

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

**PULZNÍ MAGNETRONOVÁ DEPOZICE VRSTEV
HF-SI-B-C-N A JEJICH VLASTNOSTI**

Diplomová práce

2014

Bc. Jitka Jandová

Předkládám k posouzení a následné obhajobě diplomovou práci, zpracovanou v rámci studia na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za motivaci a všestrannou podporu během celého studia. Zároveň bych chtěla vyjádřit poděkování konzultantům Ing. Pavlu Marešovi a Mgr. Jiřímu Kohoutovi, PhD za cenné informace a rady, které vedly k úspěšnému dokončení mé diplomové práce. V neposlední řadě děkuji své rodině, bez jejíž trpělivosti a podpory by tato práce nevznikla.

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou práci zpracovala samostatně s použitím odborné literatury, jejíž seznam je přiložen.

V Plzni dne 26. července 2014

.....
Bc. Jitka Jandová

Obsah

1. Úvod	7
2. Současný stav problematiky	9
2.1. Materiály pro nadzvukové systémy	9
2.1.1 Výběr materiálu z hlediska oxidační odolnosti	9
2.2. Diboridy přechodových kovů IV. B skupiny.....	12
2.2.1. Oxidační odolnost diboridů přechodových kovů.....	14
2.2.2. Oxidační odolnost ZrB ₂ -SiC.....	15
2.2.3. Oxidační odolnost HfB ₂ -SiC	16
2.2.4. Možnosti zvýšení oxidační odolnosti	18
2.2.4. Oxidační vlastnosti karbidů a nitridů přechodových kovů.....	19
2.3. Tenké vrstvy na bázi diboridů přechodových kovů.....	20
2.3.1. Struktura a vlastnosti nanokompozitních tenkých vrstev	20
2.3.2 Nanokompozitní tenké vrstvy na bázi diboridu titanu.....	23
2.3.3. Nanokompozitní tenké vrstvy na bázi diboridu zirkonia.....	26
2.3.4. Tenké vrstvy na bázi diboridu hafnia	33
3. Cíl diplomové práce	35
4. Metody zpracování	37
4.1. Příprava vrstev Hf-B-Si-C-(N)	37
4.1.1. Magnetronové naprašování	37
4.1.2. Reaktivní magnetronové naprašování	39
4.1.3. Pulzní magnetronové naprašování.....	39
4.1.4. Přehled parametrů depozičního systému	40
4.1.5. Přehled depozičních podmínek.....	43
4.2. Charakterizace deponovaných vrstev	43
4.2.1. Prvkové složení vrstev	43
4.2.2. Struktura vrstev	44
4.2.3. Morfologie povrchu.....	45
4.2.3. Mechanické vlastnosti vrstev	46
4.2.4. Vnitřní pnutí	48
4.2.5. Tribologické vlastnosti vrstev	49
4.2.6. Elektrické vlastnosti vrstev.....	50
4.2.7. Vysokoteplotní oxidační odolnost vrstev	50
5. Výsledky a diskuze.....	53
5.1. Tenké vrstvy Hf-B-Si-C	53
5.1.1. Prvkové složení	54

5.1.2. Struktura.....	55
5.1.3. Morfologie povrchu	57
5.1.4. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí	58
5.1.5. Elektrická vodivost	59
5.1.6. Oxidační odolnost ve vzduchu	60
5.2. Tenké vrstvy Hf-B-Si-C-N s 20 a 30 % Si na terči.....	61
5.2.1. Prvkové složení.....	62
5.2.2. Struktura.....	63
5.2.3. Tribologické vlastnosti.....	65
5.2.4. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí	67
5.2.5. Elektrická vodivost	70
5.2.6. Oxidační odolnost ve vzduchu	71
5.3. Srovnání oxidační odolnosti vrstev Hf-B-Si-C-N a Zr-B-Si-C-N	74
6. Závěr	77
Anotace	81
Seznam použité literatury.....	84

1. Úvod

Materiálové inženýrství v posledních dekádách minulého století prodělalo obrovský posun vpřed. Nástup nových technologií a postupů umožnil syntézu takových materiálů, které se v přírodě volně nevyskytují či nebyly dosud konvenčními metodami připraveny. Nároky na funkční kvalitu daného produktu při zachování ekonomické dostupnosti byly hlavní motivací pro nástup povrchových modifikací materiálů.

Výzkum a vývoj povrchových úprav materiálů je stimulován vysokými požadavky na vlastnosti materiálu v mnoha průmyslových odvětvích. Účinnou a perspektivní možností pro řízené změny vlastností materiálů je aplikace tenké vrstvy o definovaných mechanických, tribologických, optických či elektrických vlastnostech. Důležitým faktorem, který často ovlivňuje využití tenkovrstvých materiálů v praxi, je stabilita uvedených vlastností za vysokých teplot. Jedná se především o energetický, automobilový, letecký a kosmický průmysl využívající široké spektrum tepelných motorů a turbín, jejichž účinnost je úzce spjata s pracovní teplotou.

V současné době se pozornost vědců obrací k multikomponentním tenkovrstvým materiálům, které díky kombinaci několika chemických prvků a fází mohou dosahovat bezkonkurenčních funkčních vlastností. Aplikaci těchto materiálů v průmyslu však znesnadňuje poměrně složitá struktura, která je velmi citlivá na změnu depozičních parametrů. Z tohoto důvodu multikomponentní vrstvy naleznou své uplatnění především ve specifických odvětvích, kde jsou velmi vysoké nároky na vlastnosti, stabilitu a životnost použitých materiálů.

Předkládaná diplomová práce se zabývá přípravou multikomponentních tenkých vrstev Hf-Si-B-C-(N) metodou pulzního magnetronového naprašování. Deponované vrstvy jsou následně zkoumány z hlediska prvkového složení a struktury, mechanických, tribologických, elektrických a oxidačních vlastností. Tento tenkovrstvý materiál vykazuje velmi slibné mechanické vlastnosti v kombinaci s vysokou odolností proti oxidaci, což předurčuje jejich využití v podobě tvrdých ochranných povlaků stabilních za vysokých teplot.

2. Současný stav problematiky

2.1. Materiály pro nadzvukové systémy

21. století přináší rostoucí požadavky na vývoj materiálů využitelných v letectví při nadzvukových rychlostech. Kritickými místy jsou především ostré náběžné hrany například křídel či turbínových lopatek. Pro nadzvukové aplikace jsou klíčovými požadavky vysoký bod tání materiálu, velmi pomalá oxidační rychlost nad 2000 °C a odolnost proti tepelným šokům. Zároveň je kladen důraz na jeho obnovitelnost. V současné době existuje jen nepatrné množství materiálů, které splňují tyto požadavky, a bylo by možné jejich využití pro tepelnou ochranu v nadzvukových systémech. Mezi vhodné kandidáty se řadí kompozitní materiály na bázi C-C a SiC a vysokoteplotní keramika na bázi ZrB₂ a HfB₂ [1].

Uhlíkové kompozity nabízejí značnou strukturní odolnost za vysokých teplot, ale snadno oxidují. Aplikací ochranného povlaku je dosaženo oxidační odolnosti, ale nikoli za cyklických podmínek, vzhledem k rozdílnému koeficientu teplotní roztažnosti C-C kompozitu a použitého povlaku. Kompozitní materiály na bázi SiC vykazují oxidační odolnost v nadzvukovém prostředí do 1600 °C, ale taktéž cyklická odolnost je nedostatečná vzhledem k teplotnímu koeficientu roztažnosti, který způsobuje narušení krystalové mříže, vedoucí k přímé oxidaci uhlíkových vláken. Vysokoteplotní keramika na bázi diboridů zirkonia a hafnia dosahuje poměrně dobré oxidační odolnosti nad 1600 °C.

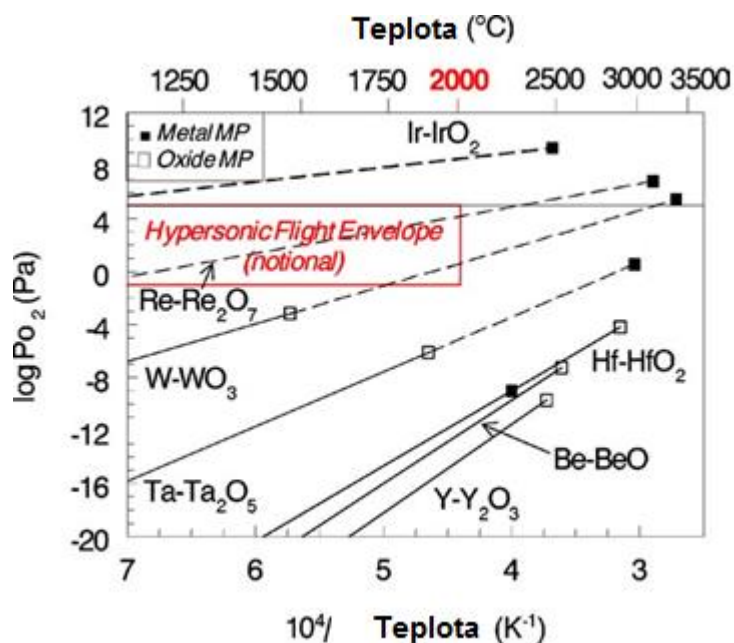
Materiály na bázi oxidů nebyly pro tyto aplikace příliš zkoumány vzhledem k jejich nevhodným strukturním a termostrukturním vlastnostem (křehkost, tuhost, nízká tepelná vodivost, vysoká tepelná roztažnost) a obecně nízkou odolností proti teplotním šokům, ačkoli nabízí bezkonkurenční oxidační odolnost. Kompozitní materiály čistě na bázi oxidů pro využití v letectví při 2000 °C nejsou v současnosti známy a lze předpokládat, že jejich vývoj by byl velmi nákladný.

2.1.1 Výběr materiálu z hlediska oxidační odolnosti

Oxidační chování neoxidové keramiky závisí na vlastnostech produktu oxidace a na fyzikálních a chemických procesech odehrávajících se na povrchu, vystaveném oxidační

atmosféře. Obecně je chemická stabilita určena chemickým složením a strukturou zoxidovaného povrchu.

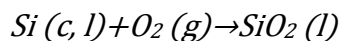
Teorií oxidačního procesu se zabývá studie [2]. O oxidačním chování materiálu rozhoduje chemická termodynamika a kinetický proces oxidace. Z hlediska termodynamické rovnováhy byl sestaven rovnovážný diagram kov-oxid kovu jakožto funkce teploty tání kovu a tlaku O_2 viz obrázek 1. Tento diagram umožňuje přímé porovnání stabilních regionů kovu a jeho oxidu v nadzvukovém prostředí. Na jeho základě pak byly určeny materiály vhodné pro nadzvukové aplikace: drahé žáruvzdorné kovy Ir a/nebo Rh a sloučeniny Zr, Hf, Be, Si, Y, Sc tvořící žáruvzdorné oxidy.



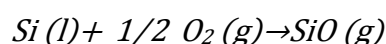
Obr. 1.: Rovnovážný diagram kov-oxid kovu jako funkce teploty tání kovu a tlaku O_2 , převzato z [2].

Druhým aspektem volby materiálu je oxidační kinetika. Vzhledem k vysokým teplotám, kterým je použitý materiál vystaven, je žádoucí co nejnižší oxidační rychlost. Zr a Hf vykazují relativně vysokou rychlost oxidace. Nejpomaleji oxidujícími materiály nad 1100 $^{\circ}\text{C}$ jsou silicidy (SiC , Si_3N_4 , MoSi_2), které za vysokých teplot tvoří čistý oxid SiO_2 . Berilidy ($\text{Ta}_2\text{Be}_{17}$, ZrBe_{13}) vykazují velmi pomalou oxidační rychlost, která však nad cca 1250 $^{\circ}\text{C}$ značně roste se zvyšující se teplotou.

Studie se zabývá rovněž termodynamickým popisem rovnováhy tlaku sytých par kovu (Me) a příslušného kovového oxidu (MeO_2) v závislosti na oxidačním tlaku, např. systému Si-O. Pasivační vrstva SiO_2 je tvořena reakcí Si s kyslíkem, dochází k tzv. pomalé oxidaci:



Tlak sytých par je nejvyšší na rozhraní Si- SiO_2 (vliv par SiO) a nikoli na vnějším povrchu SiO_2 . Pokud tlak na rozhraní překročí tlak okolí, je vrstva SiO_2 narušena difúzí par SiO a ztrácí svoji ochrannou funkci. Dochází k tzv. rychlé aktivní oxidaci Si:



Maximální tlak sytých par SiO na rozhraní Si- SiO_2 roste s teplotou. Jeho vypočtená hodnota převyšuje $1,01 \times 10^5$ Pa při teplotě 1865 °C viz Tab. 1. Z hlediska rovnovážné termodynamiky není zcela jasné, zda rovnovážný tlak sytých par na rozhraní sloučenin tvořících SiO_2 může být dostatečně nízký pro použití za teplot značně vyšších než 1800 °C.

Tlak sytých par jiných pomalu oxidujících kovů (Al, Cr, Be) je oproti Si nižší za vysokých teplot, což by mohlo vést k vyšší oxidační odolnosti těchto materiálů. Experimenty však ukazují, že teplotní limit jejich použití je nižší v porovnání s Si. Důvodem může být rozdílný způsob transportního mechanismu hmoty. Otevřená struktura amorfního křemičitého skla umožňuje přenos celé molekuly O_2 a také produktů oxidace (SiO, CO) na povrch za středních tlaků bez narušení své ochranné funkce. Pouze pokud tlak těchto produktů na rozhraní dosáhne hodnoty 1 atm (nebo tlak nižší v nadzvukovém prostředí) dochází k degradaci ochranné vrstvy SiO_2 . Kovy Al, Cr, Be tvoří krystalickou oxidovou mřížku, která obecně umožňuje pouze iontový transport. Významnou roli zde hraje mechanismus difúze. Vzhledem k tomu, že molekuly páry difundují pevnou oxidovou vrstvou značně obtížně, dochází k jejímu poškození za relativně nízkých tlaků. Díky lepší strukturní toleranci vysokých tlaků na rozhraní jsou proto materiály tvořící při oxidaci amorfni sloučeninu vhodnější pro aplikace za vysokých teplot.

Z výše uvedeného vyplývá, že oxidační odolnost je závislá především na teplotě tání daného materiálu a na tlaku sytých par oxidů prvků zastoupených v daném materiálu. V tabulce 1 jsou porovnány vypočtené hodnoty tlaků sytých par na rozhraní kov-oxid kovu a

teploty tání různých prvků včetně Zr, Hf, Si, Sc, Y, Be a Ta. Materiály tvořící HfO₂ a ZrO₂ se z tohoto pohledu jeví jako nejperspektivnější [2].

Tab. 1: Vypočtené hodnoty tlaků sytých par na rozhraní kov-oxid kovu a teploty tání různých prvků, převzato z [2].

Materiál	Kondenzovaný oxid	Typ Oxidu	Teplota tání (° C)	Dominantní plynné prvky (na rozhraní)	Teplota (° C) pro $P = 10^{-4}$ Pa	Teplota (° C) pro $P = 10^5$ Pa
O₂ Bariéra						
Be	BeO	Krystalický	2550	Be	820	2495
Si	SiO ₂	Amorfní	1725	SiO	750	1865
Al	Al ₂ O ₃	Krystalický	2040	Al, Al ₂ O	800	2490
Cr	Cr ₂ O ₃	Krystalický	2300	Cr	970	2690
B	B ₂ O ₃	Amorfní	450	B ₂ O ₃ , B ₂ O ₂	800	1950
Struktura vrstvy						
Be	BeO	Krystalický	2550	Be	820	2495
Sc	Sc ₂ O ₃	Krystalický	2400	Sc	950	2750
Y	Y ₂ O ₃	Krystalický	2430	Y	1120	3330
Zr	ZrO ₂	Krystalický	2700	ZrO	1520	3640
Hf	HfO ₂	Krystalický	2800	HfO	1570	3670
Ta	Ta ₂ O ₅	Krystalický	1890	TaO ₂	1490	3730

Vzhledem k teoretickým poznatkům z této podkapitoly, kde byly z hlediska oxidačních vlastností vyzdviženy prvky zirkonium a hafnium, díky jejich vysoké teplotě tání a nízkému tlaku sytých par HfO₂ a ZrO₂, budou následující podkapitoly věnovány diboridům, karbidům a nitridům těchto prvků. Zároveň bude dále diskutován vliv amorfního křemičitého skla na oxidační vlastnosti sloučenin ZrB₂ nebo HfB₂ a SiC.

2.2. Diboridy přechodových kovů IV. B skupiny

Do IV. B skupiny přechodových kovů patří prvky titan, zirkonium, hafnium a rovněž uměle připravený prvek rutherfordium, který je však velmi nestabilní. Jejich reakcí s bórem pak lze připravit diboridy TiB₂, ZrB₂ a HfB₂ ve formě objemového materiálu či tenkých vrstev.

Molekuly všech zmíněných diboridů mají obdobnou strukturu, kde se periodicky střídají roviny atomů přechodového kovu s rovinami atomů bóru. Vzdálenost dvou sousedních

rovnoběžných rovin přechodového kovu se označuje parametrem c . Druhým parametrem krystalové mřížky a je definována vzdálenost dvou vedlejších atomů přechodového kovu v rámci jedné roviny, kde jsou atomy uspořádány do šestiúhelníku s jedním atomem uprostřed. Ačkoli se hodnota těchto parametrů nepatrně mění v závislosti na příslušném přechodovém kovu, vzhledem k výraznému růstu atomové hmotnosti od TiB_2 po HfB_2 se rovněž hustota zvyšuje od TiB_2 přes ZrB_2 k HfB_2 [3].

Struktura těchto molekul má zásadní vliv na jejich vlastnosti. Elektrické vlastnosti jsou určeny elektronovou strukturou. V blízkosti Fermiho meze se vyskytují nízké hodnoty hustoty elektronových stavů, čímž je vytvořen tzv. pseudogap. Toto uspořádání elektronových stavů umožňuje syntézu vlastností typických jak pro kovy, tak pro nevodivé, konkrétně vysokou elektrickou vodivost a vysokou teplotu tání.

Teplota tání materiálu určuje jeho oxidační chování za zvýšených teplot. Její hodnoty se pohybují od 3230 °C pro TiB_2 do 3380 °C pro HfB_2 . Klíčovým aspektem je hustota náboje na spojnici mezi atomem přechodového kovu a atomem bóru, které vytvářejí iontovou vazbu. Vzhledem k tomu, že Hf vykazuje ze všech přechodových kovů nejnižší pokles náboje na spojnici s B, jsou tyto vazby nejstabilnější.

Další významnou vlastností z hlediska vysokoteplotních aplikací je tepelná vodivost, která určuje odolnost materiálu vůči teplotním šokům v prostředí s prudkými změnami teplot. Zde hraje roli hustota fononových stavů, která je na rozdíl od elektronové hustoty u jednotlivých diboridů poměrně odlišná. S rostoucí atomovou hmotností se zvyšuje šířka pásu, který odděluje akustický a optický mód fononových stavů. Tím je zvýšena střední volná dráha fononů, která přispívá k jejich vyšší tepelné vodivosti. Vzhledem k rostoucí atomové hmotnosti od TiB_2 po HfB_2 vykazuje tepelná vodivost shodný trend a díky tomu je tepelná vodivost HfB_2 v porovnání s ostatními diboridy podstatně vyšší [3, 4].

Z pohledu mechanických vlastností dosahují všechny zmíněné diboridy prakticky stejnou kvalitu, přičemž Youngův modul pružnosti se ve všech případech pohybuje okolo 500 GPa, v závislosti na použité technice měření.

Vlastnosti diboridů přechodových kovů IV. B skupiny jsou shrnuty v Tab. 2 [5]. Dalším významným hlediskem ovlivňujícím jejich využití v praxi je jejich finanční náročnost.

Vzhledem k vysoké ceně hafnia je často upřednostňován levnější diborid zirkonia, přestože nedosahuje jeho tepelné vodivosti a teploty tání.

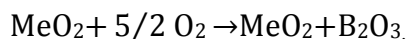
Tabulka 2: Základní vlastnosti diboridů přechodových kovů IV. B skupiny převzato z [5].

	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂
Mřížkový parametr <i>a</i> [nm]	0,302	0,317	0,314
Mřížkový parametr <i>c</i> [nm]	0,322	0,353	0,347
Hustota [g/cm ³]	4,52	6,09	10,50
Teplota tání [°C]	3230	3245	3380
Měrná elektrická vodivost [S/m]	8,3x10 ⁶	1x10 ⁷	9,1x10 ⁶
Tepelná vodivost [W/mK]	68	60	104
Youngův modul [GPa]	500	489	480
Objemový modul [GPa]	202	215	212

2.2.1. Oxidační odolnost diboridů přechodových kovů

Výzkum oxidační rezistivity diboridů přechodových kovů byl započat na konci 40. let minulého století. Jako oxidačně nejstabilnější vyhodnotil prvky IV. B skupiny, přičemž nejlepší oxidační odolnost vykazuje HfB₂, následovaný ZrB₂ [6]. Zároveň byla zjištěna nižší oxidační rychlost u sloučenin s vyšším podílem bóru HfB_{2.2} oproti sloučeninám s vyšším podílem kovu HfB_{1.7} [7]. Začátkem 70. let byly materiály na bázi ZrB₂ a HfB₂ označeny nejperspektivnějšími kandidáty pro nadzvukové aplikace, kdy je materiál vystaven cyklickým změnám teploty až do 2700 °C [8].

