp} (eV)	E_{Ar} (eV)	E_{sp} (eV)	E_{Ar} (eV)	E_{dep} (eV/atom)
Ti	47,87	1,2	0,2	19,8	8,5	15,4	6,2	15,6
			0,31			13,5	5,1	13,6
Zr	91,22	2,3	0,2	34,9	34,0	25,9	27,5	31,9
Ta	180,95	4,5	0,2	37,7	76,7	29,2	63,3	56,1
			0,31			24,7	56,9	48,9



Obr. 2.4.2: Energetické rozdělení (distribuční funkce) na povrchu vrstev vypočítané pomocí modelů SRIM a SIMTRA pro Ti, Zr a Ta terč rozprašovaný ionty Ar^+ . Převzato z [85].

V dřívější práci stejných autorů [88] můžeme vidět i vývoj křivek pnutí, měřených in-situ během růstu vrstev TiN, ZrN a TaN. Ukázány jsou na obrázku 2.4.3 ve formě vývoje křivek pro součin pnutí a tloušťky vrstvy. Můžeme vidět, že předpoklady uvedené v předchozích odstavcích se naplňují a že vliv energie rozprášených atomů a odražených atomů Ar mají vliv na velikost pnutí v tenkých vrstvách. Tenká vrstva TaN má mnohem vyšší tlakové pnutí (ačkoliv rozprašování probíhalo za nižšího výkonu) než vrstva ZrN a ta má mnohem vyšší tlakové pnutí než vrstva TiN. Takto je tedy možné ukázat existenci a hlavně vliv peening efektu na pnutí v tenkých vrstvách. Od stejného autora stojí za povšimnutí přehledový článek o pnutí v nitridech přechodových kovů [89].



Obr. 2.4.3: Součin „pnutí ve vrstvách \times tloušťka vrstev“ v závislosti na tloušťce pro tenké vrstvy TiN, ZrN a TaN při konstantním předpětí -60 V. Převzato z [88].

2.4.3 Metody snižování vnitřního pnutí

Snižování pnutí je možné mnoha způsoby. Nejčastějším je zvýšení tlaku, snížení výkonu zdroje a změna prvkového složení. Dále pak může pomoci vyhřátí substrátů (pro relaxaci pnutí) nebo i iontový bombard, který také může umožnit relaxaci pnutí.

Navýšením tlaku v pracovní komoře dochází ke zvýšení počtu srážek mezi rozprášenými (a samozřejmě i odraženými) atomy s neutrálními atomy a molekulami plynu v komoře. Těmito srážkami ztrácejí rozprášené a odražené atomy energii. Tím nepřenášejí tolik energie do vrstvy a nezabudovávají se do její struktury. Tak dochází k potlačení peening efektu a k poklesu tlakového pnutí.

Navýšením výkonu zdroje dochází k intenzivnějšímu rozprašování. V místě katodového spádu získává nalétávající iont (argonu nebo reaktivního plynu) mnohem větší rychlost, a tedy více energie. Vyražený atom z terče proto získává také vyšší

energii (a rychlost). Při dostatečně nízkém tlaku (nedochází-li ke srážkám atomů mezi terčem a substrátem) přenášejí tyto rychlé atomy velké množství energie do rostoucí vrstvy a mohou se i zabudovávat do její struktury. Tak podporují peening efekt a narůstání tlakového pnutí.

Přidání dalšího prvku do připravovaných tenkých vrstev vede ke strukturním změnám v materiálu, které mohou tlakové pnutí buď snížit, nebo naopak způsobit jeho nárůst. V některých případech dokonce může dojít k přechodu z tlakového pnutí na pnutí tahové. Kromě volby správného prvku, vhodného ke snížení pnutí, je třeba také uvážit již původní prvkové složení vrstev. Tato metoda samozřejmě může kromě poklesu pnutí způsobit i degradaci dalších vlastností materiálu.

Snižováním pnutí v tenkých vrstvách ZrB_2 připravených pomocí dc magnetronového naprašování se zabývá práce [66]. Zde byla snaha zachovat vysokou elektrickou vodivost tenkých vrstev (rezistivita kolem $2 \mu\Omega m$) a snížit tlakové pnutí, které dosahovalo 1,5 GPa. Bylo ukázáno, že snížením výkonu RF zdroje z 200 W na 75 W dochází ke snížení tlakového pnutí z 1,7 GPa na 1 GPa při zafixovaném tlaku 5 μbar . Naopak při zafixovaném výkonu 200 W a navyšování tlaku z 5 μbar na 25 μbar dochází ke snížení tlakového pnutí z 1,7 GPa na 0,5 GPa. V obou případech snížení pnutí doprovází malé snížení vodivosti vrstev (rezistivita stoupne o zhruba $0,25 \mu\Omega m$).

Podobným přístupem se zabývá práce [72], kde byly zkoumány vrstvy HfB_2 připravené rf magnetronovým naprašováním. Opět byla snaha snížit pnutí v těchto vrstvách při zachování vysoké vodivosti těchto vrstev (rezistivita kolem $3 \mu\Omega m$). Snížením výkonu zdroje z 600 W na 300 W dochází k poklesu tlakového pnutí z 2 GPa na 0,1 GPa při zafixovaném tlaku 0,933 Pa (7 mTorr). Zde navíc nedochází k výraznému ovlivnění vodivosti vrstev HfB_2 . Při zafixovaném výkonu 300 W a zvýšení tlaku z 0,933 Pa (7 mTorr) na 2,133 Pa (16 mTorr) dochází k poklesu pnutí z 2,2 GPa a k jeho překmitu do tahové (tensilní) oblasti, kde nabývá hodnoty 0,1 GPa (tahového pnutí). Tento pokles je ale doprovázen nárůstem rezistivity (poklesem vodivosti) z $2,3 \mu\Omega m$ na $3,1 \mu\Omega m$. V této práci byl zkoumán i vliv teploty substrátu na pnutí a vodivost HfB_2 vrstev. Při výhřevu z pokojové teploty (respektive z teploty, na kterou se zahřejí substráty během depozičního procesu) na 300 °C (za tlaku 7 mTorr a výkonu RF zdroje 300 W) dochází k nárůstu tlakového pnutí z 0,1 GPa na 1,5 GPa doprovázeného poklesem rezistivity z $3 \mu\Omega m$ na $2,3 \mu\Omega m$. Tento nárůst je vysvětlen nárůstem termálního pnutí v HfB_2 tenké vrstvě.

Změnou prvkového složení za účelem snížení pnutí se hodně zabývaly práce týkající se kubického nitridu bóru. V práci [90] se autorům přidáním pěti atomárních procent kyslíku do vrstev BN podařilo snížit tlakové pnutí z neúnosně vysoké hodnoty 30 GPa u čistého BN na, sice stále ještě velmi vysokou, ale již přijatelnější hodnotu 10 GPa tuhého roztoku B(N,O). Tato změna struktury nevedla ke snížení tvrdosti, která zůstala vyšší než 60 GPa. Pomocí ab-initio výpočtů byl tento výsledek vysvětlen v práci [91]. V krystalové mřížce BN je část atomů dusíku nahrazena atomy kyslíku. Pokud dojde k implantaci atomu, respektive iontu dusíku nebo bóru do blízkosti atomu kyslíku, dojde

k výměně pozice mezi atomem kyslíku a implantovaným iontem. Atom kyslíku pak difunduje pryč, což by se nemohlo stát u atomů dusíku či bóru. Tak zabrání atom kyslíku defektu (implantovaný iont, který nenajde pozici, kde by měl minimum energie, tedy pozici v mřížce), který by mohl vést ke zvýšení tlakového pnutí v materiálu. Krom přidávání kyslíku byla i snaha snížit vysoké tlakové pnutí i přidáním jiných prvků. A sice vodíku [92] nebo uhlíku [93]. Přidávání kyslíku se však ukázalo jako nejefektivnější při snaze snížit pnutí vrstev BN.

Křemík jako prvek, který dopomůže ke snížení tlakového pnutí tenkých vrstev, je v literatuře popsán v pracích [48] pro Ti–Si–N a v [94] pro Zr–Si–N. Ve studii [95] byl zkoumán vliv křemíku na systém Si–B–C–N. Bylo dosaženo poklesu tlakového pnutí z 1,7 GPa na 0,8 GPa navýšením podílu křemíku v erozní zóně terče z 5 % na 75 %. V následné studii [96] byl tento jev zkoumán opět pomocí ab-initio výpočtů. Bylo ukázáno, že křemík je prvek, který má schopnost tvořit dlouhé a ohebné vazby. Tak dokáže potlačit negativní vliv atomů argonu, které mohou být do vrstev implantovány. Bylo ukázáno, že v blízkosti implantovaných atomů argonu mají ostatní atomy tendenci tvořit vazby právě s křemíkem. A díky ohebnosti těchto vazeb se atomy argonu umístí tak, aby významně nepřispívaly ke zvýšení tlakového pnutí.

2.5 Hmotnostní spektroskopie pro analýzu pulzní magnetronové depozice

Pulzní magnetronové depozice, jako nástroj pro přípravu tenkých vrstev, je důkladně popsána v kapitole 4.1.3 nebo v přehledové publikaci [97]. Zde stačí připomenout základní přínosy této metody, které souvisí se vznikem krátkého (jednotky mikrosekund) překmitu napětí na terči do kladných hodnot po ukončení záporného pulzu. Během této krátké doby je substrát bombardován ionty o vysoké energii a současně je kladný náboj na nevodivé vrstvě na terči, vytvářený během záporného pulzu, neutralizován dopadajícími elektrony. To má zásadní význam pro kvalitu deponovaných vrstev, na které nedopadají mikročástice z terče.

Hmotnostní spektroskopie jako metoda pro určení energetických a hmotnostních rozdělení iontových toků je popsána důkladně v kapitole 4.2. Jejím využitím pro zkoumání plazmatu vytvářeného pulzním magnetronovým zdrojem se k dnešnímu dni příliš prací nezabývalo. A když ano, zkoumal se asymetrický bipolární režim. V této kapitole budou dosažené výsledky shrnuty.

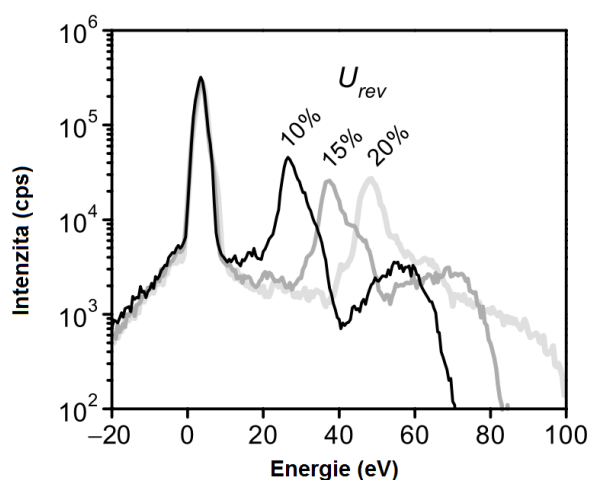
V práci [98] bylo zkoumáno časově zprůměrované energetické spektrum Ar^+ , He^+ a O^- a O^{2-} iontů při asymetrickém pulzním bipolárním rozprašování titanového terče v atmosféře tvořené argonem nebo směsí $\text{Ar} + \text{He}$ a $\text{Ar} + \text{O}$ při opakovací frekvenci 50 kHz, průměrném výkonu 300 W a tlaku Ar atmosféry 4 mTorr. Typický průběh je ukázán na obrázku 2.5.1, kde U_{rev} značí, kolik procent záporného napětí během záporného napěťového pulzu je v kladné hodnotě přivedeno na terč po dobu 5 μs , než se spustí další záporný pulz. Na obrázku jsou patrné tři píky – nízkoenergetický, který je nezávislý na U_{rev} , pík o středních energiích, který se s nárůstem U_{rev} posouvá k vyšším energetickým hodnotám, a vysokoenergetický pík, který dokonce při $U_{rev} = 20\%$ vymizí.

Nízkoenergetický pík odpovídá iontům Ar^+ , které vzniknou během záporného napěťového pulzu, kdy potenciál plazmatu dosahuje hodnot kolem 3 V. Pík o středních energiích je dán ionty Ar^+ , které jsou generovány během doby, kdy je terč nabit kladně a potenciál plazmatu stoupá až na přibližně 50 V. Vysokoenergetický pík je dán kladným překmitem napětí po vypnutí záporného pulzu, kdy na velmi krátkou dobu stoupne potenciál plazmatu v celém systému. Tento překmit je tím menší, čím je vyšší U_{rev} .

V unipolárním systému dojde k vymizení píku o středních energiích. Nezmyslí ale vysokoenergetický pík daný překmitem napětí do kladných hodnot. Pokud by bylo pulzování úplně vypnuto a depozice probíhala s kontinuálním dc zdrojem, zmizel by i pík daný překmitem napětí a zůstal by tedy jen nízkoenergetický pík iontů Ar^+ [99].

2.5 Hmotnostní spektroskopie pro analýzu pulz. mag. depozice

V práci [100] jsou pomocí hmotnostního spektrometru s energiovým rozlišením zkoumány iontové toky Ar^+ při vysokovýkonovém magnetronovém rozprašování⁵ mědi a při asymetrickém bipolárním pulzním magnetronovém rozprašování titanu v argonové atmosféře o tlaku 0,53 Pa. Podobně jako v předchozí publikaci i zde můžeme vidět tři energetické píky. Je ukázáno, že snížením délky pulzu a zvýšením frekvence zdroje dojde k relativně malému navýšení píku o středních energiích, ale k rapidnímu navýšení vysokoenergetického píku daného překmitem napětí do kladných hodnot po záporném napěťovém pulzu. V závěru práce autoři doporučují využití duálního magnetronu pro lepší řízení pulzního naprašování.



Obr. 2.5.1: Časově zprůměrované rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ ($m/q = 36$ amu) při asymetrickém bipolárním pulzním magnetronovém naprašování při opakovací frekvenci 50 kHz, průměrném výkonu 300 W a tlaku 4 mTorr. U_{rev} značí, kolik procent napětí při záporném napěťovém pulzu bude přivedeno v kladné hodnotě na terč po ukončení záporného pulzu. Doba, kdy je terč nabit kladně, trvala 5 μs .

Analýzou pomocí hmotnostní spektroskopie systému s duálním magnetronem při depozici TiO_2 ve směsi $\text{Ar} + \text{O}_2$ při tlaku 0,9 Pa a parciálním tlaku kyslíku 0,2 Pa se zabývá práce [101]. Duální systém byl provozován ve třech módech. V módu s uzemněným zdrojem, v módu se zdrojem na plovoucím potenciálu a v módu s jedním magnetronem vypnutým. V případě módu s jen jedním magnetronem jsou detekovány nejvyšší překmity napětí (až 90 V), což vede k vysokoenergetickému píku a k nejvyšším energiím Ar^+ a Ti^+ iontů (až 80 eV). V módu s uzemněným zdrojem dochází také

⁵ tzv. (již zmiňované) HiPIMS, což je moderní metoda přípravy materiálů s vysokým stupněm ionizace rozprašovaných atomů kovu a s novými a zajímavými jevy, jako je samorozprašování nebo zředění plynu, které jsou sepsány v přehledové práci [126] a kterým se tato práce z hlediska svého zaměření věnovat nebude.

2.5 Hmotnostní spektroskopie pro analýzu pulz. mag. depozice

k vysokým napětovým překmitům (až 80 V), což vede k existenci vysokoenergetického píku a k maximálním detekovatelným energiím Ar^+ k hodnotě 60 eV. Při módu se zdrojem na plovoucím potenciálu jsou překmity napětí kompenzovány a dosahují mnohem nižších hodnot necelých 40 V. To vede k potlačení vysokoenergetického píku a ke snížení maximálních detekovatelných energií na 30eV.

Ze všech zmíněných prací lze dojít k závěru, že vysokoenergetický pík časově zprůměrované rozdělovací funkce energií iontů při magnetronové depozici pomocí bipolárního pulzního zdroje v asymetrickém uspořádání je dán výhradně hodnotou překmitu napětí do kladných hodnot po záporném napětovém pulzu. Maximální detekovatelná energie argonových iontů je v důsledku srážek o jednotky až desítky eV nižší, než by odpovídalo energii krátkodobého překmitu napětí po záporném napětovém pulzu.

3. Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce je věnována problematice přípravy nových multikomponentních nanokrystalických tenkovrstvých materiálů, především ze systému HfB(Si)C(N), pomocí pulzního magnetronového naprašování.

Dílčí cíle disertační práce byly stanoveny následovně:

1. Prostudovat prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev HfBC a HfBSiC, které budou připraveny pulzním magnetronovým naprašováním. Analyzovat vliv křemíku na strukturu a vlastnosti vrstev HfBSiC zvláště z hlediska schopnosti křemíku snížit vysoké tlakové pnutí ve vrstvách a udržet jejich vysokou tvrdost a elektrickou vodivost.
2. Pomocí hmotnostní spektroskopie prostudovat iontové toky na substrát při přípravě nanokrystalických vrstev MBCN, kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$. Analyzovat rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ v závislosti na rozprašovaném kovu, na tlaku ve výbojové komoře a na výkonu na terči během depozice. Najít korelaci mezi depozičními parametry a energiemi iontů Ar^+ a objasnit vysoké tlakové pnutí v tenkých vrstvách HfBCN oproti vrstvám ZrBCN a TiBCN.
3. Prostudovat prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev HfBSiCN, zvláště pak jejich oxidační odolnost při velmi vysokých teplotách (přesahujících 1300 °C).
4. Renovovat stěny vakuové komory, upravit je a zefektivnit čerpací systém depozičního zařízení s cílem výrazně snížit základní tlak ve vakuové komoře (alespoň pětkrát), a tak zvýšit kvalitu vytvářených vrstev HfBSiCN. Prostudovat jejich prvkové složení, strukturu a vlastnosti. Zkrácením pulzu ještě snížit již tak nízké množství defektů na povrchu vrstev a tím zvýšit jejich oxidační odolnost za velmi vysokých teplot.

4. Zvolené metody zpracování

Tato kapitola se zabývá popisem aparatury Balzers BAS 450 PM, složením terče, charakterizací použitých substrátů, vysvětlením hlavních výhod pulzní magnetronové depozice, popisem depozičních podmínek a stručnou charakteristikou analýz, které byly v této práci provedeny.

4.1 Příprava vzorků tenkých vrstev

Tato podkapitola se věnuje přípravě tenkých vrstev. Je zde popsán depoziční systém včetně rozprašovaného terče a použitých substrátů, objasněny výhody pulzní magnetronové depozice a charakterizovány depoziční podmínky.

4.1.1 Depoziční aparatura Balzers BAS 450 PM

Všechny vzorky tenkých vrstev v této práci byly připraveny pomocí pulzní magnetronové depozice na depoziční aparatuře Balzers BAS 450 PM, která je umístěna v laboratoři UN126 Evropského centra excelence NTIS na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

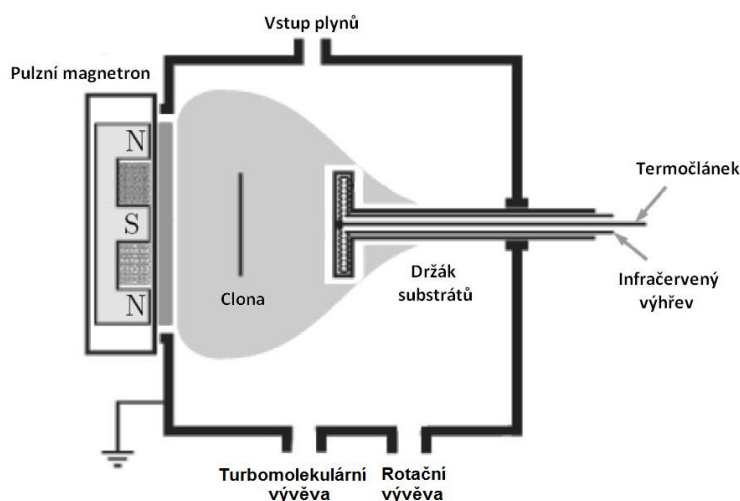
Depoziční systém se skládá z vakuové komory, čerpacího systému, pulzního nevyváženého magnetronu a modifikovaného držáku substrátů. Schéma depoziční aparatury je ukázáno na obrázku 4.1.1.

Vakuová komora má válcový tvar o průměru 445 mm a o výšce 500 mm. Vnitřní stěna je uzemněná a její povrch odpovídá cca 1 m². Objem vakuové komory činí cca 75 l. Komora má tři vstupní otvory, dva naproti sobě a jeden z boku. V jednom otvoru je zasazen magnetron a terč, naproti němu držák substrátů a po straně je možnost připojit termočlánek k měření teploty na substrátech. Horní část komory se dá zvednout pomocí stlačeného vzduchu. V této části je také plastové okénko. Komora je uzemněná.

Čerpací systém je tvořen rotační vývěvou **ALCATEL 2033C2** pro dosažení primárního vakua (cca 1 Pa). Čerpací rychlost vývěvy, uváděná pro vzduch, je 30 m³/hod. Pro dosažení vysokého vakua je používána turbomolekulární vývěva **Pfeiffer THM 1600 MP** s mezním tlakem < 10⁻⁶ Pa. Vývěva má čerpací rychlost uváděnou pro dusík 1400 l/s. Vývěva je předčerpávána membránovou vývěvou **Pfeiffer Vakuum MVP 160-3** s čerpací rychlostí pro vzduch 10 m³/hod a s mezním tlakem 200 Pa.

Tlak je měřen v komoře a v obou vývěvách pomocí Piraniho měrek pro střední a vysoké vakuum. Pro měření nízkého základního tlaku před depozicí (vysokého vakua

$\sim 10^{-3}$ Pa) je použita ionizační měrka a pro měření tlaku během depozice (0,5 Pa) je používán velmi přesný kapacitron **MKS 600**.



Obr. 4.1.1: Schéma depoziční aparatury Balzers BAS 450 PM s pulzním magnetronem a modifikovaným držákem substrátů.

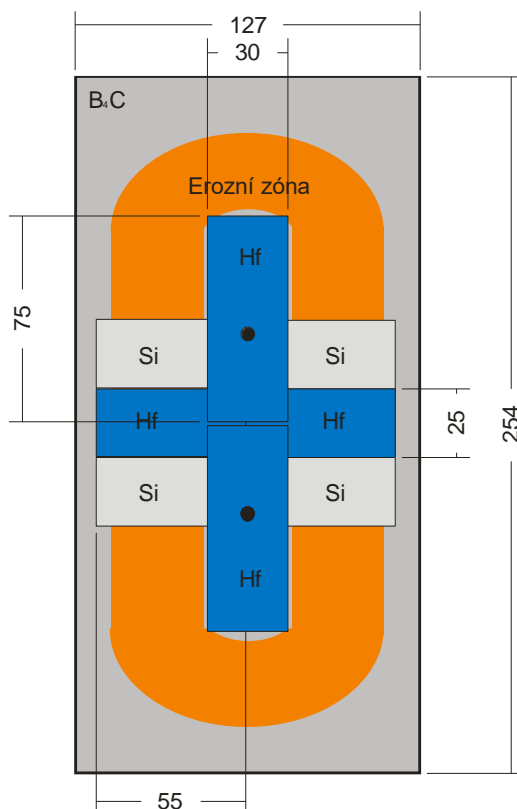
Výbojové plyny, tedy dusík a argon, jsou uchovávány v tlakových lahvích a přiváděny do komory pomocí krátkého potrubí. Průtoky těchto plynů jsou regulovány pomocí průtokoměrů **MKS 1479A** v kombinaci s řídicí jednotkou **MKS 647C**. Celkový tlak během depozice (0,5 Pa) je udržován pomocí laminárního ventilu, který umožňuje provést regulaci čerpačí rychlosti turbomolekulární vývěvy. Požadované složení plynné směsi je udáno podílem parciálního tlaku dusíku na celkovém tlaku během depozice a je získáno na základě kalibrace průtoků pracovních plynů.

Složený terč je rozprašován pomocí pulzního nevyváženého magnetronu, napájeného pulzním zdrojem **Rübig MP 120**. Tento zdroj má maximální napětí 1000 V a maximální proud 120 A. Rozsah frekvencí je v intervalu 0,5–50 kHz.

4.1.2 Kompozice terče a použité substráty

Terč je tvořen deskou z B_4C o rozměrech $127 \times 254 \times 6$ mm³ natavenou pomocí india na chlazené měděné desce, za kterou jsou magnety. Schéma terče (pro příklad 15 % hafnia a 20 % křemíku v erozní zóně terče) i s naznačenou erozní zónou je ukázáno na obrázku 4.1.2. Erozní zóna odpovídá přibližně 140 cm². Pomocí šroubů z nerez oceli, které nezasahují do erozní zóny terče, a větších destiček (o rozměrech $75 \times 30 \times 3$ mm³), které do erozní zóny zasahují přibližně 5 %, jsou k desce B_4C přichyceny destičky

z přechodových kovů (Ti, Zr, Hf) nebo z křemíku o rozměrech $55 \times 25 \times 3 \text{ mm}^3$, které do erozní zóny zasahují také přibližně 5 %. Ve všech případech byla snaha, aby byla kompozice na terči co nejsymetričtější podle středové osy a aby větší destičky, které přichycují menší, tvořil vždy přechodový kov.



Obr. 4.1.2: Schéma terče s kótovaním (v mm) pro případ 15 % hafnia a 20 % křemíku v označené erozní zóně terče.

Modifikovaný stolek umožňující infračervený výhřev až do teplot $650 \text{ }^\circ\text{C}$ a vybavený termočlánkem drží samotnou destičku se substráty pomocí korundových válečků (do kterých jsou vtlačeny kovové roztažné spony) a substráty tak nejsou uzemněné, ale jsou na plovoucím potenciálu. Pro měření tvrdosti, efektivního Youngova modulu pružnosti, elastické vratnosti a tloušťky vrstvy⁶, případně tribologických vlastností byl použit $381 \text{ }\mu\text{m}$ tlustý oboustranně leštěný substrát tvořený n-dopovaným křemíkem s preferenční orientací (100) o rozměrech $25 \times 25 \text{ mm}^2$ (1 kus), stejný n-dopovaný křemík o rozměrech $5 \times 35 \text{ mm}^2$ (1 kus) byl použit jako substrát pro stanovení pnutí v materiálu a na křemíkových substrátech stejného typu o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$ (5 kusů) byly nanášeny vrstvy pro analýzy jejich prvkového složení a struktury, ale i pro termogravimetrickou analýzu a elipsometrii, případně další analýzy jako HRTEM. V případě, že bylo potřeba udělat TGA do vyšších teplot, byl jeden nebo více z křemíkových substrátů o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$ nahrazen materiálem SiC ⁷ o rozměrech $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Pro měření elektrické rezistivity bylo použito jako substrát

⁶ Ze které je možné snadno vypočítat depoziční rychlost.

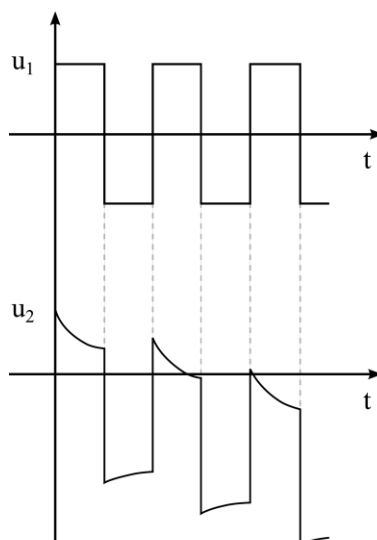
⁷ Křemíkový substrát je možný vyžít jen do teplot $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

laboratorní sklo, aby nebyla výsledná rezistivita ovlivněna elektrickou vodivostí křemíkového substrátu. Substráty byly k vyhřívanému podkladu připevněny kovovými plíšky (sklo, křemík $25 \times 25 \text{ mm}^2$ a $5 \times 35 \text{ mm}^2$) a drátky (křemík/SiC $10 \times 10 \text{ mm}^2$).

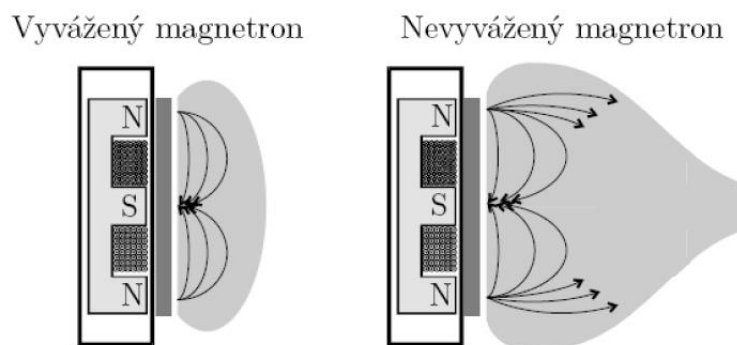
4.1.3 Výhody pulzní magnetronové depozice

První depoziční aparatury fungující na principu odprašování pevného zdroje pomocí iontů vytažených z plazmatu měly nízkou depoziční rychlost a umožňovaly rozprašování pouze za poměrně vysokých tlaků (z důvodu udržení výboje [102]). Tomuto typu naprašování se říká dc diodové naprašování. Kromě vyššího tlaku (nižší čistoty) a nízké depoziční rychlosti neumožňoval tento typ PVD depozice rozprašování nevodivých materiálů (keramiky).

Tento nedostatek byl potlačen využitím rf zdrojů (frekvence přidělená úřadem pro letectví – 13,56 MHz), které umožňovaly rozprašování nevodivých terčů. Princip spočíval ve faktu, že elektrony mají nižší hmotnost a jsou tedy schopny snáze reagovat na změny elektrického pole. Pohyblivost elektronů je tedy vyšší než pohyblivost iontů. Proto se elektroda, na kterou je přivedeno střídavé napětí, nabije po téměř celou periodu záporně a chová se téměř jako dc terč, kde kladné ionty rozprašují atomy terče. Dielektrická elektroda se tedy vlastně chová jako střídavě nabíjený a vybíjený kondenzátor. Průběh napětí v závislosti na čase je ukázán na obrázku 4.1.3, kde napětí u_1 ukazuje napětí přiváděné na elektrody a napětí u_2 je skutečné napětí na povrchu terče v depozičním systému. Je vidět, že napětí u_2 bude brzy převážně záporné, a to z příčin vysvětlených výše. Radiofrekvenční výboj je udržitelný i za nižších tlaků, protože jeho ionizační účinnost je při stejném příkonu vyšší než pro dc výboj.



Obr. 4.1.3: Průběh napětí přiváděného z vysokofrekvenčního zdroje (u_1) na elektrodu dielektrického terče a skutečného napětí na povrchu rozprašovaného terče (u_2) v prvních periodách obdélníkových pulzů.



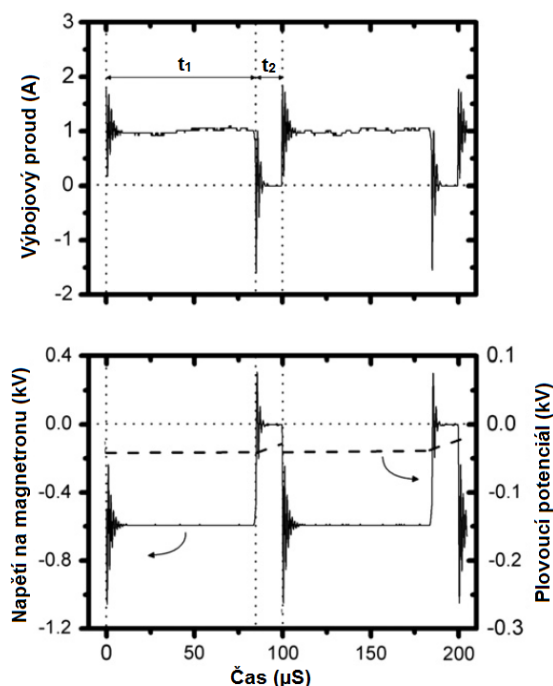
Obr. 4.1.4: Schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu se zakreslenými siločarami magnetického pole. V případě nevyváženého magnetronu dojde k expanzi plazmatu dále do systému směrem k substrátům. Převzato z [43].

Značné snížení tlaků, za kterých je výboj udržitelný, a značné navýšení ionizace plazmatu v blízkosti terče, a tedy zvýšení depoziční rychlosti, znamenalo zavedení magnetronů. Elektrony z plazmatu nebo ty vytvořené sekundární emisí se zachytí ve zkříženém elektrickém a magnetickém poli a driftují podél siločar. Tím se značně prodlouží jejich dráha a zvýší se počet srážek, čímž se vytváří hustší plazma. Jak je ukázáno na obrázku 4.1.4, magnetické pole může být v uspořádání vyváženém, nebo nevyváženém. Nevyvážený magnetron je často využíván k vytváření vrstev o vysoké hustotě s kompresním vnitřním pnutím. Oproti vyváženému uspořádání je v nevyváženém magnetronu silnější vnější magnetický prstenec (severní pól), a proto nedochází k uzavření všech magnetických siločar v blízkosti magnetronu. Plazma je „vytaženo“ z těsné blízkosti terče a zasahuje i do oblasti substrátů. To výrazně zvyšuje proudovou hustotu iontů tekoucích na substrát a tím i energii dodanou do rostoucích vrstev, což vede k jejich vyšší hustotě.

Velký problém nastává v případě reaktivního naprašování, tedy depozice, kdy je v komoře kromě inertního plynu (argonu) přítomen i plyn reaktivní (např. dusík). Atomy a ionty reaktivního plynu se dostávají na povrch terče a vytvářejí zde nevodivou dielektrickou vrstvu. Dc magnetronové naprašování selhává, neboť dielektrická vrstva se nabíjí stále více a více kladným nábojem, až dojde k průrazu v této dielektrické vrstvě. Dochází k lokálnímu natažení terče a uvolnění celého shluku atomů, klastru. Tento klastr dopadne na rostoucí vrstvu a narušuje kvalitu jejího povrchu. Proto při reaktivním naprašování často shledáváme vzniklé vrstvy pórovité a nehomogenní.

Tento problém řeší pulzní magnetronová depozice [97]. Ta může probíhat buď v unipolárním režimu (po vypnutí pulzu se napětí nastavuje na hodnotu 0 V), nebo v režimu bipolárním, a to buď v symetrickém uspořádání (kdy je hodnota napětí po vypnutí záporného pulzu rovna jeho kladné hodnotě) nebo v asymetrickém uspořádání (kdy je hodnota jiná, obvykle nižší). Typický průběh unipolárního pulzu pro případ

depozice vrstev Si–B–C–N [103] s parametry odpovídajícími těm, které jsou používány v této práci, je zakreslený na obrázku 4.1.5. Opakovací frekvence zdroje byla 10 kHz, čemuž odpovídá perioda $T = 100 \mu\text{s}$. Střída byla zvolena 85 %, tedy délka pulzu $t_1 = 85 \mu\text{s}$, doba pauzy mezi pulzy $t_2 = 15 \mu\text{s}$. Na obrázku je vidět překmit (tzv. overshoot), ke kterému dojde při vypnutí pulzu (v čase $85 \mu\text{s}$). Tento překmit do kladných hodnot (i stovky voltů, na obrázku více než 300 V) je příčinou všech výhod pulzní magnetronové depozice, kterým se bude věnovat další odstavec.



Obr. 4.1.5 Typický průběh pulzů při naprašování vrstev SiBCN v aparatuře Balzers, kde t_1 je délka pulzu – $85 \mu\text{s}$ a t_2 je doba, kdy je pulz vypnut – $15 \mu\text{s}$. Délka periody je $100 \mu\text{s}$, což odpovídá opakovací frekvenci 10 kHz. V krátkém čase $t_1 < t < t_1 + t_2$ je vidět překmit napětí do kladných hodnot vedoucí k zápornému výbojovému proudu. Převzato a upraveno z článku [103].