Oxidačním mechanismem diboridů přechodových kovů a jeho kinetickým popisem se zabývá studie [9]. Oxidace začíná zhruba při 600 °C, kdy se utváří vrstva oxidu kovu s oxidem bóru, tj. dochází k reakci:



Oxid bóru vyplňuje pórovitou strukturu kovového oxidu až do teploty 1200 °C, kdy začíná být nestabilní a dochází k jeho zvýšenému výparu. Uvolněné póry umožňují lepší difúzi kyslíku a oxidační rychlost znatelně roste. Obecně lze tedy říci, že materiál o vyšší hustotě s menším množstvím pórů tak dosahuje znatelně vyšší oxidační odolnosti. Ačkoli k oxidaci diboridů HfB₂ a ZrB₂ dochází za již za poměrně nízkých teplot, rychlost oxidace zůstává na přijatelné úrovni až do značně vysokých teplot.

Dále byly provedeny četné studie vlivu různých příměsí (např. C, Si, Cr, Ta) na oxidační vlastnosti diboridů Hf a Zr. Významné zvýšení oxidační odolnosti bylo zjištěno při 20 vol.% SiC jakožto druhé fáze. Velmi podstatný je zde obsah fáze SiC. Pozitivních účinků je dosaženo oxidací křemíku, uhlík však oxiduje za vzniku CO, který má vysoký tlak sytých par a tím snižuje oxidační odolnost karbidů přechodových kovů [10].

Vysokoteplotní keramika na bázi sloučenin ZrB₂ nebo HfB₂ a SiC vykazuje relativně dobré oxidační chování při obloukovém ohřevu až do teploty tání základního materiálu. Zároveň nedochází k výraznému růstu oxidační rychlosti při vzrůstajícím tlaku sytých par na rozhraní [11].

2.2.2. Oxidační odolnost ZrB₂-SiC

Analýza SEM/EDS vzorku ZrB₂ + 20 vol% SiC žíhaného 2h v proudu vzduchu při teplotě 1600°C zjistila přítomnost fází ZrB₂ a SiC v nezoxidované oblasti a přítomnost Zr a Si v základním materiálu. V zoxidované části převládá obsah Zr vyjma povrchu, kde je dominantně zastoupen Si, v podobě borosilikátového skla (SiO₂ + B₂O₃). Vnější část tohoto skla je obohacena o SiO₂, vzhledem k vyššímu výparu B₂O₃. ZrO₂ tvoří matici borosilikátového skla a brání jeho narušení působením smykových sil [2].

Tlak sytých par Zr (nebo Hf) je dostatečně nízký pro zachování adhezní oxidové vrstvy. Ačkoli je tlak B₂O₃ vysoký, aktivita bóru je ve sloučeninách ZrB₂ a HfB₂ značně redukována. Navíc se tento tlak snižuje směrem od povrchové vrstvy do objemového

materiálu. Tím dochází k jeho přednostnímu výparu z povrchu a není tak významně narušena oxidová vrstva.

Ochranná vnější vrstva je dominantně tvořená SiO_2 . Vzroste-li její tloušťka, je snížen transport O_2 a jeho tlak se snižuje. Naopak vzrůstá tlak SiO a tím dochází k narušení ochranné vrstvy SiO_2 . Následně je opět vytvořena vrstva SiO_2 z par SiO a dochází k obnově ochranné funkce. Jedná se o cyklický proces, kdy se střídá protektivní a neprotektivní fáze vnější oxidové vrstvy [2].

Studie [12, 13] diskutují konvekci taveniny $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ k povrchu, která je způsobena objemovou změnou při oxidaci. Oxid kovu (ZrO_2) precipituje z taveniny v blízkosti povrchu po odpaření B_2O_3 . Precipitace je zřejmě způsobena vyšší rozpustností oxidu kovu v borosilikátovém skle než v čistě silikátovém skle [12].

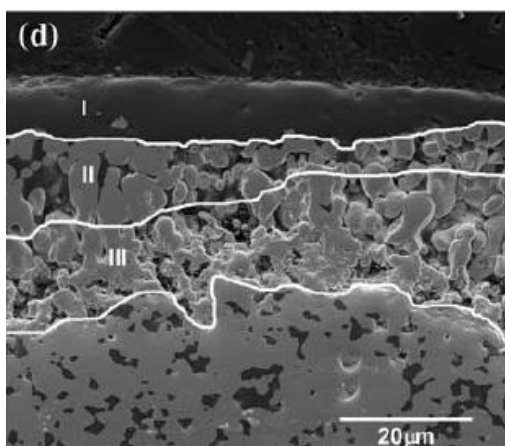
Vlivem teplotních a tlakových gradientů, které jsou v materiálu přítomny za testování obloukovým ohřevem, je touto metodou zjištěna značně nižší oxidační rychlost než v případě RF ohřevu. Lze přepokládat shodný výsledek i v porovnání obloukového ohřevu a ohřevu v peci. Tento systém se zdá být teplotně omezen teplotou tání ochranné vrstvy či základního materiálu spíše než vysokým tlakem sytých par na rozhraní [14]. Jedná se tedy o materiál s relativně dobrou oxidační odolností, která je dosažena vhodnou kombinací termodynamických vlastností oxidů SiO_2 , B_2O_3 a ZrO_2 .

2.2.3. Oxidační odolnost $\text{HfB}_2\text{-SiC}$

Byla testována oxidační odolnost $\text{HfB}_2 - 20 \text{ vol.}\% \text{ SiC}$ připraveného plazmovým sintrováním [15]. Vzorky byly žháný v peci (MoSi_2 a ZrO_2) a vystaveny teplotám 1400 až 2000 °C ve vzduchu po 1 h. Pro srovnání byl stejný materiál žhán obloukovou tryskou (arc jet) simulující opětovný vstup do atmosféry. Oxidační vlastnosti byly následně určeny měřením hmotnostního příbytku na jednotkovou plochu povrchu a tloušťky zoxidované vrstvy.

Pod teplotou 1800 °C je zoxidovaný povrch tvořen třemi vrstvami (viz obr. 2). Vnější ochranná vrstva se skládá převážně z Si a O ve formě amorfního SiO_2 , který souvisle pokrývá

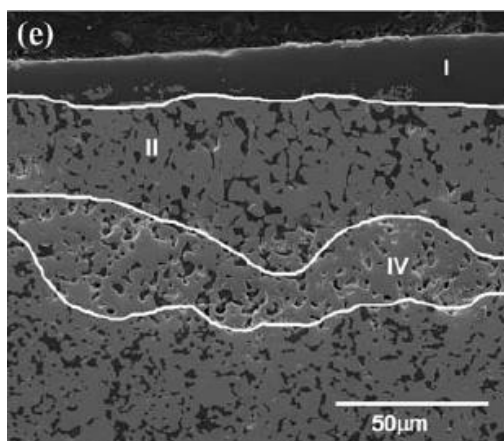
celý povrch při 1600 °C. Do teploty 1550 °C byl pozorován také B₂O₃ [16]. Tloušťka této vrstvy vzrůstá s teplotou od 10 až 20 μm při 1600 °C do svého maxima 100 μm při 1900 °C. Ve vrstvě se již při teplotě 1500 °C začínají tvořit bublinky, které mají zásadní vliv na morfologii SiO₂ při teplotách kolem 1900 °C. Druhá vrstva je tvořena SiO₂ infiltrovanou do porózní vrstvy HfO₂, která se začíná objevovat při teplotě 1400 – 1500 °C o tloušťce 10 μm a svého maxima dosahuje při teplotě 1700 °C. Třetí vrstvu tvoří porózní vrstva HfO₂ obsahující inkluze Si-O-C, která se vyskytuje v teplotním rozmezí 1400 °C a 1700 °C. Obsah inkluzí indikuje částečnou oxidaci SiC.



Obr. 2: SEM oxidová vrstva při teplotě žhání 1700 °C, I-SiO₂, II-HfO₂ s SiO₂, III-HfO₂ s inkluzemi Si-O-C, převzato z [15].

Nad teplotou 1800 °C jsou zachovány první dvě vrstvy SiO₂ a HfO₂, ale třetí vrstva je tvořena HfB₂ s inkluzemi Si-O-C (viz obr. 3). Mezi 1800 a 1900 °C dochází k fázové transformaci HfB₂ z jednoklonné na tetragonální, což má za následek zmenšení objemu o 3,5 %. Tím je zvýšena porozita, která usnadňuje pronikání SiO₂. Pro čisté HfB₂ byl zaznamenán signifikantní vliv přechodu fází na oxidační vlastnosti [17], který je přítomností SiO₂ zřejmě tlumen. Zároveň se mění tvar HfB₂ zrn z rovnoosých na kolumnární a snižuje se viskozita SiO₂. Proudění křemičitého skla a vzrůst porozity HfO₂ jsou tedy klíčové parametry mající za následek rychlý vzrůst hmotnosti a tloušťky oxidové vrstvy.

V teplotním rozmezí 1400 – 1800 °C hmotnostní příbytek na jednotkovou plochu nepřekročil 1 mg/100 °C, mezi teplotou 1800 °C a 1900 °C byl však zaznamenán výrazný skok o 4 mg, což je patrné při srovnání obr. 2 a obr. 3. Vzorek žháný při obloukovou tryskou 3,6 min za teploty 1450 – 1570 °C vykazoval tloušťku zoxidované vrstvy více než 2× vyšší (~ 7 μm oproti ~ 18 μm) v porovnání se vzorkem žháným v peci vyhřáté na teplotu 1500 °C po dobu 4 min.



Obr. 3: SEM oxidová vrstva při teplotě žhání 1800 °C, I-SiO₂, II-HfO₂ s SiO₂, IV-HfO₂ s SiO₂ a s inkluzemi Si-O-C, převzato z [15].

Zároveň je po obloukovém žhání patrná nižší tloušťka ochranné vnější vrstvy SiO₂ 0 - 0,8 μm oproti výsledkům získaným z pece 0,5 – 5 μm. (Výsledky získané z pecí MoSi₂ a ZrO₂ jsou srovnatelné.) To může být způsobeno přechodem oxidace z pasivního módu na aktivní vlivem nízkého tlaku uvnitř trysky < 1 atm. Aktivní oxidace SiC pak může vést k odpaření amorfnní vrstvy SiO₂ ve formě SiO. Nižší tloušťka SiO₂ může následně způsobit rychlejší oxidaci materiálu a zvýšit hloubku oxidové vrstvy. Vnější vrstva SiO₂ může být částečně odstraněna také smykovými silami plazmatu. Vliv těchto procesů začíná být signifikantní s rostoucí teplotou, kdy SiO₂ zvyšuje svoji viskozitu.

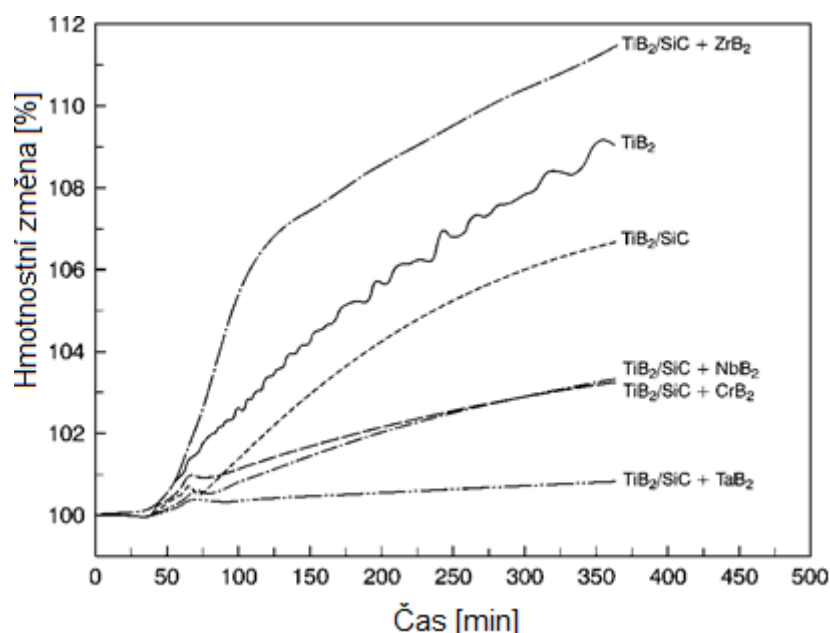
2.2.4. Možnosti zvýšení oxidační odolnosti

Dalšího zlepšení oxidačních vlastností může být dosaženo přidavným prvkem umožňujícím vytvoření robustnější ochranné amorfnní vrstvy s SiO₂, které by vedlo ke zvýšení viskozity či teploty tání nebo ke stabilizaci MeO₂ krystalické fáze (oddálení fázových přeměn).

Jednou z možností je přidání různých kombinací NaO₂, Al₂O₃ a/nebo B₂O₃ pro zvýšení obsahu MeO₂ [18, 19]. Snížením rozpustnosti MeO₂ je možné zpomalit transport MeO₂ z porózní vrstvy do amorfnní vrstvy SiO₂ a tím potlačit vytváření nových pórů.

Borosilikátové sklo obsahující prvky přechodových kovů skupiny IV. -VI. má tendenci k fázové separaci neboli nerozpustnosti složek [20]. Takové systémy vykazují

zvýšenou viskozitu, což vede k omezení rychlosti difúze kyslíku oxidovou vrstvou (Stokes-Einsteinova rovnice). Dalším benefitem je zvýšení teploty likvidu, které má za následek zvýšení rychlosti odpařování bóru. Nerozpustnost oxidů je podpořena zvyšujícím se silovým polem kationtu kovu podle rovnice z/r^2 , kde z je valence (vaznost) a r je iontový poloměr. Silnější iontové pole kationtů Ti, Nb, Ta, Mo, Cr a V oproti Zr předurčuje tyto prvky k využití pro účinnější separaci fází borosilikátového skla na povrchu ZrB_2 -SiC. Studium možnosti kontroly oxidační odolnosti fázovou separací se detailně zabývá studie [2]. Jejím výsledkem je zvýšení oxidační odolnosti ZrB_2 -SiC modifikací 5 – 20 mol.% TaB_2 , VB_2 , NbB_2 , TiB_2 a CrB_2 (viz obr. 4). Stejný princip byl úspěšně aplikován i u další neoxidové keramiky: TiB_2 , Ti_3SiC_2 a Si_3N_4 .



Obr. 4: Izotermická TGA oxidace keramiky ZrB_2 -SiC při 1300 °C modifikované 10 mol% TaB_2 , VB_2 , NbB_2 , TiB_2 a CrB_2 , převzato z [2].

2.2.4. Oxidační vlastnosti karbidů a nitridů přechodových kovů

Karbidy a nitridy Zr nebo Hf nedosahují v oxidační odolnosti diboridů těchto prvků. Tlak sytých par CO, vytvořeném na rozhraní ZrC - ZrO_2 a HfC - HfO_2 , převyšuje $1,01 \times 10^5$ Pa při 1730 °C pro oba systémy. Tento vysoký tlak limituje použití Zr a Hf karbidů [2]. Primární oxidovou bariéru tvoří v systémech Zr a Hf poměrně stabilní kyslíko-karbidové intermediální fáze. Vzniká porézní struktura s přítomností uhlíkových mezivrstev mezi povrchovým oxidem

a základním materiálem. Na zvýšení jejich stability by mohl mít pozitivní vliv přidavek kovů vzácných zemin, např. Sc, které tvoří stabilní kyslíko-karbidové fáze.

Nitridy přechodových kovů IV. B skupiny vykazují poměrně nízkou oxidační odolnost, která limituje jejich využití za vysokých teplot. Vyznačují se však výbornými elektrickými a mechanickými vlastnostmi, především vysokou tvrdostí. Oxidační odolnost je navíc možno pozitivně ovlivnit přidáním dalšího prvku (například křemíku), což bude demonstrováno v rámci studia tenkých vrstev na bázi diboridů přechodových kovů v následující kapitole.

2.3. Tenké vrstvy na bázi diboridů přechodových kovů

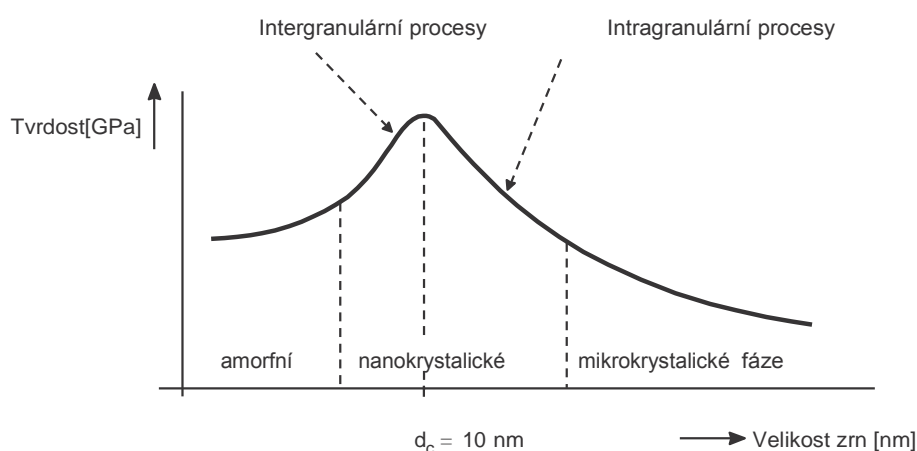
2.3.1. Struktura a vlastnosti nanokompozitních tenkých vrstev

Dosud diskutované zdroje se věnovaly především diboridům přechodových kovů ve formě objemového materiálu, vyrobeného převážně sintrováním. Tyto materiály lze však rovněž připravit v podobě tenkých vrstev. V posledních letech byla pozornost soustředěna na tvorbu vrstev, kde se vedle přechodového kovu a bóru v materiálu vyskytují i další dva nebo dokonce tři prvky. Vznikají tak složité multikomponentní systémy obsahující dvě a více oddělených fází s nanokrystalickou a/nebo amorfní strukturou. Tímto uspořádáním je dosaženo výrazného funkčního zlepšení tenkovrstvých materiálů. Důvodem je malá velikost zrn, kterými je materiál tvořen ($d_c < 10$ nm) a podstatně významnější role hranic zrn v porovnání s běžnými hrubozrnnými materiály. V okamžiku, kdy začíná být vliv povrchu zrn srovnatelný či dominuje nad vlivem jejich objemu, se začínají uplatňovat nové procesy. Interakce okolí zrn a jejich sklouzávání umožňují vznik nových vlastností, které jsou rozdílné od vlastností jednotlivých složek i jejich vzájemného součtu [21]. Tvrdost nanokompozitní vrstvy o dvou fázích lze popsat rovnicí:

$$H_n > \frac{H_1 V_1 + H_2 V_2}{V_n}$$

Kde $H_{1,2}$ jsou tvrdosti jednotlivých fází, $V_{1,2}$ objemy fází, V_n celkový objem nanokompozitní vrstvy a H_n její tvrdost. Obecně lze říci, že vhodným poměrem velikosti zrn a jejich rozhraní lze u nanokompozitních vrstev dosáhnout vysoké tvrdosti nad 40 GPa.

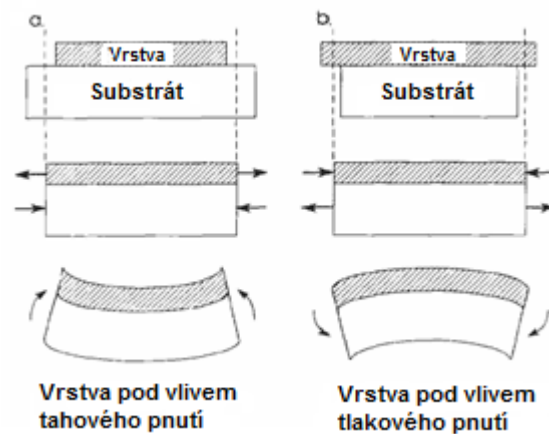
Závislost tvrdosti na velikosti zrn je patrná z obrázku 5. Maximální hodnoty nabývá tvrdost při definované kritické velikosti zrn d_c ($d_c = 10$ nm). Při nadkritické velikosti zrn se na celkové tvrdosti podílí především působení jednotlivých zrn. Při podkritické hodnotě velikosti zrn je pak zaznamenáno jeho oslabení a do popředí se dostává vliv rozhraní zrn, který způsobuje výraznější pokles tvrdosti.



Obr. 5: Vliv velikosti zrn na strukturu fází a na tvrdost nanokompozitních materiálů, převzato z [21].