Po vypnutí pulzu (jak je ukázáno na obrázku 4.1.5 v čase $85 \mu\text{s}$) dojde během velmi krátké doby ($\sim 1 \mu\text{s}$) k překmitu napětí do kladných hodnot. Během této doby je substrát vystaven bombardu vysokoenergetických iontů, což má pozitivní vliv na densifikaci (zhuštění) vrstev. Zároveň, protože bombard trvá velmi krátký čas, nedochází ke generaci vysokého tlakového pnutí, což je typickým jevem při vysokoenergetickém naprašování [104,105]. Tato densifikace vrstev umožňuje využít substráty na plovoucím potenciálu (tedy bez předpětí), což je velká výhoda z hlediska průmyslových aplikací. Zároveň během této doby dochází k vysokému toku elektronů na terč. Elektrony rychle neutralizují kladný náboj, který vzniká na nevodivé vrstvě během pulzu (během času t_1). Kdyby nebyl náboj neutralizován, hromadil by se až do takových hodnot, že by došlo k průrazu nevodivé vrstvy. Ten je, zpravidla doprovázen lokálním natavením terče

a uvolněním klastrů atomů, které by měly za následek znehodnocení povrchu vznikající tenké vrstvy.

Zbývá určit délku trvání pulzu tak, aby byla nižší, než doba potřebná k nabití nevodivé vrstvy a k následnému elektrickému průrazu dielektrika (vzniku mikrooblouku). Jako první předpoklad vycházejme ze vztahu pro rovinný kondenzátor, který lze popsat následovně:

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}, \quad (4.1.1)$$

kde Q je náboj na deskách kondenzátoru, U je napětí mezi nimi, ε_0 je permitivita vakua, ε_r je relativní permitivita dielektrika, A je plocha desky kondenzátoru a d je vzdálenost mezi deskami kondenzátoru.

Přejdeme ke vztahu pro vyjádření povrchové hustoty náboje σ a využijme vztah 4.1.1:

$$\sigma = J_i t = \frac{Q}{A} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{U}{d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r E, \quad (4.1.2)$$

kde J_i je hustota iontů tekoucích na terč a E je elektrické pole při průrazu dielektrika, tzv. dielektrická pevnost (materiálová konstanta). Jednoduchou úpravou dostáváme finální vztah pro kritickou dobu t_{krit} , tedy pro dobu, kdy se na dielektrické vrstvě nahromadí tak velký náboj, že by došlo k průrazu dielektrika. Platí:

$$t_{krit} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{E}{J_i}. \quad (4.1.3)$$

V této práci je pracováno s obdélníkovým magnetronem, jehož erozní zóna je přibližně 140 cm^2 , proudová hustota je při konstantním proudu $I_d = 1 \text{ A}$ rovna $J_i = 7,14 \text{ mA/cm}^2$. V tabulce 4.1.1 jsou uvedeny dielektrické vlastnosti nevodivých vrstev, které by se mohly během reaktivní depoziice vytvořit na terči používaném v této práci.

Tab. 4.1.1 Přehled dielektrických vlastností sloučenin, které by se mohly vytvořit na terči. Převzato z databázi [106,107].

Materiál	ε_r [-]	E [MV/cm]	t_{krit} [μs]
c-BN (β fáze)	7,1	2–6	194–581
h-BN (α fáze)	5,1	1–3	70–209
Si_3N_4	7,5	10	1023

Protože opakovací frekvence zdroje je 10 kHz (což odpovídá $100 \mu\text{s}$), byla na základě výše uvedeného jednoduchého výpočtu a údajů obsažených v tabulce 4.1.1 kritická doba nastavena na $t_1 = 85 \mu\text{s}$ (jak je naznačeno na obrázku 4.1.5), aby se předešlo vzniku mikrooblouků a současně, aby se udržela co nejvyšší depoziční rychlost.

Později bude ukázáno, že značného zlepšení povrchu vrstev HfBSiCN pro vysokoteplotní aplikace bude dosaženo, když se doba t_1 ještě více zkrátí. V poslední výsledkové kapitole 5.4 bude $t_1 = 50 \mu\text{s}$. Je to z důvodu zvýšeného podílu B_4C v erozní zóně terče (až na 65 %), kdy roste pravděpodobnost vytvoření fáze h-BN na terči ve výbojové směsi Ar + N_2 (viz tabulka 4.1.1).

4.1.4 Přehled použitých depozičních parametrů

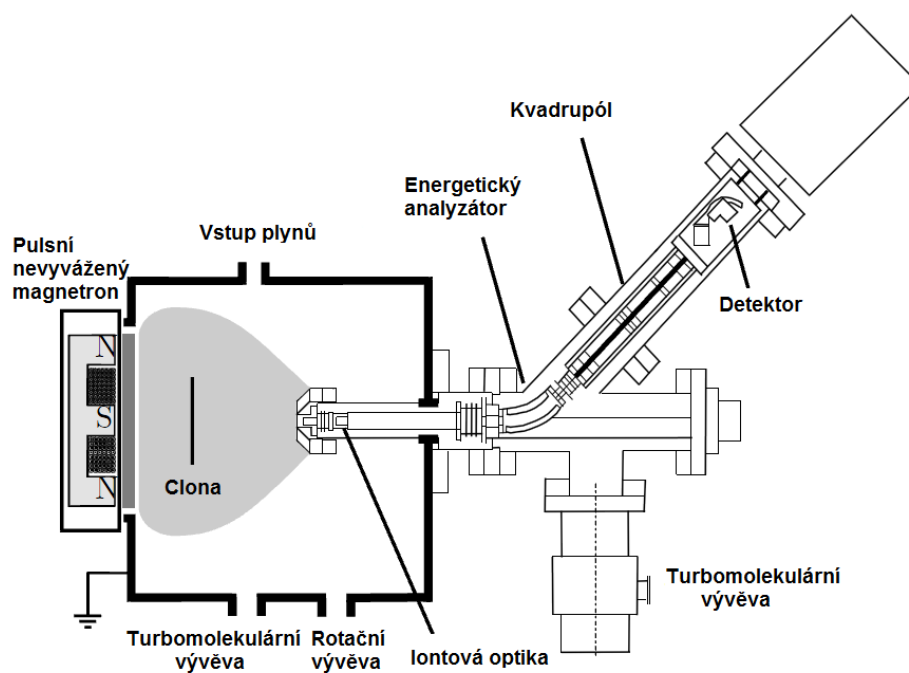
V této podkapitole je uveden soupis parametrů použitých v různých oddílech této práce. Nebude-li řečeno jinak, jsou tyto parametry v platnosti:

Složení terče	deska z B_4C překryvaná Hf/Zr/Ti a Si proužky
Průměrný výkon na terči	500 W
Délka pulzu	85 μs
Opakovací frekvence	10 kHz
Střída	85 %
Pracovní plyn	Ar
Tlak	0,5 Pa
Základní tlak	3 mPa
Substráty	dopovaný p-Si (100) a sklo
Teplota substrátů	450 °C
Předpětí na substrátech	nebylo, plovoucí potenciál kolem -20 V
Vzdálenost terče od substrátů	100 mm

4.2 Hmotnostní spektroskopie

V této podkapitole bude charakterizován hmotnostní spektroskop **EQP 300**, který byl použit pro analýzu složení iontového toku (hmotnostního spektra) a pro určení časově zprůměrovaných rozdělovacích funkcí energií dominantních iontů v místě substrátu. Budou ukázány a vysvětleny základní vlastnosti hmotnostního spektrometru, jako je jeho citlivost, vhodná poloha a nastavení čoček. V další části této kapitoly se bude pojednávat o vlastním měření hmotnostním spektrometrem a o zpracování získaných spekter.

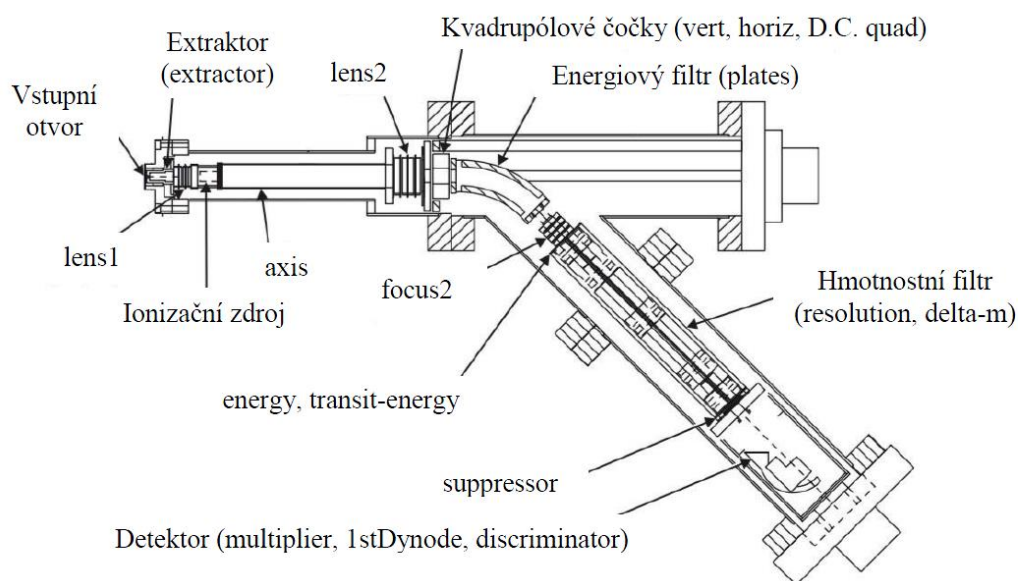
Schématické zavedení hmotnostního spektrometru do depoziční aparatury Balzers BAS 450 PM je ukázáno na obrázku 4.2.1. Vzdálenost mezi jeho vstupním otvorem a terčem byla 110 mm. Hmotnostní spektrometr byl vyčerpáván turbomolekulární vývěvou a desorpce atomů byla podpořena vnějším odporovým drátem, na který bylo přiváděno napětí přes transformátor. Detailnějším popisem hmotnostního spektrometru se zabývá následující podkapitola.



Obr. 4.2.1: Připojení hmotnostního spektrometru EQP 300 k depoziční aparatuře Balzers BAS 450 PM.

4.2.1 Popis hmotnostního spektrometru

Na obrázku 4.2.2 je znázorněn hmotnostní spektrometr *EQP 300*. Spektrometr se skládá z extraktoru, ionizačního zdroje, energetického a hmotnostního filtru a detektoru. Provozovat spektrometr je možno ve dvou módech. Mód SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) analyzuje ionty vytvářené vně spektrometru (v plazmatu). Mód RGA (*Residual Gas Analysis*) analyzuje neutrální částice, které jsou ionizovány po vletu do spektrometru jeho vnitřním zdrojem. V této práci byl použit pouze mód SIMS.



Obr. 4.2.2: Schéma hmotnostního spektrometru *EQP 300*. Je vidět extraktor, ionizační zdroj, energetický filtr, hmotnostní filtr a detektor. Trajektorii iontů ovlivňují elektrostatické prvky: Extrakční elektroda (extraktor) a fokusační čočky (*lens 1*, *lens 2*, *vert*, *horiz*, *D.C. quad* a *focus 2*). Rychlost iontů ovlivňují elektrody *axis*, *energy* a *transit-energy*. Energetický filtr představuje elektroda *plates*, hmotnostní filtr elektroda *resolution* a *delta-m*. Detektor pak elektroda *multiplier*, *suppressor* a *1stDynode*. Převzato z [108].

Ionty jsou vytaženy z plazmatu slabým napětím na extraktoru (-5V pro měření kladných iontů – použito v této práci). Fokusační čočky *lens 1*, *lens 2* a kvadrupólové čočky *vert*, *horiz*, a *D. C. quad* slouží k zakřivení trajektorie iontů a k jejich navedení na energetický filtr. Elektrostatický energetický filtr odfiltruje ionty, které nesplňují předepsané energetické rozsahy. Po průchodu energetickým filtrem jsou ionty fokusovány čočkami *focus 2* a navedeny na hmotnostní filtr. Na elektrody kvadrupólového hmotnostního filtru jsou přiložena časově proměnná napětí, která určují rozmezí hodnot poměru m/q (kde m je hmotnost iontu a q je náboj iontu) iontů, které projdou a dopadnou na konverzní elektrodu, ze které vyrazí elektrony. Energie, s jakou ionty na elektrodu dopadnou, je určena napětím *1st Dynode*. Signál je pak zesílen v násobiči a detekován.

Aby spektrometr mohl správně fungovat a nehrozilo poškození detektoru, je bezpodmínečně nutné vyhnout se srážkám iontů uvnitř spektrometru. Proto je systém vybaven turbomolekulární vývěvou pro dosažení nízkých tlaků a proměnným vstupním otvorem, jehož šíře se mění v závislosti na vnějším tlaku (tlaku v depoziční aparatuře) [108].

4.2.2 Funkce hmotnostního spektrometru

Správně vyhodnotit měření provedená hmotnostním spektrometrem vyžaduje hlubší pochopení principu jeho funkce. V předchozí podkapitole bylo ukázáno, jak hmotnostní spektrometr *EQP 300* vypadá a jaká je trajektorie iontu pohybujícího se jeho trubicí. Zde bude ukázáno, jak je vlastně iont z plazmatu vytažen a jak se nakonec určí jeho hmotnost a energie.

Nechť kinetická energie iontu v plazmatu je ε_{pl} a jeho potenciální energie (vzhledem k zemi) musí být rovna potenciálu plazmatu φ_{pl} . Iont z plazmatu vyextrahujeme pomocí slabého záporného potenciálu na extraktor. Pak tedy kinetická energie iontu vstupujícího do spektrometru bude vypadat takto:

$$\varepsilon_{extraktor} = \varepsilon_{pl} + ne(\varphi_{pl} - \varphi_{extraktor}), \quad (4.2.1)$$

kde n je stupeň ionizace uvažovaného iontu a e je elementární náboj. Po vstupu iontu do spektrometru (s energií $\varepsilon_{extraktor}$) je jeho trajektorie zakřivena pomocí elektrostatických čoček *Lens1,2*, *Vert*, *Horiz* a *D.C.Quad*. Driftová trubice má vzhledem k potenciálu země napětí dané napěťovými zdroji *Energy* a *Axis*, což vede k energii iontu vstupujícího do energetického filtru (viz obrázek 4.2.2) vyjádřené podle vztahu:

$$\varepsilon_{enFiltr} = \varepsilon_{pl} + ne(\varphi_{pl} - \varphi_{energy} - \varphi_{axis}). \quad (4.2.2)$$

Energetický filtr se skládá ze dvou paralelních elektricky nabitých plátů. Potenciál na plátech je určen elektrodou *Plates*. S ohledem na rovnováhu mezi setrvačnou a elektrostatickou silou je možno získat pro částici pohybující se po ose skrze energetický filtr následující vztah:

$$\frac{m(v_{axial})^2}{R} = \frac{2\varepsilon_{axial}}{R} = ne|E| \approx ne \frac{\varphi_{plates}}{d}. \quad (4.2.3)$$

Zde m značí hmotnost iontu, v_{axial} je rychlost iontu pohybující se po kruhové trajektorii s poloměrem rovným střednímu poloměru energetického filtru R . Kinetická energie iontu procházejícího skrze energetický filtr (ε_{axial}) je přímo úměrná hodnotě elektrické intenzity elektrického pole $|E|$ v ose energetického filtru. $|E|$ je přibližně rovno rozdílu elektrostatických potenciálů na plátech (řízeno elektrodou *Plates*) děleného vzdáleností mezi pláty. Pouze ionty s kinetickou energií blízko ε_{axial} (splňující podmínku $\varepsilon_{axial} \approx \varepsilon_{enFiltr}$) mohou projít skrze energetický filtr. Takže kombinací rovnice 4.2.2 a 4.2.3 dostáváme:

$$\varepsilon_{pl} + ne\varphi_{pl} = ne\left(\varphi_{energy} + \varphi_{axis} + \frac{R\varphi_{plates}}{2d}\right). \quad (4.2.4)$$

Pouze ionty splňující podmínku 4.2.4 tedy projdou energetickým filtrem a jsou fokusačními čočkami (*focus2*) navedeny do hmotnostního filtru s definovanou energií. Ionť vstupuje do kvadrupólového hmotnostního filtru, který umožní projít pouze iontům s pevně daným poměrem m/q a dostat se tak na detektor. Sekundární elektrony emitované po dopadu iontu na konverzní elektrodu (napájenou *1st Dynode*) jsou detekovány kanáltronovým detektorem. Množství emitovaných sekundárních elektronů je silně závislé na kinetické energii dopadajícího iontu, proto citlivost detektoru silně závisí na napětí *1st Dynode* a na náboji dopadajícího iontu [109].

4.2.3 Citlivost hmotnostního spektrometru

Jak je vidět z předchozí podkapitoly, je třeba pečlivé nastavení čoček hmotnostního spektrometru, aby byly ionty vůbec detekovány. Ve skutečnosti spektrometr měří ionty v určitém intervalu kinetických energií a podílu m/q . Proto je třeba chápat, jaký rozptyl budou tyto dva parametry mít v závislosti na vlastnostech konkrétního iontu a na nastavení spektrometru. Podíl výstupního signálu spektrometru na velikosti toku iontů na extraktor je dán směrovostí toku iontů, nastavením extraktoru, energetických filtrů, elektrostatických čoček, hmotnostního filtru a samozřejmě detektoru [110,111]. Protože v našem systému byl extraktor přímo naproti terči, nebudeme se zabývat úhlem, pod kterým ionty k extraktoru přilétají.

4.2.4 Hmotnostní spektrum a rozdělovací funkce energií iontů

Před samotným měřením je nutné zajistit čistotu samotného spektrometru. Spektrometr je vybaven turbomolekulární vývěvou, přesto mohou být na stěnách adsorbované atomy plynu či kovu z předchozích měření. Proto je spektrometr vybaven externím a interním vyhříváním, aby se zvýšila desorpce naadsorbovaných částic.

Po dosažení dostatečné čistoty je třeba přistoupit k ladění hmotnostního spektrometru. Spektrometr je třeba ladit (s ohledem na rozlišení energií a hmotností) použitím iontů nejvíce zastoupených prvků ve výboji a pak použít stejné nastavení spektrometru i během měření toků všech dalších prvků. Není možné měnit toto nastavení během měření, protože to by vedlo na nesrovnatelná spektra. Protože v této práci byla snaha nalézt chvosty energetických rozdělení (kapitola 5. 2.), bylo třeba provést nastavení čočky *lens1* tak, aby usnadnila vstup iontů s vyšší energií na úkor snížené detekce iontů s nižší energií.

Rozmezí energií detekovaných iontů je omezeno napětovým zdrojem, který může své předpětí měnit v rozmezí ± 100 V. Pokud je třeba detekovat ionty o vyšších energiích, může být využit vnitřní napětový zdroj Reference, který umožňuje posun detekovaných

energií. V našem případě byla referenční elektroda nastavena na +95 V, abychom mohli sledovat chvosty rozdělovacích funkcí. Tedy měřicí rozsah byl -5 eV až +195 eV s krokem 0,2 eV.

Při měření hmotnostních spekter a rozdělovacích funkcí energií vybraných iontů bylo předpokládáno, že průchod všech uvažovaných iontů přístrojem nezávisí na jejich hmotnosti a energii.

V některých případech naměřených rozdělovacích funkcí energií iontů byl detekovaný signál velmi nízký. Abychom zvýraznili zkoumaný efekt a potlačili šum, jsou výsledné hodnoty pro rozdělovací funkce energií iontů uvedeny ve formě sloupcového diagramu. Sloupec na pozici 0 eV vyjadřuje součet všech intenzit iontů v intervalu -4,8 eV až 0 eV. Na pozici 5 eV je součet všech intenzit iontů v intervalu 0,2 eV až 5 eV. Na pozici 10 eV je součet všech intenzit iontů v intervalu 5,2 až 10 eV, atd.⁸

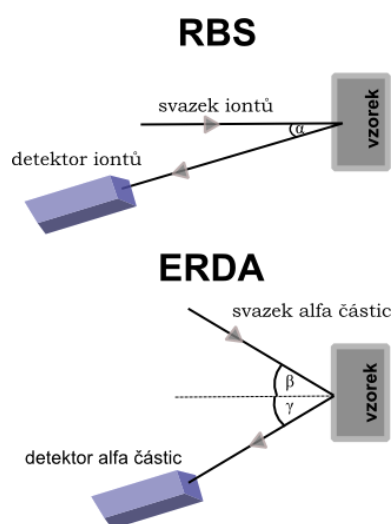
⁸ Připomeňme, že měřicí krok byl 0,2 eV, proto každý sloupec představuje součet 24 hodnot.

4.3 Metody pro analýzu materiálu

K určení vlastností materiálů připravených pulzní magnetronovou depozicí bylo použito mnoho analyzačních metod. Jejich přehledem se bude zabývat tato podkapitola.

4.3.1 Prvkové složení

K určení prvkového složení byly použity dvě nedestruktivní metody. Rutherfordova spektroskopie zpětně odražených iontů (RBS – *Rutherford backscattering spectroscopy*) pro určení prvků přechodového kovu (hafnia, zirkonia, titanu), bóru, uhlíku, křemíku, dusíku, argonu a kyslíku a ERDA (*Elastic recoil detection analysis*) pro detekci obsahu vodíku. Měření bylo prováděno v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy⁹ na urychlovači **Tandetron MC 4130**. Schématické znázornění je na obrázku 4.3.1.



Obr. 4.3.1: Schéma RBS (horní část) a ERDA (spodní část).

Metoda RBS vychází z principu pružného rozptylu energetických částic (obvykle protonů či alfa částic o energii 0,1–10 MeV) na atomech testovaného materiálu. Z vlastností odražených iontů je pak možno, na základě zákonů zachování energie a hybnosti, stanovit hmotnost atomových jader zkoumaného materiálu. K odrazu nemusí docházet na povrchu, ale za cenu ztráty energie může k odrazu dojít i uvnitř vzorku. Tak je možno stanovit i hloubkový profil prvkového složení. RBS spektrum je tedy superpozicí informací o hloubkových profilech všech přítomných prvků. Účinný průřez srážky je úměrný druhé mocnině atomového čísla a množství odražených iontů

⁹ Měření prováděl RNDr. Vratislav Peřina, CSc. a Mgr. Romana Mikšová.

odpovídá počtu atomů. K problémům dochází při určování velmi těžkých prvků (jako je například hafnium), kde dochází nejen k binárním srážkám, ale i ke srážkám ternárním, jejichž příspěvek do spektra se velmi obtížně analyzuje. Naopak pro analýzu obsahu vodíku není metoda vhodná vůbec, protože vodík má příliš lehká jádra.

Metoda ERDA vychází z podobného principu jako RBS. Základní rozdíl je v geometrii srážek, kdy namísto zpětně odražených částic detekujeme lehké částice, vyražené ze vzorku v dopředném směru těžkým nalétávajícím iontem o vysoké energii (až stovky MeV). Stejně jako u RBS, může tato metoda mapovat také hloubkový profil. Vyražené částice jsou zachycovány vhodnou fólií a detekovány. Pro detekci vodíku je tato metoda vhodná a v tomto případě projektily tvoří částice α .

V případě měření prvkového složení tenkých vrstev v této práci byl u metody RBS úhel α na obrázku 4.3.1 vždy nastaven na 10° , úhly β a γ u metody ERDA byly shodně oba 75° . Nepřesnost metody RBS se udává 1–3 % a metody ERDA 0,1–0,2 %.

4.3.2 Struktura tenkých vrstev

Struktura připravovaných vrstev byla určena nedestruktivní metodou zvanou rentgenová difrakce (XRD – *X-ray diffraction*) v laboratořích Katedry fyziky ZČU¹⁰. Metoda je založena na difrakci (rozptylu) dopadajícího rentgenového záření na krystalové mřížce zkoumaného materiálu. Umožňuje ve své podstatě stanovit tvar mřížce, fázové složení a dokonce i velikost zrn v krystalickém materiálu. Základním vztahem pro rentgenovou difrakci je Braggova rovnice:

$$2d\sin\theta = k\lambda, \quad (4.3.1)$$

kde d je vzdálenost mezi dvěma atomovými rovinami, θ je difrakční úhel, tedy úhel, pod kterým dopadá rentgenové záření na vzorek, k je řád reflexe a λ je vlnová délka rentgenového záření. Výsledkem měření je rentgenogram obsahující píky intenzity v závislosti na úhlu θ . Tyto difrakční píky mohou být pomocí databáze XRD spekter [112] využity k určení, o jakou fázi se jedná a tedy o určení kvalitativního fázového složení vzorku¹¹.

Měření pro tuto práci bylo prováděno na difraktometru **PANalytical X'Pert PRO** v Bragg–Brentanově uspořádání. Zdrojem rentgenového záření je rentgenka Cu– $K\alpha$ (40 kV, 40 mA). Vlnová délka záření generovaného touto rentgenkou $\lambda = 0,154433$ nm. Záření Cu– $K\beta$ je během měření odfiltrováno použitím niklového filtru. Polovodičový detektor **X'Celerator** slouží ke snímání rentgenového záření s rychlostí 0,02 °/s. Programový balík **HighScore Plus PANalytical** slouží k analyzování výstupních dat.

¹⁰ Měření prováděl Ing. Radomír Čerstvý.

¹¹ Zde je nutno znát alespoň přibližné prvkové složení vzorku, jinak lze fázové složení určit jen velmi obtížně a při nulové znalosti prvkového složení je to prakticky nemožné.

Mikrostruktura vrstev byla v některých případech určována pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM – *High resolution transmission electron microscopy*). Toto měření bylo prováděno na oddělení materiálových věd a inženýrství na Texaské univerzitě v Arlingtonu v USA¹². Měření byla prováděna na přístroji **Hitachi H-9500** s urychlovacím napětím až 300 kV. Přístroj umožňuje prostorové rozlišení až 0,1 nm a rychlé a efektivní mapování oblastí vzorku. Navíc je vybaven detektorem SAED (*Selected-area electron diffraction*), který umožňuje zkoumat fázové složení vrstev.

4.3.3 Morfologie povrchu

Drsnost povrchu a jeho morfologie byla stanovena pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM – *atomic force microscopy*) v laboratořích ZČU¹³. Použitý přístroj **SmartSPM** od firmy **AIST-NT** dokáže primárně provést 3D mapování povrchu materiálu. Horizontální rozlišení se pohybuje okolo ~30 nm a vertikální okolo 0,1 nm. Zařízení dokáže pracovat v kontaktním i bezkontaktním módu a lze využívat i režimy pro měření magnetických či elektrických vlastností povrchu. Dále je možno měřit výstupní práci materiálu pomocí metody Kelvin probe.

Měření pro tuto práci probíhala v semikontaktním módu. Bylo použito cantileveru s konstantou pružnosti 40 – 90 N/m a s rezonanční frekvencí 360 – 400 kHz. Amplituda kmitů cantileveru byla v rozsahu 150 – 200 nm. Kromě výškového signálu byl zaznamenáván i signál amplitudy a fázového posunu kmitů cantileveru. Software *Image analysing & processing* od firmy **AIST-NT** byl použit pro analýzu naměřených dat (odstranění šumu, chyb způsobených náklonem vzorku). Pro 3D zobrazení povrchu bylo použito skriptu vytvořeného na Katedře fyziky pro program *Matlab*¹⁴.

Je třeba zmínit, že k určení drsnosti povrchu je možné použít i profilometr **Dektak 8 Stylus**, který bude využíván hlavně ke stanovení depoziční rychlosti a vnitřního pnutí (kapitola 4.3.4). Ukazuje se ale, že využití AFM je vhodnější pro stanovení drsnosti tenkých vrstev využitých v této práci.

¹² Měření prováděli Jiechao Jiang, Ph.D. a Minghui Zhang v týmu Prof. E. I. Meletise, Ph.D.

¹³ Měření prováděl Ing. Jiří Rezek, Ph.D.

¹⁴ Autorem skriptu je Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

4.3.4 Depoziční rychlost a vnitřní pnutí

Rychlost depozice je určena prostým podílem tloušťky tenké vrstvy a délky depozice. Určení času, po který probíhala depozice, není problém a měření bylo prováděno na digitálních stopkách. Pro určení tloušťky tenké vrstvy bylo potřeba připravit speciální vzorek, jehož část byla překryta kovovým plíškem. Tím došlo ke vzniku schodu mezi nadeponovanou částí a zakrytou (nepodeponovanou) částí vzorku. Výška tohoto schodu, tedy tloušťka tenké vrstvy, byla stanovena pomocí přístroje **Dektak 8** od firmy **Veeco**¹⁵ v laboratořích Katedry fyziky.

Při tomto měření je vzorek umístěn pod měřicí věž tak, aby diamantový hrot věže přejížděl vždy ze substrátu na tenkou vrstvu. Hrot je zatížený 15 mg a kopíruje povrch. Na základě vertikální polohy hrotu se vytváří signál. Výsledkem měření je 2D graf, který odpovídá profilu povrchu vzorku. Pomocí ukazovátek se odečte velikost schodu a získá se tak tloušťka vrstvy. V případě vrstev použitých v této práci je očekávaná tloušťka v řádu mikrometrů. Parametry scanu jsou: Délka – 1,5 mm a doba přejezdu – 18 s.

Pnutí tenkých vrstev se také určuje pomocí přístroje **Dektak 8**. Pro účely měření pnutí jsou používány dlouhé a tenké vzorky o rozměrech 5×35 mm². Vlivem pnutí ve vrstvě dojde k prohnutí tenkého vzorku. Toto pnutí je zaznamenáno pomocí měřicího hrotu a pomocí Stoneyho formule [113] je vnitřní pnutí vypočítáno:

$$\sigma^* = \frac{E_s h_s^2}{6(1-\nu_s)h_v R} \quad (4.3.2)$$

Zde E_s je Youngův modul substrátu, h_s je tloušťka substrátu, ν_s je Poissonovo číslo substrátu, h_v je tloušťka tenké vrstvy a R je poloměr křivosti vzorku. Poloměr křivosti R je možno určit v závislosti na průhybu vzorku δ ve tvaru¹⁶:

$$R = \frac{L^2 + 4\delta^2}{8\delta}, \quad (4.3.3)$$

kde L je délka vzorku (30 mm v našem případě).

Software profilometru **Dektak 8 Stylus** umožňuje vypočítat pnutí pomocí zabudovaných algoritmů. Tento postup byl využit pro vzorky zkoumané v této práci, protože umožňuje uložit scan prohnutí substrátu ještě před nanesením tenké vrstvy. Při vyhodnocení Stoneyho formule bere pak software tento předdepoziční scan v potaz a upraví tak hodnoty pnutí. Většinou vycházelo pnutí se započítaným předdepozičním

¹⁵ Přístroj je umístěn na vzduchových polštářích o tlaku 6 atmosfér, aby se zabránilo negativnímu ovlivnění měření z důvodu otřesů a jiných rušení.

¹⁶ Platí pouze, je-li $\delta \ll R$, což je u tenkého křemíkového substrátu o délce 30 mm splněno velmi dobře.

scanem o zhruba 0,2 GPa vyšší, než když byl vyhodnocen pouze scan již nadeponované vrstvy. Parametry scanu: Délka – 30 mm a doba přejezdu – 60 s.

Korekce na poloměr křivosti může být demonstrována následujícím vztahem:

$$R = \frac{R_{před}R_{po}}{R_{před} - R_{po}}, \quad (4.3.4)$$

kde $R_{před}$ je poměr křivosti před depozicí a R_{po} je poloměr křivosti po depozici.

4.3.5 Mechanické vlastnosti

Z mechanických vlastností byla měřena tvrdost tenkých vrstev (H), efektivní Youngův modul pružnosti (E^*), elastické zotavení a byl zkoumán poměr H/E^* .

Tvrdost je definována jako schopnost materiálu odolávat vnikání cizího tělesa. Indentor (obvykle diamantový hrot) se zatíží určitou silou a tím se vtiskne do povrchu vzorku. Měří se hloubka (v některých případech šířka či tvar) vtisku. Z důvodu nízké tloušťky tenkých vrstev není možné použít klasické měření tvrdosti, výsledky by byly ovlivněné substrátem. Proto se uvádí pouze měření mikrotvrdosti prováděné na mikrotvrdoměru.

Všechny výše zmíněné mechanické vlastnosti byly pro tuto práci získány měřením na mikrotvrdoměru **Fischerscope H100**¹⁷, který umožňuje proměřit celou zatěžovací (resp. odlehčovací) křivku (závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle) a určit tak mikrotvrdost. Zatěžovací síla může být volena v intervalu 0,4 – 1000 mN, maximální indentační hloubka je 700 μm a indentorem je diamantový Vickersův hrot (čtyřboká pyramida s vrcholovým úhlem 136°). Indentační tvrdost se pak počítá podle vztahu:

$$H = \frac{L_{max}}{A_p}, \quad (4.3.5)$$

kde L_{max} je maximální zátěž a A_p je průmět kontaktní plochy do roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Pro Vickersův indentor je A_p dáno vztahem:

$$A_p = 26,43h_c^2, \quad (4.3.6)$$

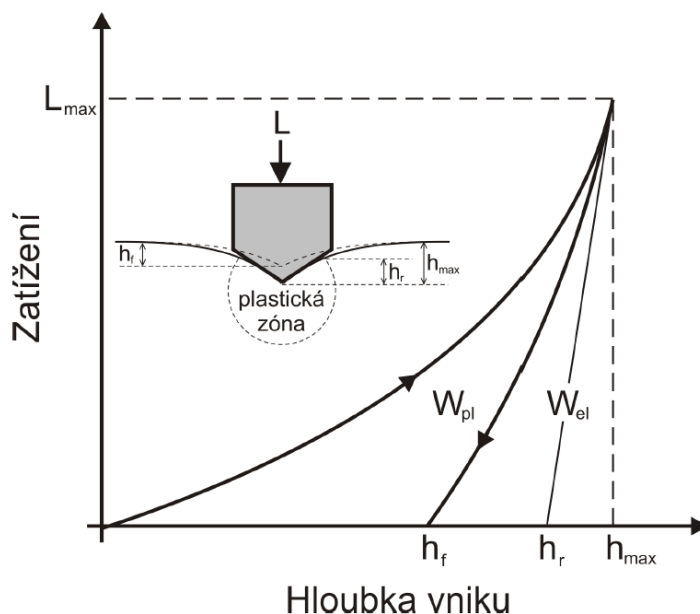
kde h_c je tzv. korigovaná hloubka vniku. Tedy hloubka daná normou ISO 14577-1 a určená vztahem:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r), \quad (4.3.7)$$

kde h_{max} je maximální hloubka vniku indentoru do materiálu, h_r je plastická hloubka vniku, tedy průsečík tečny lineární části odlehčovací křivky s osou hloubky vniku.

¹⁷ Přístroj je umístěn na mramorové desce pro snížení vlivu otřesů.

Korekční faktor značený ε je závislý na tvaru hrotu indentoru. Zatěžovací a odlehčovací křivka je ukázána na schématickém obrázku 4.3.2.



Obr. 4.3.2: Schéma zatěžovací a odlehčovací křivky při vniku mikroindentoru do tenké vrstvy. Převzato z [114].

Celková plocha pod zatěžovací křivkou na obrázku 4.3.2 udává celkovou deformační práci W_t . Tato práce má dvě složky – plastickou a elastickou. Plocha ohraničená zatěžovací a odlehčovací křivkou je značena na obrázku 4.3.2 W_{pl} a udává plastickou práci. Plocha pod odlehčovací křivkou je značena W_{el} a udává elastickou práci. Poměr W_{el}/W_{pl} se nazývá elastické zotavení (elastická vratnost) a definuje elastické chování materiálu.