Kontrolou obsahu fází a různého prvkového složení nanokompozitních tenkých vrstev je možné také regulovat charakter a hodnoty vnitřního pnutí, zlepšit oxidační odolnost a ořezuvzdornost, či dosáhnout žádoucích elektrických a optických vlastností.

Vnitřní pnutí má zásadní význam pro aplikaci tenkých vrstev v praxi. Vysoké hodnoty vnitřního pnutí totiž negativně ovlivňují kvalitu, stabilitu a adhezi vrstvy i samotný substrát. Zbytkové vnitřní pnutí přetrvává v materiálu i bez působení vnějších sil. Bývá způsobeno odlišnými koeficienty teplotní roztažnosti vrstvy a substrátu (tepelné pnutí) nebo energií dodanou do vrstvy při její depozici vedoucí k tvorbě defektů vrstvy (růstové pnutí). Podle jeho účinku na materiál definujeme dva typy vnitřního pnutí – tahové a tlakové. Tvorba zbytkového vnitřního pnutí během depozice je znázorněna na obrázku 6.



Obr. 6: Působení tahového (a) a tlakového (b) pnutí vrstev na substrát, převzato z [22].

Tahové pnutí vrstvy a jeho účinky na substrát jsou znázorněny na levé straně obrázku 6 (a). Jeho hodnoty se uvádějí v kladných hodnotách GPa. Působením povrchových tahových sil má vrstva nejprve tendenci ke smrštění vzhledem k substrátu a vytvořené tahové pnutí ve vrstvě je následně kompenzováno tlakovým pnutím substrátu. To je způsobeno snahou materiálu o vytvoření shodné délky substrátu a vrstvy. Přesto nejsou okrajové vnější síly kompenzovány a zbytkové tahové napětí ve vrstvě způsobuje konkávní zakřivení substrátu. Působením tahového pnutí je materiál roztažen a tenká vrstva má sklon k snadnějšímu šíření mikrotrhlin, v případě jejich vzniku. Tím dochází ke zhoršení lomové houževnatosti materiálu [23].

Tlakové pnutí vrstev a jeho vliv na substrát je znázorněn na pravé straně obrázku 6 (b). Tlakové pnutí se podle konvence uvádí v záporných hodnotách GPa. Materiál je pod jeho působením stlačován a zmenšuje svůj objem. Při vysokých hodnotách tlakového pnutí může být poškozena soudržnost tenké vrstvy na substrátu, zvláště pokud je tloušťka vrstvy vysoká. Tlakové pnutí ve vrstvě způsobuje vznik kompenzačních tahových sil v substrátu a substrát je výsledným silovým působením zakřiven konvexně. Z hlediska zachování kvality vrstev se jeví jako příznivější pnutí tlakové s absolutními hodnotami pod 2 GPa. U nanokompozitních vrstev může být jeho hodnota optimalizována až na méně než 0,5 GPa.

2.3.2 Nanokompozitní tenké vrstvy na bázi diboridu titanu

V uplynulých letech byla tenkovrstvým materiálům na bázi diboridů přechodových kovů věnována poměrně značná pozornost. Předmětem studií byly především jejich mechanické, tribologické a elektrické vlastnosti. Naopak velmi slibné tepelné a oxidační chování tohoto materiálu v podobě tenkých vrstev bylo doposud poněkud opomíjeno. Jako nejperspektivnějším zástupcem je z pohledu posledních dvou zmíněných vlastností diborid hafnia [4, 11].

Hlavním tématem studií jsou nanokompozitní vrstvy na bázi diboridu titanu. Diboridům zirkonia a hafnia ve formě tenkých vrstev se dosud v literatuře velká pozornost nevěnovala. Jejich vlastnosti a strukturu lze však odhadnout z chování vrstev obsahujících titan, vzhledem k velmi podobným vlastnostem a struktuře všech diboridů přechodových kovů IV. B skupiny.

Studie [24] se zabývá výzkumem nanokompozitních vrstev Ti-B-C-N a Ti-Si-B-C-N založených na diboridu titanu, které jsou zajímavé především z pohledu tribologických vlastností. Hlavním cílem práce je výzkum struktury a vlastností vrstev Ti-Si-B-C-N s ohledem na množství křemíku přidaného do vrstev Ti-B-C-N. Vrstvy byly deponovány DC naprašováním pomocí dvou nevyvážených magnetronů s kompozitními terči 80 mol.% TiB_2 – 20 mol.% TiC a 40 mol.% TiB_2 – 60 mol.% TiC a Si terče. Výkon přivedený na kompozitní terč TiB_2 – TiC byl 700 W, výkon na Si terč se pohyboval v rozmezí od 0 do 300 W. Pracovní plyn byl tvořen směsí argonu a dusíku. Zkoumán byl vliv depozičního výkonu Si terče na mikrostrukturu, mechanické a tribologické vlastnosti deponovaných vrstev (viz tabulka 3).

Vrstvy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakce a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Nanokompozitní vrstvy Ti-Si-B-C-N se skládají z tuhých roztoků $(\text{Ti}, \text{C}, \text{N})\text{B}_2$ a $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ nanokrystalů, které vyplňují amorfní matici TiSi_2 a SiC obsahující komponenty C, SiB_4 , BN, CN_x , TiO_2 a B_2O_3 . Přidáváním křemíku do vrstev Ti-B-C-N, tedy zvyšováním výkonu Si terče, se postupně snižuje intenzita píků TiB_2 a TiC až se struktura přeměňuje na čistě amorfní při výkonu 300 W na Si terč.

Tribologické vlastnosti byly určeny metodou ball-on-disc. Pozitivní dopad na tribologické vlastnosti vrstev Ti-B-C-N, zejména na koeficient tření, mělo přidání malého

množství křemíku. Nejnižší naměřený koeficient tření (0,15) byl získán při výkonu na Si terč v rozmezí 25 až 50 W. Tento výsledek je vysvětlován chemickou reakcí křemíkových sloučenin s okolní vlhkostí za vzniku lubrikačních vrstev SiO₂ a Si(OH)₂.

Tvrdość vrstev H a Youngův modul E byly stanoveny nanoindentorem vybaveným Berkovichovým diamantovým hrotem. Vrstvy vykazovaly poměrně vysokou tvrdość okolo 35 GPa a hodnoty H/E (0,098), indikující lomovou houževnatost materiálu. Rostoucí obsah křemíku naopak vedl k pozvolnému poklesu tvrdości materiálu, které je zřejmě způsobeno snižováním podílu tvrdé krystalické fáze TiB₂ a zvýšením vlivu fáze amorfni.

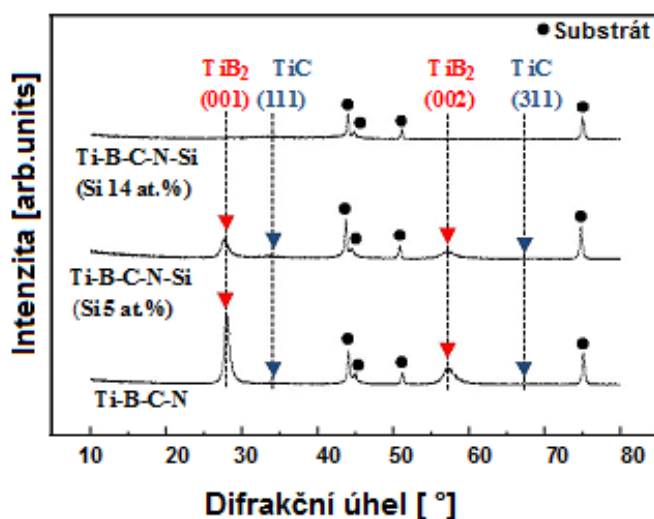
Tabulka 3: Podmínky procesu a mechanické a tribologické vlastnosti vrstev Ti-Si-B-C-N, převzato z [24].

Podmínky procesu		Mechanické a tribologické vlastnosti				
Výkon TiB ₂ -TiC terč [Watt]	Výkon Si terč [Watt]	H ¹⁾ [GPa]	E ¹⁾ [GPa]	H/E	COF ¹⁾	W _N ¹⁾ [$\times 10^{-7}$ mm ³ /Nm]
80 mol% TiB ₂ – 20 mol% TiC [700 Watt]	0	41.74	399.36	0.1045	0.359	3.34
	50	36.02	368.88	0.0976	0.151	6.13
	100	36.90	376.76	0.0979	0.503	3.06
	150	34.32	355.70	0.0965	0.408	10.58
	200	28.87	317.78	0.0908	0.549	2.06
	250	26.45	302.30	0.0875	0.387	351.48
	300	25.48	292.92	0.0870	0.607	497.14
40 mol% TiB ₂ – 60 mol% TiC [700 Watt]	0	35.71	344.71	0.1036	0.271	9.75
	25	36.69	372.31	0.0985	0.164	6.68
	50	34.07	363.26	0.0938	0.408	15.32
	100	33.83	364.28	0.0929	0.347	8.36
	150	31.78	330.81	0.0961	0.436	16.43
	200	27.68	308.95	0.0896	0.260	5.85
	250	29.02	311.17	0.0933	0.394	16.99
	300	27.18	300.72	0.0904	0.405	9.75

1) H (Tvrdość), E (Youngův modul), COF (Koeficient tření), W_N (Normalizovaná rychlost opotřebení)

Obdobný nanokompozitní materiál Ti-Si-B-C-N je zkoumán v nedávné studii [25]. Autoři se zde opět věnují vlivu obsahu křemíku na strukturu a mechanické vlastnosti, ale navíc také na pnutí a morfologii povrchu. Vrstvy byly připraveny magnetronovým rozprašováním kompozitního terče TiB₂-TiC (80 mol.% TiB₂ + 20 mol.% TiC) a čistého Si terče v Ar-N₂ atmosféře při pracovním tlaku 4×10^{-1} Pa. Kompozitní terč byl rozprašován s výkonem 700 W a výkon na Si terč se pohyboval v rozmezí 0 až 300 W. Substráty (ocel, Si) byly udržovány na plovoucím potenciálu –50 V.

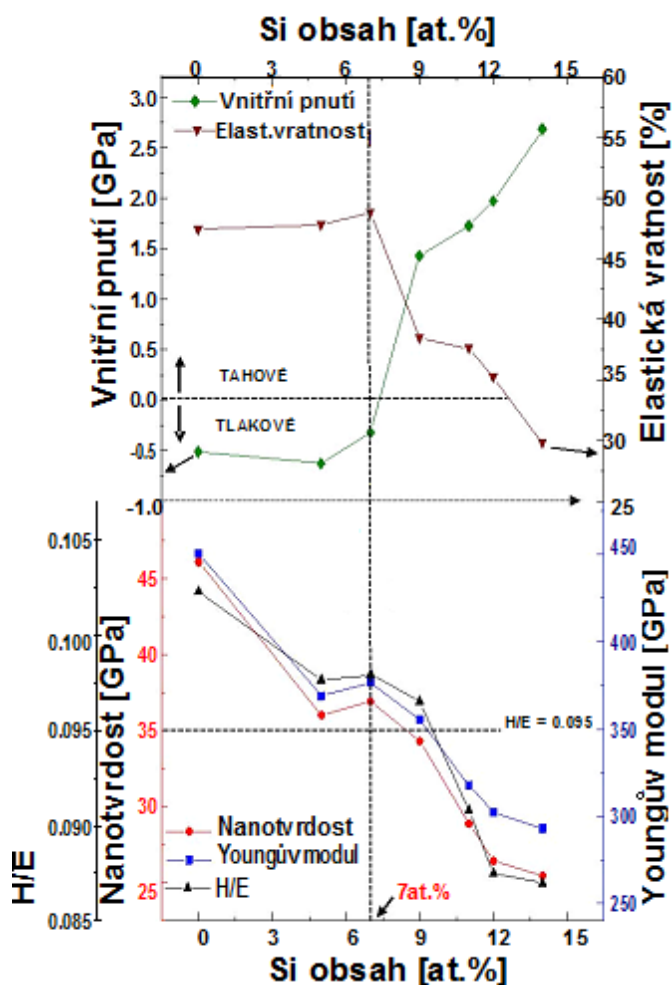
Vrstvy Ti-Si-B-C-N tvoří nanokompozitní materiál skládající se z krystalických zrn TiB_2 , TiC a TiSi_2 , jejichž okolí vyplňuje amorfnní fáze. Rentgenogram vrstev je znázorněn na obrázku 7. Přídavek křemíku do vrstev vede k precipitaci nanokrystalických zrn TiSi_2 a tvorbě amorfnní SiC fáze. Při nízkém obsahu těchto fází ve struktuře (do obsahu 7 at.% křemíku) vrstvy vykazovaly vysokou tvrdost ($H \geq 35$ GPa), podíl tvrdosti a Youngova modulu ($H/E \geq 0,0095$ GPa) a elastickou vratnost ($W_e > 50$ %). Všechny tyto veličiny jsou zobrazeny na obrázku 8 v závislosti na obsahu křemíku ve vrstvách. Mechanické vlastnosti vrstev byly opět stanoveny nanoindentačním testem s Berkovichovým diamantovým hrotem. Přestože s rostoucím zastoupením křemíku dochází k postupnému snižování tvrdosti vrstev (viz obr. 8), z těchto výsledků je patrné, že vrstvy Ti-Si-B-C-N s obsahem křemíku do 7 at.% poskytují velmi dobrou oteřuvzdornost s vysokou lomovou houževnatostí.



Obr. 7: Rentgenogram vrstev Ti-B-C-N a Ti-B-C-N-Si pro Si 5 at.% a 14 at. %, převzato z [25].

Zbytkové vnitřní pnutí bylo vyhodnoceno laserovým měřením zakřivení substrátu před a po depozici. Tlakové vnitřní pnutí s hodnotami okolo 0,6 GPa se projevilo u vrstev Ti-Si-B-C-N s obsahem křemíku do 7 at.%. Při obsahu Si 9 at.% byl pozorován přechod pnutí od tlakového k tahovému, jehož maximální hodnota (2,6 GPa) byla naměřena při obsahu Si 14 at.% (viz obr. 8). Byl zaznamenán pozitivní účinek křemíku na morfologii povrchu vrstev, zřejmě díky amorfnní SiC fázi, která optimalizuje velikost zrn TiB_2 a TiC během růstu vrstvy. Průměrná drsnost vrstev (R_a) byla stanovena mikroskopií atomárních sil. Vrstva Ti-Si-B-C-N

s 5 at.% vykazovala hladší povrch s drsností okolo 0,19 nm oproti vrstvě Ti-B-C-N s drsností 1,23nm.



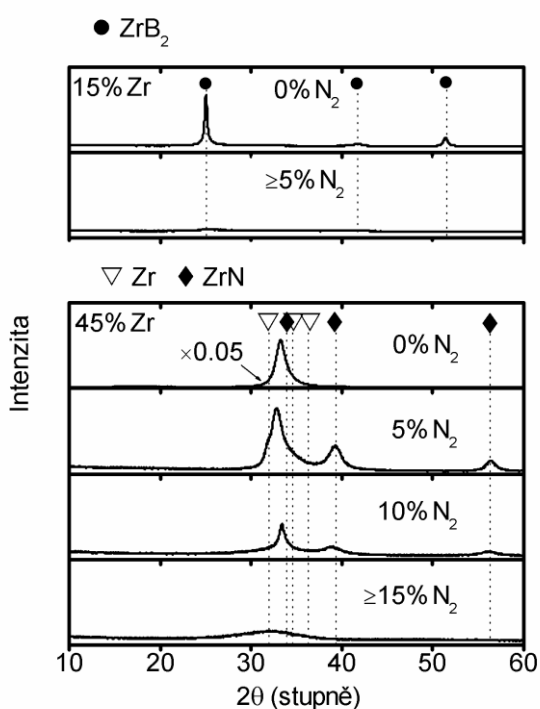
Obr. 8: Vnitřní pnutí, elastická vratnost, nanotvrdost, Youngův modul pružnosti a poměr H/E vrstev Ti-B-C-N-Si jako funkce obsahu Si v at.%, převzato z [25].

2.3.3. Nanokompozitní tenké vrstvy na bázi diboridu zirkonia

Nanokompozitním vrstvám Zr-B-C-N, připraveným pulzním magnetronovým naprašováním, se věnuje článek [26], který vznikl na katedře fyziky ZČU v Plzni. Vrstvy byly deponovány rozprašováním terče B₄C-Zr (s 15 % nebo 45 % zirkonu v erozní zóně terče) ve směsi dusíku a argonu při celkovém pracovním tlaku 0,5 Pa. Podíl dusíku ve směsi se pohyboval od 0 do 50 %. Na planární nevyvážený magnetron byl připojen pulzní DC zdroj pracující s frekvencí 10 kHz a duty-cyklem 85 %. Substráty (Si, sklo) byly během depozice udržovány na plovoucím potenciálu a vyhřívány na teplotu 450 °C. Cílem byla příprava

vysoce hladkých vrstev bez povrchových defektů a výzkum poměru pracovních plynů N-Ar na složení, mechanické vlastnosti a elektrickou vodivost vrstev Zr-B-C-N.

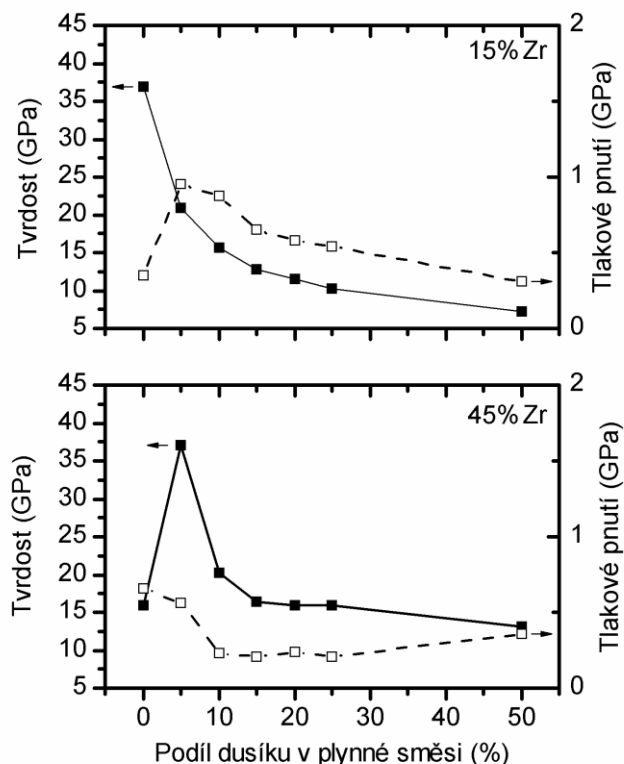
Prvkové složení vrstev bylo analyzováno spektroskopií Rutherfordova zpětného rozptylu (RBS) a struktura byla zkoumána pomocí rentgenové difrakce. Vrstva Zr-B-C-N připravená v čistě argonové atmosféře s 15 % Zr v erozní zóně terče, je charakterizována difrakčními píky odpovídajícími hexagonálnímu ZrB_2 . Přidání dusíku do výbojové směsi má za následek rozšíření a pokles intenzity difrakčních píků ZrB_2 , což nasvědčuje poklesu velikosti zrn materiálu. V rentgenogramu na obrázku 9 je patrný široký difrakční pik, který je zřejmě způsoben vznikem amorfni fáze. Jedná se tedy o nanokompozitní materiál tvořený nanokrystalickými zrny na bázi ZrB_2 a amorfni fází tvořenou pravděpodobně atomy bóru, uhlíku a dusíku. Při obsahu dusíku v plynné směsi $\geq 15\%$ je materiál již zcela amorfni. Morfologie povrchu byla vyhodnocena mikroskopií atomárních sil (AFM), vysoce kvalitního povrchu bylo dosaženo optimalizací délky napěťového pulzu, při kterém je znemožněn vznik oblouků vedoucích k defektům ve vrstvě.



Obr. 9: Rentgenogram vrstev Zr-B-C-N připravených s 0, 5, 10 a 15 % N_2 , převzato z [26]

Mechanické vlastnosti (tvrdost, efektivní Youngův modul, elastická vratnost) byly stanoveny indentačním testem s Vickersovým diamantovým hrotem. Hodnoty tvrdosti klesají s rostoucím podílem dusíku od 37 GPa při 0 % N k 13 GPa při 50 % N pro terč s 15 % Zr v

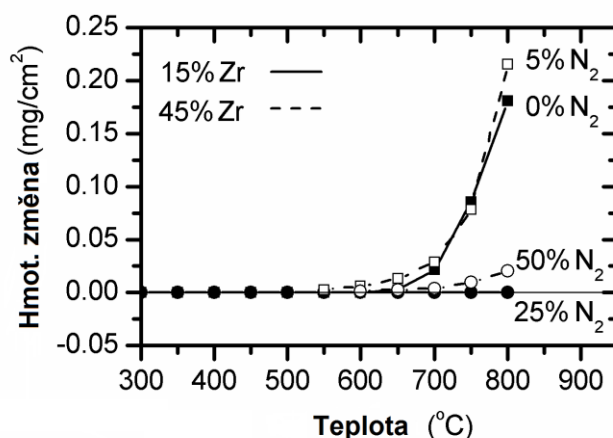
erozní zóně. Hodnota tvrdosti 37 GPa je vyšší než pro čisté ZrB_2 , což může být vysvětleno nadstechiometrickým složením vrstev ve prospěch bóru ($Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$). Pro terč se 45 % Zr byla nejvyšší tvrdost (37 GPa) zaznamenána u vrstvy s 5 % dusíku v plynné směsi, kdy je vytvořena nanokompozitní vrstva $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$. Společně s vnitřním pnutím, vyhodnoceným profilometrií a užitím Stonyho formule, jsou závislosti tvrdosti na obsahu dusíku znázorněny na obrázku 10.



Obr. 10: Tvrdost a tlakového pnutí vrstev Zr-B-C-N (připravených s 15 % nebo s 45 % zirkonia v erozní zóně terče) jako funkce obsahu dusíku v pracovním plynu, převzato z [26].

Elektrická vodivost vrstev na nevodivých skleněných substrátech byla měřena standardní čtyřbodovou metodou. Přidáváním dusíku do vrstev Zr-B-C-N elektrická vodivost klesá v důsledku dominantního vlivu nevodivé amorfni fáze oproti elektricky vodivým zrnům ZrB_2 . Vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ připravená v čistě argonové atmosféře s 15 % zirkonia v erozní zóně terče, vykazuje vysokou elektrickou vodivost při měrném elektrickém odporu $2,3 \times 10^6 \Omega m$. V případě vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$, připravené v atmosféře s 5 % dusíku a s 45 % zirkonia v erozní zóně terče však malé procento dusíku snížilo měrný elektrický odpor materiálu na hodnotu $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$, zřejmě v důsledku zvýšení hustoty nebo vytvořením vodivých kanálů u nanokompozitního materiálu.

Oxidační odolnost vrstev byla testována termogravimetrií v proudícím syntetickém vzduchu. Se zvyšujícím se obsahem dusíku ve vrstvách Zr-B-C-N roste počet vazeb Zr a B s dusíkem (je omezena tvorba oxidů B_2O_3 , ZrO_2) a tím je zvýšena oxidační odolnost materiálu. Z obrázku 11 je patrné, že nedochází k hmotnostní změně pro vrstvu $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ do $650\text{ }^\circ\text{C}$ a pro vrstvu $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ do $550\text{ }^\circ\text{C}$. Amorfni vrstva $Zr_7B_{34}C_8N_{49}$ vykazovala oxidační odolnost do $800\text{ }^\circ\text{C}$.



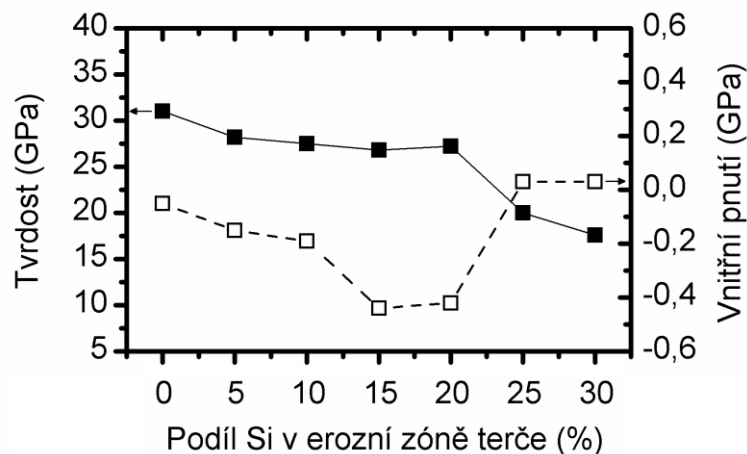
Obr. 11: Změna hmotnosti vrstev Zr-B-C-N (obsah dusíku 0 %, 5 %, 25 % a 50 % v pracovním plynu a 15 % nebo se 45 % zirkonia v erozní zóně terče) jako funkce teploty, převzato z [26]

Vzhledem k pozitivnímu vlivu přídavku křemíku do vrstev na bázi diboridů přechodových kovů na jejich oxidační odolnost a adhezi, byly na stejném pracovišti zkoumány nanokompozitní vrstvy Zr-Si-B-C-N ve studii [27]. Vrstvy byly připraveny za obdobných podmínek (uvedeny výše) pulzním magnetronovým rozprašováním kompozitního terče B_4C -Zr-Si. Podíl křemíku v erozní zóně terče se pohyboval v rozmezí 0 – 30 % při konstantním podílu zirkonia 25 %. Pracovní plyn byl tvořen směsí argonu a dusíku, s konstantním poměrem 95 % Ar + 5 % N_2 . Byl sledován vliv přídavku křemíku do vrstev Zr-B-C-N na jejich strukturu, prvkové složení, mechanické a elektrické vlastnosti. Podrobně byly zkoumány tribologické vlastnosti a oxidační odolnost vrstev.

Vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ připravená bez křemíku z terče B_4C -Zr byla vyhodnocena jako nanokompozitní materiál složený z nanokrystalických zrn ZrB_2 a z amorfni fáze tvořené

pravděpodobně atomy zirkonia, uhlíku a dusíku. Přidáváním křemíku do vrstev Zr-B-C-N dochází ke snížení obsahu Zr a B (ZrB_2) ve vrstvách Zr-Si-B-C-N a při nárůstu obsahu křemíku na terči 15 % se vrstvy stávají amorfními. Tyto výsledky dobře korelují z výsledky studie [24] zabývající se přípravou vrstev Ti-Si-B-C-N. Dalším zvyšováním obsahu křemíku ve vrstvách se snižuje obsah bóru a zvyšuje obsah zirkonia a při hodnotě 25 % křemíku na terči se začínají ve struktuře objevovat nanokrystalická zrna $ZrSi_2$, zatímco atomy bóru, uhlíku a dusíku zůstávají součástí amorfni fáze.

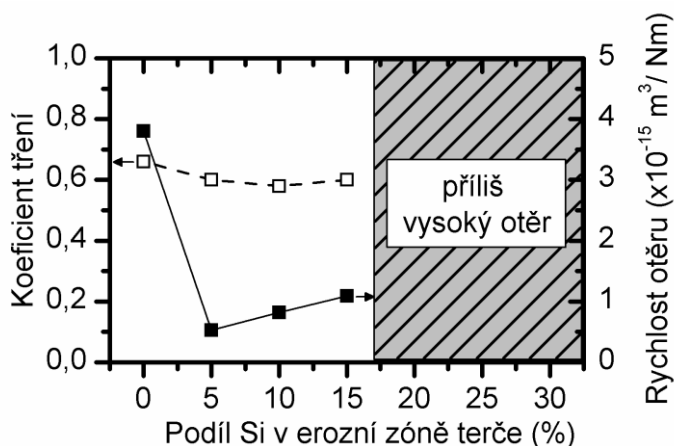
Změny ve struktuře vrstev jsou doprovázeny změnou mechanických vlastností a vnitřního pnutí (viz obr. 12). Maximální tvrdost 31 GPa byla naměřena u vrstvy $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez obsahu křemíku na terči. Tato vrstva zároveň vykazuje velmi nízké tlakové pnutí 0,1 GPa. Přidávání křemíku do vrstev Zr-B-C-N však až do hodnoty 20 % křemíku na terči nevede k výraznému snížení tvrdosti vrstev Zr-Si-B-C-N. Zároveň jsou zachovány nízké hodnoty tlakového pnutí. Nad hodnotou 20 % křemíku na terči dochází k přechodu tlakového pnutí na tahové a tvrdost klesá až na hodnotu 17 GPa při obsahu křemíku na terči 30 %. Tyto výsledky jsou ve shodě se strukturními změnami (vznik nanokrystalických zrn $ZrSi_2$).



Obr. 12: Tvrdost a vnitřní pnutí vrstev Zr-Si-B-C-N v závislosti na obsahu Si na terči (%), převzato z [27].

Tribologické vlastnosti vrstev byly vyhodnoceny technikou pin-on-disc s kuličkou karbidu wolframu. Objemový úbytek materiálu byl následně odhadnut z profilu průřezu. Vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez křemíku je charakterizována koeficientem tření 0,66 a rychlostí otěru $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ (viz obr. 13). Přidáním křemíku do vrstev Zr-B-C-N dochází k mírnému poklesu koeficientu tření a zároveň je významně snížena rychlost otěru, která nabývá svého

minima $5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ při obsahu 5 % křemíku na terči. Koeficient tření se pohybuje okolo 0,6 při obsahu křemíku na terči v rozmezí 5 – 15 %. Tento výsledek je připisován chemické reakci křemíkových sloučenin (např. Si_3N_4) s okolní vlhkostí a kyslíkem za vzniku samolubrikačních vrstev oxidu křemíku SiO_2 a hydroxidu křemíku $\text{Si}(\text{OH})_2$. Obdobné chování na přidavek křemíku bylo pozorováno u vrstev Ti-Si-B-C-N ve studii [24]. Při zvýšení obsahu křemíku na terči na 20 % dochází ke skokovému vzrůstu rychlosti otěru, který nelze přesně určit z důvodu ovlivnění tribologického testu substrátem. Tento výrazný rozdíl tribologických vlastností u vrstev s 15 % a 20 % křemíku na terči však překvapivě není doprovázen změnou struktury a mechanických vlastností vrstev. Tribologické chování těchto vrstev tak může být vysvětleno rozdílnými podíly obsahů prvků Si/N a Si/B, které zřejmě způsobují posun ve vazebné struktuře materiálu.

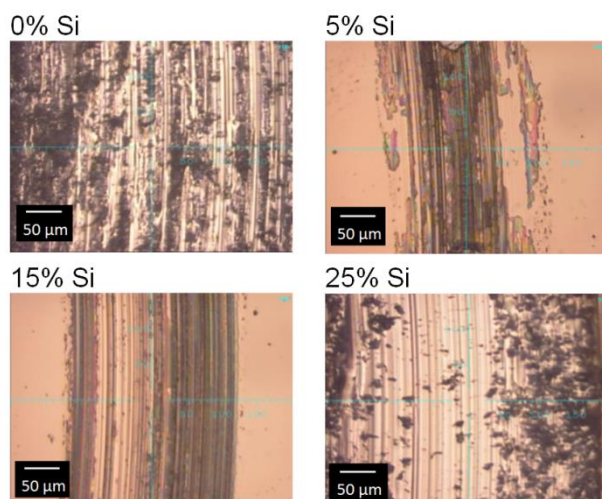


Obr. 13: Koeficient tření a rychlosti otěru vrstev Zr-Si-B-C-N v závislosti na obsahu Si na terči (%), převzato z [27].

Tribologické dráhy vrstev s 0 %, 5 %, 15 % a 25 % křemíku na terči jsou patrné z obrázku 14. U $\text{Zr}_{31}\text{B}_{47}\text{C}_{10}\text{N}_{11}$ bez křemíku je oblast tribologické dráhy WC kuličky značně drsná a její okolí obsahuje částičky materiálu odstraněné vrstvy. V případě vrstev s 5 a 15 % křemíku na terči jsou tribologické dráhy hladké, šířka drah je nižší pro vrstvu s 5 % křemíku, která zároveň vykazuje nižší koeficient tření. Při obsahu křemíku na terči 25 % vykazuje tribologická dráha značnou drsnost, způsobenou částmi vrstvy, která byla při testu odstraněna až na substrát.

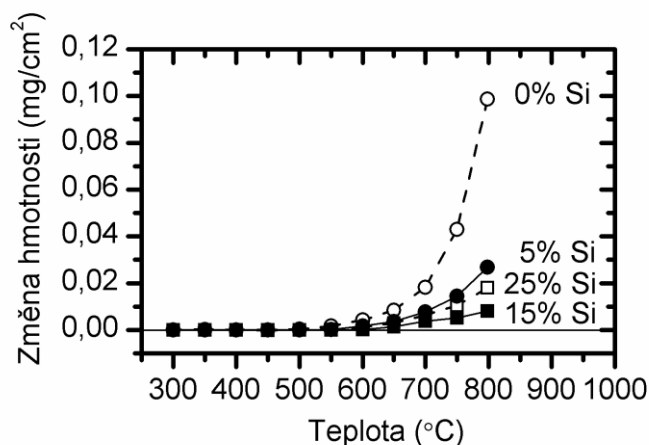
Byla zkoumána také elektrická vodivost vrstev Zr-Si-B-C-N v závislosti na obsahu křemíku na rozprašovaném terči. U většiny vrstev Zr-Si-B-C-N byla zjištěna vysoká

elektrická vodivost, kdy se měrný elektrický odpor pohyboval okolo hodnoty $5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Výjimku tvoří vrstvy s obsahem křemíku na terči 15 a 20 %, kdy se měrný elektrický odpor pohyboval okolo hodnoty $18 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Pokles elektrické vodivosti u těchto dvou vrstev je vysvětlován poklesem poměru Zr/N pod hodnotu 1.



Obr. 14: Dráhy po tribologickém testu vrstev Zr-Si-B-C-N s obsahem Si na terči 0 %, 5 %, 15 % a 25 %, převzato z [27].

Oxidační odolnost vrstev Zr-Si-B-C-N do 800 °C byla zkoumána opět na vybraných vrstvách s obsahem křemíku na terči s 0 %, 5 %, 15 % a 25 %. Oxidační odolnost materiálu je přidávkem křemíku do vrstev značně zvýšena (viz obr. 15). Zatímco vrstva $\text{Zr}_{31}\text{B}_{47}\text{C}_{10}\text{N}_{11}$ bez křemíku začíná oxidovat již při 550 °C a celkový vzrůst její hmotnosti činil $0,1 \text{ mg/cm}^2$, u amorfní vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{22}\text{B}_{28}\text{C}_6\text{N}_{23}$ s 15 % křemíku na terči začíná proces oxidace při 650 °C a celkový vzrůst hmotnosti vrstvy nepřesahuje $0,01 \text{ mg/cm}^2$. Oxidová vrstva po žíhání je v prvním případě tvořena především krystalickým ZrO_2 a B_2O_3 , v druhém případě pak směsí amorfních oxidů zirkonia, bóru a křemíku. Tento pozitivní vliv křemíku na oxidační odolnost vrstev Zr-Si-B-C-N může být vysvětlen růstem obsahu dusíku ve vrstvách, který je zastoupen v amorfní fázi Si_3N_4 . Vrstva $\text{Zr}_{26}\text{Si}_{31}\text{B}_{21}\text{C}_5\text{N}_{16}$ připravená s 25 % křemíku na terči však začíná oxidovat již při 600 °C a celkový vzrůst hmotnosti po žíhání se zvýšil na $0,02 \text{ mg/cm}^2$. Oxidační chování tohoto materiálu je zřejmě negativně ovlivněno vznikem nanokrystalických zrn ZrSi_2 a poklesem obsahu dusíku ve vrstvě.



Obr. 15: Hmotnostní změna Zr-Si-B-C-N (s obsahem Si na terči 0 %, 5 %, 15 % a 25 %) jako funkce teploty, převzato z [27].

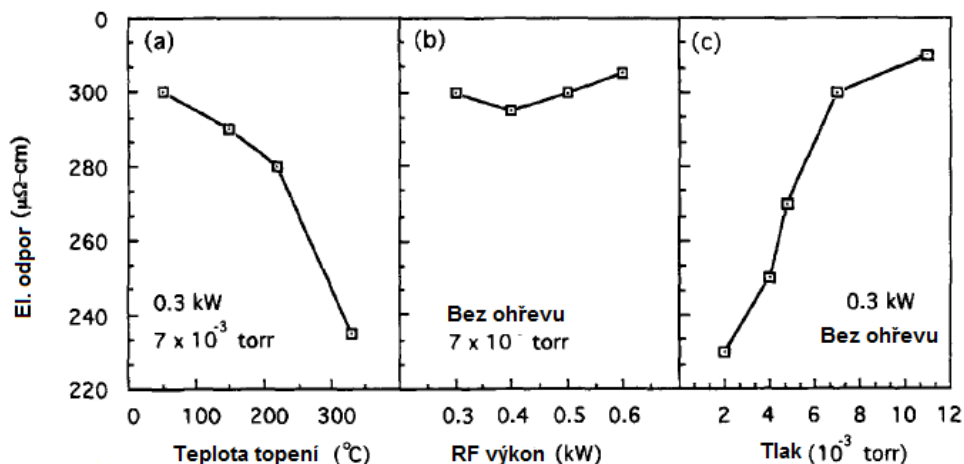
2.3.4. Tenké vrstvy na bázi diboridu hafnia

Jeden z mála dostupných článků [28] pojednávající o tenkovrstvém diboridu hafnia se věnuje pouze binárnímu systému HfB_2 v podobě tenko-vrstvých rezistorů pro použití v tepelných inkoustových tryskách tiskáren. Tento materiál musí splňovat vysoké nároky na strukturální, chemickou a elektrickou stabilitu, vzhledem k cyklickým teplotním změnám a chemickému působení inkoustu. Studie se zabývá především elektrickým odporem vrstev a vlivu teplotních cyklů na vnitřní pnutí. Vrstvy o tloušťce $0,1 \mu\text{m}$ byly deponovány r.f. naprašováním na křemíkový substrát s použitím HfB_2 terče, vyrobeného sintrováním o čistotě 99,9 %. Část experimentů pak byla provedena za použití elektrického zdroje tepla během depozice, jehož teplota se pohybovala od 100 do 400 °C.

Elektrický odpor HfB_2 vrstev nabýval maximálních hodnot 300 – 310 $\mu\Omega\text{cm}$ (viz obr. 16), tedy vyšších než v případě objemového materiálu (10 – 15 $\mu\Omega\text{cm}$). Tento výsledek byl přisouzen vlivu velikosti zrn na elektronovou vodivost. Bylo zjištěno, že vzrůstající teplota substrátu či klesající tlak argonu mají negativní vliv na elektrický odpor vrstev.

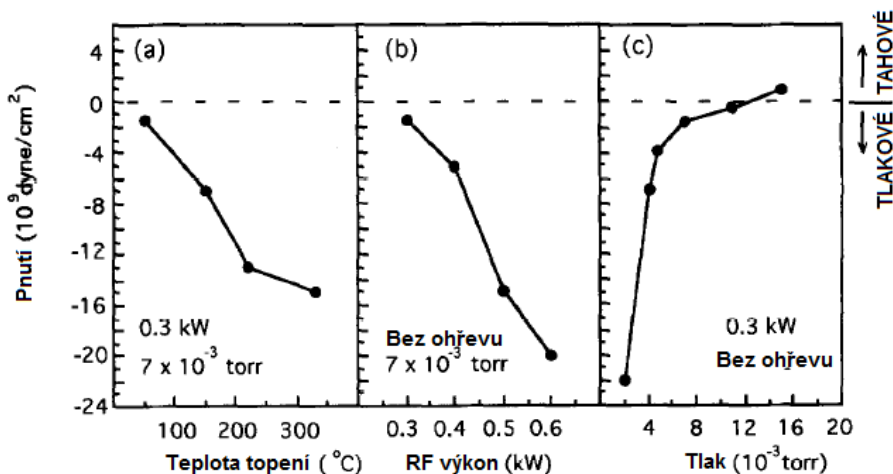
Vzrůstem teploty či výkonu zdroje dochází k růstu tlakového pnutí ve vrstvách (viz obr. 17). Je zde vyloučena možnost významného příspěvku termálního pnutí na zvýšení pnutí tlakového, neboť koeficient teplotní roztažnosti HfB_2 ($5,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) je vyšší než v případě Si substrátu ($3 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$). Vysoké kompresivní pnutí je naopak přisuzováno peening

efektu při nízkém pracovním tlaku, kdy je rostoucí vrstva bombardována energetickými částicemi plazmatu.



Obr. 16: Elektrický odpor jako funkce teploty, výkonu a tlaku, převzato z [28]

Vrstvy byly rovněž zkoumány z pohledu oxidační odolnosti. Vzorky byly vystaveny oxidové atmosféře při 450 °C po dobu 10 min až 4 h. Vnitřní vrstvy HfB₂ nevykazovaly zvýšený obsah kyslíku, což dokazuje vysokou strukturní stabilitu těchto nevodivých vrstev. Následně byl testován vývoj vnitřního pnutí vybraného vzorku s rezistivitou 300 μΩ cm během teplotního cyklu. Vnitřní pnutí vrstvy nabývalo po depozici hodnoty – 4,7 × 10⁹ dyne cm⁻¹, tepelným procesem pak bylo možno reprodukovatelně měnit hodnoty vnitřního pnutí z tahového 3 × 10⁹ dyne cm⁻¹ při 100 °C na tlakové o hodnotě – 3,5 × 10⁹ dyne cm⁻¹ při 400 °C. Tato závislost křivky pnutí na teplotě je vysvětlena interakcí tepelného a růstového vnitřního pnutí. Křivka zůstává neměnná i po osmi tepelných cyklech, což umožňuje minimalizovat tepelné pnutí vrstev při operaci inkoustové trysky.