Youngův modul pružnosti je materiálová konstanta spojující velikost plastické deformace s velikostí přiloženého napětí. Čím je tato konstanta vyšší, tím je materiál hůře deformovatelný. I Youngův modul pružnosti může být získán pomocí mikrotvrdoměru **Fischerscope H100**. To umožňuje Hookův zákon, který platí při lineárním zatěžování indentoru. Ve fyzice tenkých vrstev se běžněji vyskytuje modifikovaný (nebo také efektivní) Youngův modul pružnosti vyjádřený takto:

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2}, \quad (4.3.8)$$

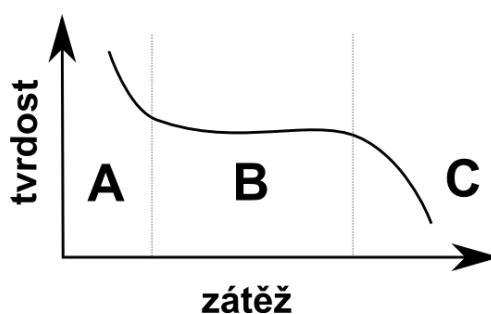
kde E je klasický Youngův modul pružnosti a ν je Poissonova konstanta, která vyjadřuje poměr mezi napětím ve směru aplikované zátěže a napětím ve směru, který je k tomuto směru kolmý.

Ze znalosti tvrdosti a modifikovaného Youngova modulu pružnosti můžeme jednoduše spočítat poměr H/E^* . Tento poměr byl diskutován z hlediska vlivu na ořezuvzdornost tenkých vrstev v práci [115]. Na základě teoretických úvah i výsledků experimentů dospěli autoři práce k závěru, že poměr H/E^* má velký vliv na lomovou

houževnatost či na deformace vedoucí k lomu. Tyto parametry mají významný vliv na ořezuvzdornost tenkovrstvého materiálu. Takže H/E^* může být použit jako indikátor ořezuvzdornosti požadovaného materiálu.

Navíc se ukazuje, že poměr H/E^* souvisí s odolností vrstev vůči vzniku trhlin při ohybu, nebo v důsledku indentace při vysoké zátěži. Tým profesora Musila ukázal, že u poměrně širokého spektra nanokompozitních tenkých vrstev hodnota H/E^* větší nebo rovno 0,1 odpovídá zvýšené odolnosti tenkovrstvého materiálu vůči vzniku trhlin [116–119]. Tato odolnost je ovlivněna elastickou vratností udávající podíl práce odpovídající vratné deformaci během indentace a celkové práce. Významnou roli hraje i hodnota pnutí v tenkých vrstvách. Na základě studie [120] se ukazuje na základě teoretických úvah, že elastická vratnost je přímo úměrná poměru H/E^* . Tento poznatek potvrzují i experimentálně zjištěná data.

Závěrem této podkapitoly budou zmíněny problémy spojené se stanovením mechanických vlastností. Na obrázku 4.3.3 je ukázáno měření tvrdosti v závislosti na přiložené zátěži. Křivku tvrdosti můžeme rozdělit na tři oblasti. Oblast A, která se v našem případě pohybuje kolem zátěže 10 mN a méně, je oblast, kde přístroj měří obvykle vyšší tvrdost, než je skutečná tvrdost materiálu. Důvodem je vliv topologie povrchu a jeho drsnost. Naopak v oblasti C, která se v našem případě pohybuje od zátěže 60mN výše, se již silně projevuje vliv substrátu pod tenkou vrstvou. Ideální interval pro měření tenkých vrstev v této práci je v rozsahu 20 – 50 mN.



Obr. 4.3.3: Schéma závislosti tvrdosti na zátěži indentoru. Křivka tvrdosti je rozdělena na tři oblasti. A – oblast zvýšené tvrdosti z důvodu zvýšeného vlivu topologie povrchu, B – oblast vhodná pro určení tvrdosti (tzv. tvrdostní plato), C – oblast snížené tvrdosti vlivem substrátu.

Použitá zátěž pro určení mechanických vlastností pomocí mikrotvrdoměru **Fischerscope H100** byla ve všech případech 20 mN. Měřilo se 25 vpichů, přičemž jeden vpich trval 45 sekund. 20 sekund zatěžování, 5 sekund výdrž při maximální zátěži a 20 sekund odlehčování.

4.3.6 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost (γ), resp. její převrácená hodnota, tedy rezistivita (ρ) známá také jako měrný elektrický odpor byla v práci měřena pomocí čtyřbodové metody, která spočívá v kolmém přitlačení čtyř kovových hrotů na tenkou vrstvu. Přitom není nutné znát rozměry vzorku, stačí znát tloušťku vrstvy¹⁸. Princip čtyřbodové metody je znázorněn na obrázku 4.3.4.

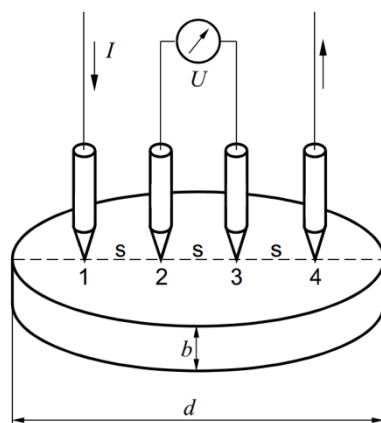
Vzdálenost s mezi kontakty je stejná. Dvěma krajními kontakty (1 a 4) se do vzorku přivádí proud I z vnějšího stejnosměrného zdroje proudu. Na vnitřních kontaktech (2 a 3) měříme rozdíl potenciálů U vhodným voltmetrem. Rezistivita ρ závisí na několika dalších parametrech, které figurují ve vztahu 4.3.9:

$$\rho = \frac{U}{I} b F C K_s K_t. \quad (4.3.9)$$

Zde b je tloušťka vzorku, F je korekce na tloušťku (je rovna 1 pro vzorky tenčí než 0,6 mm, což naše vzorky splňují bez výjimky). C je korekce na plošný rozměr, která byla ve všech případech 4,42. K_s je korekce geometrických rozměrů hlavice, která je rovna 1, je-li splněna podmínka, že měření neprobíhá příliš blízko okraje vzorku (5 mm). Faktor K_t je korekce na teplotu a je možné ho vypočítat ze vztahu 4.3.10, kde t je teplota v místnosti ve °C,

$$K_t = 1 + 0,01(t - 24). \quad (4.3.10)$$

Pro měření rezistivity byly použity (nevodivé) skleněné substráty, aby se vyloučil vliv substrátu na měřenou hodnotu.



Obr. 4.3.4: Princip čtyřbodové metody.

¹⁸ Platí v případě, že je tloušťka vrstvy mnohem menší, než ostatní rozměry

4.3.7 Tribologické vlastnosti

Tribologie zkoumá vzájemný kontakt dvou pohybujících se těles a určí tak koeficient tření μ , který je definován jako podíl třecí síly působící proti směru pohybu k normálové síle, a rychlost otěru k , která se dá vyjádřit jako podíl úbytku materiálu při tribologickém testu k zatěžovací síle násobené délkou dráhy. Jednotkou rychlosti otěru je tedy m^3/Nm (vyjadřuje číselně, jaký objem vrstvy byl odstraněn při tribologickém testu realizovaném na dráze 1 m se zatěžovací silou 1 N).

V této práci byla použita metoda ball-on-disk (kde je na povrch rotujícího vzorku přitlačena kulička danou silou) na tribometru firmy **CSM Instruments**¹⁹. Rychlost otěru byla stanovena pomocí profilometru Dektak, a to proměřením dráhy na 4 náhodně vybraných místech. Z profilu je určen úbytek materiálu, který se přepočítá na rychlost otěru. Hodnoty koeficientu tření jsou velmi závislé na relativní vlhkosti vzduchu, proto je nutné tuto veličinu měřit a uvádět.

Použitá kulička byla z WC o průměru 6 mm, poloměr tribologické dráhy byl 3 mm, délka dráhy 500 m (což odpovídá 26525 otáčkám), zatěžovací síla 2 N, rychlost rotace 5 cm/s a relativní vlhkost vzduchu byla přibližně 30 %.

4.3.8 Optické vlastnosti

Optickými vlastnostmi je myšlen v této práci index lomu n , což je bezrozměrná veličina, udávající kolikrát je šíření elektromagnetického záření ve zkoumaném prostředí pomalejší než ve vakuu, a extinkční koeficient k (což je také bezrozměrná veličina), který udává transparenční materiálu (čím nižší hodnoty, tím vyšší transparence). Obě vlastnosti závisí na vlnové délce použitého záření.

Měření optických vlastností²⁰ tenkých vrstev zkoumaných v této práci byla prováděna pomocí spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem na přístroji od firmy **J. A. Woollam**. Použitým zdrojem bylo světlo o vlnové délce 550 nm, které se odrazilo pod úhly 65, 70 a 75°. Data byla zpracována pomocí softwaru **WVASE**. V závislosti na transparentnosti vrstvy byly použity optické modely Lorentzových oscilátorů pro netransparentní vrstvy a Cauchyova disperzního vztahu pro vrstvy transparentní.

Optická elipsometrie sloužila také ke stanovení optických vlastností a hlavně tloušťky oxidové vrstvy po žihání ve vzduchu na vysoké teploty (za předpokladu, že se příliš neměnily optické vlastnosti samotné vrstvy během žihání).

¹⁹ Měření prováděl Ing. Zbyněk Soukup, Ph.D.

²⁰ Měření prováděl doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

4.3.9 Oxidační odolnost vrstev

Termogravimetrie (TGA) je metoda sloužící k analýze oxidační odolnosti vrstev. Princip spočívá v kontinuálním měření hmotnosti vzorku velmi přesnými váhami a ve zkoumání procesů, které ovlivňují hmotnost vzorku. Ty mohou být dvojího druhu. Procesy, které způsobují nárůst hmotnosti vzorku, jsou adsorpce, absorpce a oxidace. Procesy, které způsobují pokles hmotnosti, jsou desorpce, dehydratace, sublimace, vypařování, dekompozice a podobně. Měření může probíhat ve dvou režimech. V dynamickém, kdy jsou sledovány změny hmotnosti při nárůstu teploty, a statické, resp. izotermické, kdy jsou sledovány změny hmotnosti v závislosti na čase při konstantní teplotě. V této práci byl použit jen dynamický režim, proto se na něj zaměříme trochu více. V tomto případě se tedy sleduje funkce $m(T)$, tedy změna hmotnosti v závislosti na rostoucí teplotě. Obvykle je teplota lineární funkcí času a důležitým parametrem je rychlost ohřevu, která byla v této práci vždy $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Měření bylo prováděno na vysokoteplotním symetrickém termogravimetru **SETARAM TAG 2400**²¹. Teplotní rozsah přístroje je $20\text{--}1750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hmotnostní rozlišení $0,03\text{ }\mu\text{g}$ a maximální hmotnostní rozsah je $\pm 200\text{ mg}$. Termogravimetr je v symetrickém uspořádání, což eliminuje efekt vztlaku na vzorek od proudícího plynu při rostoucí teplotě. Vzorek je umístěn v safírovém kelímku a hmotnost se měří na základě difference oproti žihání prázdného safírového kelímku pomocí elektronických vah. Teplota byla měřena termočlánkem. Žiháný vzorek měl rozměr 1 cm^2 . Pro teploty až $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl použit křemíkový substrát. Protože ale teplota tání křemíku je $1414\text{ }^{\circ}\text{C}$, bylo nutné pro teplotní experimenty nad $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ použít SiC o stejném rozměru. Vzorky byly žihány v syntetickém vzduchu ($80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$) s rychlostí ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení cílové teploty bylo bez prodlevy zahájeno chlazení vzorku rychlostí $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Výsledná termogravimetrická křivka po odečtení vlivu samotného substrátu se vztahuje pouze k žihání (data z chlazení nejsou uvedena).

²¹ Měření prováděla Ing. Šárka Zuzjaková, Ph.D.

5. Výsledky a diskuse

V této kapitole jsou prezentovány, diskutovány a analyzovány výsledky předkládané disertační práce. Kapitola je rozdělena na čtyři podkapitoly, přičemž první (kapitola 5.1) se zabývá multifunkčními vrstvami HfB(Si)C, kde se projevil problém s velkým tlakovým pnutím ve vrstvách a tento problém byl vyřešen přidáním křemíku.

V kapitole 5.2 je analyzován pomocí hmotnostního spektrometru vliv kladného napěťového překmitu (tzv. overshootu) a materiálu na terči na energii argonových atomů a iontů na substrátu, a tedy i na vznik pnutí v tenkých vrstvách. Bude vysvětleno vysoké tlakové pnutí v materiálu HfBCN oproti materiálu ZrBCN a TiBCN.

Kapitola 5.3 se zabývá přípravou tenkých vrstev HfBSiCN a hlavně jejich mimořádným vysokoteplotním chováním. Bude ukázáno, že tyto materiály jsou vhodné pro vysokoteplotní aplikace.

Kapitola 5.4 se zabývá vlivem snížení základního tlaku na vlastnosti vrstev HfBSiCN. Bude ukázáno zlepšení vysokoteplotního chování snížením základního tlaku a snížením délky pulzu z 85 μ s na 50 μ s.

5.1 Multifunkční vrstvy HfB(Si)C

Cílem této části práce bylo připravit materiál HfB(Si)C tak, aby vrstva byla tvrdá, elektricky vodivá a měla vysokou oxidační odolnost. Byl zkoumán vliv množství křemíku v erozní zóně terče na prvkové složení, strukturu a mikrostrukturu, mechanické vlastnosti, residuální pnutí, elektrickou vodivost a oxidační odolnost tenkých vrstev HfB(Si)C.

Vrstvy byly připraveny pulzní magnetronovou depozicí za použití parametrů popsanych v podkapitole 4.1.3. Keramický terč B₄C byl ve všech případech překryt 15 % hafnia a 0–50 % křemíku. Vrstvy byly připraveny v argonové atmosféře o tlaku 0,5 Pa a při výkonu 500 W. Základní tlak byl 3 mPa, frekvence 10 kHz a střída 85 % (85 μ s trval pulz). Substráty tvořily křemíkové destičky o tloušťce 381 μ m s orientací (001) a sklo. Substráty byly vyhřívány na 450 °C a byly na plovoucím potenciálu.

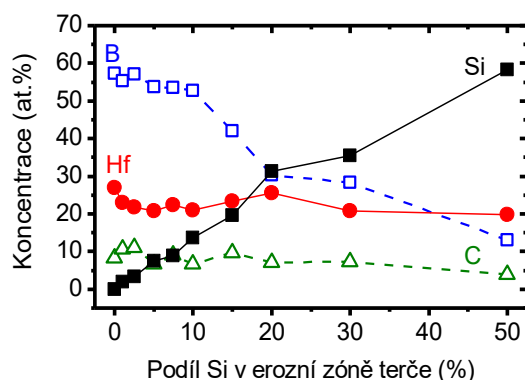
Výsledky z této části byly publikovány také v referenci [I] a [II].

5.1.1 Prvkové složení a struktura vrstev

Prvkové složení připravených vrstev HfB(Si)C v závislosti na množství křemíku v erozní zóně terče je ukázáno na obrázku 5.1.1. Se zvyšujícím se podílem křemíku v erozní zóně terče z 0 na 10 % dochází pouze k drobným změnám v prvkovém složení, které nejsou daleko od chyby měření. Ta je v tomto případě větší, z důvodů uvedených v kapitole 4.3.1. Obsah B se pohybuje mezi 53 a 57 at.%, C mezi 7 a 11 at.% a Hf mezi 21 a 27 at.%. Z toho důvodu jsou změny ve struktuře, které budou diskutovány později, na tomto intervalu zastoupení křemíku v erozní zóně terče způsobené výhradně nárůstem obsahu křemíku v tenkých vrstvách. Si vzroste z 0 na 14 at.%.

S dalším navyšování podílu křemíku v erozní zóně terče (nad 10 %) dochází k navyšování obsahu Si v tenkých vrstvách (ze 14 at.% na 58 at.%) výhradně za poklesu B (z 53 at.% na 13 at.%) a pravděpodobně i C (z 10 at.% na 7 at.%). To není příliš překvapivé, protože křemíkové destičky překrývají v erozní zóně právě keramický B₄C terč.

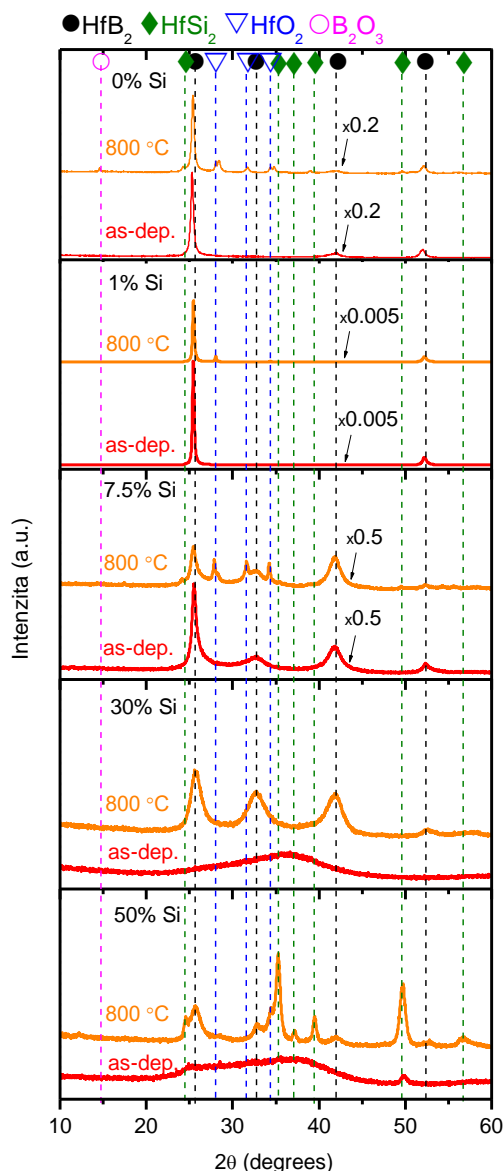
Na obrázku nejsou ukázány nečistoty, které tvořily 0,5 at.% Zr (přítomný z hafniových destiček, v přítomnosti hafnia se obvykle vyskytuje i malé množství zirkonia), 1 at.% H, 2 at.% O a až 5 at.% Ar.



Obr. 5.1.1: Prvkové složení vrstev HfB(Si)C připravených v čistém argonu s 15 % Hf a s 0–50 % Si v erozní zóně terče. Kromě toho bylo ve vrstvách 0,5 at.% Zr, 1 at.% H, 2 at.% O a 5 at.% Ar.

Obrázek 5.1.2 ukazuje výsledky XRD pro pět vybraných vzorků HfB(Si)C připravených při 0, 1, 7,5, 30 a 50 % Si v erozní zóně terče, a to v nežíhaném stavu (as-dep.) a po žíhání na 800 °C²². Vyšetření mikrostruktury bylo prováděno pomocí HRTEM, jehož výsledky jsou ukázány na obrázku 5.1.3., a to pro vzorky o obsahu Si v erozní zóně 0, 1, 7,5 a 30 %.

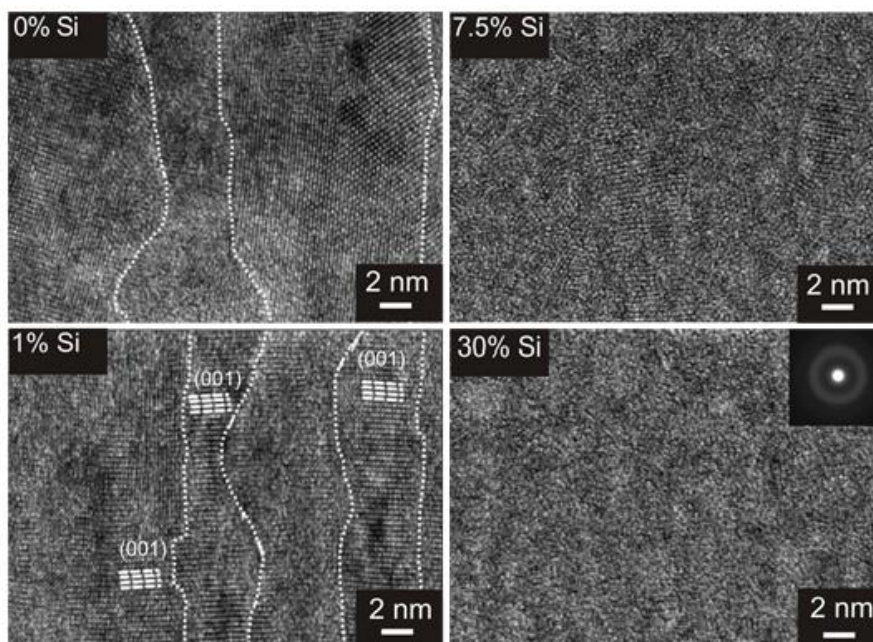
²² Strukturou tenkých vrstev po žíhání na 800 °C se bude tato práce zabývat až v kapitole 5.1.4



Obr. 5.1.2: Difraktogramy XRD pořízené pro pět vrstev HfB(Si)C po depozici (as-dep.) a po vyžhání ve vzduchu na 800 °C. Vrstvy byly připraveny s 15 % Hf a s 0, 1, 7,5, 30 a 50 % Si v erozní zóně terče. Jsou označeny hlavní difrakční píky HfB₂, HfSi₂, HfO₂, B₂O₃ a HfSi₂.

Materiál HfBC připravený bez křemíku v erozní zóně terče vykazuje podle difraktogramu na obrázku 5.1.2 polykrystalickou strukturu HfB₂ s hexagonální mřížkou (číslo karty 38–1398 v referenci [112]). Přednostní orientace je ve směru (001) ($2\theta = 25,61^\circ$ pro pík HfB₂ (001), $2\theta = 52,61^\circ$ pro pík HfB₂ (002) [112]) se slabým příspěvkem od HfB₂ (101) ($2\theta = 42,14^\circ$ [112]). Všechny píky jsou posunuty k nižším úhlům (větším mřížkovým parametrům) pravděpodobně z důvodu implantovaných intersticiálních částic (především atomů Ar). Vliv těchto částic bude podrobněji popisován v podkapitole 5.1.2, která se zabývá mechanickými vlastnostmi vrstev HfB(Si)C. Kvantitativně je posun roviny (001) o 0,3°, což odpovídá změně mřížkového

parametru o 0,04 Å, roviny (002) o 0,58°, což odpovídá změně mřížkového parametru o 0,037 Å, a roviny (101) o 0,19°, což odpovídá změně mřížkového parametru o 0,009 Å. Vysoký a úzký pík od roviny (001) naznačuje silně rozvinutou sloupcovou strukturu. Tu potvrzují výsledky z HRTEM zobrazené na obrázku 5.1.3. Vrstva HfBC se skládá z nanosloupců o průměru 5–10 nm a výšce 50–60 nm (není ukázáno v obrázku). Většina nanosloupců překvapivě neroste kolmo na rovinu (001), jak by se dalo očekávat, ale směr růstu vrstvy svírá s rovinou (001) úhel o velikosti přibližně 30°. Nanosloupce jsou pravděpodobně odděleny atomy bóru nebo uhlíku.

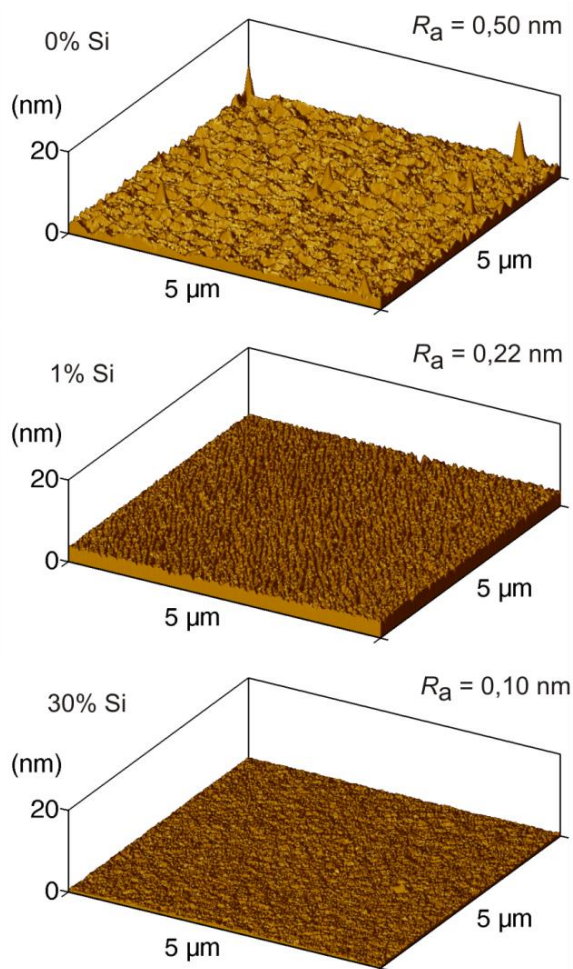


Obr. 5.1.3: HRTEM snímky příčného řezu čtyř vybraných vrstev HfB(Si)C připravených při 15 % Hf a při 0, 1, 7,5 a 30 % Si v erozní zóně terče. Pro 0 a 1 % Si v erozní zóně jsou bílými tečkami vyznačeny hranice mezi nanosloupcovými zrnky. Pro 1 % Si jsou ještě navíc zvýrazněny difrakční roviny (001) fáze HfB₂, jejichž směr [001] je téměř rovnoběžný se směrem růstu vrstvy. Pro 30 % Si v erozní zóně je k obrázku přiložen difraktogram SAED, který dokazuje amorfni strukturu vrstev.

Zvýšením podílu křemíku v erozní zóně na pouhé 1 % (a tedy zvýšením obsahu Si v materiálu na přibližně 2 at.%) dochází k výraznému navýšení intenzity difrakčních píků náležejících rovinám (001) a (002). Navíc se difrakční píky přiblíží mnohem blíže k pozicím daným referencí [112], což je v naprostém souladu se snížením tlakového pnutí oproti vrstvám HfBC, jak bude ukázáno později. Kvantitativně je posun roviny (001) o -0,14°, což odpovídá změně mřížkového parametru o 0,018 Å a roviny (002) o -0,28°, což odpovídá změně mřížkového parametru o 0,019 Å. Pozorované navýšení intenzity difrakčních píků vysvětluje obrázek 5.1.3., kde můžeme vidět směr růstu vrstvy připravené s 1 % Si v erozní zóně terče kolmý na rovinu (001). Dochází také ke zmenšení nanosloupců na průměr menší než 5 nm a na délku 20–30 nm (není ukázáno v obrázku), které jsou odděleny amorfni fází. Podobná organizovaná sloupcová

nanostruktura byla pozorována HRTEM pro nadstechiometrické $\text{TiB}_{2,4}$ [52] a je popsána v kapitole 2.3.2.

Zvýšením podílu křemíku v erozní zóně až na 7,5 % (a tedy zvýšením Si v materiálu na 9 at.%) dojde k zásadním změnám v mikrostruktuře tenkých vrstev. Intenzita píků HfB_2 poklesne (jak je ukázáno na obrázku 5.1.2) a na HRTEM (jak je ukázáno na obrázku 5.1.3) dochází k úplnému vymizení sloupcové struktury, kterou nahradily isotropicky roptýlené nanokrystaly HfB_2 o průměru 2–5 nm obklopené amorfni fází. Množství amorfni fáze se zdá být mnohem vyšší než v případě vrstvy HfBSiC připravené při 1 % Si v erozní zóně terče. Podobné chování křemíku pro materiál TiSiN můžeme nalézt v referencích [47,48] nebo v kapitole 2.3.2.



Obr. 5.1.4: AFM snímky morfologie povrchu tří vybraných vrstev $\text{HfB}(\text{Si})\text{C}$ připravených při 15 % Hf a při 0, 1 a 30 % Si v erozní zóně terče s vypočítanou hodnotou průměrné drsnosti R_a .

Další navyšování podílu křemíku v erozní zóně až na 30 % vede k silné amorfizaci tenkých vrstev (jak je ukázáno na obrázku 5.1.2). Výsledky z HRTEM a SAED (na obrázku 5.1.3) jasně potvrzují amorfni strukturu.

Navýšení podílu křemíku v erozní zóně terče na 50 % vede ke slabé nanokrystalické struktuře HfSi₂ pravděpodobně zanořené v amorfni fázi formované Hf, B a C (nebyl detekován žádný difrakční pík odpovídající HfB₂, nebo HfC).

Na obrázku 5.1.4 jsou typické oblasti (tedy ne speciálně vybrané) z povrchu tří vzorků HfBSiC. Jsou zde zřejmé výhody pulzní magnetronové depozice (popsané v kapitole 4.1.2), protože tím, že nedochází k mikroobloukům na terči, nedochází ani k výskytu makročastic na povrchu tenké vrstvy.

Jak je dále ukázáno na obrázku 5.1.4, vrstvy bez křemíku vykazovaly průměrnou drsnost $R_a = 0,5$ nm. Přidání křemíku vede ke snížení drsnosti vrstev na 0,22 nm pro vrstvu připravenou s 1 % Si v erozní zóně terče a až na 0,1 nm pro vrstvu připravenou s 30 % Si v erozní zóně terče. Podobných výsledků snížení drsnosti přidáním křemíku bylo dosaženo u materiálu TiSiBCN [61] popsáném v kapitole 2.3.2.

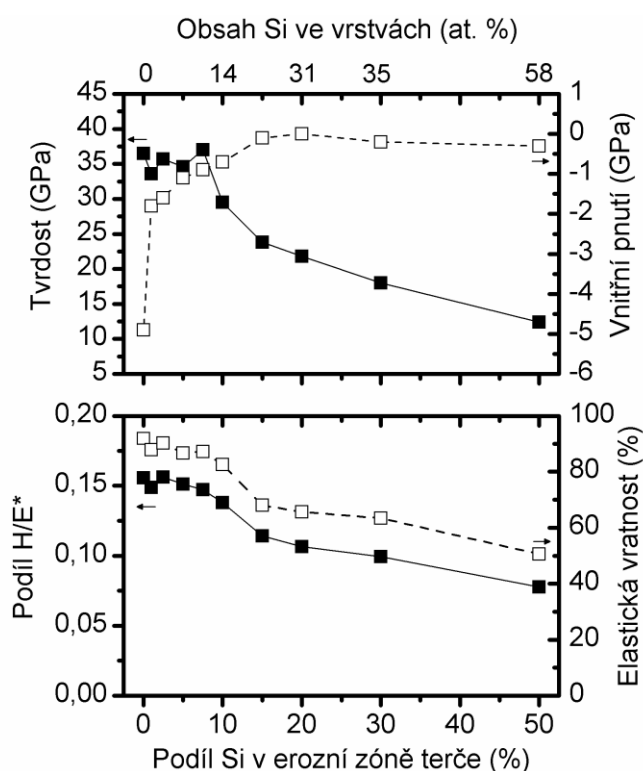
5.1.2 Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí vrstev

Na obrázku 5.1.5 jsou ukázány mechanické vlastnosti vrstev HfB(Si)C, tedy jejich tvrdost, vnitřní pnutí (horní panel), podíl H/E^* (kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul) a elastická vratnost (dolní panel).

Vrstva HfBC připravená bez křemíku v erozní zóně terče vykazuje vysokou tvrdost 37 GPa při vysokém tlakovém pnutí 4,9 GPa. Vysoká tvrdost materiálu je dána jeho vysokou odolností proti formování dislokací z důvodu nízkého průměru nanosloupců HfB₂ za přítomnosti tenké amorfni okolní matrice, která brání klouzání vzniklých dislokací [52]. Navíc jsou kohezivní síly v amorfni okolí nanosloupců, které vykazují obvykle nižší odolnost proti zkroucení při indentačním testu [53], posíleny přítomností atomů B a C, jež také brání skluzu na okolí krystalů (pravděpodobně z důvodu silných kovalentních vazeb B a C rozdílným oproti metalickým vazbám v HfB₂). Všechny tyto efekty dohromady vysvětlují pozorovanou vysokou tvrdost vrstev HfBC a jsou v souladu s nadstechiometrickým TiB_{2,4} [52] popsáném v kapitole 2.3.2. Vrstvy HfBC typu HfB₂ vykazují vysoké tlakové pnutí (4,9 GPa) v porovnání s vrstvou Zr₂₅B₅₇C₁₄ typu ZrB₂ připravenou za stejných podmínek, včetně stejného zastoupení kovu na terči (vykazovala tvrdost 37 GPa při tlakovém pnutí 0,4 GPa a je podrobně popsána v kapitole 2.3.3 [67]). Vyšší tlakové pnutí v případě vrstev HfBC může být vysvětleno vyšší energií dodanou do vrstvy atomy Ar odraženými od rozprašovaného terče, což je proces podrobně popsáný v kapitole 2.4.

Tomuto nárůstu tlakového pnutí se budeme blíže věnovat u vrstev MBCN (kde M = Hf, Zr nebo Ti) popsáných v kapitole 5.2. Zde jen zmiňme základní myšlenku: Přepokládejme elastickou srážku atomu Ar se stacionární těžkou kovovou částicí M. Poměr kinetické energie odraženého (po srážce) a dopadajícího atomu Ar je vyjádřen vztahem $(m_M - m_{Ar})^2 / (m_M + m_{Ar})^2$. Tento poměr je roven 0,4 v případě, že M = Hf, ale jen 0,15, pokud M = Zr a dokonce jen 0,01 pro M = Ti. Atom Ar odražený od

hafniového terče se odráží s tak vysokou energií, že se může snáze implantovat do rostoucí vrstvy (připomeňme, že obsah Ar ve vrstvách HfB(Si)C byl až 5 at.%). Také může atom Ar, nalétávající na substráty s vysokou energií, zatlačit atomy B a C, již přítomné na povrchu rostoucí vrstvy, a také je tak implantovat do vrstvy. Implantace atomů vede nejen k nárůstu tlakového pnutí ve vrstvách, ale i k rozšiřování krystalových buněk (jak potvrdily strukturní analýzy). V našem případě je energie dodaná do vrstvy navyšována ještě navíc ionty, které jsou urychleny během krátkého překmitu napětí do kladných hodnot (až 400 V). Tímto překmitem se zabývá kapitola 4.1.3 a je podrobně diskutován v kapitole 5.2 pro materiály MBCN.



Obr. 5.1.5: Tvrdość a vnitřní pnutí (horní panel) a podíl H/E^* , kde H je tvrdość a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti, a elastická vratnost (dolní panel) vrstev HfB(Si)C připravených v čistém argonu s 15 % Hf a s 0–50 % Si v erozní zóně terče.

Zvýšením podílu křemíku v erozní zóně terče z 0 na 1 % (na přibližně 2 at.% v materiálu) dochází k rapidnímu poklesu tlakového pnutí ze 4,9 GPa na 1,8 GPa při slabém poklesu tvrdości ze 37 GPa na 34 GPa. Zabudování nízkého množství Si do struktury vede ke zmenšení nanosloupců (jak je ukázáno na obrázku 5.1.3). S ohledem na menší nanosloupce může být pokles pnutí vysvětlený snazší difúzí implantovaných atomů (převážně Ar) k rozhraní sloupců a jejich přechodem do amorfního okolí. Snížení pnutí je v souladu s pozorováním XRD, kdy došlo k posunu píků HfB₂ blíže k jejich teoretické pozici (viz obrázek 5.1.2). V amorfním okolí pak křemík, který dokáže tvořit delší a mnohem ohebnější vazby než B, C nebo N, uvolňuje tlakové pnutí vytvářené zabudováváním atomů Ar, jak bylo ukázáno pro amorfni SiBCN [95]. Ale zde je třeba

říci, že přesný mechanismus relaxace tlakového pnutí zabudováváním Si do struktury HfBSiC vrstev není ještě plně pochopen a vyžaduje další výzkum.

Další navyšování podílu křemíku v erozní zóně terče na 7,5 % (na 9 at.% v materiálu) vede k přibližně stejné tvrdosti pohybující se mezi 34 – 37 GPa za poklesu tlakového pnutí až na 0,9 GPa. Vysoká tvrdost u nanokompozitní vrstvy HfBSiC připravené se 7,5 % Si v erozní zóně terče je pravděpodobně způsobena malými nanokrystaly HfB₂ oddělenými od sebe tenkou amorfni fází s vysokou kohezivní silou. Podobný mechanismus je ukázán v kapitole 2.3.2 nebo v literatuře pro materiál TiSiN[41,47].