Obr. 17: Vnitřní pnutí jako funkce teploty, výkonu a tlaku, převzato z [28]

3. Cíl diplomové práce

Pulzní magnetronová depozice vrstev Hf-B-Si-C-(N) a jejich vlastnosti

Bc. Jitka Jandová, ved. Práce Prof. Vlček (Mgr. J. Kohout/ Ing. P. Mareš)

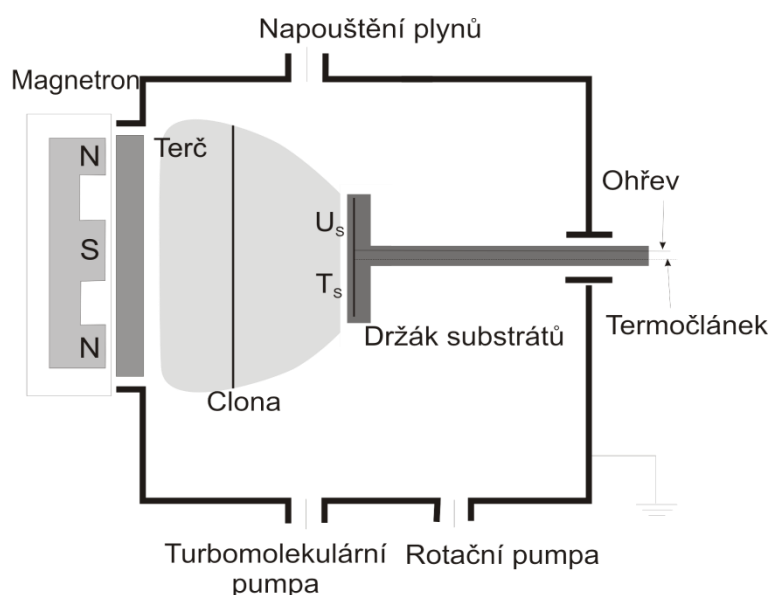
Cíle diplomové práce:

- Prostudovat současný stav problematiky v oblastech přípravy a vlastností materiálů na bázi Hf-B-Si-C-N;
- Zvládnout přípravu vrstev Hf-B-Si-C-(N) na depoziční aparatuře Balzers BAS 450;
- Zvládnout obsluhu přístrojů pro charakterizaci mechanických vlastností, tloušťky a vnitřního pnutí vrstev;
- Pokusit se o nalezení korelace mezi depozičními parametry a vlastnostmi vrstev, především pak jejich oxidační odolností;
- Srovnat získané výsledky s údaji obdrženyými pro analogické vrstvy na bázi Zr-B-Si-C-N připravené v laboratořích Katedry fyziky ZČU

4. Metody zpracování

4.1. Příprava vrstev Hf-B-Si-C-(N)

Vrstvy byly realizovány použitím depozičního systému Balzers BAS 450 PM, jenž je umístěn v laboratoři UF 006 katedry fyziky Západočeské univerzity v Plzni. Schématické znázornění systému je patrné z obrázku 18. Je zde použito metody pulzního reaktivního magnetronového naprašování. Zmíněné termíny jsou v této kapitole objasněny. Zároveň jsou zde přehledně uvedeny depoziční podmínky a popsány použité metody, jimiž byly deponované vrstvy analyzovány.



Obr. 18: Schéma depoziční komory pro přípravu tenkých vrstev Hf-B-Si-C-(N).

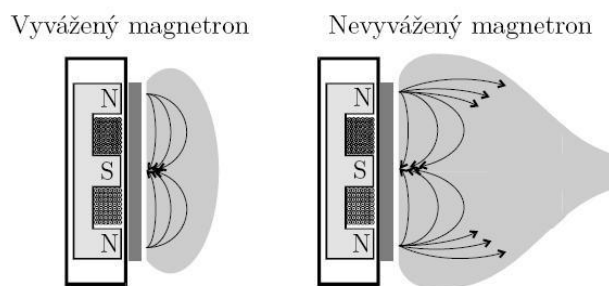
4.1.1. Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování spočívá v rozprašování pevného terče, který je umístěn na katodě, ionty pracovního plynu. Z anody, kde se nachází substrát, vystupuje směrem ke katodě vektor elektrické intenzity. Na katodě je vytvořeno magnetické pole. Z tohoto pole vychází vektor magnetické indukce nejprve rovnoběžně s vektorem el. intenzity, ale vlivem uzavřeného magnetického pole se následně obrací zpět k terči. Elektrony emitované z katody jsou tak nejprve urychlovány směrem k anodě, díky magnetickému poli jsou však taženy zpět na terč, což prudce zvýší koncentraci elektronů v jeho okolí. Tím dochází k intenzivnější srážkové ionizaci a následnému efektivnějšímu rozprašování terčového materiálu. Vlivem

elektrického potenciálu procházejí rozprášené částice terče plazmatem směrem k anodě a dopadají na substrát.

Při konvenčním magnetronovém napařování jsou magnety opačné polarity na katodě umístěny podél její vnější strany a v jejím středu. Pokud je intenzita vnějšího a vnitřního magnetu rovnoměrná (oběma magnety prochází stejný magnetický indukční tok), mluvíme o vyváženém magnetronu (viz obr. 19). Siločáry magnetického pole jsou v tomto systému spojeny jen v blízkosti terče, což nutně prostorově omezuje i probíhající výboj a tudíž i množství dopadajících iontů na substrát. To však přináší možnost depozice vrstev u teplotně citlivých substrátů, jelikož plazma se nachází jen řádově desítky milimetrů od povrchu terče a substrát lze tak umístit do nízkohustotního plazmatu či úplně mimo výboj. Tento systém dosahuje deponiční rychlosti a_d až několik desítek mikrometrů za minutu a tato hodnota již dobře konkuruje rychlosti napařování vrstev. Nevýhodou však představuje poměrně nízká hodnota proudové hustoty na substrát i_s ($< 1 \text{ mA/cm}^2$). Tato nevýhoda je odstraněna využitím nevyváženého magnetronu (obr. 19).

Zesílením jednoho z magnetů při shodném uspořádání dosáhneme nevyvážení magnetického pole. Toto zesílení je obvykle realizováno zvětšením plochy magnetu, díky kterému je při stejné magnetické indukci docíleno vyššího magnetického indukčního toku. V magnetronech je obvykle využíváno zvýšení intenzity u vnějšího magnetu, kde vzhledem k rozdílu intenzit magnetů dochází nejen ke spojení siločar, ale rovněž i k jejich úniku z bezprostředního okolí terče. Elektronky jsou takto siločarami pole vtaženy až k blízkosti substrátu, a tím dochází i k rozprostření výboje v celé oblasti mezi rozprašovaným terčem a substrátem. Je výrazně zesíleno bombardování substrátu ionty a rovněž dosaženo velké hodnoty proudové hustoty na substrát i_s ($5 - 10 \text{ mA/cm}^2$).



Obr. 19: Schéma vyváženého a nevyváženého magnetronu.

4.1.2. Reaktivní magnetronové naprašování

Tento typ naprašování spočívá v rozprašování terče magnetronu v přítomnosti nejen pracovního (inertního) plynu, ale zároveň i plynu reaktivního, který s rozprášenými atomy kovu reaguje a vytváří příslušnou sloučeninu, jejíž složení silně závisí na parciálním tlaku reaktivního plynu v depoziční komoře. Jako pracovní plyn se ve většině případů užívá argon, vzhledem k jeho vysoké atomové hmotnosti a relativní finanční nenáročnosti. Mezi nejčastěji používané reaktivní plyny se řadí zejména dusík a kyslík.

Proces reaktivního magnetronového naprašování můžeme podle množství reaktivního plynu rozdělit na kovový, přechodový a reaktivní. Velmi typickým jevem je nízká depoziční rychlost sloučeniny při reaktivním módu ve srovnání s depoziční rychlostí čistého kovu či slitiny v módu kovovém. Příčina tohoto snížení v reaktivním módu spočívá v chemické reakci reaktivního plynu s povrchem rozprašovaného terče. Tento jev má za následek snížení rozprašovacího výtěžku a vzestup efektu hystereze. Další komplikace nastávají v případě, kdy při reakci vzniká nevodivá sloučenina. Tato sloučenina je deponována nejen na substrát, ale i na stěny depoziční komory a i na samotný terč. V jistém okamžiku, kdy je terč pokryt jen částečně, může dojít k obloukovému výboji mezi touto nevodivou vrstvou a nepokrytou částí terče. Vrstva nevodivé sloučeniny brání odtoku elektronů katodou, a tím vlastně plní funkci kondenzátoru. Při dostatečném rozdílu potenciálů dochází k výboji. Tyto výboje způsobují nestabilitu plazmatu a tím narušují homogenitu deponované vrstvy. Navíc může být výbojem katoda nepatrně natavena, což může vést k znehodnocení deponované vrstvy. K potlačení tohoto efektu se využívá pulzního zdroje.

4.1.3. Pulzní magnetronové naprašování

Pulzní zdroje byly vyvinuty kvůli potřebě dosáhnout stabilního výboje a zabránit tvorbě obloukových výbojů při depozici reaktivních sloučenin. Doba záporného pulzu t_l musí být dostatečně krátká, aby nedocházelo k průrazu nevodivé vrstvy (kondenzátoru). Hodnota t_l musí tedy splňovat podmínku:

$$t_l < t_k = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 E_b}{J_i},$$

kde t_k je kritická doba pro průraz nevodivé vrstvy, ε_r je relativní permitivita nevodivé vrstvy, ε_0 je permitivita vakua, E_b je dielektrická pevnost nevodivé vrstvy a J_i je proudová hustota iontů na terči. Doba vypnutí nebo kladného pulzu t_2 musí být naopak dostatečně dlouhá pro vybití náboje nahromaděného na terči tokem elektronů z plazmatu. Součet hodnot $t_1 + t_2$ představuje periodu pulzu T , frekvence je pak definována vztahem $f=1/T$. Duty cycle (střída) je vyjádřen poměrem t_1/T .

Pro stanovení výše uvedených veličin je nejprve nutné uvážit druh nevodivých sloučenin pro daný systém. V případě vrstev Hf-B-Si-C-N by se na terči mohly tvořit sloučeniny Si_3N_4 ($t_k = 1023 \mu\text{s}$), kubický BN ($t_k = 194 - 581 \mu\text{s}$) a hexagonální BN ($t_k = 70 - 210 \mu\text{s}$). Pro výpočet kritické doby průrazu byl uvažován proud na terči o hodnotě 1 A, plocha terče 140 cm^2 a koeficient sekundární elektronové emise nevodivé vrstvy 0,1. Hodnoty relativních permitivit a dielektrických pevností byly zjištěny z [29]. Na základě těchto výpočtů a experimentálního zkoumání byla určena doba záporného pulzu $t_1 = 85 \mu\text{s}$, doba kladného pulzu $t_2 = 15 \mu\text{s}$, perioda $T = 100 \mu\text{s}$, frekvence $f = 10 \text{ kHz}$ a duty cycle $t_1/T = 0,85$.

Reálný průběh napětí však nemá přesně obdélníkový tvar. Při přepínání polarity napětí totiž dochází k překmitu pulzu. Významný je především překmit do kladných hodnot napětí, který zvyšuje elektronový tok na terči a potenciál plazmatu v oblasti terče. Díky tomu je náboj na terči efektivně vybíjen a zároveň dochází v oblasti terče k tvorbě vysokoenergetických iontů, které při dopadu na substrát podstatně zvyšují energii dodanou do vrstev. Tato energie pozitivně ovlivňuje vlastnosti vrstev např. zvýšení hustoty, aniž by docházelo ke zvyšování jejich vnitřního pnutí.

4.1.4. Přehled parametrů depozičního systému

1. Depoziční komora

- Válec o průměru 445 mm, výšce 500 mm (objem cca 75 l)

2. Terč

- Obdélník o rozměrech $127 \times 254 \text{ mm}$ (plocha 323 cm^2), erozní zóna 170 cm^2
- Umístěn nad planárním nevyváženým magnetronem obdélníkového tvaru
- Základní materiál B_4C , překrytý destičkami Hf a Si o rozměrech $55 \times 25 \text{ mm}$ (držáky destiček o rozměrech $76 \times 30 \text{ mm}$)

- Nepřímé chlazení vodou

3. Držák substrátů

- Statický, kruhový tvar o průměru 80 mm
- Infračervený výhřev do 650 °C, měření teplot termočlánkem typu J

4. Substráty

- Čtvercové s hranou 25 mm z čistého křemíku (100) – mechanické vlastnosti
- obdélníkové o rozměrech 5×35 mm z čistého křemíku (100) – pnutí
- Čtvercové s hranou 10 mm z Si (do 1300 °C) – oxidační vlastnosti
- Obdélníkové o rozměrech 15×10 mm z křemenného skla – elektrické vlastnosti

5. Pulzní zdroj magnetronu RÜBIG MP 120

- Maximální frekvence 50 Hz ($t_1 = 4 - 1000 \mu\text{s}$, $t_2 = 10 - 1000 \mu\text{s}$)
- Maximální výkon 50 kW (napětí 1000 V, proud 120 A)

6. Čerpací systém

- rotační vývěva Alcatel 2033C2 (čerpací rychlost 30 m³/hod, mezní tlak 1 Pa)
- turbomolekulární vývěva Pfeiffer Vacuum TMH 1600 (čerpací rychlost 1400 l/s pro dusík, mezní tlak 10⁻⁶ Pa), předčerpání membránovou vývěvou Pfeiffer Vacuum MVP 160-3 (čerpací rychlost 10 m³/hod, mezní tlak 200 Pa).

7. Kontrola tlaku

- Piraniho měrky (střední a vysoké vakuum)
- ionizační měrka (základní tlak před depozicí ~ 10⁻³ Pa)
- kapacitometr MKS PR 2000 (tlak během depozice 0,5 Pa)

8. Pracovní plyn

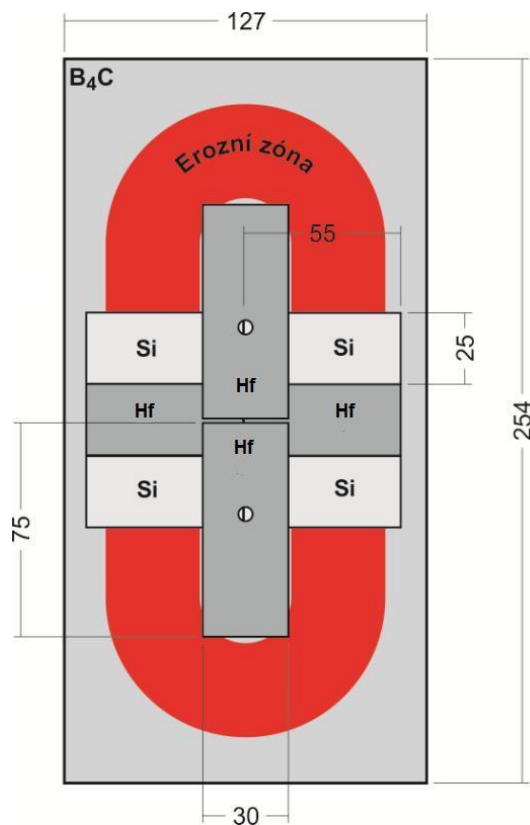
- Ar/Ar + N₂
- Průtokoměry MKS 1479A
- Řídící jednotka MKS 647C

Před vlastní depozicí vrstvy je nutné zajistit dokonalou čistotu povrchu substrátu, neboť na čistotě substrátu je silně závislá adheze tenkých vrstev. Makroskopické nečistoty byly mechanicky odstraněny acetonem a následně vzorek čištěn v ultrazvukové vaně.

Kompozitní terč B₄C-Hf-Si je tvořen obdélníkovou deskou z vysoce čistého slinutého karbidu bóru, která je částečně překryta destičkami hafnia a destičkami křemíku typu P (viz obr. 20). Každá z destiček pokrývá právě 1 – 5 % erozní zóny terče a zároveň do erozní

zóny zasahují i hafniové držáky destiček se stejným procentuálním zastoupením (5 % / pár). Destičky Hf a Si jsou podle požadovaného procentuálního zastoupení v erozní zóně terče rozloženy na terč tak, aby byla zajištěna maximální symetrie a homogenita deponovaných vrstev. Před vlastní depozicí je terč čištěn v argonovém výboji po dobu 20 min.

Před naprašovacím procesem byl systém vyčerpán na hodnotu tlaku vysokého vakua $\sim 10^{-3}$ Pa, které bylo dosaženo systémem vývěv. Magnetronové rozprašování terče probíhalo v atmosféře tvořené směsí inertního (Ar) a reaktivního (N_2) plynu. Oba pracovní plyny jsou uskladněny v tlakových lahvích v blízkosti systému a odtud přivedeny do vakuové komory. Složení plyné směsi je uvedeno jako podíl parciálního tlaku dusíku na celkovém tlaku před depozicí a určeno kalibrací odpovídajících průtoků argonu a dusíku.



Obr. 20: Konstrukce B_4C -Hf-Si terče (15 % Hf a 20 % Si). Erozní zóna terče je vyznačena červeně. Rozměry jsou uvedeny v milimetrech.

4.1.5. Přehled depozičních podmínek

- Kompozitní terč $B_4C + Hf$ (15%) + Si (0 – 50 %)
- Průměrný výkon na terči 500 W
- Délka napěťového pulzu 85 μs
- Frekvence 10 kHz
- Duty cycle 85 %
- Pracovní plyn Ar/Ar + N_2
- Tlak 0,5 Pa
- Teplota substrátů 450 °C
- Napětí na substrát $U_s = U_f \approx -40$ V
- Vzdálenost substrát-terč 100 mm

4.2. Charakterizace deponovaných vrstev

4.2.1. Prvkové složení vrstev

Analytická metoda RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) je založena na měření energetických spekter nabitých částic, pružně rozptýlených na atomech obsažených v testovaném materiálu. Vzorek je vystaven toku monoenergetických částic (nejčastěji protonů nebo částic α), urychlených na energii v řádu stovek keV až desítek MeV. Část dopadajících částic se rozptýlí na atomech obsažených ve vzorku a jejich energie jsou následně analyzovány detektorem. Pokud dochází k pružnému rozptylu, částice předává část své energie terčovému atomu, ale celková energie této soustavy je zachována. Množství předané energie závisí na hmotnostech dopadající částice a terčového atomu a na úhlu rozptylu. Z energie rozptýlených částic tak lze stanovit hmotnost jádra terčového atomu (prvku). Při průchodu částic látkou a jejich rozptylu pod povrchem vzorku dochází k energetickým ztrátám, jejichž vyhodnocením lze zároveň určit i koncentrační hloubkový profil prvků. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí $10^{11} - 10^{15}$ at. cm^{-2} s hloubkovým rozlišením ~ 10 nm. Pro detekci velmi lehkých prvků (vodík) je metoda RBS nevhodná, neboť pokud je hmotnost dopadajících částic větší oproti terčovým atomům, pružný rozptyl nenastává.

Pro detekci velmi lehkých jader se často využívá metoda ERD (Elastic Recoil Detection). Tato metoda je založena na detekci a energetické analýze atomů vyražených dopadajícími částicemi z testovaného materiálu. Hmotnost dopadajících částic musí převyšovat hmotnost terčových atomů. Vzorek je vystaven toku monoenergetických částic α dopadajících na jeho povrch pod úhlem 75° . Při pružném rozptylu dochází k vyražení lehkých atomů vodíku ze vzorku, které jsou následně detekovány a energeticky vyhodnoceny. Z tvaru energetického spektra lze rovněž stanovit i hloubkový koncentrační profil prvku.

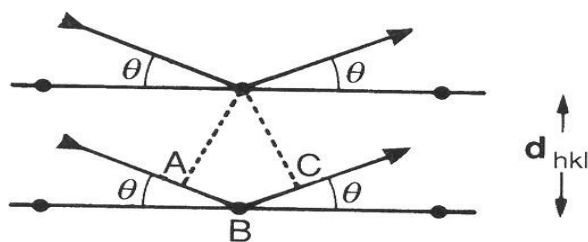
4.2.2. Struktura vrstev

Difrakční analýza (XRD) je nenahraditelnou metodou při získávání informací o struktuře tenkých vrstev. Základním předpokladem je periodické uspořádání atomů v trojrozměrné krystalické mřížce. Rentgenové paprsky po průchodu nebo odrazu na krystalu dávají vznik difrakčnímu obrazu s charakteristickými maximy a minimy intenzity difrakčních skvrn (píků). Příčinou je elektrické pole vlny, které rozkmitává elektronové obaly v atomech, a ty se následně samy stávají zdroji koherentního záření. Díky pravidelnému uspořádání krystalu se v některých směrech záření zesiluje interferencí, v jiných se naopak vyruší. Při známém prvkovém složení materiálu, lze z rentgenogramu s pomocí databáze určit krystalické fáze vzorku. Podmínku difrakce vyjadřuje vztah mezi vzdáleností rovin, vlnovou délkou RTG záření a úhlem, jež svírá rovina s dopadajícím a odraženým paprskem, tzv. Braggova rovnice:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

kde d je mezirovinná vzdálenost (mřížková konstanta), θ je úhel svíraný rovinou s dopadajícím a odraženým paprskem, n je řád difrakce a λ vlnová délka dopadajícího záření. Obrázek 21 znázorňuje situaci v případě dvou ekvidistantních rovin ($h\ k\ l$), kde h, k, l jsou tzv. Millerovy indexy charakterizující rovinu. Aby nastala konstruktivní interference, musí být dráhový rozdíl sousedních vln roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého rentgenové záření.

Měření bylo provedeno přístrojem PANalytical X'Pert PRO v Bragg–Brentanově uspořádání, který je vybaven měděnou rentgenkou Cu-K α (40 kV, 40 mA) o vlnové délce záření $\lambda = 0,154433$ nm.



Obr. 21: Schématické znázornění Braggovy rovnice.

Ke stanovení mikrostruktury byla použita transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) a elektronová difrakce vybrané oblasti.

4.2.3. Morfologie povrchu

Přesného trojrozměrného zobrazení morfologie povrchu vrstev bylo dosaženo použitím mikroskopie atomárních sil (AFM). Drsnost povrchu je popisována tzv. průměrnou drsností R_a , která je vypočtena aritmetickým průměrem absolutních hodnot odchylek od průměrné hodnoty v jednotlivých měřených bodech.

Principem této metody je nejčastěji monitorování polohy velmi ostrého hrotu, který je uchycen na pohyblivém nosníku. Vlivem nerovnosti povrchu vzorku se nosník prohýbá a tyto změny jsou zachyceny citlivým fotodetektořem pomocí laserového paprsku, který se od nosníku odráží. Nevýhodou tohoto režimu AFM je možnost poškození snímacího hrotu při vyšších drsnostech použitého vzorku. Řešením je nastavení ohnutí nosníku na konstantní hodnotu a následné porovnávání této hodnoty s aktuálně naměřenou hodnotou. V případě, kdy se hodnoty od sebe liší, se nosník přiblíží či oddálí od vzorku tak, aby se hodnota průhybu nosníku shodovala s nastavenou hodnotou. Změna polohy nosníku je v jednotlivých místech zachycena laserovým paprskem. Možným řešením obtíží s hrotem je rovněž bezkontaktní režim AFM. Principem je snímání amplitudy kmitů hrotu v důsledku působení slabých Van der Waalsových sil mezi hrotem a povrchem vzorku, jejíž velikost závisí na vzdálenosti obou povrchů.

Ke stanovení morfologie povrchu byl použit přístroj SmartSPM firmy AIST-NT pracující v nekontaktním režimu s amplitudou kmitů nosníku 150 – 200 nm a rezonanční

frekvencí 360 – 400 kHz. Analyzována byla reprezentativní oblast vzorku o velikosti $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Naměřená data byla vyhodnocena softwarem Image analysing & processing od firmy AIST-NT.

4.2.3. Mechanické vlastnosti vrstev

Mikrotvrdotost poskytuje informace o elastickém a plastickém chování materiálu v lokálním objemu při nízkých zatíženích (0.005 až 1 N). Odolnost proti vnikání indentoru do zkoušeného materiálu je dána velikostí sil, jimiž jsou atomy mezi sebou vázány. Tentýž materiál může mít proto různou tvrdost v závislosti na několika činitelích, jako je velikost zrna, teplota, cizí příměsi, vnitřní pnutí. Zkouškami mikrotvrdotosti lze např. určit rozdílnou tvrdost vnitřků a hranic zrn, sledovat difúzní děje ve slitinách či určovat tvrdost různých fází slitin. Pro měření tvrdosti vrstev byla použita indentační tvrdost, která je definovaná rovnicí:

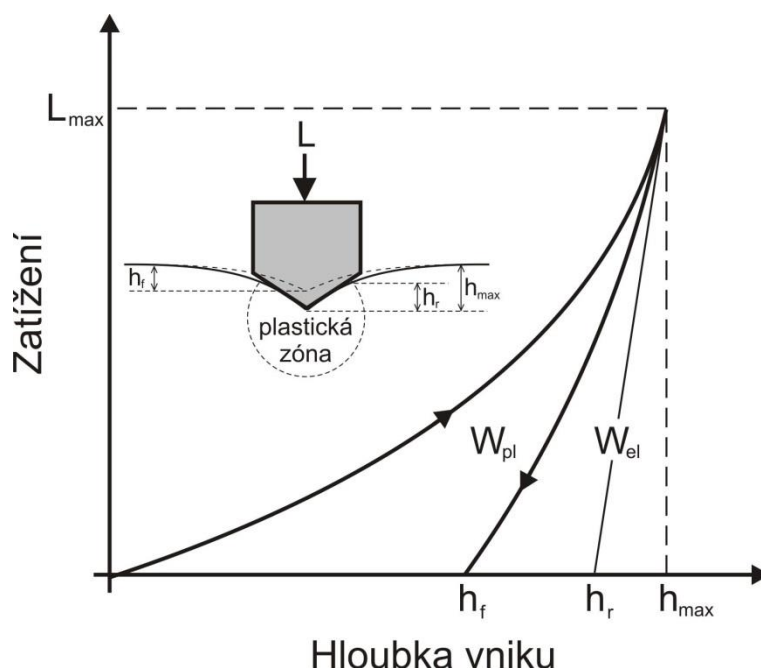
$$H = \frac{F_{max}}{A_p},$$

kde F_{max} je maximální aplikovaná síla a A_p je průmět kontaktní plochy roviny rovnoběžné s povrchem vzorku. Při měření mikrotvrdotosti vrstev byla použita zkouška dle Vickerse, kde je nanoindentorem diamantový vyleštěný čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem mezi protilehlými stěnami jehlanu $136^\circ \pm 0,5^\circ$. Délka mezi protilehlými stěnami jehlanu nesmí převyšovat 0,0005 mm. Pro Vickersův indentor je $A_p = 26,43 h_c^2$, kde h_c je korigovaná hloubka vniku, která je definovaná vztahem:

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

přičemž h_{max} je maximální hloubka vniku, h_r je plastická hloubka (průsečík tečny horní odlehčovací křivky s osou hloubky vniku) a ε je korekční faktor tvaru hrotu indentoru (pro jehlan $\varepsilon = 0,75$). Přístroj provádí podrobné měření hloubky proniknutí hrotu v průběhu jeho zatěžování i odlehčování (viz obr. 22) Z těchto hodnot lze vypočítat nejen hodnotu mikrotvrdotosti, ale i podíl elastické a plastické deformace během zatěžovacího cyklu. Z naměřených hodnot se vypočítají hodnoty mikrotvrdotosti, jež jsou vynášeny do grafů

v závislosti hloubky proniknutí hrotu h na velikosti zatížení L . Přístroj je řízen počítačem, který zaznamenává a zpracovává naměřené hodnoty.



Obr. 22: Schématické znázornění indentačního testu a zatěžovacích (odlehčovacích) křivek. Převzato z [30].

Významným přínosem je možnost výpočtu Youngova modulu pružnosti tenké vrstvy. Z lineární části odlehčovací křivky, tedy ze směrnice tečny k horní části této křivky, lze stanovit tzv. modifikovaný Youngův modul pružnosti:

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

kde E je Youngův modul pružnosti v tahu a ν je tzv. Poissonova konstanta, která se odvíjí od druhu materiálu.

Zkouška byla realizována přístrojem Fischerscope H100, kde je možno volit velikost zatížení v závislosti na tloušťce a tvrdosti měřené vrstvy. Naměřená hodnota pak bývá ovlivněna rovněž vlastnostmi substrátu, proto pro maximální snížení tohoto vlivu musí být splněna podmínka $10 \% \geq d/h$, kde h je tloušťka vrstvy a d hloubka vtisku. Vzdálenost okraje vtisku od okraje zkušebního tělesa musí činit nejméně trojnásobek úhlopříčky vtisku, vzdálenost okrajů dvou vtisků pak nejméně dvojnásobek úhlopříčky většího vtisku.

Maximální použitá zatěžovací síla se pohybovala v rozmezí 20 – 50 mN v závislosti na tloušťce vrstev. Doba zatěžování byla nastavena na 20 s, doba trvání maximální zátěže na 5 s a doba odlehčování na 20 s. V každém vzorku bylo provedeno 25 vpichů a získané hodnoty veličin následně průměrovány.

4.2.4. Vnitřní pnutí

Vnitřní pnutí je základním rysem povlaků, neboť podmiňuje mechanické chování systému vrstva-substrát, a to převážně jeho stálost, životnost a tribologické vlastnosti.

K měření vnitřního pnutí bylo použito tzv. lineární Stoneyho formule, udávající vnitřní napětí v závislosti na naměřeném poloměru křivosti vzorku:

$$\sigma = \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{d_s^2}{d_f} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right),$$

kde E_s je Youngův modul substrátu, d_s je tloušťka substrátu, ν_s Poissonovo číslo substrátu, d_f je tloušťka vrstvy, R_1 je průhyb (poloměr křivosti) samotného substrátu a R_2 je průhyb substrátu s vrstvou. Definice Stoneyho formule výše uvedeným vztahem je podmíněna splněním následujících předpokladů:

- Tloušťka substrátu a povlaku je velmi malá ve srovnání s postranní dimenzí desky a hranový efekt je zanedbatelný.
- Tloušťka povlaku je malá ve srovnání s tloušťkou substrátu.
- Substrát a povlak jsou homogenní, izotropní, s lineární elasticitou.

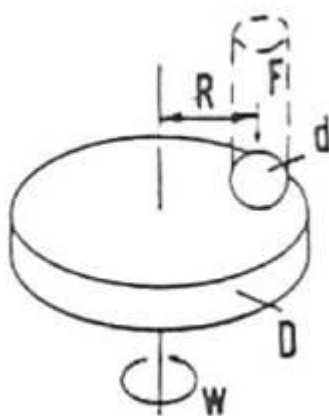
Její významnou předností je jednoduchost – nevyžaduje znalosti mechanických vlastností povlaku. Použití je však možné pouze v lineární oblasti nízkého napětí a malého posunu atomových rovin. Při velkém posunutí mohou být indukovány významné nelineární efekty související s geometrií vzorku, což vede k velmi nepřesným výsledkům. Stoneyho formule pak musí být podrobena úpravám, které vyžadují hlubší znalosti povlaku a vztah značně komplikují.

V našem případě bylo měření provedeno na přístroji Dektak 8, který po vložení vzorku nejprve změří tloušťku vrstvy. Pro zjištění tloušťky vrstvy je substrát nutno před depozicí částečně zakrýt jiným substrátem, čímž je vytvořen „schod“, který je přístrojem analyzován. V druhém kroku pak, na základě znalosti orientace rovin substrátu (Youngova modulu pružnosti) a po určení průhybu vzorku, vypočítá aplikací Stoneyho formule velikost vnitřního pnutí.

4.2.5. Tribologické vlastnosti vrstev

Tribologické vlastnosti tenkých vrstev jsou definovány koeficientem tření μ a koeficientem rychlosti otěru k . Koeficient tření je určen podílem $\mu = F_t/F_n$, kde F_t je třecí síla a F_n je síla normálová. Koeficient rychlosti otěru je popsán rovnicí $k = V/(Fl)$, kde V značí úbytek materiálu při tribologickém testu, F je zatěžovací síla a l dráha.

Tribologické vlastnosti vrstev byly realizovány metodou ball-on-disc na tribometru CSM Instruments. Princip metody je ilustrován na obrázku 23. Vzorek byl umístěn na rotační podložku a na povrch zkoumané vrstvy přitlačena kulička karbidu wolframu (WC) s průměrem 6 mm. Po nastavení rotační rychlosti 5 cm/s a zatěžovací síly 2 N ramena na kuličku je ramenem během testu snímána třecí síla, z níž je automaticky vyhodnocen koeficient tření. Profil dráhy kuličky o délce 500 m (26525 otáček) a poloměru 3 mm byl po tribologickém testu zkoumán na profilometru Dektak 8. Po stanovení úbytku materiálu byl na základě známé dráhy a zatěžovací síly stanoven koeficient rychlosti otěru. Okolní vlhkost byla udržována na 30 %.



Obr. 23: Schéma tribologického testu v konfiguraci ball-on-disc. Převzato z [31].

4.2.6. Elektrické vlastnosti vrstev

Elektrická vodivost vrstev γ byla stanovena měřením měrného elektrického odporu vrstev ρ a následným výpočtem podle rovnice $\gamma = 1/\rho$. Měrný elektrický odpor byl určen pomocí klasické čtyřbodové metody, kdy jsou kolmo na povrch vzorku přiloženy čtyři ostré wolframové hroty. Dvěma vnějšími hroty prochází stejnosměrný proud I , který je měřen ampérmetrem. Na vnitřních dvou hrotech je citlivým voltmetrem detekován rozdíl potenciálů U . Z naměřených hodnot a je měrný elektrický odpor vypočítán vztahem:

$$\rho = \frac{U}{I} b C K_t,$$

kde b je tloušťka měřené vrstvy, C je korekční faktor závislý na plošném rozměru vzorku a K_t je korekční faktor teploty, který lze určit ze vztahu $K_t = 1 + 0,01(t-24)$.

Vrstvy deponované na skleněných a křemíkových substrátech byly měřeny pod různým natočením a výsledná hodnota měrného odporu byla stanovena zprůměrováním těchto hodnot. Vzhledem k možnosti volby různé velikosti proudu lze čtyřbodová metoda použít pro měření materiálů s měrným elektrickým odporem v rozmezí $10^{-6} - 10^7 \Omega\text{m}$.

4.2.7. Vysokoteplotní oxidační odolnost vrstev

Termogravimetrie (TG) je metoda umožňující sledovat procesy spojené se změnou hmotnosti vzorku při kontinuálním zvyšování teploty (dynamická metoda) nebo v izotermickém režimu (statická metoda). V případě dynamické metody se sleduje závislost aktuální hmotnosti na teplotě nebo na čase. Výsledkem jsou tzv. termogravimetrické křivky. Vzrůst hmotnosti je spojen s procesy absorpce, adsorpce a chemickou reakcí vzorku s pracovním plynem. Pokles hmotnosti je způsoben procesy desorpce, dehydratace, sublimace, vypařování, dekompozice, reakcí pevná látka – pevná látka či pevná látka – plyn. Termogravimetrický přístroj obvykle umožňuje ohřev vzorku v definované atmosféře. Použitím inertního plynu, kdy obvykle nedochází ke zvyšování hmotnosti vzorku, ale pouze k jejímu snižování v důsledku vypařování, je vyšetřována teplotní stabilita materiálu. Pro praktické využití materiálu je velmi důležitý test v oxidační atmosféře (kyslík, syntetický

vzduch), kdy je termogravimetrem testována oxidační odolnost materiálu. V oxidační atmosféře a zvláště za zvýšených teplot dochází k reakci okolní atmosféry s materiálem za vzniku oxidové vrstvy na povrchu vzorku. Pokud je vznikající oxid v pevném stavu a stabilní za dané teploty, hmotnost vzorku vzrůstá.

Termogravimetrické měření je provedeno pomocí velmi přesných vah zaznamenávajících nepatrné změny hmotnosti testovaného materiálu při řízeném ohřevu. Z termogravimetrických křivek je následně možné určit teploty či teplotní intervaly, při nichž v materiálu dochází k rozkladným reakcím. Dle velikosti změny hmotnosti v příslušných teplotních intervalech lze určit složení či kvantitativní obsah určitých složek testovaného materiálu. Měření je významně ovlivněno volbou parametrů termogravimetrického procesu, především rychlostí ohřevu vzorku. Vysoká rychlost ohřevu může způsobit ztrátu malých změn na křivce, které mohou být pro charakterizaci daného vzorku důležité. Dalšími ovlivňujícími faktory jsou velikost vzorku, tlak, průtok pracovního plynu a další.

Všechny termogravimetrické analýzy vrstev byly realizovány na vysokoteplotním symetrickém termogravimetru SETARAM TAG 2400 s technickými parametry:

- Teplotní rozsah 20 – 1750 °C pro vzduch
- Maximální hmotnostní rozsah ± 200 mg
- Hmotnostní rozlišení 0,03 μg

Vzorky vrstev deponovaných na Si substrátech byly umístěny do otevřeného safírového kelímku a testovány v proudícím syntetickém vzduchu (80 % N_2 + 20 % O_2) o průtoku 1 l/hod za atmosférického tlaku. Ohřev z pokojové teploty na výslednou teplotu 1300 °C byl realizován konstantní rychlostí 10 °C/min. Po dosažení cílové teploty bylo bez prodlevy zahájeno chlazení zkoumaného vzorku rychlostí 30 °C/min. Rozdíl hmotnosti byl stanoven vzhledem k prázdnému referenčnímu kelímku, který byl podroben shodnému tepelnému cyklu. Teplota byla určena termočlánekem a naměřené změny hmotnosti vzorku byly přepočítány a vztaženy na plochu 1 cm^2 . Výsledná termogravimetrická křivka zachycuje pouze změny hmotnosti při ohřevu vzorku.

5. Výsledky a diskuze

Tenké vrstvy na bázi diboridů přechodových kovů vynikají vysokou tvrdostí v kombinaci s dobrou elektrickou vodivostí a oxidační odolností. Jak již bylo uvedeno v podkapitole 2.2., diborid hafnia předčí v oxidační odolnosti a tepelné vodivosti diboridy titanu i zirkonia. Nevýhodou však při přípravě tenkovrstvého materiálu na bázi diboridu hafnia bývá vysoké tlakové pnutí, které zhoršuje adhezi vrstev. Důvodem je vysoká atomová hmotnost hafnia, která způsobuje přenos vysoké energie do vrstev tzv. peening efektem. Tento jev může být vysvětlen vyšší energií atomů přechodového kovu vyražených z terče a rovněž větším podílem od terče odražených atomů nereaktivního plynu (Ar) dopadajících na substrát. Zlepšení může být dosaženo vhodnou kombinací depozičních parametrů či přidáním dalšího prvku do vrstev, aniž by docházelo k degradaci jejich funkčních vlastností. Byl zaznamenán pozitivní vliv křemíku na snížení tlakového pnutí různých typů amorfních vrstev.

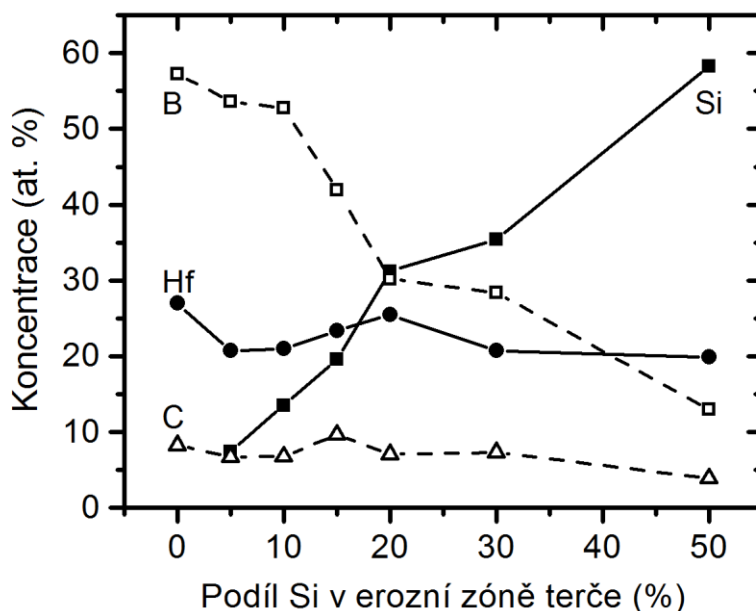
Na základě výsledků dosažených pro vrstvy Zr-B-Si-C a Zr-B-Si-C-N byly analogicky připraveny a analyzovány vrstvy Hf-B-Si-C (série A) a Hf-B-Si-C-N (série B a C). Následně byla porovnána oxidační odolnost multikomponentního systému Hf-B-Si-C-N a systému Zr-B-Si-C-N, který je diskutován v kapitole 2. Přehled depozičních podmínek pro přípravu vrstev je uveden v kapitole 4.

5.1. Tenké vrstvy Hf-B-Si-C

Nanokompozitní vrstvy Hf-B-Si-C byly deponovány technikou pulzního magnetronového naprašování v čistě argonové atmosféře po dobu 60 min. Kompozitní terč B_4C -Hf-Si obsahoval konstantní 15 % podíl hafnia a proměnný 0 - 50 % podíl křemíku v erozní zóně terče. Celkem tak bylo vytvořeno 10 vzorků série A s 0; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30 a 50 % Si v erozní zóně terče, které bude dále značeno zkratkou $[Si_{target}]$. Tloušťka vrstev byla stanovena profilometrií přístrojem Dektak 8 a její hodnota se pohybovala v rozmezí 1 – 2 μm . Byl zkoumán vliv podílu křemíku na terči na prvkové složení vrstev, na jejich strukturu, elektrické a mechanické vlastnosti a především na hodnotu tlakového pnutí. Následně byly vrstvy žihány a byla vyhodnocena jejich struktura a oxidační chování.