Další zvyšování podílu křemíku v erozní zóně terče vede k poklesu tvrdosti z důvodu navyšování objemu amorfni fáze ve vrstvách HfBSiC.

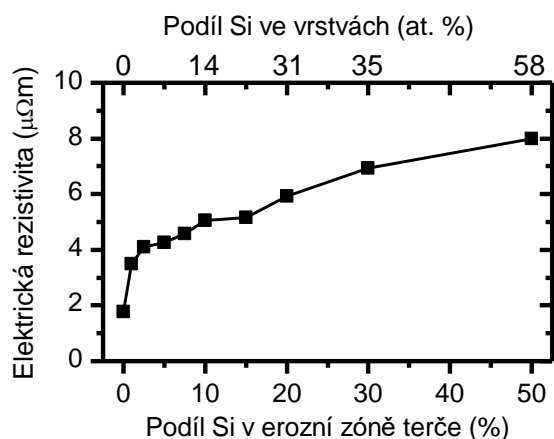
Na spodním panelu obrázku 5.1.5 je uveden poměr H/E^* (více o poměru H/E^* v kapitole 4.3.5) a elastická vratnost vrstev HfB(Si)C. Nanosloupcové a nanokompozitní vrstvy HfB(Si)C typu HfB₂, připravené při zastoupení Si na terči $\leq 7,5$ %, vykazovaly neobvykle vysokou elastickou vratnost kolem 90 % a H/E^* kolem 0,15. Takto vysoké hodnoty H/E^* naznačují, že by vrstvy HfBSiC měly vykazovat odolnost proti praskání a proti erozi vrstvy způsobené pevnými částicemi. V kapitole 2.3.2 byl popisován materiál typu TiB₂, který vykazoval H/E^* 0,15 a elastickou vratnost 82 % (z publikace [54]).

Další zvyšování křemíku v erozní zóně terče až na 50 % vede k poklesu elastické vratnosti na 51 % a poměru H/E^* na 0,08. Podobná závislost elastické vratnosti na množství křemíku ve vrstvách byla v literatuře ukázána pro vrstvy TiSiBCN popsány v kap 2.3.2 [61].

5.1.3 Elektrické vlastnosti vrstev

Na obrázku 5.1.6 je naměřená elektrická rezistivita (měrný elektrický odpor) vrstev HfB(Si)C. Velmi vysoká elektrická vodivost (rezistivita 1,8 $\mu\Omega\text{m}$) byla dosažena pro vrstvu HfBC připravenou bez přítomnosti křemíku v erozní zóně terče. Rezistivita byla dokonce nižší než pro čisté HfB₂ popsané v kapitole 2.3.4 (elektrická rezistivita byla v ref. [72] 2,3 – 3,0 $\mu\Omega\text{m}$ a v ref. [73] 4,4 – 1410,0 $\mu\Omega\text{m}$). Vysoká elektrická vodivost tenké vrstvy HfBC může být vysvětlena hustou mikrostrukturou a kovovými vazbami mezi rovinami obsahujícími Hf v nanosloupcích HfB₂.

Se zvyšujícím se množstvím křemíku v erozní zóně terče až na 50 % dochází k poklesu elektrické vodivosti vrstev HfBSiC. To může být vysvětleno přibývajícím množstvím amorfni fáze, ale i samotného Si ve vrstvách. Přestože dochází k poklesu, vykazuje vrstva připravená s 50 % Si v erozní zóně terče elektrickou rezistivitu jen 8 $\mu\Omega\text{m}$, a je tedy stále elektricky vodivá.



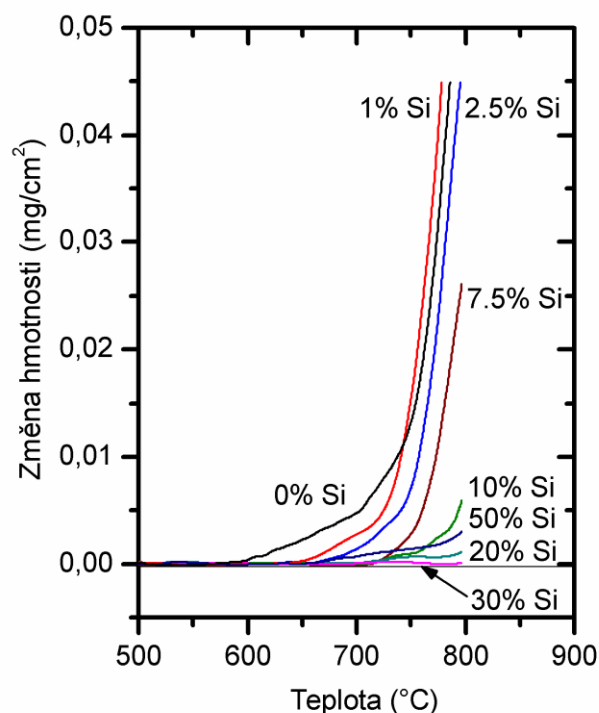
Obr. 5.1.6: Měrný elektrický odpor vrstev HfB(Si)C připravených v čistém argonu s 15 % Hf a s 0–50 % Si v erozní zóně terče.

5.1.4 Oxidační odolnost vrstev

Na obrázku 5.1.7 jsou ukázány termogravimetrické křivky pro osm vrstev HfB(Si)C připravených při 0, 1, 2,5, 7,5, 10, 20, 30, 50 % Si v erozní zóně terče při žíhání ve vzduchu na teplotu 800 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva HfBC připravená bez křemíku začíná oxidovat při teplotě 600 °C a maximální nárůst hmotnosti po vyžhání do 800 °C přesahuje 0,05 mg/cm². Nárůst hmotnosti je způsoben oxidací B a Hf v tenké vrstvě, což má za následek vznik povrchové oxidové vrstvy složené ze směsi krystalického B₂O₃ a m-HfO₂, které jsou oba detekovatelné pomocí XRD, jak je ukázáno na obrázku 5.1.2, a amorfního B₂O₃ nebo fází bohatých na B₂O₃. Tloušťka oxidové vrstvy byla přibližně 1100 nm a index lomu n_{550} byl 1,45 (což je velmi blízká hodnota objemovému B₂O₃, která je menší než 1,5). S ohledem na prvkové složení (obrázek 5.1.1) a fakt, že m-HfO₂ má index lomu n_{550} kolem 2,1, můžeme říci, že m-HfO₂ je minoritní fází v oxidové vrstvě a že převládá amorfní B₂O₃.

Se zvyšujícím se množstvím křemíku ve vrstvách HfBSiC dochází ke zvyšování jejich oxidační odolnosti v porovnání s vrstvou HfBC. V případě, že je množství Si v erozní zóně 1 % nebo 2,5 %, není tato změna ještě tak patrná a totální nárůst hmotnosti je podobný vrstvě HfBC. Jen začátek oxidace se prodlužuje až na 660 °C pro vrstvu připravenou při 2,5 % Si v erozní zóně terče. Nanokompozitní vrstva připravená při 7,5 % Si v erozní zóně terče začíná oxidovat až při 700 °C a maximální nárůst hmotnosti při vyžhání na 800 °C je menší než 0,03 mg/cm². Oxidová vrstva má v tomto případě tloušťku pouhých 280 nm a n_{550} je 1,55. Jediná krystalická fáze detekovaná pomocí XRD odpovídá m-HfO₂. S ohledem na prvkové složení můžeme odhadovat, že kromě této fáze je oxidová vrstva tvořena převážně amorfním B₂O₃ s malým příspěvkem amorfního SiO₂. Zvýšení indexu lomu oproti vrstvám HfBC nemůže být jednoduše vysvětleno přítomností SiO₂ (které má stejný index lomu jako B₂O₃ [121]), ale spíše je způsobeno vyšší densifikací oxidové vrstvy. Při dalším navýšení Si v erozní

zóně na 10 % nastává oxidace při stejné teplotě (tedy při 700 °C), ale tloušťka oxidové vrstvy je jen 130 nm a její index lomu n_{550} je 1,69.



Obr. 5.1.7: Termogravimetrická analýza vrstev HfB(Si)C připravených s 15 % Hf a s 0–50 % Si v erozní zóně terče. Vrstvy byly žháný v syntetickém vzduchu do 800 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Další zvyšování podílu křemíku v erozní zóně terče (na 20 – 30 %) vede k ještě lepší oxidační odolnosti. Amorfni tenká vrstva HfBSiC připravená při 30 % Si v erozní zóně terče vykazuje nejvyšší oxidační odolnost ze všech připravených vrstev. Při vyžhání na 800 °C nedojde prakticky k žádné detekovatelné hmotnostní změně. Z elipsometrických měření je patrné, že vrstvy připravené při takto vysokých procentech Si v erozní zóně terče vykazují strukturu povrchových vrstev (po oxidaci) daleko od stechiometrických oxidů, ale jsou spíše kovového charakteru ($k_{550} \geq 0,97$ u vrstev připravených s Si v erozní zóně terče větší než 20 % v porovnání s $k_{550} \leq 0,05$ u vrstev připravených s Si v erozní zóně terče menší než 10 %). Kovová povaha vrchní vrstvy je v souladu s nízkým (či přímo s nulovým) hmotnostním nárůstem a potvrzuje tedy motivaci pro potenciální aplikace tohoto materiálu, tedy tvrdé vodivé vrstvy s vysokou oxidační odolností. XRD analýza po oxidaci ukazuje píky HfB₂, které vykrytalizují z amorfniho materiálu. Píky jsou velmi blízko teoretickým pozicím. Posun roviny (001) je o 0,08°, což odpovídá změně mřížkového parametru o -0,011 Å, roviny (002) o 0°, roviny (101) o -0,25° což odpovídá změně mřížkového parametru o 0,012 Å a roviny (100) o -0,14°, což odpovídá změně mřížkového parametru o 0,011 Å. XRD analýza neprokázala přítomnost žádného krystalického oxidu.

Další zvýšení podílu křemíku v erozní zóně terče na 50 % vedlo k nižší oxidační odolnosti v porovnání s optimálním složením HfBSiC připraveným při 30 % Si v erozní zóně (na druhou stranu je pořád nižší než v případě vrstvy připravené s 10 % Si v erozní zóně). Oxidace začíná při teplotě 650 °C a hmotnostní změna po oxidaci nebyla vyšší než 0,005 mg/cm². Pokles oxidační odolnosti může být vysvětlen formováním nanokrystalického HfSi₂ a také přítomností volného amorfního Si v nežíhané vrstvě. Můžeme očekávat, že oxidační odolnost HfSi₂ se liší od oxidační odolnosti HfB₂ a že volný křemík může snadno ve vrstvách oxidovat.

5.2 Vliv energie částic na vlastnosti vrstev MBCN, kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$, s vysokou elektrickou vodivostí

V předchozí kapitole byla připravena tenká vrstva HfBC, která vykazovala vysokou tvrdost 37 GPa při vysokém tlakovém pnutí 5 GPa. Toto vysoké pnutí velmi komplikovalo experimenty s materiály vycházejícími z typu HfB₂ a několikrát bylo pnutí tak vysoké, že se vrstva odloupla od substrátu. Přitom, jak je popsáno v literatuře [67] a v kapitole 2.3.3, materiál ZrBC (se třemi atomovými procenty N) připravený v čistém argonu při stejných podmínkách jako vrstva HfBC vykazoval také vysokou tvrdost 37 GPa, ale nízké tlakové pnutí 0,4 GPa. Čím je tedy způsobeno ono vysoké pnutí u materiálů na bázi HfBCN oproti materiálům ZrBCN či TiBCN? Tím se bude zabývat tato kapitola.

Je vysoce pravděpodobné, že za vysoké pnutí mohou atomy Ar odražené od terče. V kapitole 2.4 se diskutuje práce [85], kde autoři spočítali, že energie atomů Ar odražených od těžkého terče (Ta v článku) získají mnohem větší energii než atomy Ar odražené od lehkého terče (Ti a Zr v článku). Jednoduchý odhad byl uveden již v předchozí kapitole, zde ho připomeňme: Přepokládejme čelní elastickou srážku atomu Ar se stacionárním těžším kovovým atomem M. Poměr kinetické energie odraženého (po srážce) a dopadajícího atomu Ar je vyjádřen vztahem $(m_M - m_{Ar})^2 / (m_M + m_{Ar})^2$, kde m_{Ar} a m_M jsou relativní hmotnosti příslušných atomů. Tento poměr je 0,4 v případě, že $M = \text{Hf}$, ale jen 0,15, pokud $M = \text{Zr}$, a dokonce jen 0,01 pro $M = \text{Ti}$.

Pomocí hmotnostního spektrometru jsme chtěli provést experiment, který by prokázal přítomnost iontů Ar⁺ o vysokých energiích na pozici substrátu při rozprašování terče, na kterém je přítomno Hf, oproti terči, na kterém je přítomno Zr nebo Ti. Z důvodu zvýraznění efektu zpětného odrazu (navýšení plochy terče pokryté kovem) jsme použili složení terče a atmosféry, aby odpovídalo nanokompozitní vrstvě Zr₄₁B₃₀C₈N₂₀ připravené se 45 % Zr v erozní zóně terče.

Při experimentech s hmotnostním spektrometrem bylo v erozní zóně terče 45 % M (kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$) a směs plynů se skládala z 5 % N₂ a 95 % Ar. Základní tlak byl 3 mPa a tlak během depozice byl nastaven na 0,5 Pa nebo 1,5 Pa. Průměrný výkon byl 150, 300, 500 a 700 W, délka pulzu byla konstantní 85 μs a opakovací frekvence byla 10 kHz. Hmotnostní spektrometr byl umístěn na pozici substrátů ve vzdálenosti 110 mm od terče a jeho přední elektroda se vstupním otvorem o průměru 1 mm byla uzemněna. Měření probíhalo v rozmezí energií od -5 do 195 eV s krokem 0,2 eV.

Byly připraveny čtyři vrstvy MBCN se 45 % M v erozní zóně terče a se složením atmosféry 5 % N₂ a 95 % Ar při průměrném výkonu 500 W a za tlaku 0,5 Pa pro TiBCN a ZrBCN, ale za zvýšeného tlaku 1,2 a 1,7 Pa pro HfBCN, protože vrstva HfBCN za tlaku 0,5 Pa vykazovala příliš vysoké pnutí a odloupla se od substrátu. Délka pulzu byla 85 μs a opakovací frekvence byla 10 kHz. Substráty byly umístěny ve

vzdálenosti 100 mm od terče, byly vyhřívány na 450 °C a byly na plovoucím potenciálu.

Nejprve bude ukázán a popsán typický pulz a bude se zkoumat vliv kovového prvku na terči, vliv tlaku a průměrného výkonu na časově zprůměrované rozdělovací funkce energií iontů změřené pomocí hmotnostního spektrometru. Bude ukázáno, že přítomnost vysokoenergetického píku, která je dána příčinami ukázanými v kapitole 2.5, zcela zastihuje rozdíl v rozdělovacích funkcích energií iontů Ar^+ na pozici substrátu při rozprašování MBCN. Pro kontinuální dc magnetronové rozprašování bude provedeno měření rozdělovacích funkcí energií iontů Ar^+ a pomocí programů SRIM a SIMTRA budou provedeny výpočty rozdělovacích funkcí energií atomů Ar s ohledem na geometrii našeho systému a na složení terče. V závěru této kapitoly budou ukázány a popsány vrstvy MBCN, jejich struktura, mechanické a elektrické vlastnosti.

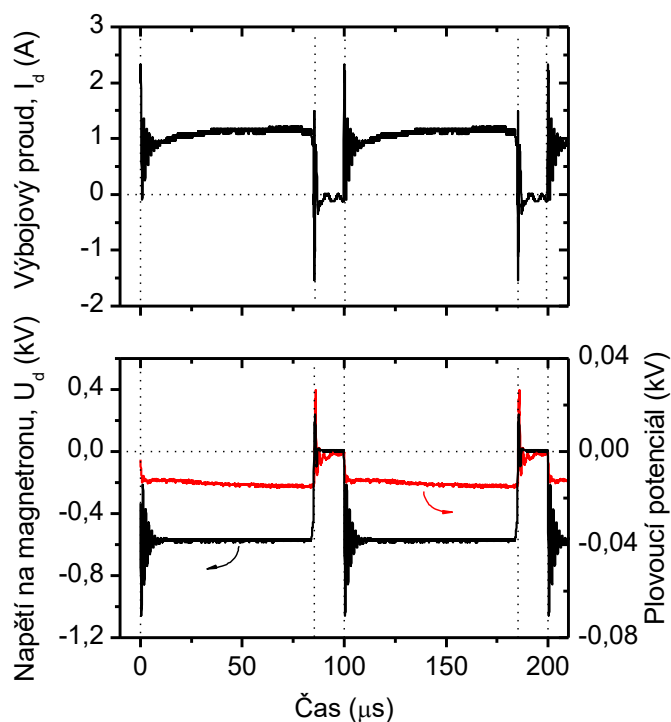
Výsledky z této části byly publikovány v referenci [III] a [IV].

5.2.1 Výbojové charakteristiky při pulzní magnetronové depozici vrstev

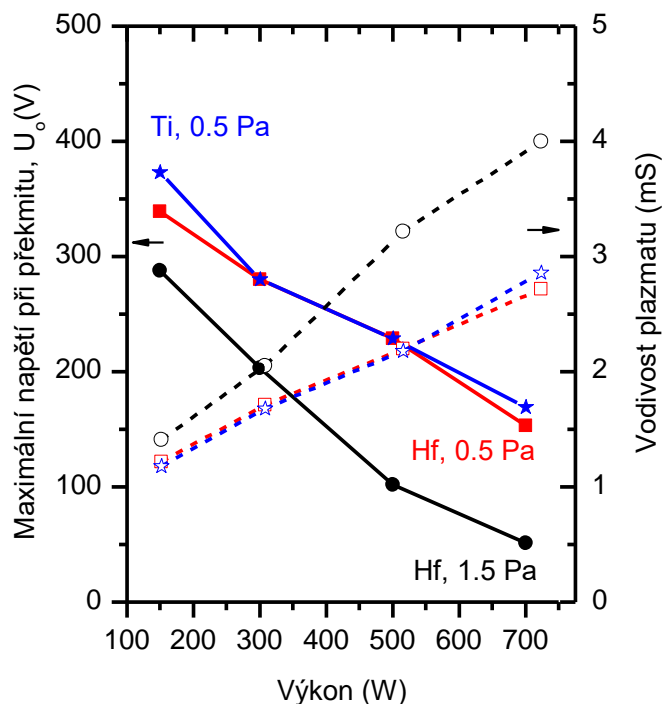
Dva po sobě jdoucí typické unipolární pulzy při přípravě vrstev HfBCN za tlaku 0,5 Pa a při průměrném výkonu na terči 500 W jsou ukázány na obrázku 5.2.1. Můžeme vidět, že po záporném napěťovém pulzu následuje krátká doba, během níž dochází k překmitu napětí do kladných hodnot (až 230 V) doprovázený vysokým tokem elektronů na terč (výbojový proud dosahuje hodnoty až -1,5 A). Tento překmit (tzv. overshoot) je příčinou zásadní přednosti pulzní magnetronové depozice, jak bylo popsáno v metodologii v kapitole 4.1.3. Po krátkém překmitu (trvajícím méně než 1 μs) je pulz po dobu 15 μs vypnut (jedná se o unipolární pulz, takže napětí je 0 V). Poznamenejme, že kmity na začátku záporného pulzu jsou způsobeny parazitními kapacitami zdroje a nemají prakticky žádný vliv na depoziční proces.

Na obrázku 5.2.2 jsou ukázány maximální hodnoty napětí při jeho krátkém překmitu do kladných hodnot po záporném pulzu ($U_o = U_{overshoot}$). Snižujeme-li výkon, U_o stoupá. Zvyšujeme-li tlak, U_o klesá. Při změně kovového prvku přítomného na terči ze 45 % (ukázáno pro Hf (červená čára, čtverečky) a Ti (modrá čára, hvězdičky)) nedochází k žádné výrazné změně U_o . Ve snaze vysvětlit toto chování napěťového překmitu, spočítali jsme si vodivost plazmatu, a to jako poměr I_{da}/U_{da} (kde I_{da} je průměrný proud během záporného pulzu a U_{da} je průměrné napětí během záporného pulzu), a zjistili velmi silnou korelaci mezi U_o a vodivostí plazmatu. Je-li vodivost plazmatu vysoká (pro vysoké výkony, vyšší tlaky), je ve výbojovém prostoru v blízkosti terče mnohem vyšší koncentrace elektronů a iontů. Elektrony velmi rychle kompenzují vytvoření vysokého kladného předpětí na terči. Naopak, je-li vodivost plazmatu nízká, nedochází k tak silné kompenzaci kladného předpětí a hodnota U_o je mnohem vyšší. Není příliš překvapivé, že na vodivost plazmatu nemá příliš vliv kovový prvek

rozprašovaný z terče. Důvodem je fakt, že odpovídající depozice probíhaly při konstantní hodnotě průměrného výkonu na terči a příslušné hodnoty U_{da} a I_{da} se pro jednotlivé kovy na terči příliš nelišily.



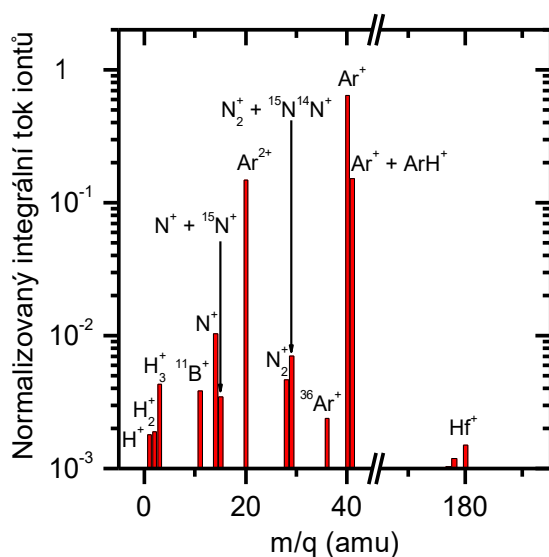
Obr. 5.2.1: Časová závislost napětí na magnetronu, výbojového proudu a plovoucího potenciálu substrátu během pulzního magnetronového naprašování vrstvy HfBCN při tlaku 0,5 Pa. Je vidět kladný napěťový překmit na terči magnetronu až do hodnoty 230 V doprovázený vysokými toky elektronů (1,5 A) po záporném napěťovém pulzu. Složení terče: 45 % Hf a 55 % B₄C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N₂ a 95 % Ar.



Obr. 5.2.2: Maximální hodnoty napěťového překmitu na terči magnetronu (plné symboly a plné čáry) a vodivost plazmatu (prázdné symboly a čárkované čáry) jako funkce průměrného výkonu na terči při tlaku 0,5 a 1,5 Pa během naprašování tenkých vrstev HfBCN a TiBCN. Složení terče: 45 % Hf nebo Ti a 55 % B₄C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N₂ a 95 % Ar.

5.2.2 Hmotnostní spektroskopie během pulzní magnetronové depozice vrstev

Normalizované integrální toky iontů na pozici substrátu při nanášení vrstev HfBCN za tlaku 0,5 Pa při průměrném výkonu 500 W jsou ukázány na obrázku 5.2.3. Maximálních intenzit dosahují ionty $^{40}\text{Ar}^+$, jejichž podíl činí 65 % ze všech detekovaných iontů. Dále jsou silně zastoupené ionty Ar^{2+} , N^+ a N^{2+} . Byly detekovány také ionty B^+ a Hf^+ vznikající při rozprašování atomů B a Hf z terče. Nízkou intenzitou hafniových iontů je možné vysvětlit především nižší rozlišovací schopností hmotnostního spektrometru pro vysoké hmotnosti. Celkově můžeme depoziční proces považovat za velmi čistý, protože nebyl objeven žádný signál od kyslíkových iontů a obvyklé signály od iontů vodíku jsou slabé. Z důvodu nejvyššího zastoupení iontů $^{40}\text{Ar}^+$ budou následující analýzy prováděny právě pro tyto ionty, které budou označeny jako Ar^+ .

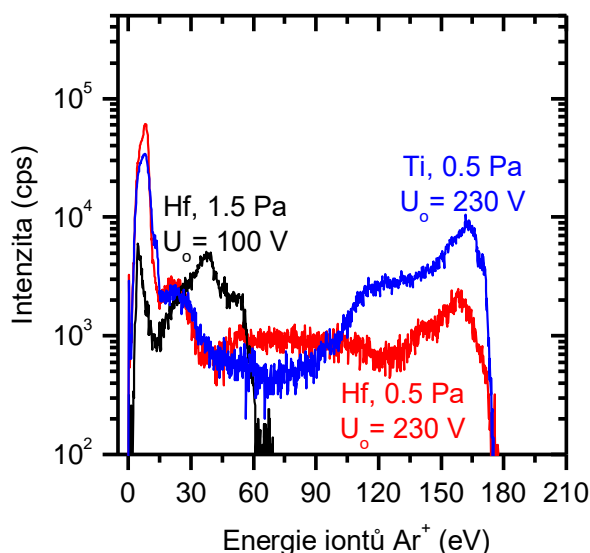


Obr. 5.2.3: Normalizovaný integrální tok iontů na pozici substrátu během naprašování vrstev HfBCN při tlaku 0,5 Pa a průměrném výkonu 500 W. Složení terče: 45 % Hf a 55 % B₄C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N₂ a 95 % Ar.

Časově zprůměrované rozdělovací funkce energií iontů Ar⁺ v závislosti na tlaku při nanášení vrstev HfBCN a TiBCN při průměrném výkonu na terči 500 W jsou ukázány na obrázku 5.2.4. Na rozdělovací funkci lze detekovat nízkoenergetický pík, který odpovídá iontům Ar⁺ zachyceným v místě substrátu během záporné části pulzu, a vysokoenergetický pík, který odpovídá iontům vzniklým během krátké doby kladného napětového překmitu na terči. Jinými slovy, jsou to ionty, které vznikly ve výboji v době, kdy se potenciál plazmatu blízko terče dostal na vyšší hodnotu oproti nulovému potenciálu (viz uzemnění přední elektrody hmotnostního spektrometru), než je absolutní hodnota kladného předpětí na terči. Pík o středních energiích, který byl detekován v pracích popsanych v kapitole 2.5, se zde nevyskytuje z důvodu unipolárního módu pulzního zdroje. Tedy, že po vypnutí pulzu je hodnota napětí na zdroji nulová.

Pozice nízkoenergetického píku, která odpovídá potenciálu plazmatu během záporného napětového pulzu, je nezávislá na tlaku i na kovovém prvku s podílem 45 % v erozní zóně terče. Nižší absolutní hodnota nízkoenergetického píku detekovaná při naprašování vrstvy HfBCN při tlaku 1,5 Pa je způsobena nižší ionizací atomů Ar ve větších vzdálenostech od terče a vyššími ztrátami iontů Ar⁺ ke stěnám komory při jejich transportu na substrát. Naopak pozice vysokoenergetického píku závisí na tlaku velmi silně. V případě naprašování vrstev HfBCN při tlaku 0,5 Pa dosahuje rozdělovací funkce až do hodnoty téměř 180 eV. Zvýšením tlaku na 1,5 Pa dojde k výraznému poklesu maximálních detekovaných hodnot Ar⁺ na přibližně 75 eV. Změna kovu na terči nevede k žádné změně maximální detekované energie iontů Ar⁺. Při pohledu na hodnoty U_o , tedy na hodnoty maximálního napětí při kladném napětovém překmitu na terči (obrázek 5.2.2), je vidět silná korelace mezi maximální detekovanou energií iontů Ar⁺ a maximálním napětím při kladném napětovém překmitu U_o . Nižší maximální

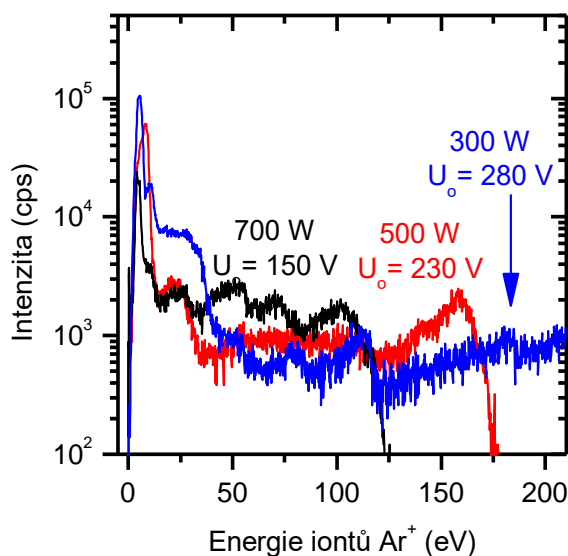
detekovaná energie iontů Ar^+ o přibližně 30 až 50 eV oproti odpovídajícím hodnotám eU_0 je přirozeným důsledkem poklesu potenciálu plazmatu směrem od terče k substrátu během napěťového překmitu (příčinou je nenulová vodivost výbojového plazmatu), ale i srážek vytvořených iontů Ar^+ s atomy výbojové směsi během transportu na substrát.



Obr. 5.2.4: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ na pozici substrátu během pulzního magnetronového naprašování vrstev HfBCN při tlaku 0,5 a 1,5 Pa a vrstev TiBCN při tlaku 0,5 Pa za průměrného výkonu na terči 500 W. Složení terče: 45 % Hf nebo Ti a 55 % B_4C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N_2 a 95 % Ar.

Podobné závěry, jaké ukázal předchozí odstavec, vyplynou i z tohoto odstavce. Na obrázku 5.2.5 je ukázána rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ při naprašování vrstev HfBCN za tlaku 0,5 Pa při různých hodnotách průměrného výkonu 300, 500 a 700 W. Opět je vidět, že pozice nízkoenergetického píku nezávisí na výkonu. Maximální detekované energie iontů Ar^+ na výkonu velmi závisí. S rostoucím výkonem klesá maximální detekovaná energie iontů Ar^+ z 230 eV (není ukázáno na obrázku) pro průměrný výkon 300 W na 125 eV pro průměrný výkon 700 W. Při srovnání s maximálními hodnotami napětí při kladném napěťovém překmitu U_0 z obrázku 5.2.2 je vidět pokles U_0 s nárůstem průměrného výkonu na terči.

Z obrázků 5.2.2, 5.2.3 a 5.2.4 (podpořeno dalšími experimenty pro ZrBCN, které zde nejsou ukázány) vyplývá, že maximální napětí při překmitu výrazně ovlivňuje maximální detekované energie iontů Ar^+ při pulzním magnetronovém naprašování materiálů MBCN a je určeno vodivostí plazmatu. Maximální detekovaná energie iontů Ar^+ je vždy o 30–50 eV nižší, než by odpovídalo maximálnímu napětí při kladném napěťovém překmitu U_0 .

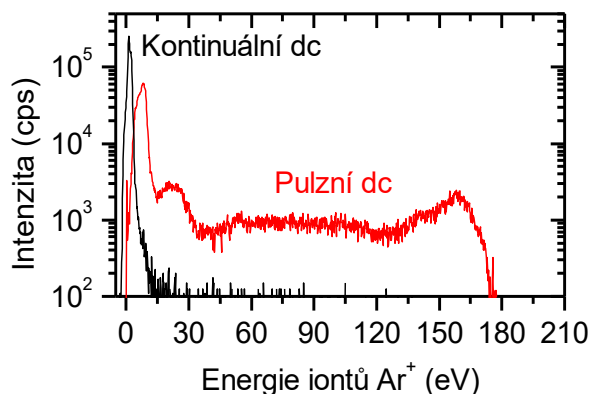


Obr. 5.2.5: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ na pozici substrátu během pulzního magnetronového naprašování vrstev HfBCN při tlaku 0,5 Pa a při průměrném výkonu na terči 300, 500 a 700 W. Složení terče: 45 % Hf a 55 % B_4C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N_2 a 95 % Ar.

5.2.3 Rozdělovací funkce energií atomů Ar na substrátu

V předchozích dvou podkapitolách byl ukázán vliv překmitu napětí po záporném napět'ovém pulzu na maximální detekované hodnoty iontů Ar^+ . Bohužel změna kovu v erozní zóně terče nemá velký vliv na vodivost plazmatu, tedy nemá vliv na maximální napětí při kladném napět'ovém překmitu, a tak neumožňuje rozlišit maximální energie iontů Ar^+ vzniklých následnou ionizací atomů Ar ve výbojovém plazmatu po jejich zpětném rozptylu (odrazu) od terče, na něž dopadají jako ionty Ar^+ s vysokými energiemi eU_d (viz obr. 5.2.1). Možným řešením jak tyto ionty detekovat je provést za stejných podmínek standardní kontinuální dc magnetronovou depozici. Na obrázku 5.2.6 jsou ukázány časově zprůměrované rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ při naprašování vrstev HfBCN při tlaku 0,5 Pa a průměrném výkonu na terči 500 W během pulzní magnetronové depozice a během kontinuální dc magnetronové depozice. Je jasně vidět, že existence iontů Ar^+ s vysokými energiemi, které vznikly z odražených atomů během pulzní magnetronové depozice, je zcela zastíněna ionty urychlenými během kladného napět'ového překmitu.

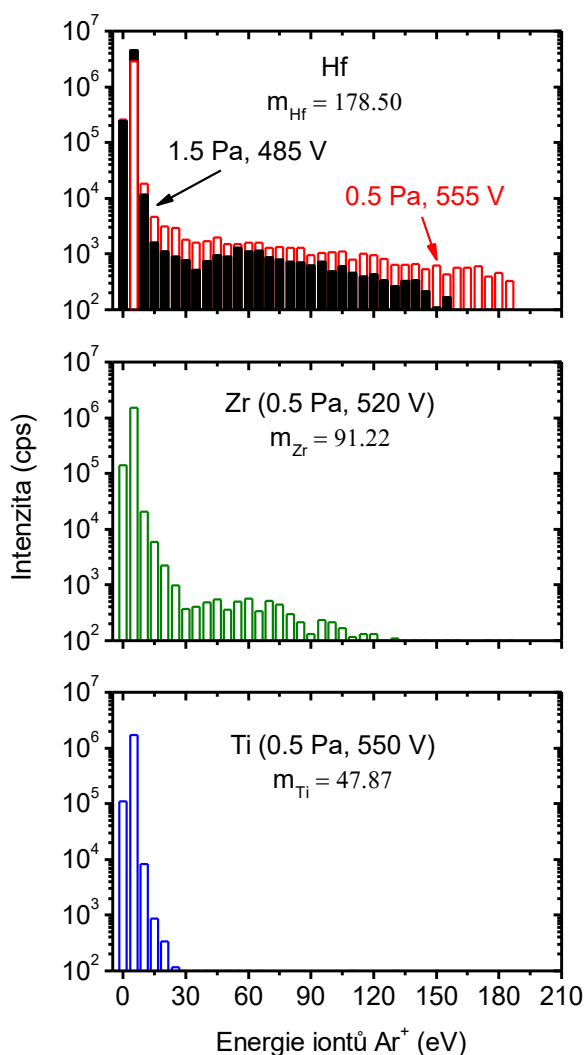
Budeme-li předpokládat, že atom Ar odražený od terče je s pravděpodobností 1 % (ve skutečnosti je tato hodnota nižší) ionizován ve výbojovém plazmatu, obr. 5.2.6 naznačuje vysoký vliv atomů Ar s vysokými energiemi na pulzní depozici vrstev HfBCN na substrátech bez vnějšího předpětí. Pro podporu této myšlenky bude později proveden výpočet.



Obr. 5.2.6: Časově zprůměrovaná rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ na pozici substrátu během pulzního a kontinuálního dc magnetronového naprašování vrstev HfBCN při tlaku 0,5 Pa a průměrném výkonu na terči 500 W. Složení terče: 45 % Hf a 55 % B_4C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N_2 a 95 % Ar.