5.1.1. Prvkové složení

Prvkové složení vrstev Hf-B-(Si)-C bylo vyhodnoceno metodou RBS a jeho závislost na podílu křemíku v erozní zóně terče je možno vidět na obrázku 24. V případě podílu $[Si_{target}] \leq 10\%$ se obsah křemíku ve vrstvách téměř lineárně zvyšuje z 0 do 14 at.%. Obsahy bóru, hafnia a uhlíku se při tomto složení terče mění pouze nepatrně, konkrétně se pohybují v rozmezí 53 až 57 at.% pro B, 21 až 27 at.% pro Hf a 7 až 11 at.% pro C. Vzhledem k přesnosti použité analytické metody, která se nachází mezi hodnotami 1 – 3 at.% pro všechny základní prvky ze systému Hf-B-Si-C, jsou tyto výsledky těsně nad hranicí chyby měření. Tato poměrně vysoká hodnota chyby je způsobena přítomností těžkého atomu hafnia, který je příčinou složitějších typů srážek během měření a následných komplikovaných energetických spekter. Při $[Si_{target}] > 10\%$ se obsah křemíku ve vrstvách rychle zvyšuje až na hodnotu 58 at.%, dosažené při $[Si_{target}] = 50\%$, a je doprovázen obdobně prudkým poklesem obsahu bóru až na hodnotu 13 at.%. Vzhledem k tomu, že se zvyšujícím se obsahem křemíkových destiček na terči klesá rozprašovaná plocha terče karbidu bóru, vzrůst obsahu křemíku ve vrstvách je zřejmě kompenzován i poklesem obsahu uhlíku, který byl pro $[Si_{target}] = 50\%$ stanoven na 4 at.%. Ve vrstvách byla detekována také přítomnost atomů Zr o obsahu 0,5 at.% v důsledku kontaminace terče a dále atomů H (1 at.%), O (2 at.%), Ar (5 at.%).



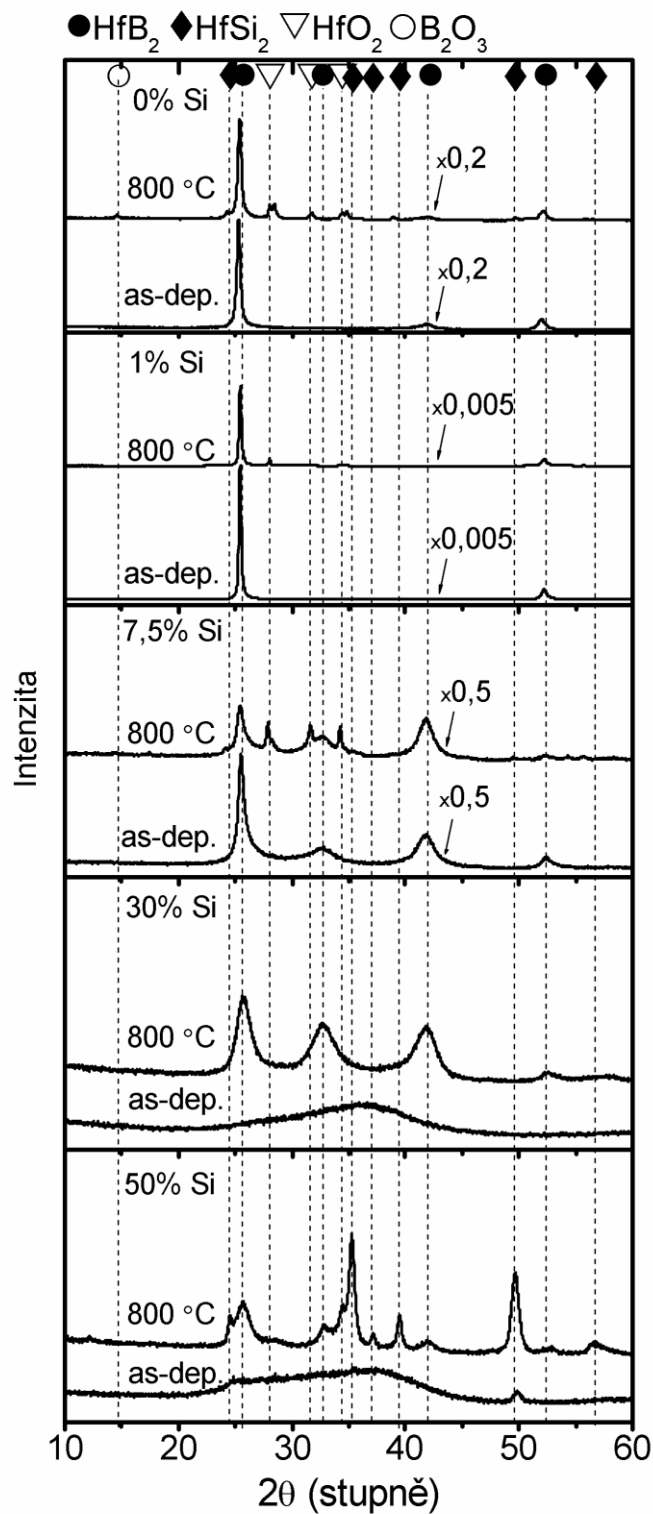
Obr. 24: Prvkové složení vrstev Hf-B-Si-C připravených rozprašováním terče $B_4C-Hf-Si$ s konstantním 15 % podílem Hf a proměnným (0-50 %) podílem Si v erozní zóně terče.

5.1.2. Struktura

Struktura byla stanovena pomocí XRD a výsledný rentgenogram pěti vybraných vrstev je ilustrován na obrázku 25. Uvedeny jsou difrakční obrazce vrstev Hf-B-Si-C deponovaných při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 0; 1; 7,5; 30$ a 50% před a po žíhání ve vzduchu do $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Ostatní připravené vrstvy nevykazovaly žádné nové změny struktury a z toho důvodu zde nejsou jejich difrakční obrazce znázorněny. Struktura žíhaných vrstev je diskutována v podkapitole 5.1.6. v rámci oxidačního chování materiálu. Uvedená struktura byla dodatečně potvrzena pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) a uvedena v článku [32].

Struktura vrstvy Hf-B-C bez křemíku vykazuje krystalickou strukturu tvořenou zrnky HfB_2 s preferenční orientací (001). Polohy některých píků jsou oproti hodnotám udávaným v databázi nepatrně posunuté k menším úhlům 2θ , což může být vysvětleno poměrně vysokým tlakovým pnutím ve vrstvě $4,9 \text{ GPa}$. Znatelná (001) textura nasvědčuje, že vrstva Hf-B-C tvoří nanokolumnární strukturu. Hraniční oblasti mezi nanosloupci HfB_2 jsou pravděpodobně tvořeny především atomy bóru a atomy uhlíku.

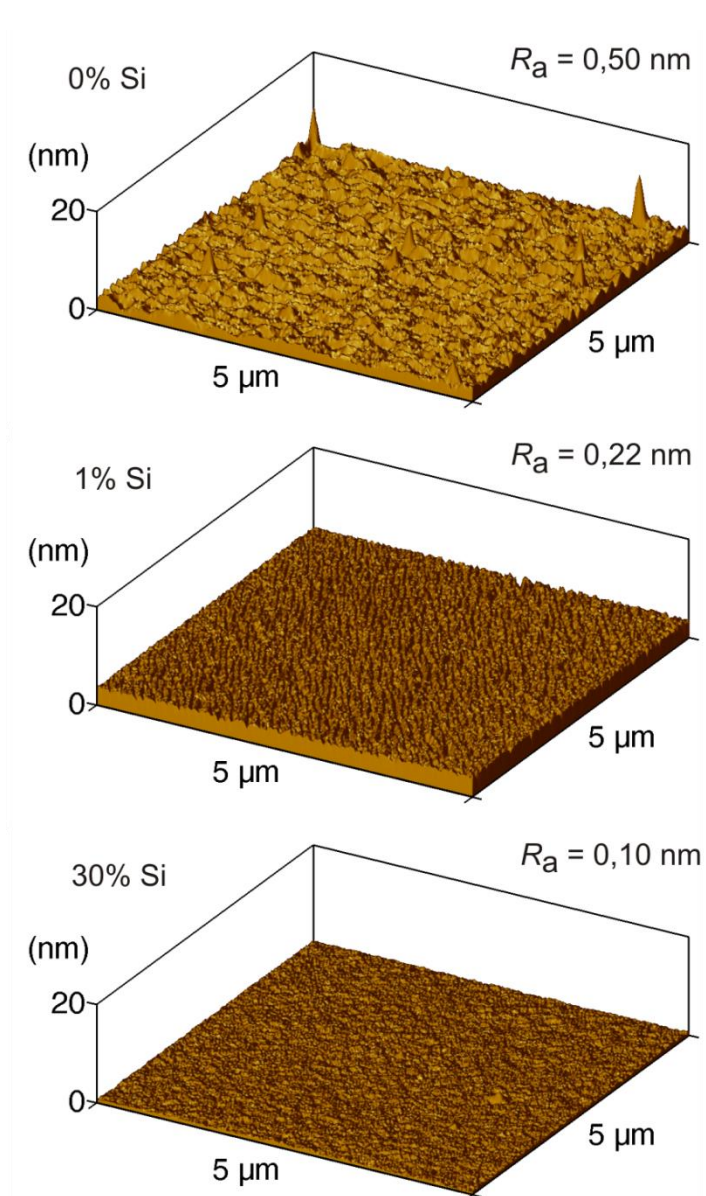
Přidáním 1% křemíku na terč způsobuje vzrůst intenzity difrakčních píků a přechod k vysoce texturované nanokolumnární struktuře s výrazně nižšími a užšími sloupci než v případě vrstvy bez křemíku. Navíc zde není již patrný posun píků HfB_2 a tím zřejmě dochází k výraznému poklesu tlakového pnutí vrstev. Nanosloupce jsou odděleny amorfni fází. Další zvýšení podílu $[\text{Si}_{\text{target}}]$ na $7,5 \%$ je charakterizováno změnou mikrostruktury vrstev. Výrazně se snižuje intenzita difrakčních píků a vrstva je tvořena nanokrystalickými zrnky HfB_2 obklopenými větším množstvím amorfni fáze. Vrstva připravená $[\text{Si}_{\text{target}}] = 30 \%$ je již zcela amorfni. Při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 50 \%$ se ve vrstvě začínají objevovat nanokrystalická zrna HfSi_2 obklopená amorfni fází, tvořenou atomy křemíku, bóru a uhlíku.



Obr. 25: Rentgenogram vrstev Hf-B-Si-C připravených s proměnným $[\text{Si}_{\text{target}}] = 0\text{-}50\%$ před (označení as-dep.) a po žitání ve vzduchu do 800 °C. Znáznorněny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 , HfSi_2 , HfO_2 a B_2O_3 .

5.1.3. Morfologie povrchu

Studium morfologie povrchu vrstev ukazuje pozitivní vliv přídavku křemíku na povrchovou drsnost, která je snížena z hodnoty $R_a = 0,5$ nm pro vrstvu bez křemíku na hodnotu $R_a = 0,22$ nm pro vrstvu Hf-B-Si-C připravenou při 1 % křemíku na terči a na hodnotu $R_a = 0,10$ nm v případě amorfni Hf-B-Si-C vrstvy připravené při $[Si_{target}] = 30$ %. Na obrázku 26 je možno vidět vysoce kvalitní povrchy tří vybraných vrstev Hf-B-Si-C připravených při $[Si_{target}] = 0, 1$ a 30 %.



Obr. 26: Morfologie povrchu 3 nežihanych vrstev Hf-B-Si-C připravených s různým $[Si_{target}] = 0 - 30$ %. Udány jsou rovněž odpovídající hodnoty průměrné drsnosti povrchu R_a .

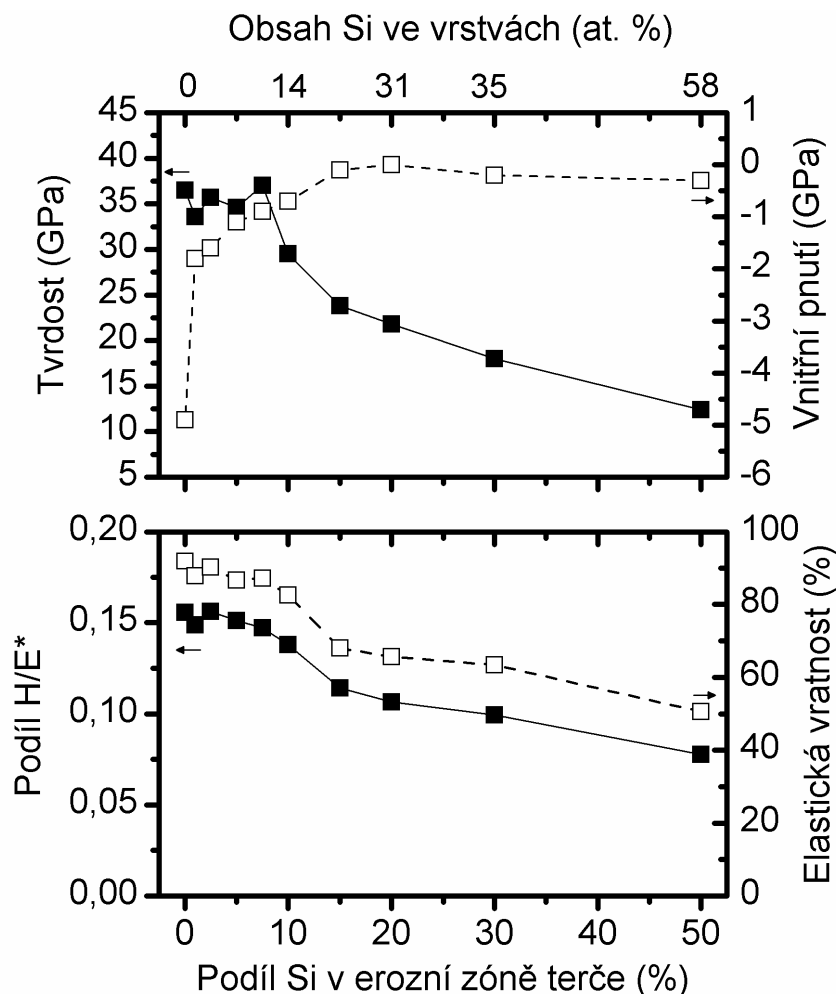
5.1.4. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

Hodnoty tvrdosti a vnitřního pnutí vrstev jsou zobrazeny na obrázku 27 jako funkce podílu křemíku na kompozitním terči. Vrstva připravená bez křemíku je charakterizována vysokou tvrdostí 37 GPa a zároveň vysokým tlakovým pnutím 4,9 GPa. Tyto hodnoty souvisí se strukturou vrstvy, která je tvořena nanosloupci o malém průměru HfB_2 , oddělenými tenkou amorfni fází, jež účinně brání vzniku a šíření dislokací. Hraniční oblasti jsou navíc zpevněny atomy bóru a uhlíku. Vysoká hodnota tlakového pnutí je, podle předpokladu uvedeného výše, zřejmě způsobena vysokou atomovou hmotností hafnia a s tím spojené vysoké energie dodané do vrstev při jejich přípravě tzv. peening efektem. Zároveň zde může být zahrnut i vliv metody pulzního magnetronového naprašování, při kterém vzhledem k překmitům do kladných hodnot (po skončení záporných pulzů) ionty získávají dodatečnou energii (viz kapitola 4).

Tyto negativní vlivy jsou vyváženy již přidavkem 1 % křemíku na terč, kdy dochází k výraznému poklesu tlakového pnutí na hodnotu 1,8 GPa, který je doprovázen jen mírným poklesem tvrdosti na 34 GPa. Toto snížení může být vysvětleno zmenšením nanosloupců, díky kterému intersticiální atomy (Ar, B, C) snadněji difundují do hraniční amorfni fáze. Přítomnost křemíku ve fázi amorfni pak oslabuje tlakové pnutí, způsobené implantovanými atomy argonu, díky vyšší elasticnosti křemíkových vazeb oproti bóru, uhlíku či dusíku.

Další zvyšování $[\text{Si}_{\text{target}}]$ na 7,5 % nezpůsobuje již pokles tvrdosti vrstev, ale pouze tlakového pnutí na hodnotu 0,9 GPa. Vysoká tvrdost vrstev je zachována zřejmě v důsledku existence malých nanokrystalických zrn, obklopených tenkou amorfni fází s vysokou kohezní silou. Při $[\text{Si}_{\text{target}}] > 7,5 \%$ dochází k poklesu tvrdosti v důsledku zvýšení amorfni fáze ve vrstvách. Při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 50 \%$ nabývá tvrdost hodnoty 12 GPa.

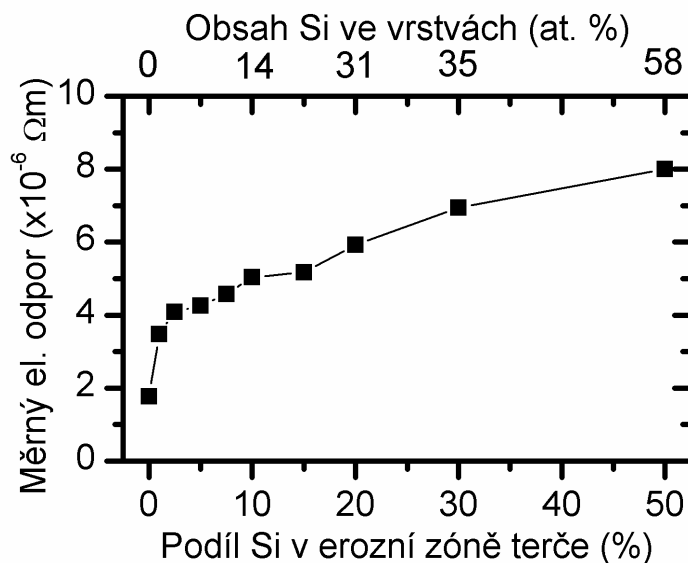
Vrstvy připravené při $[\text{Si}_{\text{target}}] \leq 7,5 \%$ na terči jsou navíc charakterizovány vysokou elasticitou vratností okolo 90 % a podíl H/E^* okolo 0,15, což nasvědčuje, že i vysoké deformace budou probíhat u těchto vrstev elasticky. Se zvyšujícím se $[\text{Si}_{\text{target}}]$ dochází k postupnému poklesu obou hodnot až na 51 % pro elasticitou vratnost a 0,08 pro podíl H/E^* v případě vrstvy Hf-B-Si-C připravené s $[\text{Si}_{\text{target}}] = 50 \%$ (viz obr. 27).



Obr. 27: Tvrdość, vnitřní pnutí, elastická vratnost a podíl H/E^* (H je tvrdość a E^* je efektivní Youngův modul) jako funkce $[Si_{target}]$ (%).

5.1.5. Elektrická vodivost

Elektrická vodivost byla rovněž vyhodnocena v závislosti na podílu křemíku na terči, uveden je měrný elektrický odpor jako funkce $[Si_{target}]$ (viz obr. 28). Nejvyšší hodnota byla dosažena pro čistou vrstvu Hf-B-C bez obsahu křemíku, když její měrný elektrický odpor dosahoval hodnoty $1,8 \times 10^{-6} \Omega m$. Vysoká elektrická vodivost této vrstvy je zřejmě způsobena její hustou strukturou a kovovou vazbou hafniových atomů v nanosloupcích HfB_2 , jejíž vodivost není významně ovlivněna díky velmi tenkým hraničním oblastem. Zvyšováním $[Si_{target}]$ se rovněž zvyšuje elektrický odpor vrstev až na hodnotu $8 \times 10^{-6} \Omega m$ při $[Si_{target}] = 50 \%$ a tedy elektrická vodivost vrstev Hf-B-Si-C postupně klesá.



Obr. 28: Měrný elektrický odpor vrstev Hf-B-Si-C jako funkce $[Si_{target}]$.