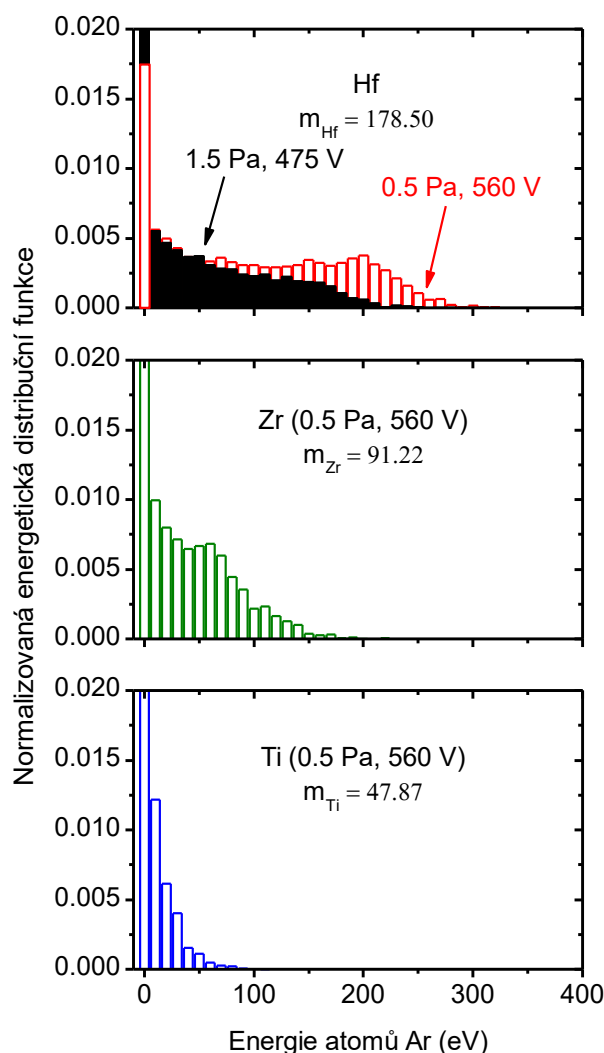
Na obrázku 5.2.7 jsou časově zprůměrované rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ na pozici substrátu při dc kontinuálním naprašování materiálů MBCN při průměrném výkonu na terči 500 W a při tlaku 0,5 a 1,5 Pa (pro HfBCN). Výsledné hodnoty jsou uvedeny ve formě sloupcového diagramu, aby byl zvýrazněn ukazovaný efekt a potlačen šum. Sloupec na pozici 0 eV vyjadřuje součet všech intenzit iontů Ar^+ v intervalu -4,8 eV až 0 eV. Na pozici 5 eV vyjadřuje součet všech intenzit iontů Ar^+ v intervalu 0,2 eV až 5 eV, atd. Na obrázku jsou dále uvedeny hodnoty napětí na terči při dc kontinuálním naprašování a také hodnoty relativní atomové hmotnosti kovů Hf, Zr a Ti.

Zvýšení tlaku (ukázáno pouze pro vrstvy HfBCN, ale platí i pro ostatní vrstvy MBCN) z 0,5 Pa na 1,5 Pa při konstantním výkonu 500 W má za následek více srážek, a tedy snížení maximální detekované energie iontů Ar^+ vzniklých z atomů Ar odražených od terče a následně ionizovaných ve výbojovém plazmatu z hodnoty 185 eV při tlaku 0,5 Pa na hodnotu 155 eV při tlaku 1,5 Pa.



Obr. 5.2.7: Rozdělovací funkce energií iontů Ar^+ na pozici substrátu během kontinuálního dc magnetronového naprašování vrstev MBCN, kde $M = \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ti}$, při tlaku 0,5 a 1,5 Pa a při výkonu na terči 500 W. Složení terče: 45 % Hf a 55 % B_4C v erozní zóně, složení výbojové směsi: 5 % N_2 a 95 % Ar.

Mnohem významnější je, že snížení relativní atomové hmotnosti kovu v erozní zóně terče (podíl 45 %) ze 178,5 pro Hf přes 91,22 pro Zr po 47,87 pro Ti má za následek výrazné snížení maximální detekované energie iontů Ar^+ vzniklých z atomů Ar odražených od terče a následně ionizovaných ve výbojovém plazmatu z hodnoty 185 eV pro terč B_4C –Hf přes 120 eV pro terč B_4C –Zr na pouhých 25 eV pro terč B_4C –Ti. Tyto nižší energie bombardujících iontů mají za následek nižší energii dodanou do vrstvy, což může vést k nižšímu tlakovému pnutí či dokonce ke generaci tahového pnutí.



Obr. 5.2.8: Vypočítané rozdělovací funkce energií atomů Ar na pozici substrátu po jejich zpětném rozptylu od terče (45 % M + 55 % B₄C, kde M = Ti, Zr, Hf) a srážkovém rozptylu při průchodu výbojovým plynem (argon) za podmínek (napětí na magnetronu 475 V a 560 V, tlak 0,5 Pa a 1,5 Pa a výkon na terči 500 W) jako při pulzním magnetronovém naprašování vrstev MBCN.

Pomocí výpočetních balíků SRIM a SIMTRA byly stanoveny normalizované rozdělovací funkce energií atomů Ar při pulzním magnetronovém naprašování vrstev MBCN při průměrném výkonu na terči 500 W a při tlaku 0,5 a 1,5 Pa (ukázáno jen pro vrstvy HfBCN). Vypočtené rozdělovací funkce atomů Ar jsou uvedeny na obrázku 5.2.8 ve formě sloupcového diagramu tak, že částice s energiemi v intervalu 0 až 5 eV jsou vyneseny jako sloupec na pozici 0, atd.

Zvýšením tlaku (ukázáno pouze pro HfBCN, ale platí i pro ostatní vrstvy MBCN) z 0,5 Pa na 1,5 Pa dochází při konstantním výkonu 500 W v důsledku srážek ke snížení maximální detekované energie atomů Ar odražených od terče na pozici substrátu z 300 eV při tlaku 0,5 Pa na hodnotu 230 eV při tlaku 1,5 Pa.

Snížení relativní atomové hmotnosti kovu v erozní zóně terče (podíl 45 %) ze 178,5 pro Hf přes 91,22 pro Zr po 47,87 pro Ti má za následek opět mnohem výraznější snížení maximální detekované energie atomů Ar odražených od terče z hodnoty 300 eV pro terč B_4C -Hf přes 170 eV pro terč B_4C -Zr po pouhých 80 eV pro terč B_4C -Ti. Tyto nižší energie bombardujících atomů mají za následek nižší energii dodanou do vrstvy, což může vést k nižšímu tlakovému pnutí či dokonce ke generaci tahového pnutí.

Velmi dobrá kvalitativní shoda mezi měřenými rozdělovacími funkcemi energií iontů Ar^+ , které vznikly ionizací atomů Ar odražených od terče během kontinuálního dc magnetronového naprašování vrstev MBCN (obr. 5.2.7) a vypočtenými rozdělovacími funkcemi energií atomů Ar odražených od terče při pulzním magnetronovém naprašování vrstev MBCN (obr. 5.2.8) potvrzuje existenci těchto neutrálních vysokoenergetických částic. Bombardování rostoucích vrstev těmito částicemi má silný vliv na strukturu a vlastnosti vytvářených vrstev.

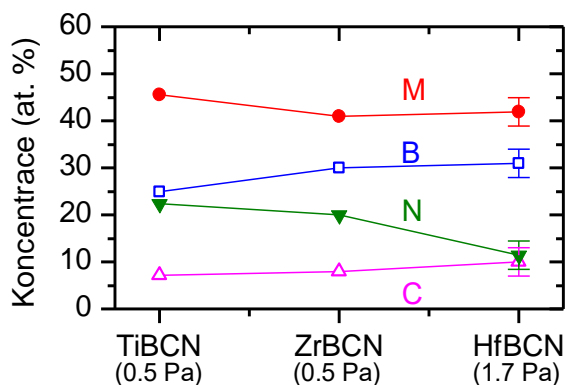
5.2.4 Prvkové složení a struktura vrstev

Byly připraveny 4 vrstvy MBCN ($M = Ti, Zr, Hf$) pulzní magnetronovou depozicí z kompozitního terče složeného ze 45 % M a 55 % B_4C v reaktivní atmosféře 5 % $N_2 + 95$ % Ar za tlaku 0,5 Pa pro vrstvy TiBCN a ZrBCN a za tlaku 1,2 a 1,7 Pa pro vrstvy HfBCN.

Prvkové složení je ukázáno na obrázku 5.2.9. Je vidět, že nedochází k výrazným změnám. Pouze v případě vrstvy HfBCN připravené za tlaku 1,7 Pa bylo změřeno nižší zastoupení dusíku a v případě vrstvy TiBCN nižší zastoupení bóru. U HfBCN jsou ukázány vymezení chyby 3 at.%, protože analýza RBS těžkých prvků je mnohem komplikovanější než analýza lehčích prvků z důvodu nebinárních srážek a nepříliš známých účinných průřezů. Celkově se zastoupení kovu pohybovalo v intervalu 41–46 at.%, bóru 25–31 at.%, uhlíku 7–10 at.% a dusíku 12–22 at.%.

Na obrázku 5.2.10. jsou ukázány difraktogramy všech čtyř připravených vrstev MBCN ($M = Ti, Zr, Hf$). Difrakční píky všech čtyř vrstev jsou velmi blízko poloze píků MN, ale některé jsou posunuté trochu doleva. To může být způsobeno vysokým kompresním pnutím nebo faktem, že se nejedná o krystaly MN, ale o krystaly tuhého roztoku $M(BCN)$, resp. $M(B,N)$, $M(C,N)$, či $M(B,C)$. K objasnění této problematiky byly provedeny ab-initio výpočty²³, jejichž výsledky jsou ukázány na obrázku 5.2.11.

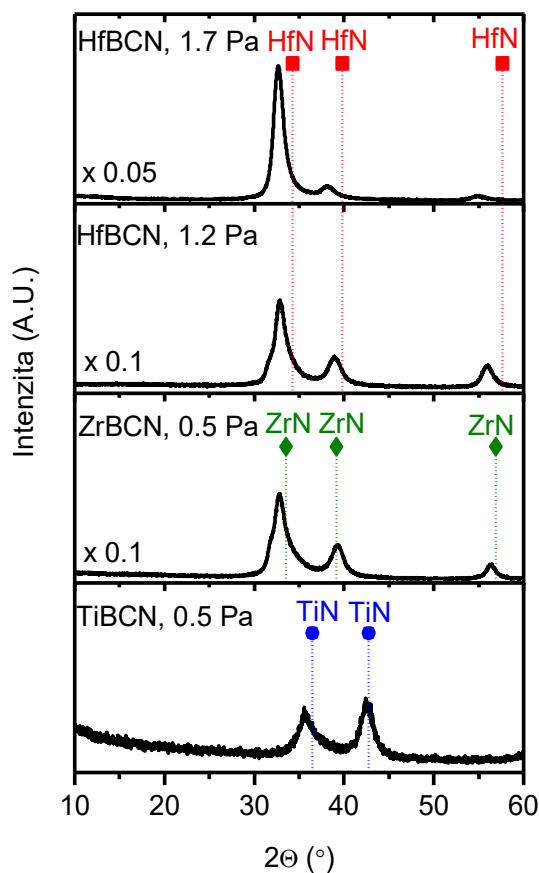
²³ Výpočty prováděl doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.



Obr. 5.2.9: Prvkové složení vrstev MBCN, kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$, připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče tvořeného ze 45 % kovem a z 55 % B_4C v reaktivní atmosféře tvořené 5 % N_2 a 95 % Ar při tlaku 0,5 Pa (pro TiBCN a ZrBCN) a 1,7 Pa (pro HfBCN).

Vrstva TiBCN vykazovala kvaziamorfní strukturu s velmi malými krystaly, jejichž velikost byla o řád menší než v případě ZrBCN v amorfni matrici. Pozice píku (111) je posunuta doleva ($2\theta = 35,53^\circ$) od teoretické pozice píku TiN (111) ($2\theta = 36,66^\circ$) směrem k TiB_2 a nachází se velmi blízko pozici píku TiC ($2\theta = 35,90^\circ$). Pozice píku (200) ($2\theta = 42,51^\circ$) je velmi blízko teoretické pozici TiN (200) ($2\theta = 42,59^\circ$). Protože vrstva TiBCN vykazuje tahové pnutí (ukázáno na obrázku 5.2.12), dá se předpokládat, že i v krystalech TiN s přednostní orientací (200) bude přimíšeno slabé množství C a možná i B. Při pohledu na výsledky ab-initio výpočtů na obrázku 5.2.11 je vidět, že pravděpodobnost vzniku tuhého roztoku $\text{TiB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$, nebo $\text{TiB}_x\text{N}_{1-x}$ je velmi malá z důvodu kladné formovací energie. Záporné formovací energie (tedy formování tuhého roztoku je z hlediska termodynamiky výhodné) jsou dosaženy pouze pro tuhé roztoky $\text{TiC}_y\text{N}_{1-y}$. V materiálu je ale uhlíku velmi málo a to může vést k malým krystalkům a ke kvaziamorfní struktuře.

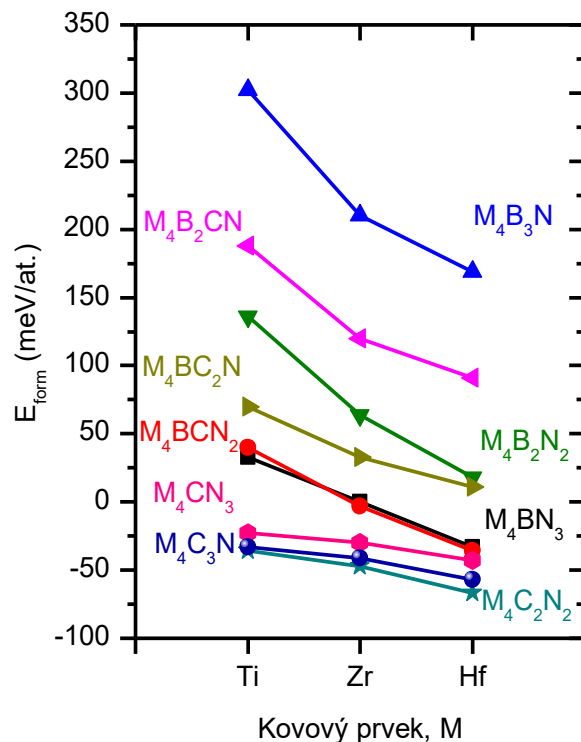
Vrstva ZrBCN je nanokrystalická, jak napovídá rozšíření difrakčních píků. Píky odpovídající preferenčním orientacím (200) a (220) jsou velmi blízko teoretickým pozicím ZrN, ačkoliv malé zastoupení C může vysvětlit malé posunutí doleva. Naopak nejintenzivnější pík (111) na pozici $2\theta = 32,84^\circ$ je posunutý doleva (teoretická pozice ZrN (111) $2\theta = 33,89^\circ$). To značí, že většina krystalů, nebo alespoň většina těch krystalů, které rostou paralelně s povrchem, není ZrN, ale tuhý roztok $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$. Toto je v souladu s měřením HRTEM této vrstvy, které bylo publikováno v práci [122], kde se ukazuje, že se jedná o nanojehličky o šířce cca 5 nm tuhého roztoku $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$, oddělené od sebe monovrstvou Zr–N v amorfni matrici.



Obr. 5.2.10: Difraktogramy XRD vrstev MBCN, kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$, připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče tvořeného ze 45 % kovem a z 55 % B_4C v reaktivní atmosféře tvořené 5 % N_2 a 95 % Ar při tlaku 0,5 Pa (pro TiBCN a ZrBCN) a 1,2 Pa a 1,7 Pa (pro HfBCN). Jsou označeny hlavní difrakční píky TiN , ZrN a HfN .

Vzorek HfBCN připravený za tlaku 1,2 Pa vykazuje třikrát menší intenzitu difrakčních píků než vzorek HfBCN připravený za tlaku 1,7 Pa. Pozice píků je velmi podobná bez ohledu na tlak: HfBCN za tlaku 1,2 Pa, kde $2\theta = 32,85^\circ, 38,91^\circ$ a $55,99^\circ$. HfBCN za tlaku 1,7 Pa, kde $2\theta = 32,69^\circ, 38,17^\circ$ a $54,75^\circ$. V obou případech jsou všechny píky posunuty oproti teoretickým pozicím HfN ($2\theta = 34,30^\circ, 39,83^\circ$ a $57,56^\circ$). To značí jedinou krystalickou fázi $\text{HfB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$ bez příměsí HfN nebo $\text{HfC}_y\text{N}_{1-y}$, ale v amorfní matici. Propagovanější struktura pro případ vrstvy HfBCN připravené za tlaku 1,7 Pa může být vysvětlena dvěma faktory. Za prvé, z kinetického úhlu pohledu je HfBCN za tlaku 1,2 Pa bombardováno částicemi (atomy Hf , zpětně odražené atomy a ionty Ar , jak bylo ukázáno v předchozích kapitolách) o vyšších energiích z důvodu delší střední volné dráhy. Tento bombard může narušit rostoucí krystalickou strukturu a potlačit samotnou krystalizaci. Druhým důvodem je téměř nulové pnutí, které bylo u vrstev HfBCN připravených za tlaku 1,7 Pa detekováno (viz obrázek 5.2.12). To znamená, že se Ar neimplantuje do materiálu (potvrzeno RBS) a nesnižuje rychlost a efektivitu

krystalizace. Jinými slovy se dá říci, že HfBCN za tlaku 1,7 Pa má ideální podmínky pro krystalizaci jako tuhý roztok $\text{HfB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$ v amorfní matrici. HfBCN za tlaku 1,2 Pa vykazuje tlakové pnutí kolem 3 GPa, které bude pravděpodobně způsobeno implantovanými zpětně odraženými atomy Ar.



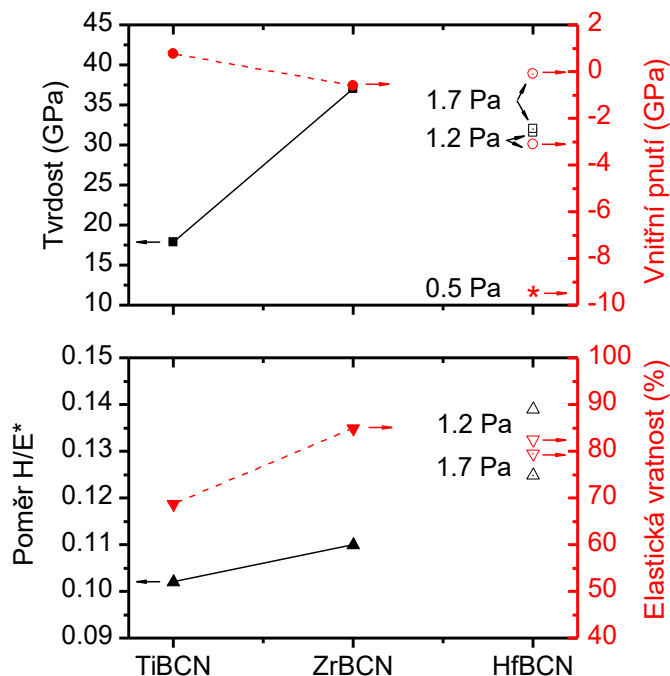
Obr. 5.2.11: *Ab-initio* výpočty formovacích energií pro vybrané tuhé roztoky $\text{fcc-MB}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y}$, kde $M = \text{Ti, Zr, Hf}$. Popisky udávají počet atomů v osmiatomové buňce.

5.2.5 Vlastnosti vrstev

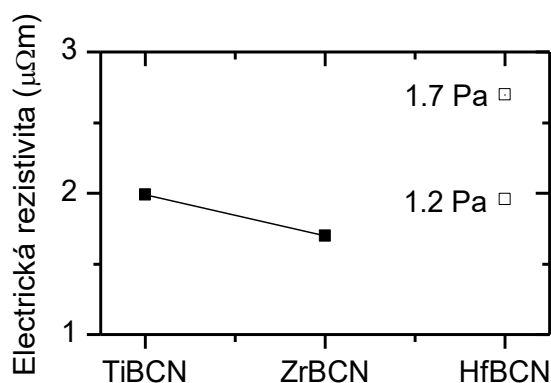
Na obrázku 5.2.12 je ukázána tvrdost, vnitřní pnutí (horní panel) a poměr H/E^* (kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti) a elastická vratnost (dolní panel) všech čtyř připravených vrstev MBCN. Na obrázku 5.2.13 je jejich elektrická rezistivita. Kvaziamorfní vrstva TiBCN vykazuje nejnižší tvrdost v porovnání s ostatními materiály, jen 18 GPa. To může být způsobeno malou velikostí nanokrystalů a nebo tahovým pnutím, které dosahuje hodnot 0,8 GPa. Poměr H/E^* je 0,1 a elastická vratnost 69 %. Nejlepší mechanické vlastnosti vykazoval materiál ZrBCN, který dosahoval tvrdosti 37 GPa při nízkém tlakovém pnutí 0,6 GPa. Poměr H/E^* byl 0,11 a elastická vratnosti 85 %. Vrstvy HfBCN nebylo možné připravit za tlaku 0,5 Pa. Hvězdička na obrázku označuje hodnotu tlakového pnutí ve vrstvách HfBCN, které se od substrátu následně odlouply. Zvýšením tlaku na 1,2 Pa bylo dosaženo vrstvy HfBCN s tvrdostí 32 GPa za tlakového pnutí 3,1 GPa při velmi vysokém poměru H/E^* 0,14 a elastické vratnosti 83 %. Zvýšením tlaku na 1,7 Pa bylo dosaženo vrstvy HfBCN

5.2 Vliv energie částic na vlastnosti vrstev MBCN

se stejnou tvrdostí 32 GPa, ale při téměř nulovém (0,1 GPa) tlakovém pnutí. Poměr H/E^* byl 0,125 a elastická vratnost 80 %. Zachování tvrdosti při snížení pnutí může být vysvětleno ideální krystalickou stukturou pro materiál HfBCN, který byl připravený za tlaku 1,7 Pa.



Obr. 5.2.12: Tvrdost a vnitřní pnutí (horní panel), a poměr H/E^* , kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti, a elastické zotavení (dolní panel) vrstev MBCN, kde $M = Ti, Zr, Hf$, připravených za stejných podmínek jako na obrázku 5.2.9.



Obr. 5.2.13: Elektrická rezistivita vrstev MBCN, kde $M = Ti, Zr, Hf$, připravených za stejných podmínek jako na obrázku 5.2.9.

Všechny čtyři materiály vykazovaly velmi nízkou elektrickou rezistivitu (tedy vysokou elektrickou vodivost), jejíž hodnota se přibližovala rezistivitě čistých kovů (Ti = 0,4 $\mu\Omega\text{m}$, Zr = 0,42 $\mu\Omega\text{m}$ and Hf = 0,3 $\mu\Omega\text{m}$). Nejvíce vynikal materiál ZrBCN, který dosahoval hodnoty 1,7 $\mu\Omega\text{m}$. Vrstva HfBCN připravená za tlaku 1,2 Pa, dosahovala nižší elektrické rezistivity (2 $\mu\Omega\text{m}$) než vrstva HfBCN připravená za tlaku 1,7 Pa (2,7 $\mu\Omega\text{m}$). To může být způsobeno ideálnějším uspořádáním krystalické a amorfni fáze. Pro potvrzení této hypotézy by bylo třeba udělat hlubší strukturní analýzy, například pomocí HRTEM.

5.3 Vrstvy HfBSiCN s vysokou oxidační odolností

V kapitole 5.1 byl ukázán vliv křemíku na vlastnosti vrstev HfB(Si)C. Z hlediska oxidační odolnosti dosahovaly nejlepší materiály HfBSiC teplot 800 °C. Naší motivací pro přípravu vrstev HfBSiCN s vysokou oxidační odolností za velmi vysokých teplot bylo vytvoření nových „vysokoteplotních“ tenkovrstvých materiálů, které by měly vyšší elektrickou vodivost než unikátní vrstvy SiBCN připravené magnetronovým naprašováním na našem pracovišti (viz reference [103] a tam citované práce). Důvodem přidávání dusíku do materiálu HfBSiC bylo výrazně omezit únik bóru z vrstev při oxidaci za vysokých teplot ve formě B₂O₃ vytvořením silných vazeb B–N ve vrstvách [103].

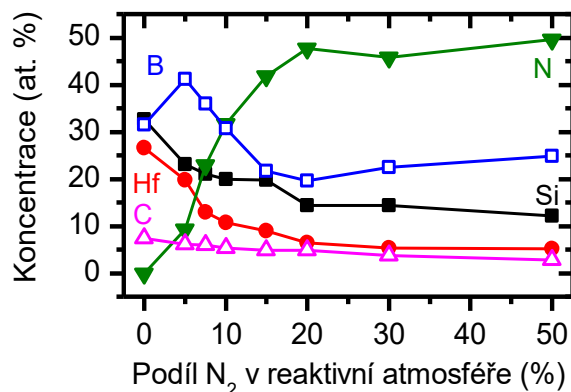
V této části disertační práce bude ukázán vliv dusíku na prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev HfBSiCN, hlavně pak na jejich oxidační odolnost. Na terči zůstává zafixováno 15 % Hf a 20 % Si a podíl N₂ v reaktivní atmosféře se mění v intervalu 0–50 %. Průměrný výkon na terči byl 500 W, tlak během depozice 0,5 Pa (potenciální potíže s vysokým vnitřním pnutím z důvodu implantace atomů Ar se nevyskytují, protože je materiál silně amorfizován vysokou přítomností Si, jak je ukázáno v kapitole 5.1), délka pulzu byla 85 μs a opakovací frekvence 10 kHz (což odpovídá střídě 85 %).

Výsledky této části byly publikovány také v referenci [V].

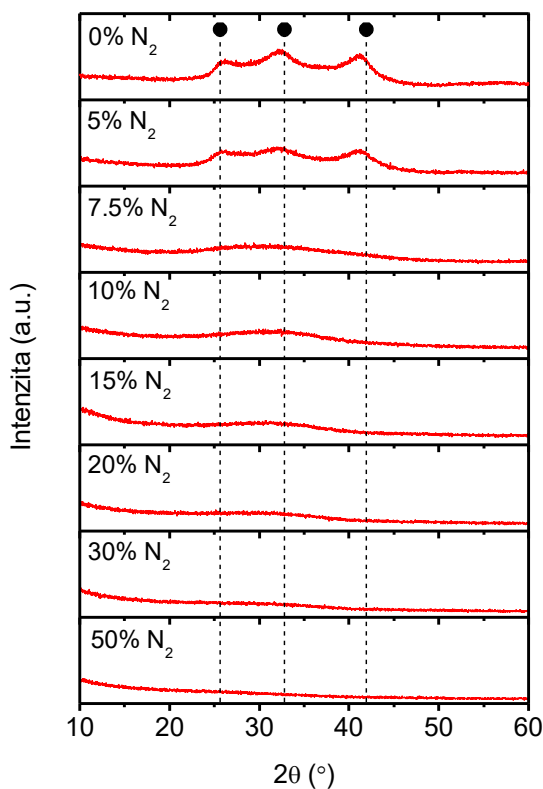
5.3.1 Prvkové složení a struktura vrstev

Prvkové složení vrstev HfBSiCN je ukázáno na obrázku 5.3.1. Se zvyšujícím se zastoupením N₂ v reaktivní atmosféře z 0 na 50 % dochází k navýšení obsahu dusíku i v tenkých vrstvách z 0 na 50 at.% (z obrázku je vidět, že se nejedná o lineární korelaci, dusík v materiálu dosahuje kolem 50 at.% už při 20 % N₂ v reaktivní atmosféře). Navýšení obsahu dusíku doprovází pokles ostatních prvků. Křemíku z 33 at.% na 12 at.%, hafnia z 27 at.% na 5 at.% a uhlíku ze 7 at.% na 3 at.%. Chování bóru je trochu komplikovanější. Nejprve dochází k nárůstu z 31 at.% na 41 at.%, při navýšení N₂ v reaktivní atmosféře z 0 na 5 %. Pak do 20 % N₂ v reaktivní atmosféře dochází k poklesu obsahu bóru ve vrstvách na 20 at.% a s dalším navyšováním N₂ dochází opět k mírnému nárůstu zastoupení bóru ve vrstvách. Prvotní nárůst může být způsoben změnou depozičního režimu při přechodu z nereaktivní na reaktivní depozici. Pozvolný nárůst obsahu boru od 20 % N₂ pak je na pomezí chyby měření. Jak již bylo diskutováno v předchozí kapitole, analýza materiálů obsahujících těžké atomy, jako je Hf, pomocí RBS je komplikovaná, proto je třeba počítat s vyšší chybou měření, kolem 3 at.%. V materiálu byly i příměsi jiných prvků, konkrétně 0,5 at.% Zr (to se do vrstev dostává z důvodu kontaminace Hf plátek), 1 at.% Ar, 3 at.% O a 4 at.% H.

5.3 Vrstvy HfBSiCN s vysokou oxidační odolností



Obr. 5.3.1: Prvkové složení vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.



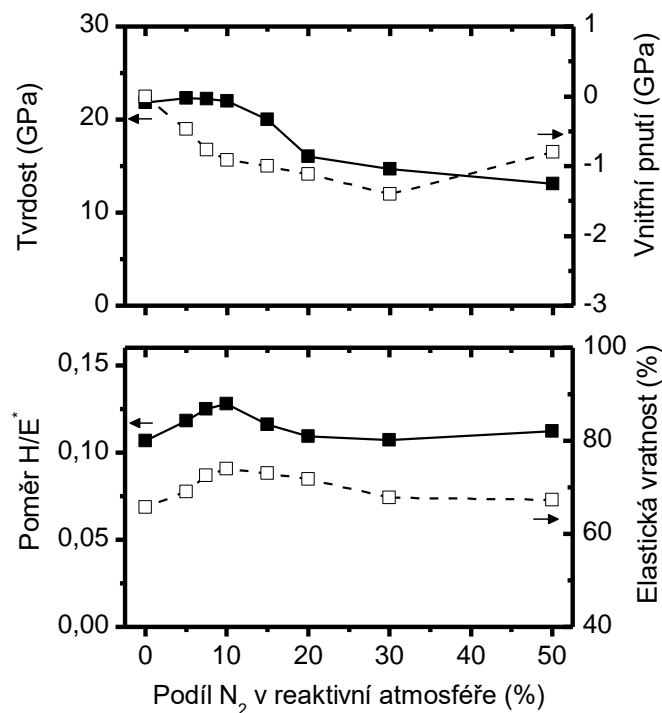
Obr. 5.3.2: Difraktogramy XRD vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře. Jsou označeny difrakční píky HfB₂.

Struktura vrstev HfBSiCN analyzovaná pomocí XRD je ukázána na obrázku 5.3.2. Jsou vyznačeny pozice hlavních píků odpovídajících HfB₂ [112]. Je vidět, že vrstvy

HfBSiC a HfBSiCN s 5 % N₂ v reaktivní směsi vykazují nanokrystalickou strukturu HfB₂ v amorfni matrici. Na základě zkušeností z kapitoly 5.1 (zvláště z analýzy HRTEM) můžeme předpokládat, že se jedná o krystalky velikosti 1–2 nm. Dalším přidáním dusíku do reaktivní atmosféry nad 5 % dostáváme materiál, který je z hlediska XRD amorfni.

5.3.2 Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí vrstev

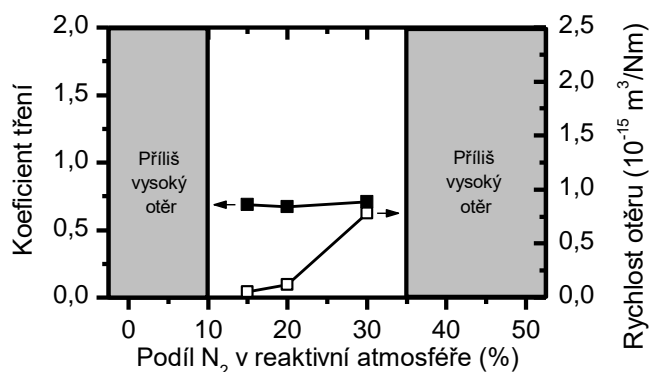
Na obrázku 5.3.3 jsou ukázány mechanické vlastnosti vrstev HfBSiCN. Konkrétně jejich tvrdost, vnitřní pnutí (na horním panelu), poměr H/E^* (kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti) a elastická vratnost v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.



Obr. 5.3.3: Tvrdość a vnitřní pnutí (horní panel) a poměr H/E^ , kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti, a elastické zotavení (dolní panel) vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65% B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.*

S nárůstem N₂ v reaktivní atmosféře do 10 % včetně dochází k zachování vysoké tvrdosti materiálů HfBSiCN kolem 22 GPa za nárůstu tlakového pnutí z 0 na 0,9 GPa. Poměr H/E^* se přitom zvýší z 0,10 na 0,13 a elastická vratnost se zvýší z 66 % na 73 %.

Zvýšená elasticita materiálu a zachování tvrdosti může být způsobeno právě vnitřním pnutím, které, je-li tlakové, brání vzniku trhlin a zvyšuje tvrdost materiálu. Nad 10 % N₂ v reaktivní atmosféře dochází k poklesu tvrdosti až na 13 GPa za snížení poměru H/E^* na 0,11 a elastické vratnosti na 67 %. To je způsobeno vysokým zastoupením dusíku oproti ostatním prvkům a zároveň vysokou amorfizací materiálu. Velice podobné chování vykazoval materiál TiBCN popsany v kapitole 2.3.2 a v práci [59].



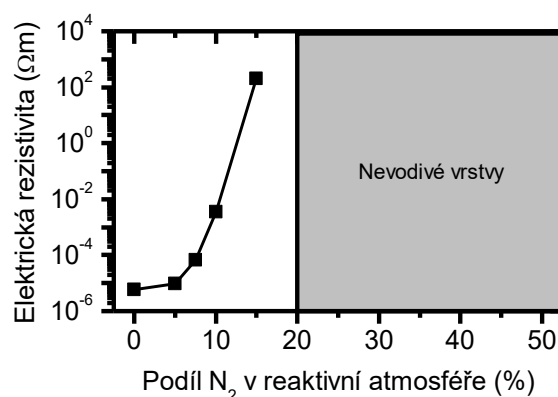
Obr. 5.3.4: Koefficient tření a rychlost otěru vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65% B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře. Pro nízké a vysoké koncentrace dusíku nebyl test ukončen, respektive došlo k protření vrstev na substrát.

5.3.3 Tribologické vlastnosti vrstev

Na obrázku 5.3.4 jsou ukázány tribologické vlastnosti vrstev HfBSiCN, konkrétně jejich koefficient tření a rychlost otěru při parametrech tribologického experimentu popsaného v kapitole 4.3.7. Vrstvy připravené při nízkém zastoupení N₂ v reaktivní atmosféře vykazovaly i přes vysokou tvrdost a dobrou elasticitu velmi špatné tribologické vlastnosti, které vedly k tomu, že se kulička protřela po několika metrech do substrátu a nebylo tak možné vyhodnotit ani koefficient tření, ani rychlost otěru. Stejný případ nastal pro vrstvu připravenou při 50 % N₂ v reaktivní směsi. Měřitelné byly tedy jen tři vrstvy, připravené s 15–30 % N₂ v reaktivní atmosféře. Všechny tři vykazovaly koefficient tření kolem 0,7, což je nižší hodnota, než byla ukázána pro HfB₂ a Hf(B,N) v kapitole 2.3.4 a v práci [78]. Se zvyšujícím se zastoupením dusíku v reaktivní atmosféře docházelo ke zvýšení rychlosti otěru materiálu vrstvy z $0,05 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ pro vrstvu připravenou s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře na $0,78 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ pro vrstvu připravenou s 30 % N₂ v reaktivní atmosféře. Zde je třeba připomenout, že hodnota rychlosti otěru byla ovlivněna ostrůvkem materiálu kuličky, zanechané v „tribologické“ dráze.

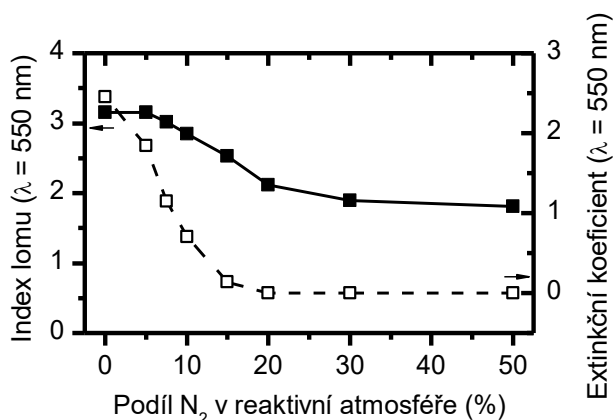
5.3.4 Elektrické a optické vlastnosti vrstev

Měrný elektrický odpor neboli elektrická rezistivita je ukázána na obrázku 5.3.5 pro vrstvy HfBSiCN. Vrstva HfBSiC připravená bez dusíku vykazovala vysokou elektrickou vodivost. Její elektrická rezistivita (převrácená hodnota elektrické vodivosti) dosahovala hodnoty $5,92 \mu\Omega\text{m}$. Pro porovnání – rezistivita čistého hafnia je přibližně $0,3 \mu\Omega\text{m}$. S postupnou amorfizací materiálu a s vyšším zastoupením dusíku v tenkých vrstvách dochází k nárůstu měrného elektrického odporu, což vede při 20 % N_2 v reaktivní atmosféře k vrstvám HfBSiCN, jejichž elektrická rezistivita je již standardní čtyřbodovou metodou neměřitelná.



Obr. 5.3.5: Elektrická rezistivita vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B_4C v erozní zóně při délce pulzu $85 \mu\text{s}$ v závislosti na podílu N_2 v reaktivní atmosféře.

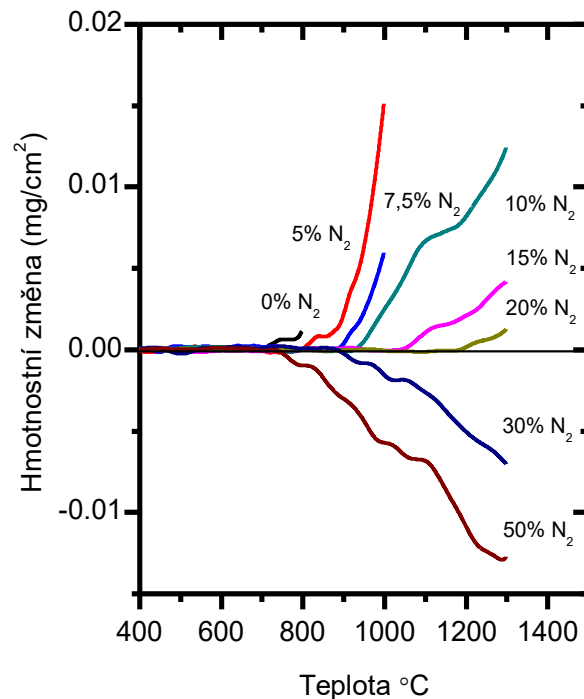
Index lomu a extinkční koeficient vrstev HfBSiCN pro světlo o vlnové délce $\lambda = 550 \text{ nm}$ jsou ukázány na obrázku 5.3.6. Vrstva HfBSiC připravená bez dusíku vykazovala index lomu 3,15 a extinkční koeficient 2,45. S nárůstem dusíku dochází k poklesu elektrické vodivosti, což je v souladu s poklesem extinkčního koeficientu. Zároveň klesá index lomu. Vrstva HfBSiCN připravená s 20 % N_2 v plynné směsi již vykazuje extinkční koeficient 0,002. To odpovídá průhlednému materiálu s minimální absorpcí záření. Extinkční koeficient a index lomu dál klesají a pro vrstvu HfBSiCN připravenou při 50 % N_2 v reaktivní atmosféře dosahují hodnoty 1,81 pro index lomu a 0,0006 pro extinkční koeficient. Index lomu pro vrstvy s nižším obsahem dusíku převyšuje typické hodnoty udávané pro Si_3N_4 ($n = 1,88$ [123]) a pro všechny vrstvy převyšuje typické hodnoty udávané pro BN ($n = 1,58$ [124]).



Obr. 5.3.6: Index lomu a extinkční koeficient vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.

5.3.5 Oxidační odolnost vrstev

Na obrázku 5.3.7 jsou zobrazeny termogravimetrické křivky vrstev HfBSiCN po žhání v syntetickém vzduchu až na teplotu 1300 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Vrstva HfBSiC připravená v čistém argonu začala oxidovat při teplotě 700 °C. Přidáním 5 % N₂ do reaktivní atmosféry bylo dosaženo vrstvy HfBSiCN, jejíž oxidace začíná o 100 °C výše, tedy za teploty 800 °C. První vrstva HfBSiCN žháná až na 1300 °C byla připravena s 10 % N₂ v reaktivní atmosféře. Vykazovala začátek oxidace při 900 °C a dosahovala maximálního hmotnostního přírůstku 0,012 mg.cm⁻². Tloušťka oxidové vrstvy, změřená po oxidaci elipsometrem, byla 222 nm. Navyšováním zastoupení N₂ v reaktivní atmosféře až na 20 % dochází k posunutí začátku oxidace až na 1200 °C a hmotnostní přírůstek odpovídá 0,001 mg.cm⁻². Tloušťka oxidové vrstvy je trochu nižší – 183 nm. To je poměrně vysoká hodnota pro tak malý naměřený hmotnostní přírůstek. To odpovídá přítomnosti obou procesů souvisejících s oxidací za vysokých teplot, tedy vzniku oxidů na povrchu vrstvy, což vede k nárůstu hmotnosti, a současně k úniku některých složek z materiálu, jako je dusík a nestabilní oxidy (zejména B₂O₃), což vede ke snižování hmotnosti vzorku. Tyto procesy jsou při 20 % N₂ v reaktivní atmosféře téměř v rovnováze, a proto detekujeme tak nízkou změnu hmotnosti, ale současně nezanedbatelnou oxidovou vrstvu po oxidaci do 1300 °C. S dalším nárůstem dusíku v reaktivní atmosféře začne proces úniku látek z materiálu převládat nad procesem oxidace a na obrázku 5.3.7 můžeme vidět zápornou hmotnostní změnu pro 30 a 50 % N₂ v reaktivní atmosféře. Na druhé straně, výsledky z elipsometrie ukazují oxidovou vrstvu o tloušťce 203 nm pro vzorek připravený s 30 % N₂ a 244 nm pro vzorek připravený s 50 % N₂ v reaktivní atmosféře, což jsou vyšší hodnoty než ty naměřené pro 20 % N₂ v reaktivní atmosféře. Je tedy vidět, že i přes rostoucí oxidovou vrstvu je proces dekompozice materiálu silnější. Dochází ke znehodnocení vrstvy.



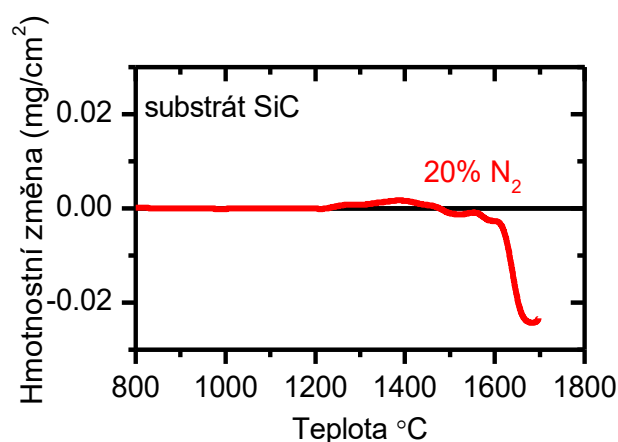
Obr. 5.3.7: Termogravimetrická analýza vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře. Vrstvy byly žihány v syntetickém vzduchu až do teplot 1300 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Vrstva připravená s 20 % N₂ v reaktivní atmosféře byla vybrána k detailnějšímu prozkoumání oxidačního chování za vysokých teplot. Byla naprašena na křemíkové substráty a na substráty SiC a byla žihána až do teplot 1100, 1200, 1300 (na křemíkových substrátech), 1400, 1500 a 1700 °C (na SiC). Na obrázku 5.3.8 je termogravimetrická křivka vrstvy pro žihání ve vzduchu do teploty 1700 °C. Je vidět, že od teplot 1200 °C začíná vrstva oxidovat a dosahuje maximálního hmotnostního přírůstku při teplotě 1400 °C. Pak začíná dominovat proces dekompozice materiálu a dochází k úbytku hmotnosti. Při teplotě 1700 °C je hmotnostní úbytek větší než 0,02 mg.cm⁻². Zde vrstva pravděpodobně „prooxidovala“ až na substrát, a proto byla z dalších analýz vyloučena. Zde je třeba zdůraznit, že měřítko na vertikální ose je velmi jemné. Proto lze považovat hmotnostní změny vrstvy až do teplot 1500 °C za velmi nízké. Jinými slovy, vrstva je až do 1500 °C velmi stabilní.

Rentgenogramy vrstev po vyžhání na dané teploty jsou ukázány na obrázku 5.3.9. Vrstvy byly dále podrobeny analýze pomocí transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM), jehož výsledky jsou ukázány na obrázku 5.3.10. Obrázek 5.3.11 pak ukazuje tloušťku oxidové vrstvy změřené pomocí elipsometrie a pomocí HRTEM. Není vidět prakticky žádný rozdíl v hodnotách naměřených oběma metodami.

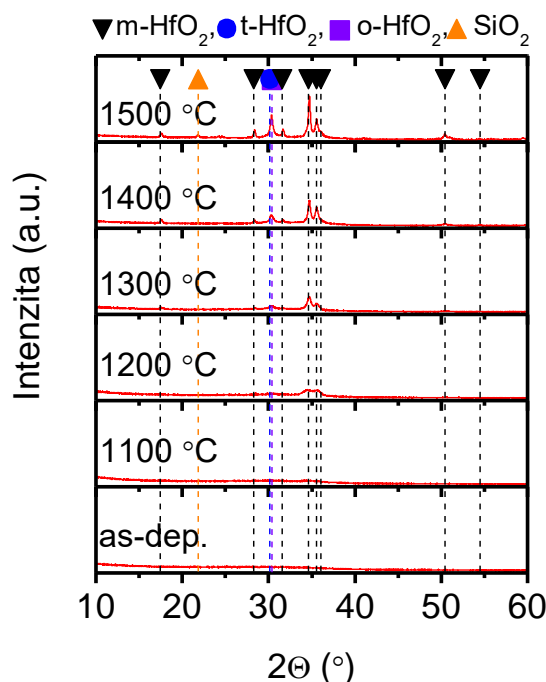
5.3 Vrstvy HfBSiCN s vysokou oxidační odolností

V souladu s obrázkem 5.3.8, za teplot 1100 °C nedochází prakticky k žádné oxidaci. XRD ukazuje amorfní materiál a tloušťka oxidové vrstvy byla jen ~45 nm. Při teplotě 1200 °C již XRD ukazuje přítomnost rozšířených piků o nízké intenzitě odpovídajících nanokrystalům oxidů m-HfO₂ (monoklinického) a překrývajících se t-HfO₂ (tetragonálního) a o-HfO₂ (ortorombického). S dalším nárůstem teploty dochází k intenzivnější oxidaci a krystalizaci HfO₂. Na obrázku 5.3.9 můžeme vidět rostoucí intenzitu piků m-HfO₂ a t-HfO₂, přičemž při teplotě 1500 °C již uvidíme reflexi i od krystalického SiO₂ a tloušťka oxidové vrstvy přesáhne 550 nm (obr. 5.3.11). Na obrázku 5.3.11 můžeme také vidět, že celková tloušťka vzorku se vlastně příliš nemění, bez ohledu na teplotu žíhání.



Obr. 5.3.8: Termogravimetrická analýza vrstvy HfBSiCN připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs a 20 % N₂ v reaktivní atmosféře na substrátu z SiC. Vrstvy byly žíhány v syntetickém vzduchu do teplot 1700 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

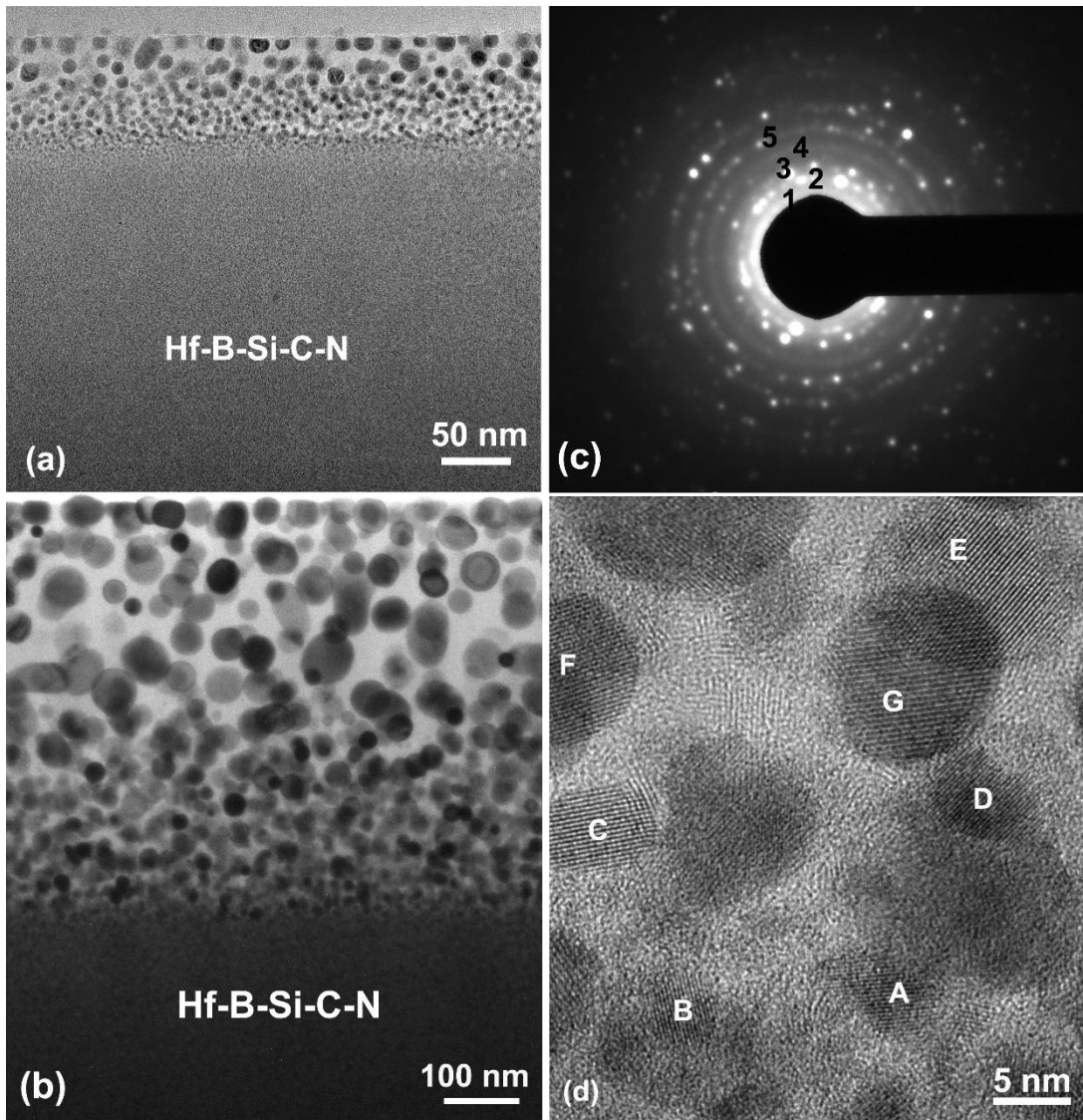
Tloušťka oxidové vrstvy při žíhání na teplotu 1200 °C byla ~90 nm a z této vrstvy byl pomocí HRTEM získán obr. 5.3.10 a). Můžeme vidět amorfní strukturu na bázi SiO₂ s možným výskytem B, do níž jsou vnořeny nanočástice HfO₂. Velikost těchto nanočástic roste od původní neoxidované vrstvy (~3–5 nm) směrem k povrchu oxidové vrstvy (~20 nm). Obr. 5.3.10 b) byl pořízen po žíhání na teplotu 1500 °C. Nanokompozitní oxidová vrstva HfO₂ + SiO₂ je mnohem tlustší (~545 nm), nanočástice HfO₂ sledují stejný trend, tedy zvětšují se od rozhraní oxidové vrstvy a původní vrstvy HfBSiCN (~3–8 nm) směrem k povrchu vzorku (~55 nm).



Obr. 5.3.9: Difraktogramy XRD vrstvy HfBSiCN, připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μ s a s 20 % N₂ v reaktivní atmosféře, po vyžhání ve vzduchu na teploty 1100 – 1500 °C. Jsou vyznačeny hlavní difrakční piky m-HfO₂, t-HfO₂ a SiO₂.

Pro podporu určení typu oxidu byla provedena analýza SAED pro vrstvu vyžhnanou na 1500 °C. Na obrázku 5.3.10 c) jsou označeny difrakční prstence od tří fází oxidu HfO₂, přičemž podobně jako v případě XRD (obr. 5.3.9) nelze od sebe odlišit difrakční prstence tetragonální a ortorombické fáze. Prstenec označený číslem 1 odpovídá m-HfO₂ (011) prstenec 2 t-HfO₂ (101) nebo o-HfO₂ (111) a prstenec 3 t-HfO₂ (200) nebo o-HfO₂ (020). Prstenec 4 odpovídá složení reflexí od t-HfO₂ (112) nebo o-HfO₂ (121) spolu s m-HfO₂ (112). Prstenec 5 pak odpovídá složení reflexí od m-HfO₂ (022) spolu s t-HfO₂ (220) nebo o-HfO₂ (022). Je vidět dobrý soulad s výsledky XRD z obrázku 5.3.9.

Obrázek 5.3.10 d) ukazuje plošný pohled na oxidovou vrstvičku. Jsou vyznačeny nanočástice odpovídající m-HfO₂ a t-HfO₂ (nebo o-HfO₂) v amorfni matrici na bázi SiO₂. Konkrétně, nanočástice označené A odpovídá m-HfO₂ (020) nebo t-HfO₂ (002). Částice B a D mohou být m-HfO₂ (200) nebo t-HfO₂ (200) nebo o-HfO₂ (020). Nanočástice C, E a F odpovídají všechny t-HfO₂ (101) nebo o-HfO₂ (111). Nanočástice G je m-HfO₂ s preferenční orientací (110).

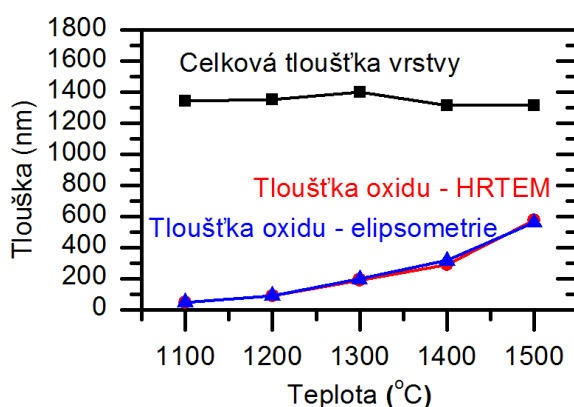


Obr. 5.3.10: HRTEM snímky vrstvy HfBSiCN připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B_4C v erozní zóně při délce pulzu $85 \mu s$ a s 20 % N_2 v reaktivní atmosféře a) po vyžhání ve vzduchu na $1200 \text{ }^\circ C$ v řezu, b) po vyžhání ve vzduchu na $1500 \text{ }^\circ C$ v řezu, c) SAED z povrchové oxidové vrstvy $HfO_2 + SiO_2$ po vyžhání ve vzduchu na $1500 \text{ }^\circ C$ a d) plošný pohled na oxidovou vrstvu $HfO_2 + SiO_2$ s vyznačenými nanočásticemi A–G (popsanými v textu).

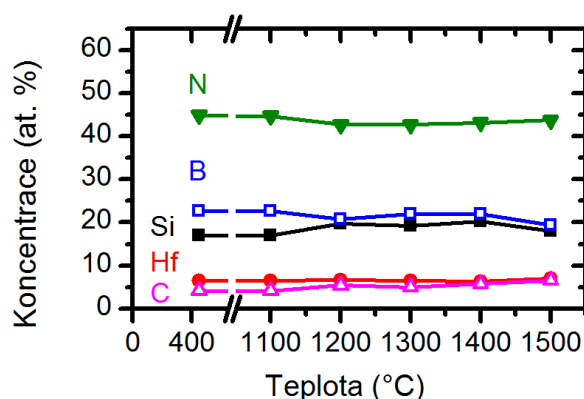
Na obrázku 5.3.12 je ukázáno prvkové složení zkoumané vrstvy HfBSiCN po vyžhání ve vzduchu na teploty $1100 - 1500 \text{ }^\circ C$. Jedná se o složení samotné vrstvy HfBSiCN, a ne o složení horní oxidové vrstvičky. Je vidět, že prvkové složení je stabilní. Až do $1100 \text{ }^\circ C$ není detekovatelná žádná změna v prvkovém složení. Při vyšších teplotách dochází k mírnému nárůstu Si a C na úkor N a B. Zastoupení Hf zůstává konstantní bez ohledu na teplotu žhání. Je třeba ale říci, že všechny detekované změny v prvkovém složení jsou menší než chyba měření RBS.

5.3 Vrstvy HfBSiCN s vysokou oxidační odolností

Na základě zmíněných důkazů je možné říci, že po vystavení vysokým teplotám ve vzduchu dochází u materiálu HfBSiCN k reakci Si s O_2 za vzniku amorfni matrice na bázi SiO_2 s možným výskytem B a zároveň k reakci Hf s O_2 za vzniku hustého zastoupení HfO_2 , které začne vznikat na rozhraní HfBSiCN vrstvy a oxidové vrstvy. HfO_2 tvoří tři fáze – monoklinickou, tetragonální a ortorombickou. Se zvyšující se teplotou a se zvyšující se vzdáleností od rozhraní HfBSiCN vrstvy a oxidové vrstvy dochází ke zvětšování nanočástic HfO_2 . Vidíme tedy gradientní nanokompozitní strukturu podobně jako u SiBCN [125], která je klíčem k vysoké oxidační odolnosti těchto materiálů.



Obr. 5.3.11: Tloušťka oxidové vrstvy HfO_2 a SiO_2 měřená pomocí HRTEM a pomocí elipsometrie a celková tloušťka vrstvy HfBSiCN, připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B_4C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs a s 20 % N_2 v reaktivní atmosféře, po vyžihání ve vzduchu na teploty 1100 – 1500 °C.



Obr. 5.3.12: Prvkové složení vrstvy HfBSiCN připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B_4C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs a s 20 % N_2 v reaktivní atmosféře po depozici a po vyžihání ve vzduchu na teploty 1100 – 1500 °C.

5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

5.4.1 Snížení základního tlaku

V předchozí kapitole byly připraveny vrstvy HfBSiCN s vysokou oxidační odolností. V rámci splnění dílčího cíle disertační práce číslo 4, který byl definován v kapitole 3, bylo provedeno „opískování“ komory od nahromaděného depozitu na stěnách a úprava čerpacího systému za účelem snížení základního tlaku a zvýšení čistoty samotné depozice.

Depoziční komora byla celá odmontována a profesionálně očištěna ve firmě Streicher. Navíc byla komora vybavena krycími plechy, které brání usazování depozitu na stěnách komory a které lze jednoduše vyjmout a znovu očistit bez nutnosti demontovat celou depoziční komoru.

Dalším krokem byla úprava čerpacího systému. Byla odstraněna rotační vývěva a celá větev předčerpávání komory byla zaslepena. Membránová vývěva, předčerpávající turbomolekulární vývěvu, byla nahrazena účinnější suchou scrollovou vývěvou typu **TriScroll™ 600** s čerpací rychlostí pro vzduch 30 m³/hod a s mezním tlakem 0,93 Pa.

Po provedení obou těchto kroků došlo ke snížení základního tlaku na 0,5 mPa, navíc doba potřebná pro dosažení základního tlaku (přestože nižšího) se také snížila z původních zhruba pěti hodin na přibližně tři hodiny. To umožňuje ve své podstatě provádět delší experimenty či více experimentů za den.

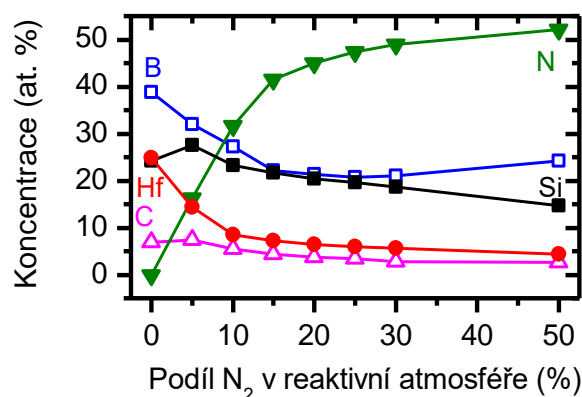
Byly připraveny vrstvy HfBSiCN podobně jako ty charakterizované v předchozí kapitole, ale v čistějším prostředí. Protože oxidace začíná obvykle na defektech, měla by čistější depozice, způsobující menší množství defektů, vést k materiálům s vyšší oxidační odolností.

5.4.2 Prvkové složení a struktura vrstev

Prvkové složení vrstev HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení je ukázáno na obrázku 5.4.1. Se zvyšujícím se zastoupením N₂ v reaktivní atmosféře z 0 na 50 % dochází k navýšení obsahu dusíku i v tenkých vrstvách z 0 na 52 at.% (z obrázku je vidět, že se nejedná o lineární korelaci, dusík v materiálu dosahuje kolem 50 at.% už při 20 % N₂ v reaktivní atmosféře). Navýšení obsahu dusíku doprovází pokles obsahu hafnia z 25 at.% na 4 at.% a uhlíku ze 7 at.% na 3 at.%. Chování bóru a křemíku je trochu komplikovanější. V případě bóru byl detekován pokles z 39 at.% na 20 at.% při navýšení N₂ v reaktivní atmosféře na 25 % a pak slabý nárůst na 24 at.% s navýšením N₂ v reaktivní atmosféře na 50 %. Tento nárůst je na pomezí chyby měření. Zajímavé je také chování Si, kdy dochází nejprve k nárůstu z 24 at.% na 28 at.% při navýšení N₂

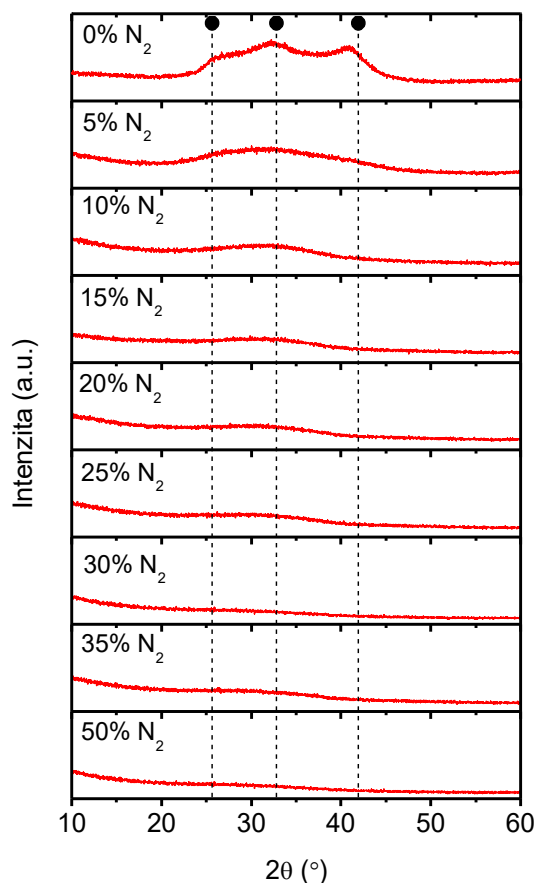
5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

v reaktivní atmosféře z 0 na 5 %. Pak dochází k poklesu křemíku ve vrstvách až na 15 at.% při 50 % N₂ v reaktivní atmosféře. Prvotní nárůst křemíku může být způsoben přechodem z nereaktivních na reaktivní depoziční podmínky. Jak již bylo diskutováno v předchozích kapitolách, analýza materiálů obsahujících těžké atomy, jako je Hf, pomocí RBS je komplikovaná. Proto je třeba počítat s vyšší chybou měření kolem 3 at.%. V materiálu byly i příměsi jiných prvků, konkrétně 0,5 at.% Zr (to se do vrstev dostává z důvodu kontaminace Hf plátek), 1 at.% Ar, 3 at.% O a 4 at.% H.



Obr. 5.4.1: Prvkové složení vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.

Struktura vrstev HfBSiCN analyzovaná pomocí XRD je ukázána na obrázku 5.4.2. Jsou vyznačeny pozice hlavních píků odpovídajících HfB₂ [112]. Je vidět, že vrstvy HfBSiC vykazují nanokrystalickou strukturu HfB₂ v amorfni matrici. Na základě zkušeností z kapitoly 5.1 (zvláště pak z měření HRTEM) můžeme předpokládat, že se jedná o krystalky velikosti 1–2 nm. Přidáním dusíku do reaktivní atmosféry dostáváme materiál, který je z hlediska XRD amorfni. Když srovnáme materiál HfBSiCN připravený při 5 % dusíku před renovací depozičního zařízení (kapitola 5.3) a po renovaci, uvidíme, že vrstva po renovaci obsahuje téměř dvojnásobné množství dusíku než před renovací (obrázky 5.3.1 a 5.4.1). To samozřejmě vede k vyšší amorfizaci, která se projeví vymizením nanokrystalické struktury již při nižším zastoupení N₂ v reaktivní atmosféře.



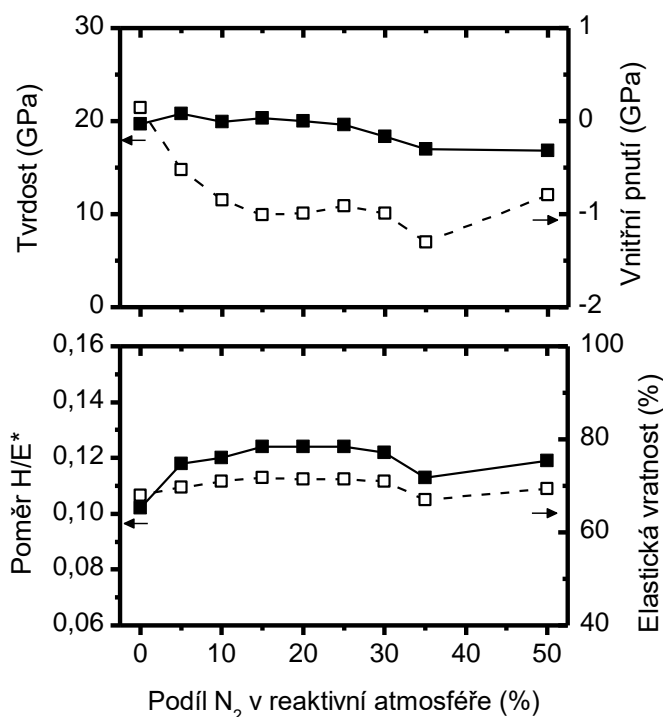
Obr. 5.4.2: Difraktogramy XRD vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře. Jsou označeny difrakční píky HfB₂.

5.4.3 Mechanické vlastnosti vrstev

Tvrдость, vnitřní pnutí (na horním panelu), poměr H/E^* (kde H je tvrдость a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti) a elastická vratnost jsou ukázány na obrázku 5.4.3. Vrstva HfBSiC připravená v čistém argonu vykazovala vysokou tvrдость 20 GPa při tahovém vnitřním pnutí 0,1 GPa. Poměr H/E^* byl 0,1 a elastická vratnost 68 %. Pouhých 5 % N₂ v reaktivní atmosféře vedlo ke kompresnímu pnutí doprovázenému vysokou amorfizací materiálu. To pravděpodobně způsobilo, že nedošlo k výrazným změnám tvrlosti a ta se dostává jen na 21 GPa. Zlepšení může být pozorováno pouze u poměru H/E^* , který se dostává na 0,12 a vypovídá tak o mnohem vyšší odolnosti vrstev HfBSiCN proti vzniku a šíření trhlin.

Až do 30 % N₂ v reaktivní atmosféře zůstávají mechanické vlastnosti téměř konstantní. Tvrдость pomalu klesne na 18 GPa, tlakové pnutí se pohybuje kolem 1 GPa,

poměr H/E^* je přibližně 0,12 a elastická vratnost stoupne na 72 %. S dalším navýšením obsahu dusíku následuje slabé zhoršení mechanických vlastností způsobené pravděpodobně hlavně poklesem tlakového pnutí na 0,8 GPa. Celkově se dá říci, že ve srovnání s vrstvami HfBSiCN charakterizovanými v předchozí kapitole nedochází k výraznému zlepšení mechanických vlastností a že vliv zastoupení dusíku v reaktivní atmosféře je nižší (dobrých mechanických vlastností bylo dosaženo v širším rozsahu podílu dusíku ve výbojové směsi).



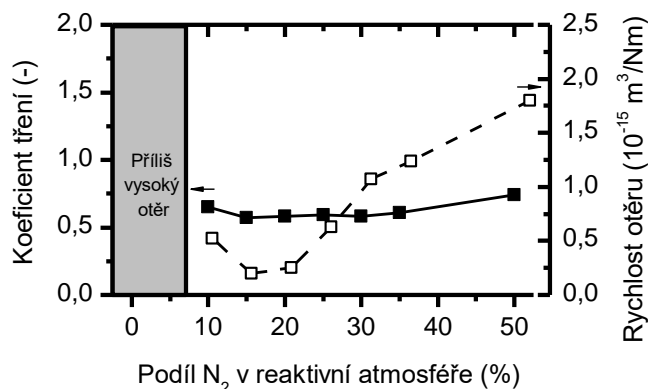
Obr. 5.4.3: Tvrdość a vnitřní pnutí (horní panel) a poměr H/E^ , kde H je tvrdość a E^* je efektivní Youngův modul pružnosti, a elastické zotavení (dolní panel) vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.*

5.4.4 Tribologické vlastnosti vrstev

Vrstvy HfBSiCN byly také podrobeny tribologickému testu, který odpovídá parametrům popsaným v kapitole 4.3.7. Vrstvy připravené bez dusíku a s pěti procenty dusíku v reaktivní atmosféře nemohly být vyhodnoceny, protože kulička („protikus“) se po několika metrech protřela skrz vrstvu do substrátu. Na druhou stranu, ve srovnání s předchozí kapitolou bylo možné vyhodnotit i vrstvu připravenou s 50 % zastoupením N₂ v reaktivní atmosféře. Celkově se nejlépe z hlediska tribologických vlastností jeví vrstva připravená s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře. Dosahovala nejnižšího koeficientu tření 0,57 a nejmenší rychlosti otěru $0,2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Se zvyšujícím se zastoupením

5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

dusíku v reaktivní atmosféře docházelo k mírnému nárůstu koeficientu tření (0,74 při 50 % N₂ v reaktivní atmosféře) za nárůstu rychlosti otěru ($1,8 \times 10^{-15}$ m³/Nm při 50 % N₂ v reaktivní atmosféře). Opět je třeba připomenout, že hodnota rychlosti otěru byla ovlivněna ostrůvky materiálu kuličky zanechanými v tribologické dráze.



Obr. 5.4.4: Koeficient tření a rychlost otěru vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře. Pro nízké koncentrace dusíku nebyl test ukončen, respektive došlo k protření vrstev na substrát.

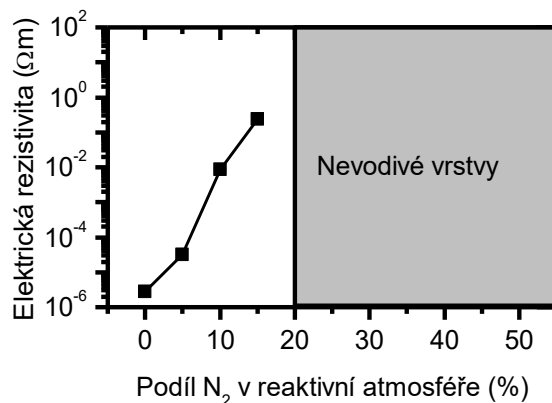
5.4.5 Elektrické a optické vlastnosti vrstev

Elektrická rezistivita vrstev HfBSiCN připravených po modernizaci aparatury je ukázána na obrázku 5.4.5. Elektrická rezistivita vrstvy HfBSiC připravené v čistém argonu dosahuje hodnoty 2,8 μΩm. S nárůstem podílu N₂ v reaktivní atmosféře postupuje amorfizace materiálu a stoupá elektrická rezistivita (tedy klesá elektrická vodivost) až na hodnotu 0,24 Ωm pro vrstvu připravenou s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře. To je o dva řády nižší hodnota, než která byla uvedena v kapitole 5.3. Od 20 % N₂ v reaktivní atmosféře je již vodivost vrstev tak nízká, že není možné změřit jejich rezistivitu čtyřbodovou metodou.

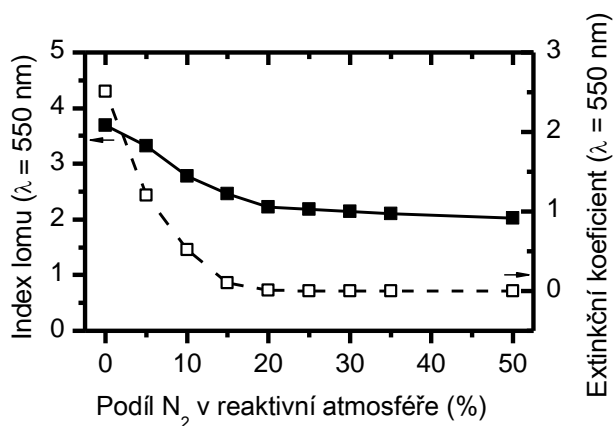
Index lomu a extinkční koeficient pro záření o vlnové délce 550 nm vrstev HfBSiCN připravených po modernizaci aparatury je na obrázku 5.4.6. Vrstva HfBSiC připravená v čistém argonu vykazuje index lomu 3,7 a extinkční koeficient 2,51, což značí neprůhledný a vodivý materiál. S nárůstem N₂ v reaktivní směsi klesá index lomu a extinkční koeficient, přičemž ještě vrstva připravená s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře vykazuje extinkční koeficient 0,1, což značí jen částečně průhledný materiál. Od 20 % N₂ je již extinkční koeficient pod 0,006 a index lomu pod 2,2. Nejnižších hodnot bylo dosaženo pro vrstvu HfBSiCN připravenou s 50 % N₂ v reaktivní atmosféře, která vykazovala index lomu 2,0 a extinkční koeficient 0,001. Celkově jsou hodnoty indexu

5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

lomu i extinkčního koeficientu vyšší než v případě vrstev HfBSiCN připravených v kapitole 5.3.



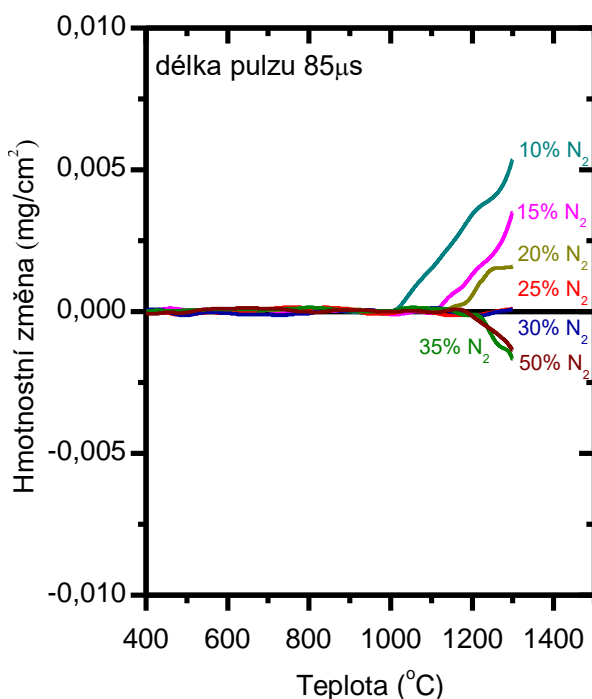
Obr. 5.4.5: Elektrická rezistivita vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.



Obr. 5.4.6: Index lomu a extinkční koeficient vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře.

5.4.6 Oxidační odolnost vrstev

Oxidační odolnost vrstev HfBSiCN je hlavní motivací pro přípravu těchto vrstev. Snížením mezního tlaku z 3 mPa na 0,5 mPa došlo k čistějšímu procesu, což vede k menšímu množství defektů v tenkých vrstvách HfBSiCN. Protože oxidace začíná obvykle na nehomogenitách a na defektech, měl by tento krok vést ke zlepšení oxidační odolnosti.



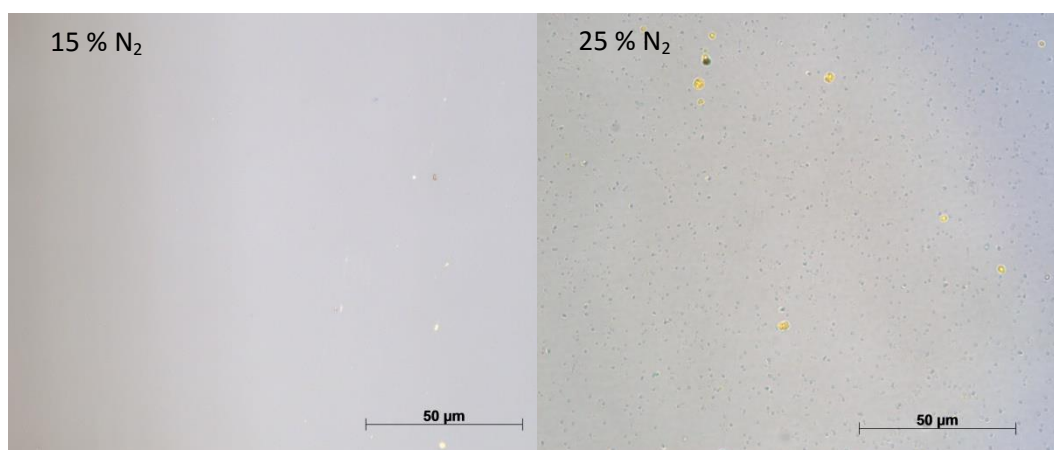
Obr. 5.4.7: Termogravimetrická analýza vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs v závislosti na podílu N₂ v reaktivní atmosféře. Vrstvy byly žhánány v syntetickém vzduchu do 1300 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Na obrázku 5.4.7 jsou vidět křivky TGA pro vrstvy HfBSiCN připravené s různým zastoupením N₂ v reaktivní atmosféře při žhánání ve vzduchu do teplot 1300 °C rychlostí 10 °C/min. Vrstva připravená s 10 % N₂ v reaktivní atmosféře začíná oxidovat při 1000 °C a dosahuje maximálního hmotnostního přírůstku po oxidaci na 1300 °C 0,005 mg/cm². Tloušťka oxidové vrstvy měřená po oxidaci elipsometrií byla ~145 nm. S navýšením podílu dusíku v reaktivní atmosféře na 15 % dochází k posunutí začátku oxidace na 1100 °C a celkový hmotnostní přírůstek je pod 0,004 mg/cm². Tloušťka oxidové vrstvy odpovídá ~142 nm. S dalším navýšením podílu dusíku v reaktivní směsi dochází (z hlediska TGA) k vyšší oxidační odolnosti a pro vrstvy připravené s 25 a s 30 % N₂ v reaktivní atmosféře není detekovaná prakticky žádná hmotnostní změna, ale tloušťka oxidových vrstev u těchto vzorků byla 140 nm (pro 25 % N₂) a 135 nm (pro 30 % N₂). Od 35 % N₂ dochází k poklesu hmotnosti vzorku vlivem úniku

5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

nestabilních částic. Tento pokles se neprojevuje v tloušťce oxidové vrstvy, která dosahuje 150 nm, pro vzorek připravený s 50 % N₂ v reaktivní atmosféře. Zde je třeba podotknout, že měřítko je voleno velmi jemně a tedy změny hmotnosti jsou ve všech případech velmi malé (nižší než v kapitole 5.3).

Na obrázku 5.4.8 jsou snímky z optického mikroskopu povrchu vrstvy HfBSiCN po žíhání na 1300 °C připravené s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře (levá) a 25 % N₂ v reaktivní atmosféře (pravá). Na pravém obrázku jsou vidět krátery (černé a oranžové tečky), které byly způsobeny únikem nestabilních oxidů či samotného dusíku. O jaké částice se přesně jedná, je možné určit jen analýzou prvkového složení po oxidaci a bude to předmětem dalšího výzkumu. Tento jev se u vrstvy připravené s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře (levý obrázek) neobjevuje. Vrstva má pod optickým mikroskopem shodný povrch jako před žíháním. V obou případech byl extinkční koeficient oxidové vrstvy velmi nízký (setiny v případě vrstvy s 15 % N₂ a 0,13 v případě vrstvy s 25 % N₂ v reaktivní směsi).

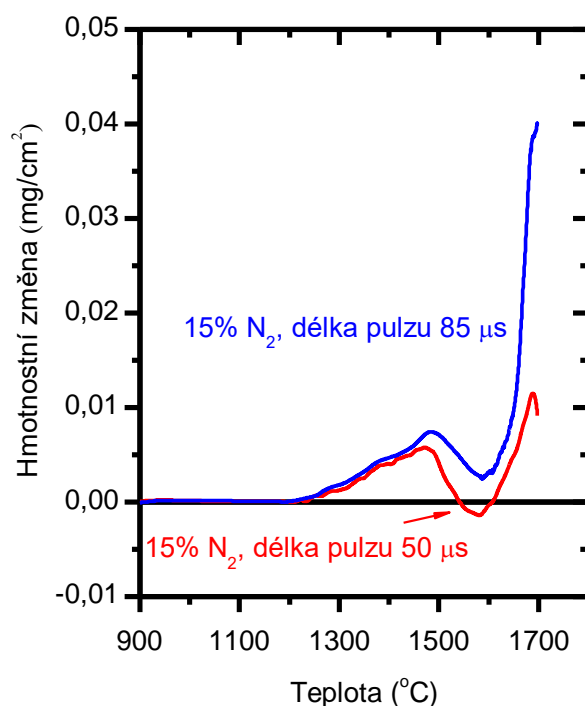


Obr. 5.4.8: Povrch vrstev HfBSiCN, připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 µs a pro podíl 15 % a 25 % N₂ v reaktivní atmosféře, po vyžhání v syntetickém vzduchu do 1300 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Pro podrobnější zkoumání oxidační odolnosti do teplot 1700 °C byla vybrána vrstva HfBSiCN připravená při 15 % N₂ v reaktivní směsi. Důvodem je fakt, že u této vrstvy až do 1300 °C prakticky nedochází k úniku nestabilních látek z materiálu, a tak se vzniklý oxid stává dobrou bariérou proti další oxidaci. Vrstva HfBSiCN byla připravena na substrátu SiC, a to s délkou pulzu 85 µs a 50 µs. Důvody pro zavedení kratší délky pulzu (nižší střídý) jsou popsány v kapitole 4.1.3. Zde jen připomeňme, že problémovou sloučeninou, na které by mohlo docházet ke vzniku mikrooblouků na terči, je h-BN, která má kritickou dobu (tedy dobu, za kterou dojde k průrazu dielektrika) 70–209 µs. Původně nastavená délka pulzu 85 µs byla vypočítána ještě pro SiBCN [103], kde bylo zastoupení B₄C na terči pouhých 25 % erozní zóny, a tedy vznik h-BN měl jen nepatrný vliv na vznik mikrooblouků, protože většinu erozní zóny tvořil křemík. V našem

případě tvoří B₄C 65 % terče, a proto je nutné snížit délku pulzu, aby nedocházelo k nežádoucím obloukům, lokálnímu natavení terče a snížení kvality vrstvy.

Na obrázku 5.4.9 jsou křivky TGA odpovídající žihání vrstvy HfBSiCN připravené s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře a s délkou pulzu 85 a 50 μs do teplot 1700 °C. Je vidět, že bez ohledu na délku pulzu začíná materiál oxidovat při teplotě 1200 °C. Při teplotě blízké 1500 °C začne v obou případech převládat proces úniku látek z materiálu nad oxidací a dojde k poklesu hmotnosti. Od 1600 °C začíná opět dominovat oxidace. Celkově jsou hmotnostní změny při kratším pulzu mnohem nižší.

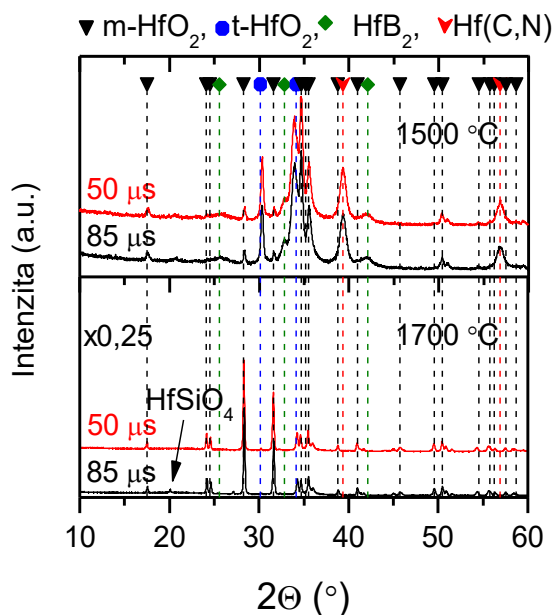


Obr. 5.4.9: Termogravimetrická analýza vybraných vrstev HfBSiCN připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs a 50 μs a 15 % N₂ v reaktivní atmosféře. Vrstvy byly žihány v syntetickém vzduchu do 1700 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

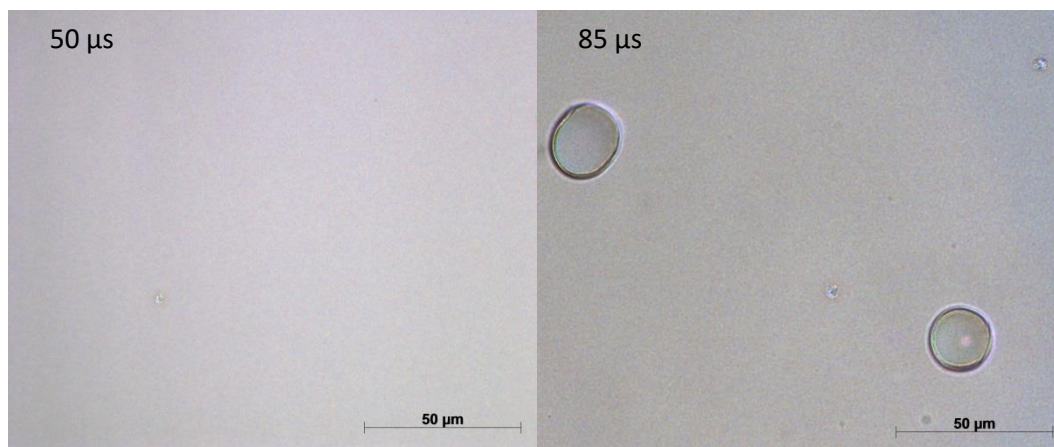
Obrázky 5.4.10 a 5.4.11 podporují tvrzení, že pulzy o délce 50 μs jsou pro oxidační odolnost vrstev HfBSiCN vhodnější. Na obrázku 5.4.10 jsou rentgenogramy pořízené po vyžihání vrstvy HfBSiCN, připravené s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře a s délkou pulzu 50 μs a 85 μs, do 1500 °C (horní část) a do 1700 °C (dolní část). Jsou vyznačeny hlavní difrakční píky HfO₂ (tetragonální i monoklinické fáze), HfB₂ a tuhý roztok Hf(C,N). Je vidět, že křivky jsou si velmi podobné. Do teplot 1500 °C není, kromě drobných odchylek v intenzitách difrakčních píků, patrná žádná změna v závislosti na použité délce pulzu. Při teplotě 1700 °C je však možné nalézt ve vrstvách připravených s délkou pulzu 85 μs difrakční píky odpovídající HfSiO₄ (vyznačeno na obrázku). Tento pík se neobjevuje u vrstvy připravené s délkou pulzu 50 μs. Přítomnost HfSiO₄ má

5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

velký vliv na porozitu oxidových vrstev a je nežádoucí z hlediska oxidační odolnosti, jak bylo ukázáno v kapitole 2.2.2.

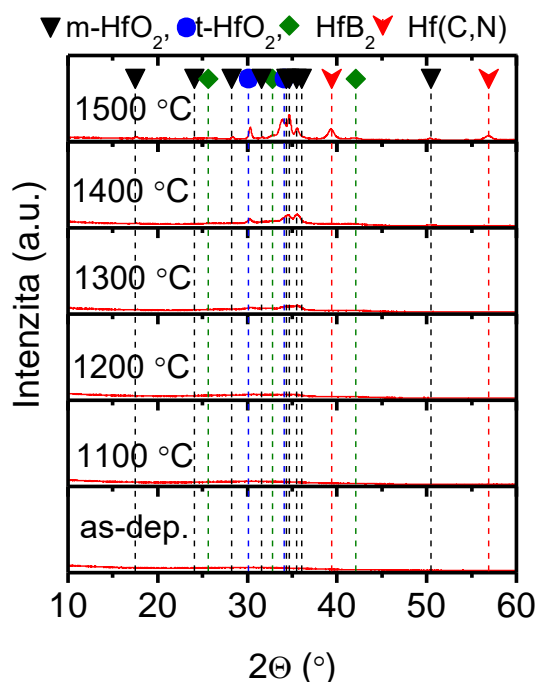


Obr. 5.4.10: Difraktogramy XRD vrstev HfBSiCN, připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs a 50 μs a 15% N₂ v reaktivní atmosféře, po žihání na 1500 °C (horní panel) a 1700 °C (dolní panel). Jsou označeny hlavní difrakční piky HfB₂, t-HfO₂, m-HfO₂, tuhého roztoku Hf(CN) a pik HfSiO₄.



Obr. 5.4.11: Povrch vrstev HfBSiCN, připravených pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 85 μs a 50 μs a 15 % N₂ v reaktivní atmosféře, po žihání na 1500 °C.

Na obrázku 5.4.11 je snímek z optického mikroskopu pořízený po vyžhání vrstev HfBSiCN, připravených s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře s délkou pulzu 50 μs (levý obrázek) a 85 μs (pravý obrázek), na teploty 1500 °C. Vrstva HfBSiCN deponovaná při delších pulzech vykazovala pórovitou strukturu plnou poměrně velikých pórů (20 μm). Tento defekt se u materiálu, který byl připraven při délce pulzu 50 μs, neobjevil.

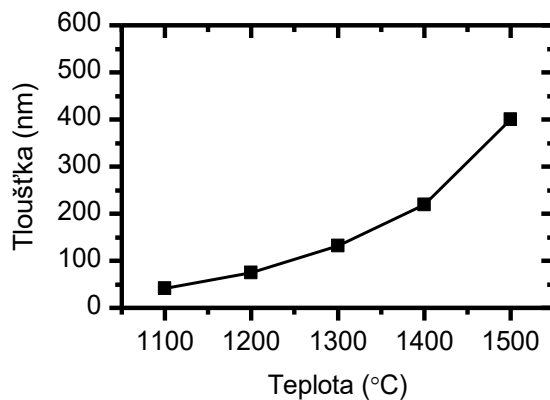


Obr. 5.4.12: Difraktogramy XRD vrstvy HfBSiCN, připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 50 μs a s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře, po vyžhání ve vzduchu na teploty 1100 – 1500 °C. Jsou označeny hlavní difrakční píky HfB₂, t-HfO₂, m-HfO₂ a tuhého roztoku Hf(CN).

Na základě těchto zjištění byla pro podrobnou analýzu vybrána vrstva HfBSiCN připravená při 15 % N₂ v reaktivní atmosféře a s délkou pulzu 50 μs. Tento materiál byl připraven i na substráty z SiC a byl vyžhán na teploty 1100, 1200, 1300 (substrát byl Si), 1400, 1500 a 1700 (substrát byl SiC) °C. Rentgenogramy těchto vrstev jsou ukázány na obrázku 5.4.12 a tloušťka oxidové vrstvy je pak vynesena na obrázku 5.4.13. Je vidět, že až do 1200 °C je vrstva amorfni bez difrakčních píků. Tloušťka oxidové vrstvy je pod 80 nm. Při teplotě 1300 °C jsou již patrné velmi slabé difrakční píky od HfO₂. Dá se předpokládat, že oxidová vrstva bude mít podobný charakter jako oxidová vrstva na obrázku 5.3.10 v kapitole 5.3, ale pro potvrzení tohoto předpokladu je třeba provést analýzu pomocí HRTEM, která bude součástí dalšího výzkumu. Tloušťka oxidové vrstvy je v tomto případě pouhých 130 nm, což je o 70 nm méně než v případě vrstev HfBSiCN charakterizovaných v kapitole 5.3. I při žhání na teplotu 1500 °C jsou stále vidět jen velmi slabé píky od HfO₂ (monoklinického i tetragonálního). Objevují se slabé píky od HfB₂ a dokonce píky přesně na pomezí HfC a HfN, které budou

5.4 Vrstvy HfBSiCN po modernizaci depozičního zařízení

pravděpodobně patřit tuhému roztoku Hf(C,N) nebo Hf(B,C,N). Tloušťka této oxidové vrstvy je 400 nm, což je o 170 nm méně, než v kapitole 5.3 pro nejlepší vrstvu HfBSiCN připravenou při délce pulzu 85 μ s v depozičním systému před jeho modernizací.



Obr. 5.4.13: Tloušťka oxidové vrstvy měřená pomocí elipsometrie vrstvy HfBSiCN, připravené pulzním magnetronovým naprašováním ze složeného terče s 15 % Hf, 20 % Si a 65 % B₄C v erozní zóně při délce pulzu 50 μ s a s 15 % N₂ v reaktivní atmosféře, po vyžhání ve vzduchu na teploty 1100 – 1500 °C.

6. Závěr

Dosažené výsledky prezentované v předchozí kapitole jasně ukazují, že pulzní magnetronová depozice je vhodnou technikou pro přípravu multifunkčních tenkovrstvých povlaků obsahujících prvek IV. B skupiny (M) z komponovaného terče tvořeného M–(Si)–B₄C. Takové tenké vrstvy vykazují vysokou tvrdost, říditelné vnitřní pnutí, vysokou elasticitu a odolnost proti plastické deformaci, vzniku a šíření trhlin, vysokou elektrickou vodivost a vysokou oxidační odolnost do extrémně vysokých teplot.

Dílčí cíle disertační práce, stanovené v kapitole 3, byly splněny.

1) Pulzní magnetronovu depozicí byla připravena vrstva HfBC, která vykazovala vysokou tvrdost 37 GPa při vysokém tlakovém pnutí 5 GPa. Vrstva měla sloupcovou strukturu. Přidání pouhého jednoho procenta křemíku do erozní zóny terče vedlo k poklesu tlakového pnutí pod 2 GPa při zachování tvrdosti. Pomocí HRTEM bylo ukázáno, že došlo ke zmenšení nanosloupců, a tedy implantované atomy argonu, příčina vysokého tlakového pnutí, mohly snáze prodifundovat do okolí sloupců, kde už pnutí negenerovaly. Nanokompozitní vrstva HfBSiC připravená se 7,5 % Si v erozní zóně terče vykazovala stále tvrdost 37 GPa při tlakovém pnutí pod 1 GPa. Vrstva vykazovala i zvýšenou oxidační odolnost do 700 °C. Další navýšení křemíku v erozní zóně na 30 % vedlo k vytvoření amorfni vrstvy HfBSiC, která sice vykazovala nižší tvrdost 18 GPa, ale zároveň výbornou oxidační odolnost do 800 °C. Všechny vrstvy HfB(Si)C byly velmi vodivé. Elektrická rezistivita se pohybovala od 1,8 μΩm (pro vrstvu HfBC) do 8 μΩm (pro vrstvu HfBSiC připravenou s 50 % Si v erozní zóně terče).

2) Pomocí hmotnostní spektroskopie byly naměřeny rozdělovací funkce energií argonových iontů na pozici substrátu při pulzní magnetronové depozici vrstev MBCN (kde M = Ti, Zr, Hf). Maximální dosažené energie rozdělovacích funkcí nezáležely na kovu, který tvořil 45 % erozní zóny terče, ale na velikosti velmi krátkého překmitu napětí do kladných hodnot (tzv. overshoot). Tento efekt byl tak významný, že zastínil změny v rozdělovacích funkcích energií Ar⁺ způsobené odrazem atomů Ar od kovových atomů na terči v závislosti na relativní hmotnosti atomu daného kovu. Proto byl proveden další experiment, kde byl materiál MBCN připravován pomocí dc magnetronové depozice. Rozdělovací funkce energií argonových iontů, které jsou vytvářeny ionizací atomů Ar ve výbojovém plazmatu, jsou ve velmi dobré korelaci s výpočty rozdělovacích funkcí energií argonových atomů pomocí programů SRIM a SIMTRA. Maximální energie rozdělovacích funkcí dosahovaly tím vyšších hodnot, čím byla vyšší relativní hmotnost atomů kovu tvořícího 45 % erozní zóny terče. Vysoké energie atomů Ar odražených od terče vedly k vysokému tlakovému pnutí u vrstev HfBCN oproti vrstvám ZrBCN a TiBCN. Vrstvy TiBCN a ZrBCN byly vytvářeny při tlaku 0,5 Pa, zatímco vrstvy HfBCN při tlacích 1,2 a 1,7 Pa. Důvodem ke zvýšení tlaku byla právě potřeba redukovat vysoké tlakové pnutí v materiálu HfBCN. Vrstva TiBCN měla tvrdost 18 GPa při nízkém tahovém pnutí 0,86 GPa a vrstva ZrBCN měla tvrdost

37 GPa při nízkém tlakovém pnutí 0,6 GPa. Vrstva HfBCN připravená při tlaku 1,2 Pa měla tvrdost 32 GPa a tlakové pnutí 3 GPa, zatímco vrstva HfBCN připravená při tlaku 1,7 Pa měla tvrdost 32 GPa a téměř nulové vnitřní pnutí. Všechny vrstvy MBCN měly vysokou elektrickou vodivost (elektrická rezistivita se pohybovala mezi 1,7 až 2,7 $\mu\Omega\text{m}$).

3) Vrstvy HfBSiCN byly připraveny pulzní magnetronovou depozicí. Bylo ukázáno, že nárůst podílu N_2 v reaktivní atmosféře vedl k nárůstu obsahu dusíku v tenkých vrstvách na úkor dalších prvků a k postupné amorfizaci materiálu. Do 10 % N_2 v reaktivní atmosféře dochází k zachování relativně vysoké tvrdosti (kolem 22 GPa) a k nárůstu poměru H/E^* na 0,13 a elastické vratnosti na 73 %. Další nárůst podílu N_2 v reaktivní atmosféře vede ke slabé degradaci těchto vlastností, ale vrstva připravená s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře vykazuje nejlepší tribologické vlastnosti – koeficient tření 0,7 a rychlost otěru $0,05 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Tato vrstva je také ještě poslední vodivou vrstvou s elektrickou rezistivitou 202 Ωm . Vrstvy s vyšším obsahem dusíku již byly nevodivé. Z hlediska oxidační odolnosti dochází s nárůstem N_2 v reaktivní atmosféře ke snížení hmotnostní změny a k poklesu tloušťky oxidové vrstvy měřené po oxidaci pomocí elipsometrie až na odpovídající hodnoty 0,001 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 183 nm pro vrstvu připravenou s 20 % N_2 v reaktivní atmosféře. Další nárůst N_2 vedl k degradaci oxidační odolnosti vzhledem k převládajícímu procesu úniku nestabilních částic z tenké vrstvy. Vrstva připravená s 20 % N_2 v reaktivní atmosféře byla vybrána k dalšímu intenzivnějšímu zkoumání. Byla vyžehána ve vzduch až do 1700 °C (naprášena na substrátech z SiC) a po žihání podrobena analýze pomocí HRTEM. Byla ukázána oxidační bariéra tvořená nanočásticemi HfO_2 v matici na bázi SiO_2 , která brání další oxidaci zkoumaných vrstev. Byla prokázána vysoká oxidační odolnost materiálu HfBSiCN až do teplot 1500 °C.

4) Renovace depoziční aparatury vedla ke snížení základního tlaku z původních 3 mPa na 0,5 mPa. Byly připraveny vrstvy HfBSiCN s nižším základním tlakem a délkou pulzu 85 μs . Byl sledován podobný trend jako před renovací z hlediska amorfizace materiálu a nárůstu obsahu dusíku na úkor dalších prvků. Mechanické vlastnosti vykazovaly podobné trendy jako u vrstev HfBSiCN před renovací systému a tribologické vlastnosti byly v tomto případě měřitelné až do 50 % N_2 v reaktivní atmosféře, tedy nedocházelo k protření na substrát. Elektrická vodivost vrstev HfBSiCN s přibývajícím zastoupením N_2 v reaktivní atmosféře klesá a poslední vodivá vrstva je vrstva připravená s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře. Její elektrická rezistivita byla 0,2 Ωm , což je tisíckrát menší hodnota než pro stejnou vrstvu před renovací systému. Z hlediska oxidační odolnosti vykazují nejmenší (téměř nulovou) hmotnostní změnu vrstvy připravené s 25 a 30 % N_2 v reaktivní atmosféře. Po analýze optickým mikroskopem je však možné vidět, že vrstva HfBSiCN připravená s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře nemá na svém povrchu po oxidaci na 1300 °C téměř žádné defekty oproti vrstvě připravené s 25 % N_2 , která defekty způsobené únikem nestabilních sloučenin vykazuje. Proto byla vrstva připravená s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře připravena na substrát z SiC a její oxidační odolnost byla zkoumána až do teplot 1700 °C při délce

pulzu 85 μs a 50 μs . Ukázalo se, že pro vrstvu HfBSiCN připravenou s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře a s délkou pulzu 50 μs nedochází ani po oxidaci do 1700 °C ke vzniku porézního HfSiO_4 a její povrch je mnohem kvalitnější než pro stejnou vrstvu připravenou s délkou pulzu 85 μs . Měření tloušťky tenké svrchní oxidové vrstvy vytvořené během žhání vrstev HfBSiCN ve vzduchu do 1500 °C ukázalo, že vrstva HfBSiCN připravená s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře a s délkou pulzu 50 μs vykazuje tloušťku ochranné oxidové vrstvy o téměř 200 nm nižší než v případě obdobné vrstvy HfBSiCN připravené před renovací systému s délkou pulzu 85 μs . Je možné říci, že nižší základní tlak a kratší délka pulzu při pulzní reaktivní magnetronové depozici vrstev HfBSiCN mají pozitivní vliv na oxidační odolnost vrstev za velmi vysokých teplot.

7. Přehled použité literatury

7.1 Citovaná literatura

- [1] **E. Wuchina**, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy, *UHTCs : Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications*, Electrochem. Soc. Interface. (2007) 30–36.
- [2] **M.M. Opeka**, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J. a. Zaykoski, S.J. Causey, *Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds*, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2405–2414.
- [3] **R. Savino**, M. De Stefano Fumo, D. Paterna, M. Serpico, *Aerothermodynamic study of UHTC-based thermal protection systems*, Aerosp. Sci. Technol. 9 (2005) 151–160.
- [4] **T. Fabian**, F.B. Prinz, G. Brasseur, *Capacitive sensor for active tip clearance control in a palm-sized gas turbine generator*, IEEE Trans. Instrum. Meas. 54 (2005) 1133–1143.
- [5] **W.G. Fahrenholtz**, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J. a. Zaykoski, *Refractory diborides of zirconium and hafnium*, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347–1364.
- [6] **J.W. Lawson**, C.W. Bauschlicher, M.S. Daw, *Ab initio computations of electronic, mechanical, and thermal properties of ZrB_2 and HfB_2* , J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3494–3499.
- [7] **J. Kohout**, *Nanokrystalické multikomponentní vrstvy připravené pulzním magnetronovým naprašováním*, disertační práce, ZČU (2013).
- [8] **X. Zhang**, X. Luo, J. Han, J. Li, W. Han, *Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations*, Comput. Mater. Sci. 44 (2008) 411–421.
- [9] **R. Kumar**, M.C. Mishra, B.K. Sharma, V. Sharma, J.E. Lowther, V. Vyas, et al., *Electronic structure and elastic properties of TiB_2 and ZrB_2* , Comput. Mater. Sci. 61 (2012) 150–157.
- [10] **P. Vajeeston**, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani¹, *Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB_2 -type transition-metal diborides*, Phys. Rev. B. 63 (2001) 045115.

- [11] **S. Sichkar**, V. Antonov, V. Antropov, *Comparative study of the electronic structure, phonon spectra, and electron–phonon interaction of ZrB₂ and TiB₂*, Phys. Rev. B. 87 (2013) 064305.
- [12] **E. Opila**, S. Levine, J. Lorincz, *Oxidation of ZrB₂– and HfB₂–based ultra–high temperature ceramics: Effect of Ta additions*, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5969–5977.
- [13] **J.B. Berkowitz–Mattuck**, *High–Temperature Oxidation*, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 908.
- [14] **T. A. Parthasarathy**, R. A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, *A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂*, Acta Mater. 55 (2007) 5999–6010.
- [15] **C.M. Carney**, *Oxidation resistance of hafnium diboride–silicon carbide from 1400 to 2000 °C*, J. Mater. Sci. 44 (2009) 5673–5681.
- [16] **C.M. Carney**, P. Mogilvesky, T.A. Parthasarathy, *Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Silicon Carbide Produced by the Spark Plasma Sintering Method*, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2046–2052.
- [17] **M.M. Opeka**, I.G. Talmy, J. A. Zaykoski, *Oxidation–based materials selection for 2000 °C hypersonic aerosurfaces : Theoretical*, J. Mater. Sci. 9 (2004) 5887–5904.
- [18] **C.M. Carney**, T. A. Parthasarathy, M.K. Cinibulk, *Oxidation resistance of hafnium diboride ceramics with additions of silicon carbide and tungsten boride or tungsten carbide*, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2600–2607.
- [19] **W.W. Wu**, W.L. Xiao, M. Estili, G.J. Zhang, Y. Sakka, *Microstructure and mechanical properties of ZrB₂–SiC–BN composites fabricated by reactive hot pressing and reactive spark plasma sintering*, Scr. Mater. 68 (2013) 889–892.
- [20] **H. Wu**, W. Zhang, *Fabrication and properties of ZrB₂–SiC–BN machinable ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1035–1042.
- [21] **X. Ren**, H. Li, Y. Chu, Q. Fu, K. Li, *Preparation of oxidation protective Hf_{0.2}Ta_{0.8}B_{2-x}–SiC coating by in–situ reaction method on SiC–coated carbon/carbon composites*, Surf. Coatings Technol. 247 (2014) 61–67.
- [22] **X. Ren**, H. Li, Q. Fu, K. Li, *Ultra–high temperature ceramic TaB₂–TaC–SiC coating for oxidation protection of SiC–coated carbon/carbon composites*, Ceram. Int. 40 (2014) 9419–9425.

- [23] **X. Ren**, H. Li, Y. Chu, Q. Fu, K. Li, *Ultra-High-Temperature Ceramic HfB_2 -SiC Coating for Oxidation Protection of SiC-Coated Carbon/Carbon Composites*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8 (2014) n/a–n/a. doi:10.1111/ijac.12241.
- [24] **X. Ren**, H. Li, Q. Fu, Y. Chu, K. Li, *Oxidation resistant graded multiphase coating for carbon/carbon composites*, Surf. Coatings Technol. 232 (2013) 821–826.
- [25] **H. Högberg**, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, et al., *Growth and characterization of MAX-phase thin films*, Surf. Coatings Technol. 193 (2005) 6–10.
- [26] **S. Dubois**, G.P. Bei, C. Tromas, V. Gauthier-Brunet, P. Gadaud, *Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties of $Ti_3Sn_{(1-x)}Al_xC_2$ MAX Phase Solid Solutions*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 7 (2010) 719–729.
- [27] **M.W. Barsoum**, M. Radovic, *Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases*, Annu. Rev. Mater. Res. 41 (2011) 195–227.
- [28] **P. Eklund**, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing*, Thin Solid Films 518 (2010) 1851–1878.
- [29] **Y. Du**, J.C. Schuster, H.J. Seifert, F. Aldinger, *Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Titanium Silicon Carbon System*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 197–203.
- [30] **M.R. Iskandar**, *Growth Mechanisms and Microstructure Evolution of MAX phases Thin Films and of Oxide Scales on High Temperature Materials*, disertační práce, Aachen university (2011).
- [31] **M.W. Barsoum**, T. El-Raghy, A. Procopio, *Characterization of Ti_4AlN_3* , Metall. Mater. Trans. A. 31 (2000) 333–337.
- [32] **O. Wilhelmsson**, J.-P. Palmquist, T. Nyberg, U. Jansson, *Deposition of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 epitaxial films by magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1066.
- [33] **J. Emmerlich**, H. Högberg, S. Sasvári, P.O.A. Persson, L. Hultman, J.-P. Palmquist, et al., *Growth of Ti_3SiC_2 thin films by elemental target magnetron sputtering*, J. Appl. Phys. 96 (2004) 4817.
- [34] **H. Högberg**, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch, L. Hultman, *Epitaxial Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering*, J. Mater. Res. 20 (2011) 779–782.

- [35] **I.W. Park**, B. Mishra, K.H. Kim, J.J. Moore, *Multifunctional Ti–Si–B–C–N Tribological Nanocomposite Coatings for Aerospace Applications*, Mater. Sci. Forum. 539–543 (2007) 173–180.
- [36] **S. Veprek**, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.–D. Männling, P. Nesladek, et al., *Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc–TiN/a–Si₃N₄/a– and nc–TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥105 GPa*, Surf. Coatings Technol. 133–134 (2000) 152–159.
- [37] **S.H. Kim**, J.W. Jang, S.S. Kang, K.H. Kim, *Synthesis and mechanical evaluation of nanocomposite coating layer of nc–TiN/a–Si₃N₄ on SKD 11 steel by sputtering*, J. Mater. Process. Technol. 130–131 (2002) 283–288.
- [38] **I.–W. Park**, S.R. Choi, M.–H. Lee, K.H. Kim, *Effects of Si addition on the microstructural evolution and hardness of Ti–Al–Si–N films prepared by the hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques*, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 895.
- [39] **S. Yip**, Nanocrystals: The strongest size, 391 (1998) 532–533.
- [40] **J. Musil**, *Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering (Chapter 10)*, Nanostructured Coatings, (2006) 407–463.
- [41] **S. Vepřek**, S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings*, Thin Solid Films 268 (1995) 64–71.
- [42] **J. Musil**, *Hard and superhard nanocomposite coatings*, Surf. Coatings Technol. 125 (2000) 322–330.
- [43] **P. Mareš**, *Magnetronové pulsní depozice vrstev Zr–B–C–(N) a jejich vlastnosti*, diplomová práce, ZČU (2011).
- [44] **B. Grančič**, M. Mikula, T. Roch, P. Zeman, L. Satrapinskyy, M. Gregor, et al., *Effect of Si addition on mechanical properties and high temperature oxidation resistance of Ti–B–Si hard coatings*, Surf. Coatings Technol. 240 (2014) 48–54.
- [45] **P.H. Mayrhofer**, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Microstructural design of hard coatings*, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 1032–1114.
- [46] **S. Veprek**, M.J.G. Veprek–Heijman, *Industrial applications of superhard nanocomposite coatings*, Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 5063–5073.

- [47] **M. Diserens**, J. Patscheider, F. Lévy, *Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon*, Surf. Coatings Technol. 108–109 (1998) 241–246.
- [48] **Y.H. Cheng**, T. Browne, B. Heckerman, P. Gannon, J.C. Jiang, E.I. Meletis, et al., *Influence of Si content on the structure and internal stress of the nanocomposite TiSiN coatings deposited by large area filtered arc deposition*, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 125415.
- [49] **Y.H. Cheng**, T. Browne, B. Heckerman, E.I. Meletis, *Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings*, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 2123–2129.
- [50] **I. Endler**, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut, *Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by Chemical Vapor Deposition*, Surf. Coatings Technol. 215 (2013) 133–140.
- [51] **P. Steyer**, D. Pilloud, J.F. Pierson, J.P. Millet, M. Charnay, B. Stauder, et al., *Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition*, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 4158–4162.
- [52] **P.H. Mayrhofer**, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, *Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 1–3.
- [53] **J. Schiötz**, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, *Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes*, 391 (1998) 561–563.
- [54] **F. Kunc**, J. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Low-stress superhard TiB films prepared by magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol. 174–175 (2003) 744–753.
- [55] **K.H. Kim**, J.T. Ok, S. Abraham, Y.-R. Cho, I.-W. Park, J.J. Moore, *Syntheses and mechanical properties of Ti-B-C-N coatings by a plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 4185–4189.
- [56] **C.-L.C. Pi-Chuen Tsai**, Wen-Jaun Chen, Jun-Hao Chen, *Deposition and characterization of TiBCN films by cathodic arc plasma evaporation*, Thin Solid Films (2009) 5044–5049.
- [57] **W. Tillmann**, G. Bejarano, F. Hoffmann, *Deposition of hard and adherent TiBCN films for cutting tools applications*, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 209 (2012) 1520–1525.

- [58] **J. Lin**, B. Mishra, J.J. Moore, M. Pinkas, W.D. Sproul, *Structure and properties of Ti–B–C–N nanocomposite coatings synthesized using pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P–CFUBMS)*, Surf. Coatings Technol. 203 (2008) 588–593.
- [59] **J. Lin**, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, *The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings*, Acta Mater. 58 (2010) 1554–1564.
- [60] **S.K. Mishra**, A.S. Bhattacharyya, P. Mahato, L.C. Pathak, *Multicomponent TiSiBC superhard and tough composite coatings by magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 19–23.
- [61] **J. Jang**, E. An, I.–W. Park, D.–G. Nam, I. Jo, J. Lin, et al., *Microstructure and mechanical properties of Ti–B–C–N–Si nanocomposite films deposited by unbalanced magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A 31 (2013) 061401.
- [62] **M.M. Larijani**, N. Tabrizi, S. Norouzian, a. Jafari, S. Lahouti, H. Haj Hosseini, et al., *Structural and mechanical properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering with varying N₂/Ar ratio and substrate temperature*, Vacuum. 81 (2006) 550–555.
- [63] **C.–P. Liu**, H.–G. Yang, *Systematic study of the evolution of texture and electrical properties of ZrN_x thin films by reactive dc magnetron sputtering*, Thin Solid Films 444 (2003) 111–119.
- [64] **T.G. Wang**, Y. Liu, T. Zhang, D.I. Kim, K.H. Kim, *Influence of Nitrogen Flow Ratio on the Microstructure, Composition, and Mechanical Properties of dc Magnetron Sputtered Zr–B–O–N Films*, J. Mater. Sci. Technol. 28 (2012) 981–991.
- [65] **M. Samuelsson**, J. Jensen, U. Helmersson, L. Hultman, H. Högberg, *ZrB₂ thin films grown by high power impulse magnetron sputtering from a compound target*, Thin Solid Films 526 (2012) 163–167.
- [66] **M. Guzewicz**, a. Piotrowska, E. Kamińska, K. Golaszewska, a. Turos, E. Mizera, et al., *Characteristics of sputter–deposited TiN, ZrB₂ and W₂B diffusion barriers for advanced metallizations to GaAs*, Solid. State. Electron. 43 (1999) 1055–1061.
- [67] **J. Vlček**, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, et al., *Hard nanocrystalline Zr–B–C–N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol. 215 (2013) 186–191.
- [68] **Š. Zuzjaková**, *Vysokoteplotní chování metastabilních oxidových a multikomponentních neoxidových vrstev*, disertační práce, ZČU (2015).

- [69] **T. Kanzawa**, N. Setojima, Y. Miyata, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, *Evaluation of hafnium nitride thin films sputtered from a hafnium nitride target*, Vacuum. 83 (2008) 589–591.
- [70] **R. Nowak**, Y. Miyagawa, C.L. Li, S. Nakao, S. Maruno, S. Miyagawa, *Post-deposition reduction of internal stress in thin films: The case of HfN coatings bombarded with Au ions*, Mater. Lett. 33 (1997) 31–36.
- [71] **R. Nowak**, F. Yoshida, Y. Miyagawa, S. Miyagawa, *Post-deposition relaxation of internal stress in sputter-grown HfN thin films bombarded with carbon ions*, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 148 (1999) 232–237.
- [72] **D.S. Wu**, M.L. Lee, T.Y. Lin, R.H. Horng, *Characterization of hafnium diboride thin film resistors by r.f. magnetron sputtering*, Mater. Chem. Phys. 45 (1996) 163–166.
- [73] **Y. Yang**, S. Jayaraman, B. Sperling, D.Y. Kim, G.S. Girolami, J.R. Abelson, *In situ spectroscopic ellipsometry analyses of hafnium diboride thin films deposited by single-source chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A 25 (2007) 200.
- [74] **S. Jayaraman**, J.E. Gerbi, Y. Yang, D.Y. Kim, a. Chatterjee, P. Bellon, et al., *HfB₂ and Hf–B–N hard coatings by chemical vapor deposition*, Surf. Coatings Technol. 200 (2006) 6629–6633.
- [75] **A. Chatterjee**, S. Jayaraman, J.E. Gerbi, N. Kumar, J.R. Abelson, P. Bellon, et al., *Tribological behavior of hafnium diboride thin films*, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 4317–4322.
- [76] **A. A. Goncharov**, *Physical processes of the formation of structure and properties of films of transition–metal diborides*, Phys. Met. Metallogr. 111 (2011) 314–324.
- [77] **A. A. Goncharov**, V. a. Konovalov, S.N. Dub, V. a. Stupak, V. V. Petukhov, *Structure, composition, and physicomechanical characteristics of HfB₂ and Hf–B–N films*, Phys. Met. Metallogr. 114 (2013) 95–101.
- [78] **W. Herr**, E. Broszeit, *Effect of an annealing process on the tribological properties of sputtered hard coatings*, Surf. Coatings Technol. 97 (1997) 669–674.
- [79] **G. Jin**, X. Cui, J. Hao, E. Liu, S. Wei, T. Shao, *Structure and corrosion resistance in physiological solution of Hf–Si–N films deposited by IBAAD*, Surf. Coatings Technol. 228 (2013) S449–S451.

- [80] **J. Musil**, J. Vlcek, P. Baroch, *Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing (Chapter 3)*, Mater. Surf. Process. by Dir. Energy Tech. (2006) 67–110.
- [81] **J. Vlček**, K. Rusňák, V. Hájek, L. Martinů, *Reactive magnetron sputtering of CN_x films: Ion bombardment effects and process characterization using optical emission spectroscopy*, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3646.
- [82] **H. Windischmann**, *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 17 (1992) 547–596.
- [83] **J.A. Thornton**, D.W. Hoffman, *Stress-related effects in thin films*, Thin Solid Films 171 (1989) 5–31.
- [84] **L. Zhiming**, S. Laimin, Z. Shenjin, T. Zhidong, J. Yazhou, *Effect of high energy shot peening pressure on the stress corrosion cracking of the weld joint of 304 austenitic stainless steel*, Mater. Sci. Eng. A. 637 (2015) 170–174.
- [85] **G. Abadias**, L.E. Koutsokeras, A. Siozios, P. Patsalas, *Stress, phase stability and oxidation resistance of ternary Ti–Me–N (Me = Zr, Ta) hard coatings*, Thin Solid Films 538 (2013) 56–70.
- [86] **J.F. Ziegler**, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, *SRIM 2008 – Stopping and range of ions in matter* (software package), (n.d.). <http://www.srim.org> (accessed June 23, 2015).
- [87] **K. Van Aeken**, S. Mahieu, D. Depla, *The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation*, J. Phys. D. Appl. Phys. 41 (2008) 205307.
- [88] **G. Abadias**, L.E. Koutsokeras, P. Guerin, P. Patsalas, *Stress evolution in magnetron sputtered Ti–Zr–N and Ti–Ta–N films studied by in situ wafer curvature: Role of energetic particles*, Thin Solid Films 518 (2009) 1532–1537.
- [89] **G. Abadias**, *Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings*, Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 2223–2235.
- [90] **J. Ye**, S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stüber, *Stress reduction of cubic boron nitride films by oxygen addition*, Thin Solid Films 517 (2008) 1151–1155.
- [91] **J. Houška**, S. Ulrich, *Stress reduction in cubic boron nitride by oxygen addition: Explanation of the mechanism by ab-initio simulations*, Surf. Coatings Technol. 206 (2012) 2541–2544.

- [92] **H.-S. Kim**, J.-K. Park, W.-S. Lee, Y.-J. Baik, *Variation of residual stress in cubic boron nitride film caused by hydrogen addition during unbalanced magnetron sputtering*, Thin Solid Films 519 (2011) 7871–7874.
- [93] **S. Ulrich**, A. Kratzsch, H. Leiste, M. Stüber, P. Schloßmacher, H. Holleck, et al., *Variation of carbon concentration, ion energy, and ion current density of magnetron-sputtered boron carbonitride films*, Surf. Coatings Technol. 116–119 (1999) 742–750.
- [94] **J. Musil**, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai, *Structure and properties of magnetron sputtered Zr–Si–N films with a high (≥ 25 at.%) Si content*, Thin Solid Films 478 (2005) 238–247.
- [95] **J. Houška**, J. Vlček, Š. Potocký, V. Peřina, *Influence of substrate bias voltage on structure and properties of hard Si–B–C–N films prepared by reactive magnetron sputtering*, Diam. Relat. Mater. 16 (2007) 29–36.
- [96] **J. Houška**, J. Kalaš, J. Vlček, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, *Effect of implanted argon on hardness of novel magnetron sputtered Si–B–C–N materials: experiments and ab initio simulations*, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 196228.
- [97] **J.W. Bradley**, T. Welzel, *Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview*, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 093001.
- [98] **M. Mišina**, J.W. Bradley, H. Bäcker, Y. Aranda–Gonzalvo, S.K. Karkari, D. Forder, *Investigation of the pulsed magnetron discharge by time- and energy-resolved mass spectrometry*, Vacuum. 68 (2002) 171–181.
- [99] **J. Bradley**, H. Bäcker, Y. Aranda–Gonzalvo, P. Kelly, R. Arnell, *The distribution of ion energies at the substrate in an asymmetric bi-polar pulsed dc magnetron discharge*, Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002) 165–174.
- [100] **J. Vlček**, A. Pajdarová, J. Musil, *Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering*, Contrib. to Plasma Phys. 44 (2004) 426–436.
- [101] **J. Šícha**, O. Novák, J. Vlček, P. Kudláček, *Ion flux characteristics in pulsed dual magnetron discharges used for deposition of photoactive TiO₂ films*, Plasma Process. Polym. 8 (2011) 191–199.
- [102] **M. Lieberman**, A. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & Sons, Inc. (1994).

- [103] **J. Vlček**, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Houška, et al., *Pulsed reactive magnetron sputtering of high-temperature Si-B-C-N films with high optical transparency*, Surf. Coatings Technol. 226 (2013) 34–39.
- [104] **M.M.M. Bilek**, D.R. McKenzie, *A comprehensive model of stress generation and relief processes in thin films deposited with energetic ions*, Surf. Coatings Technol. 200 (2006) 4345–4354.
- [105] **C.A. Davis**, *A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment*, Thin Solid Films 226 (1993) 30–34.
- [106] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>, (n.d.).
- [107] <http://www.siliconfareast.com/sio2si3n4.htm>, (n.d.).
- [108] EQP/EQS Analyser Operator's Manual, Issue: F Rev. 1, Document Number: HA-085-003 (Hiden Analytical Ltd.), n.d.
- [109] **J. Lazar**, *Diagnostics and modeling of high-power impulse magnetron sputtering discharges*, disertační práce, ZČU (2012).
- [110] EQP and EQS Analysers, (n.d.).
http://www.hidenanalytical.de/wp-content/uploads/pdf/EQP_and_EQS_-_Hiden_Analytical_Technical_Inofrmation.pdf (accessed May 5, 2015).
- [111] **E.A.G. Hamers**, W.G.J.H.M. van Sark, J. Bezemer, W.J. Goedheer, W.F. van der Weg, *On the transmission function of an ion-energy and mass spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 173 (1998) 91–98.
- [112] International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Database Sets 1–47, Pennsylvania, U.S.A.1997, (n.d.). <http://www.icdd.com/> (accessed April 16, 2015).
- [113] **J. Gunnars**, U. Wiklund, *Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements*, Mater. Sci. Eng. A. 336 (2002) 7–21.
- [114] **S. Hřeben**, *Reaktivní magnetronová depozice vrstev Si-B-C-N s vysokou oxidační odolností při teplotách nad 1500 °C*, disertační práce, ZČU (2008).
- [115] **A. Leyland**, A. Matthews, *On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*, Wear. 246 (2000) 1–11.

- [116] **J. Musil**, J. Blažek, K. Fajfrlík, R. Čerstvý, *Flexible antibacterial Al–Cu–N films*, Surf. Coatings Technol. 264 (2015) 114–120.
- [117] **J. Musil**, J. Sklenka, J. Prochazka, *Protective over-layer coating preventing cracking of thin films deposited on flexible substrates*, Surf. Coatings Technol. 240 (2014) 275–280.
- [118] **J. Musil**, P. Novák, M. Hromádka, R. Čerstvý, Z. Soukup, J. Savková, *Mechanical and tribological properties of sputtered Mo–O–N coatings*, Surf. Coatings Technol. 215 (2013) 386–392.
- [119] **J. Musil**, J. Blažek, K. Fajfrlík, R. Čerstvý, Š. Prokšová, *Antibacterial Cr–Cu–O films prepared by reactive magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci. 276 (2013) 660–666.
- [120] **Y. Bao**, L. Liu, Y. Zhou, *Assessing the elastic parameters and energy-dissipation capacity of solid materials: A residual indent may tell all*, Acta Mater. 53 (2005) 4857–4862.
- [121] **S.H. Wemple**, *Binary SiO₂–B₂O₃ glass system: Refractive index behavior and energy gap considerations*, J. Appl. Phys. 44 (1973) 5432.
- [122] **M. Zhang**, J. Jiang, J. Houška, J. Kohout, J. Vlček, E.I. Meletis, *A study of the microstructure evolution of hard Zr–B–C–N films by high-resolution transmission electron microscopy*, Acta Mater. 77 (2014) 212–222.
- [123] **R. Vernhes**, O. Zabeida, J.E. Klemberg–Sapieha, L. Martinu, *Pulsed radio frequency plasma deposition of a–SiN_x:H alloys: Film properties, growth mechanism, and applications*, J. Appl. Phys. 100 (2006) 063308.
- [124] **X. Zhang**, J. Deng, Q. Yao, X. Wang, G. Chen, D. He, *High temperature dependence of the cubic phase content and optical properties of BN thin films*, Surf. Coatings Technol. 203 (2009) 1220–1224.
- [125] **J. He**, M. Zhang, J. Jiang, J. Vlček, P. Zeman, P. Steidl, et al., *Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si–B–C–N films*, Thin Solid Films 542 (2013) 167–173.
- [126] **K. Sarakinos**, J. Alami, S. Konstantinidis, *High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art*, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 1661–1684.

7.2 Přehled prací disertanta

7.2.1 Články v impaktovaných časopisech

- [I] **J. Kohout**, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, et al., *Hard multifunctional Hf–B–Si–C films prepared by pulsed magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol. 257 (2014) 301–307.
- [II] **M. Zhang**, J. Jiang, P. Mareš, J. Houška, J. Vlček, E. I. Meletis, *Effect of the Si content on the microstructure of hard, multifunctional Hf–B–Si–C films prepared by pulsed magnetron sputtering*, Applied Surface Science 357 (2015) 1343–1354.
- [III] **J. Houška**, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *Dependence of structure and properties of hard nanocrystalline conductive films MBCN (M = Ti, Zr, Hf) on the choice of metal element*, Thin Solid Films 586 (2015) 22–27.
- [IV] **P. Mareš**, J. Vlček, J. Kohout, J. Čapek, J. Houška, Š. Kos, *Energetic particles in pulsed magnetron sputtering of hard nanocrystalline MBCN (M = Ti, Zr, Hf) films with high electrical conductivity*, připraveno k publikaci v J. Vac. Sci. Technol. A
- [V] **P. Zeman**, Š. Zuzjaková, P. Mareš, R. Čerstvý, M. Zhang, J. Jiang, E. I. Meletis, J. Vlček, *Superior high-temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Hf–B–Si–C–N film*, Ceram. Int. 42 (2016) 4853–4859.

7.2.2 Příspěvky na konferencích

- [VI] **P. Mareš**, *"Effect of nitrogen on mechanical properties and on oxidation resistance of Zr–Si–B–C–N films prepared by pulsed magnetron sputtering for low and high content of silicon"* Potential and applications of thin ceramic and metal coatings 2012 (PATCMC 2012), 28. – 30. 5. 2012 Plzeň, Czech Republic (**ústní prezentace**)
- [VII] **P. Zeman**, Š. Prokšová, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *"Effect of Si and N addition on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr–B–C films"* 13th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2012), 10. – 14. 9. 2012 Garmisch–Partenkirchen, Germany (spoluautor ústní prezentace)
- [VIII] **J. Houška**, J. Vlček, P. Zeman, J. Čapek, J. Kohout, P. Mareš, *"Multielement (Zr)–Si–B–C–N high-temperature (up to 1700 °C) ceramics"* 67th IUVSTA Workshop "High temperature amorphous and nanostructured ceramic coatings", 24. – 27. 9. 2012, Daresbury Laboratory, UK (spoluautor ústní prezentace)
- [IX] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, *"Effect of Si and N on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr–Si–B–C–N films"*, 4th Joint Czech–Hungarian–Polish–Slovak Thermoanalytical Conference, 24. – 27. 6. 2013, Pardubice, Czech Republic (spoluautor ústní prezentace)

- [X] **P. Mareš**, J. Kohout, J. Vlček, R. Čerstvý, Z. Soukup, Š. Prokšová "Multifunctional Zr–Si–B–C–N films with enhanced wear and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering", European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2013), 8. – 13. 8. 2013, Sevilla, Spain (**ústní prezentace**)
- [XI] **Š. Prokšová**, P. Zeman, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček "Effect of Si and N on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr–Si–B–C–N films", 19th International Vacuum Congress (IVC–19), 9. – 13. 9. 2013, Paris, France (spoluautor ústní prezentace)
- [XII] **P. Zeman**, Š. Prokšová, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, "Oxidation Resistant Zr/Hf–Si–B–C(–N) Films with High Electrical Conductivity", AVS 60th International Symposium and Exhibition (AVS–60), 27. 10. – 1. 11. 2013, Long Beach, California (spoluautor ústní prezentace)
- [XIII] **P. Mareš**, J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. Meletis, Š. Zuzjaková "Hard Multifunctional Hf–B–Si–C Films Prepared by Pulsed Magnetron Sputtering", 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2014), 28. 4. – 2. 5. 2014, San Diego, USA (**ústní prezentace**)
- [XIV] **P. Zeman**, Š. Zuzjaková, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, "Oxidation resistant Hf–B–Si–C(–N) films with high electrical conductivity" 7th Symposium on functional coatings and surface engineering (7th FCSE–2014) 15. – 18. 6. 2014, Montreal, Canada (spoluautor ústní prezentace)
- [XV] **P. Zeman**, Š. Zuzjaková, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Houška, J. Vlček, "High-temperature behaviour of multi-element ceramic Hf–B–Si–C–N films", 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014), 15. – 19. 9. 2014, Garmisch–Partenkirchen, Germany (spoluautor ústní prezentace)
- [XVI] **P. Mareš**, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Jiang, E. Meletis, Š. Zuzjaková, "Hard nanostructured Hf–B–Si–C films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering", 14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2014), 15. – 19. 9. 2014, Garmisch–Partenkirchen, Germany (**ústní prezentace**)
- [XVII] **Š. Zuzjaková**, P. Zeman, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, "Tailoring of oxidation resistance and electrical conductivity of magnetron sputtered Zr/Hf–B–Si–C–N films by nitrogen addition", 16th International conference on thin films (ICTF16), 13. – 16. 10. 2014, Dubrovnik, Croatia (spoluautor ústní prezentace)
- [XVIII] **P. Mareš**, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Zuzjaková, "Multifunctional nanostructured Hf–B–Si–C films prepared using pulsed magnetron sputtering", 13th International Conference on Reactive Sputter Deposition 2014 (RSD 2014), 11. – 12. 12. 2014, Ghent, Belgium (**Poster**)

- [XIX] **J. Houška**, J. Kohout, J. Vlček, P. Mareš, R. Čerstvý, "*Hard Nanocrystalline Conductive Materials MBCN (M = Ti, Zr, Hf) for Harsh Environments: Effect of the Choice of Metal Element*", 2014 MRS Fall Meeting, 30. 11. – 5. 12. 2014, Boston, USA (spoluautor ústní prezentace)
- [XX] **J. Houška**, J. Kohout, J. Vlček, P. Mareš, R. Čerstvý, "*Hard Nanocrystalline Conductive Materials MBCN (M = Ti, Zr, Hf) for Harsh Environments: Effect of the Choice of Metal Element*", 42nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2015), 20. – 24. 4. 2015, San Diego, USA (spoluautor ústní prezentace)
- [XXI] **P. Mareš**, J. Vlček, J. Čapek, J. Kohout, "*Pulsed magnetron sputtering of hard nanocrystalline conductive M–B–C–N (M = Ti, Zr, Hf) films*", Surface Modification Technologies (SMT 29), 10. – 12. 6. 2015, Copenhagen, Denmark (**ústní prezentace**)
- [XXII] **J. Vlček**, J. Rezek, P. Mareš, "*Pulsed reactive magnetron sputtering of novel multifunctional films*", 13th International Symposium of Sputtering and Plasma Processes, 8.–10.7.2015, Kyoto, Japan (spoluautor ústní prezentace)
- [XXIII] **J. Vlček**, J. Rezek, P. Mareš, "*Reactive high–power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron co–sputtering of multifunctional films*", American Vacuum Society 62nd International Symposium and Exhibition, 18.–23.10.2015, San Jose, USA (spoluautor vyžádané přednášky)

Přehled použitých symbolů

Symbol	Rozměr	Význam
E	GPa	Youngův modul pružnosti
E*	GPa	Modifikovaný Youngův modul pružnosti
E _b	V/m	Dielektrická pevnost
ε _r	–	Relativní permitivita
ε ₀	F/m	Permitivita vakua – $8,8541878176 \times 10^{-12}$
H	GPa	Tvrдость
I _d	A	Výbojový proud na terči
k ₅₅₀	–	Extinkční koeficient vrstvy pro vlnovou délku 550 nm
n ₅₅₀	–	Index lomu vrstvy pro vlnovou délku 550 nm
P _a	W	Průměrný výkon na terči přes periodu
R _a	nm	Průměrná drsnost povrchu
Σ	GPa	Vnitřní pnutí
T	μs	Perioda
t _l	μs	Délka pulzu
T _s	°C	Teplota substrátů
U _f	V	Plovoucí potenciál
U _s	V	Předpětí na substrátech
U _m	V	Napětí na magnetronu
U _o	V	Napětí v kladném napěťovém překmitu po záporném pulzu
2θ	°	Difrakční úhel

Přehled použitých zkratek

Zkratka	Význam (anglicky)	Význam (česky)
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>	Mikroskopie atomárních sil
a.u.	<i>Arbitrary units</i>	Libovolné jednotky
CPS	<i>Count per second</i>	Počet pulzů za sekundu
dc	<i>Direct current</i>	Stejnoseměrný proud
DLC	<i>Diamond like carbon</i>	Uhlíkové vrstvy podobné diamantu
ERDA	<i>Elastic recoil detection analysis</i>	Analýza elasticky rozptýlených částic
HiPIMS	<i>High-Power impulse magnetron sputtering</i>	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování
HRTEM	<i>High resolution transmission electron microscopy</i>	Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i>	Spektroskopie Rutherfordova zpětného rozptylu
rf	<i>Radiofrequency</i>	Radiofrekvenční
RT	<i>Room temperature</i>	Pokožová teplota
sccm	<i>Standard cubic cm per minute</i>	Standardní kubický cm za minutu
SAED	<i>Selected area electron diffraction</i>	Elektronová difrakce vybraných oblastí
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>	Skenovací elektronová mikroskopie
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>	Termogravimetrická analýza
UHTC	<i>Ultra-high temperature ceramics</i>	Vysokoteplotní keramika
XRD	<i>X-ray diffraction</i>	RTG difrakce

Resumé česky

Tato disertační práce se zabývá přípravou multikomponentních nanokrystalických tenkovrstvých materiálů, především ze systému HfB(Si)C(N), pomocí pulzního magnetronového naprašování. Práce je rozdělena do sedmi kapitol.

První a druhá kapitola jsou věnovány úvodu a přehledu literatury se zaměřením na vysokoteplotní materiály a na tvrdé a elektricky vodivé materiály. Ve třetí kapitole jsou definovány čtyři dílčí cíle disertační práce. Čtvrtá kapitola popisuje metodologii přípravy vrstev, výhody pulzní magnetronové depozice a metody pro analýzu plazmatu a připravených vzorků tenkých vrstev. Pátá kapitola je nejobsáhlejší a obsahuje výsledky dosažené v této práci. Je rozdělena do čtyř podkapitol, kde každá podkapitola se věnuje jednomu dílčímu cíli disertační práce.

V první části páté kapitoly je diskutován materiál HfB(Si)C připravený pulzní magnetronovou depozicí. Ukazuje se, že zvýšením zastoupení křemíku v erozní zóně terče až na 7,5 % dochází k redukci tlakového pnutí (z -5 na -1 GPa) při zachování tvrdosti (37 GPa). Dále dochází ke zvýšení oxidační odolnosti tenkých vrstev HfBSiC (žádná pozorovatelná změna do 800 °C při 30 % Si v erozní zóně terče) při zachování vysoké elektrické vodivosti (elektrická rezistivita v řádu $\mu\Omega\text{m}$).

Ve druhé části páté kapitoly je provedena analýza plazmatu při přípravě tenkých vrstev MBCN (M = Ti, Zr, Hf) pomocí hmotnostního spektrometru. Byl ukázán dominantní vliv napětí U_0 při kladném napěťovém překmitu, který následuje po vypnutí záporného pulzu, na chvosty rozdělovacích funkcí energie iontů Ar^+ na pozici substrátu. Napětí U_0 je možné řídit tlakem či výkonem na terči během pulzu. Dále bylo pomocí měření hmotnostním spektrometrem a pomocí výpočtů ukázáno, že energie atomů Ar odražených od těžkého terče (Hf) je mnohem vyšší než energie atomů Ar odražených od terčů lehčích (Ti a Zr).

Třetí část páté kapitoly se zabývá pulzní magnetronovou depozicí vrstev HfBSiCN. Jsou analyzovány jejich mechanické vlastnosti, optické vlastnosti a hlavně oxidační odolnost. Je ukázána nanokompozitní oxidační bariéra tvořená nanočásticemi HfO_2 v matici na bázi SiO_2 , která brání další oxidaci vrstev. Je prokázána vysoká oxidační odolnost materiálu HfBSiCN až do teplot 1500 °C.

Čtvrtá část páté kapitoly je věnována obdobným vrstvám jako kapitola třetí. Tyto vrstvy HfBSiCN byly připraveny po renovaci depozičního systému, která vedla ke snížení základního tlaku. Byl ukázán vliv vyšší „čistoty“ procesu na oxidační odolnost vrstev HfBSiCN a také další zlepšení jejich oxidačního chování snížením délky pulzu z původních 85 μs na 50 μs . Vrstva HfBSiCN připravená s 15 % N_2 v reaktivní atmosféře s délkou pulzu 50 μs vykazuje po oxidaci ve vzduchu do 1500 °C tloušťku ochranné oxidové vrstvy o téměř 200 nm nižší než v případě obdobné vrstvy připravené před renovací systému s délkou pulzu 85 μs .

V šesté kapitole jsou pak shrnuty závěry z kapitoly páté s ohledem na cíle disertační práce. V poslední sedmé kapitole je uveden přehled citací spolu s přehledem prací disertanta.

Resumé anglicky

This Ph.D. thesis deals with synthesis of multicomponent nanocrystalline thin-film materials, mainly from the HfB(Si)C(N) system, using pulsed magnetron sputtering. The thesis is divided into seven chapters.

The first and second chapters are devoted to introduction and state of art of hard and electrically conductive high-temperature materials. In the third chapter, the four goals of the thesis are defined. In the fourth chapter, the methodology of preparation of the films, benefits of pulsed magnetron sputtering and methods for examination of plasma and prepared films are discussed. The fifth chapter is the most extensive and is devoted to the results achieved in this thesis. The fifth chapter is divided into four parts. Each of them deals with one goal of the Ph.D. thesis.

In the first part of the fifth chapter, the HfB(Si)C films prepared by pulsed magnetron sputtering are discussed. It is shown that with increasing of the Si content in the target erosion area up to 7,5 %, there is a rapid reduction in compressive stress (from -5 to -1 GPa) at a remaining high hardness (around 37 GPa). Moreover, increasing of the Si content results in increasing of oxidation resistance of HfSiBC films (no detectable oxide layer after oxidation up to 800 °C) at a remaining high electrical conductivity of this material (electrical resistivity on the order of $\mu\Omega\text{m}$).

In the second part of the fifth chapter, the discharge plasma was analyzed by mass spectroscopy during preparation of MBCN (M = Ti, Zr, Hf) films and the dominant effect of U_0 (the voltage during the positive voltage overshoot after the negative voltage pulse) on the maximum detected energy of Ar^+ ions was proven. U_0 can be affected by pressure and power during the deposition. Using the mass spectroscopy and calculations it is also shown that the energy of Ar atoms backscattered from the B_4C -Hf target is several times higher than the energy of Ar atoms backscattered from the B_4C -Zr and B_4C -Ti targets.

In the third part of the fifth chapter, mechanical and optical properties and especially oxidation resistance of the HfBSiCN films prepared by pulsed magnetron sputtering are reported. An oxidation barrier composed of HfO_2 nanoparticles in the SiO_2 -based glassy matrix is formed during oxidation which prevents a further oxidation. The oxidation resistance of these materials up to 1500 °C is reported.

In the fourth part of the fifth chapter, similar films as in the third part of fifth chapter are reported. They were prepared after the renovation of the deposition system, which led to a lower base pressure. The oxidation resistance of the HfBSiCN films is reported with another improvement which was achieved by decreasing of the pulse length from original 85 μs to 50 μs . The HfBSiCN film prepared at 15 % N_2 in the reactive gas mixture with the pulsed length of 50 μs exhibited a higher oxidation resistance at elevated temperatures. The thickness of the oxide layer after the oxidation up to 1500 °C was by 200 nm lower than for the similar HfBSiCN films prepared before the renovation of the deposition system with the pulse length of 85 μs .

In the sixth chapter, the conclusions of the thesis are presented. Its last chapter is devoted to references.