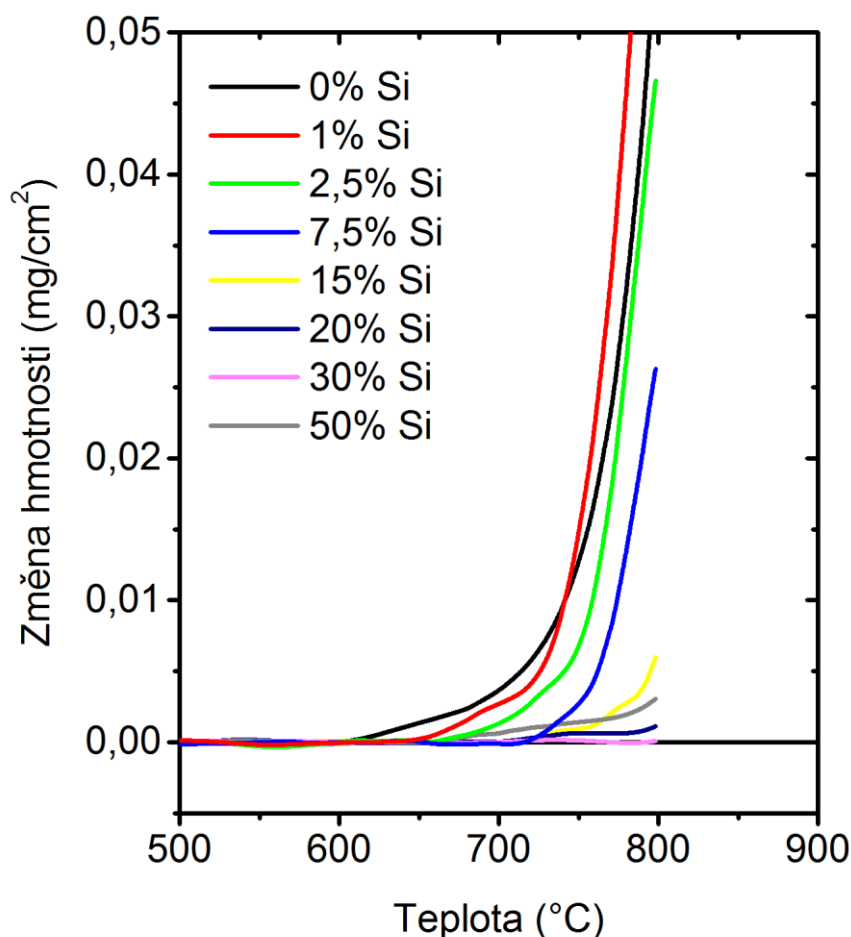
5.1.6. Oxidační odolnost ve vzduchu

Oxidační chování vrstev je patrné z termogravimetrických křivek na obrázku 29. Vrstvy připravené s $[Si_{target}] = 0 - 50 \%$ byly žíhány na teplotu $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrstva připravená bez křemíku začíná oxidovat při $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a zvýšení její hmotnosti značně přesahuje hodnotu $0,05 \text{ mg/cm}^2$ (na obr. 28 termogravimetrická křivka pro přehlednost grafu zkrácena). Vlivem žíhání vzniká na povrchu materiálu krystalická oxidová vrstva složená z oxidů bóru a hafnia (B_2O_3 a HfO_2), což je ilustrováno na obrázku 25. Přidáváním křemíku do vrstev je zvýšena jejich oxidační odolnost.

Vrstva Hf-B-Si-C připravená při $[Si_{target}] = 7,5 \%$ začíná oxidovat při $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a celková změna hmotnosti nepřevyšuje $0,03 \text{ mg/cm}^2$. Povrchová oxidová vrstva je tvořena krystalickým oxidem hafnia a zřejmě i malým množstvím amorfních oxidů bóru a křemíku. Vrstva připravená s $[Si_{target}] = 10 \%$ začíná oxidovat při stejné teplotě jako předchozí vrstva s $[Si_{target}] = 7,5\%$, ale celková změna hmotnosti po žíhání nadále klesá pod $0,01 \text{ mg/cm}^2$.

Amorfní vrstva Hf-B-Si-C připravená při $[Si_{target}] = 30 \%$ vykazuje z testovaných vrstev nejvyšší oxidační odolnost a nulovou změnu hmotnosti po žíhání. Analýza žíhaných vrstev pomocí XRD nezaznamenala přítomnost krystalického oxidu. Při $[Si_{target}] > 30 \%$ je oxidační odolnost snížena, zřejmě vznikem nanokrystalických zrn $HfSi_2$ při žíhání a

přítomností volného křemíku ve vrstvě, který snadněji oxiduje. Přesto vrstva připravená s $[Si_{target}] = 50 \%$ začíná oxidovat až při $650 \text{ }^\circ\text{C}$ a celková hmotnostní změna je nižší než $0,005 \text{ mg/cm}^2$. Podobné výsledky oxidačního chování byly zaznamenány u vrstev Zr-Si-B-C-N diskutovaných v kapitole 2.



Obr. 29: Změna hmotnosti vrstev Hf-B-Si-C (připravených s $[Si_{target}] = 0-50 \%$) jako funkce teploty.

5.2. Tenké vrstvy Hf-B-Si-C-N s 20 a 30 % Si na terči

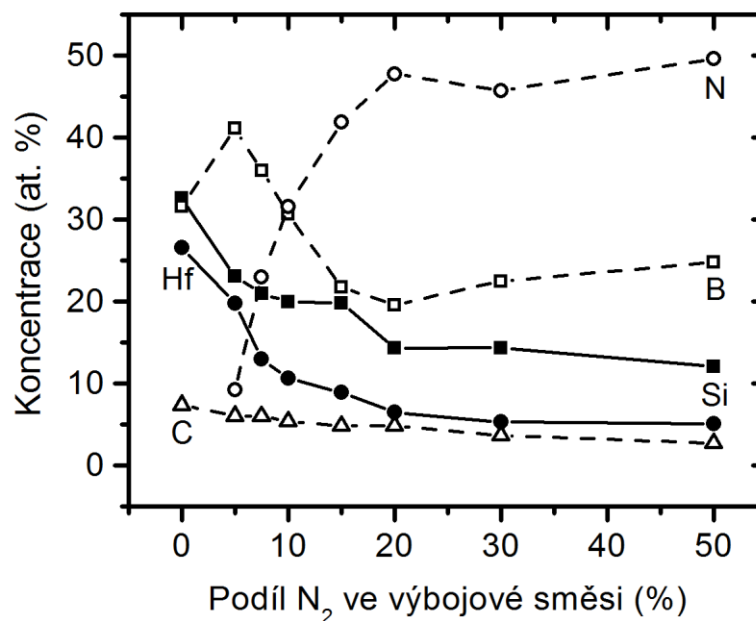
Vrstvy Hf-B-Si-C s vysokým obsahem křemíku dosahují oxidační odolnosti do $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Další zvýšení oxidační odolnosti materiálu může být realizováno přidáním dusíku do tenkovrstvého materiálu Hf-B-Si-C. Vrstvy Hf-B-Si-C-N byly připraveny pulzním magnetronovým naprašováním ve směsi argonu a dusíku, přičemž podíl dusíku v plynné směsi se měnil v rozmezí 0-50 %. Kompozitní terč B_4C -Hf-Si obsahoval konstantní 15 % podíl hafnia a 20 % resp. 30 % podíl křemíku v erozní zóně terče v případě série B resp. série C. V každé sérii bylo vytvořeno 7 vzorků. Série B byla deponována s podílem dusíku

v plynné směsi 0, 5, 10, 15, 20, 30 a 50 %. Pro sérii C tvořil podíl dusíku v plynné směsi 0, 5, 10, 15, 20, 30 a 40 %. Depoziční podmínky jsou přehledně uvedeny v kapitole 4. Tloušťka vrstev byla stanovena profilometrií přístrojem Dektak 8 a její hodnota se pohybovala v rozmezí 0,7 – 1,7 μm při depozičním čase 60 min. Depoziční rychlost připravených vrstev se snižovala se vzrůstajícím podílem dusíku v plynné směsi. Cílem práce bylo studium vlivu podílu dusíku v pracovním plynu na prvkové složení, strukturu, mechanické, tribologické, elektrické a oxidační vlastnosti deponovaných vrstev. Pozornost byla soustředěna především na výzkum oxidačního chování vrstev za současného sledování mechanických vlastností, které mohou přítomností určitého množství fáze BN degradovat (viz vrstvy Ti-B-C-N diskutované v 2. kapitole)

5.2.1. Prvkové složení

Vývoj prvkového složení vrstev Hf-B-Si-C-N s $[\text{Si}_{\text{target}}] = 20 \%$ v závislosti na proměnném podílu dusíku v plynné směsi je ilustrován na obrázku 30. Se vzrůstajícím podílem dusíku z 0 na 50 % se postupně zvyšuje i obsah dusíku v deponovaných vrstvách z hodnoty 0 at.% na 50 at.%. Tento nárůst je kompenzován poklesem obsahu hafnia ve vrstvách z 27 na 5 at.%, křemíku ze 33 na 12 at.% a uhlíku ze 7 na 3 at.%. Obsah bóru ve vrstvách se zvýšením podílu dusíku na 5 % nejprve vzroste ze 32 na 41 at.%, což může souviset se změnou mechanismu rozprašování při přechodu od nereaktivní k reaktivní depozici. Při dalším zvyšování podílu dusíku (do 20 % ve směsi) však naopak postupně klesá až do hodnoty 20 at.%. Další zvyšování dusíku ve směsi způsobuje opět pozvolný nárůst obsahu bóru ve vrstvách na 25 at.%. Tato hodnota je však na hranici chyby měření použité metody. Přesnost měření je opět negativně ovlivněna hafniovými atomy, díky kterým dochází při analýze ke složitějším srážkám a obtížnějšímu vyhodnocení naměřených energetických spekter. Vzhledem k tomu je přesnost měření všech základních prvků materiálu (Hf, Si, B, C, N) v rozmezí 1 – 3 at.%. Ve vrstvách byla rovněž detekována přítomnost atomů Zr o obsahu 0,5 at.%, v důsledku kontaminace terče, a dále atomů H (4 at.%), O (3 at.%) a Ar (1 at.%).

Prvkové složení vrstev Hf-B-Si-C-N pro $[\text{Si}_{\text{target}}] = 30 \%$ nebylo analyzováno, ale lze očekávat obdobný vývoj obsahu jednotlivých prvků systému jako v případě s Hf-B-Si-C-N s $[\text{Si}_{\text{target}}] = 20 \%$.

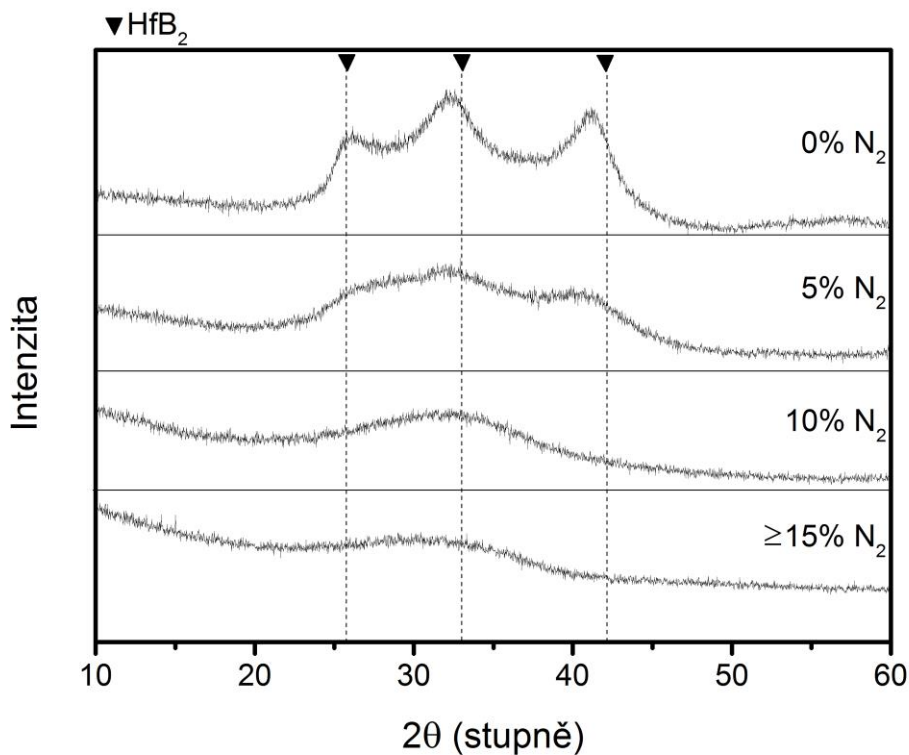


Obr. 30: Prvkové složení vrstev Hf-B-Si-C-N připravených ve směsi argonu a dusíku s proměnným podílem 0 – 50 % rozprašováním terče B₄C-Hf-Si s konstantním 15 % podílem Hf a 20 % podílem Si v erozní zóně terče.

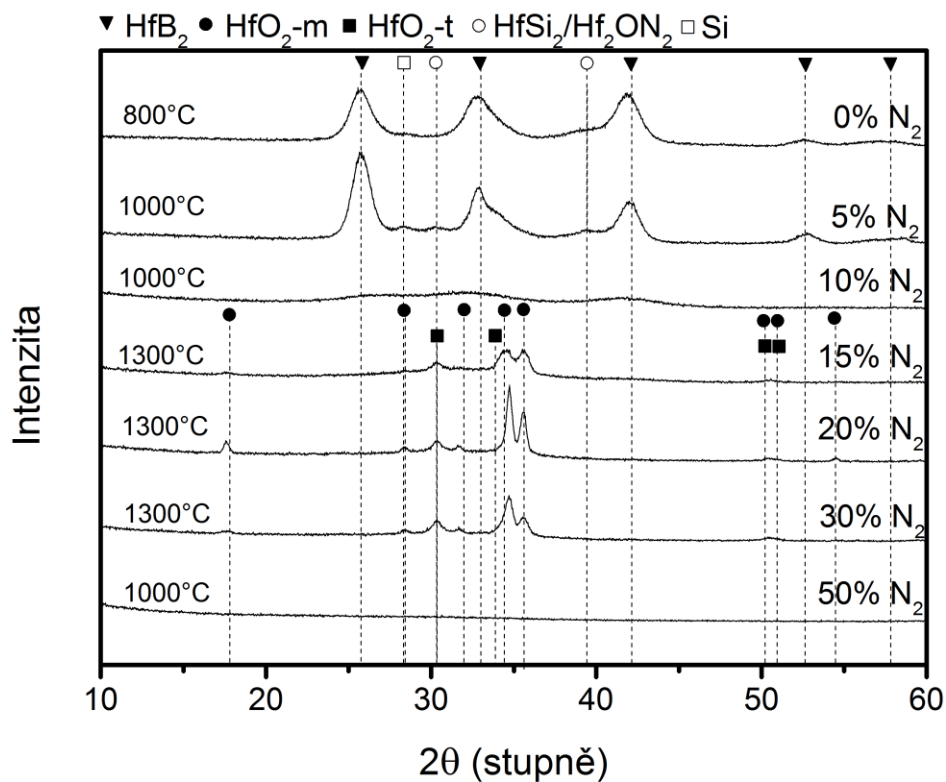
5.2.2. Struktura

Struktura deponovaných vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{\text{target}}] = 20\%$ je patrná z rentgenogramů na obrázku 31. Uvedeny jsou difrakční obrazce vrstev připravených při podílu dusíku v plynné směsi 0, 5, 10 a 15 % před žíháním. Při vyšším podílu dusíku ve směsi zůstává struktura vrstev nadále amorfni. Vrstva bez dusíku je charakterizována třemi širokými píky HfB₂ (hexagonální mřížka) o nízké intenzitě. Vrstva je pravděpodobně tvořena drobnými nanokrystalickými zrny oddělenými velkým množstvím amorfni fáze. Se zvyšujícím se podílem dusíku v plynné směsi dochází k oslabování píků HfB₂ a zvyšuje se podíl amorfni fáze v materiálu. Při podílu dusíku 10 % už jsou vrstvy zcela amorfni a při jeho dalším zvyšování nevykazovaly vrstvy žádné nové strukturní změny.

Na obrázku 32 je patrná struktura vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{\text{target}}] = 20\%$ po žíhání v syntetickém vzduchu. Podrobněji je oxidační proces a chování žíhaného materiálu popsáno v podkapitole 5.2.6.

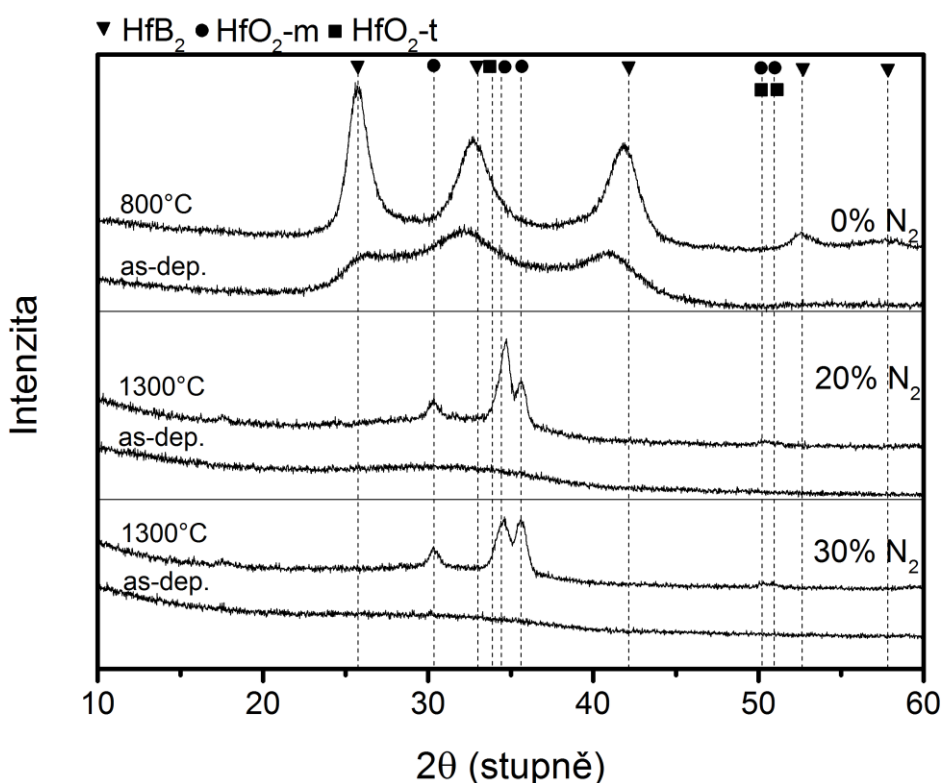


Obr. 31: Rentgenogram nežíhaných vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$ připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi. Uvedeny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 .



Obr. 32: Rentgenogram žíhaných vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$ připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi. Uvedeny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 , HfO_2 , $HfSi_2/HfON_2$ a Si .

Rentgenogram tří vybraných vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ před a po žíhání v syntetickém vzduchu je ilustrován na obrázku 33. Uvedeny jsou difrakční obrazce vrstev Hf-B-Si-C-N deponovaných při podílu dusíku v plynné směsi 0, 20 a 50 %. Ostatní připravené vrstvy nevykazovaly žádné nové změny struktury a z toho důvodu zde nejsou jejich difrakční obrazce znázorněny. Vrstva Hf-B-Si-C bez dusíku je jako při $[Si_{target}] = 20\%$ charakterizována třemi značně rozšířenými píky HfB_2 s nízkou intenzitou. Struktura je tak zřejmě tvořena drobnými zrny HfB_2 , obklopenými velkým množstvím amorfni fáze. Se zvyšujícím se obsahem dusíku v plynné směsi dochází k vymizení krystalické struktury a tenkovrstvý materiál je již při podílu dusíku 5 % tvořen pouze fází amorfni.

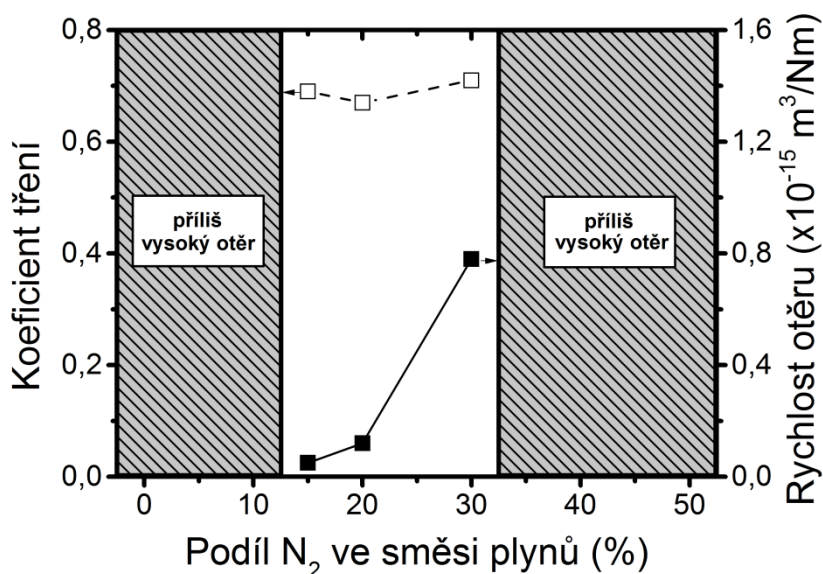


Obr. 33: Rentgenogram nežíhaných a žíhaných vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0, 20 a 30 %. Uvedeny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 a HfO_2 .

5.2.3. Tribologické vlastnosti

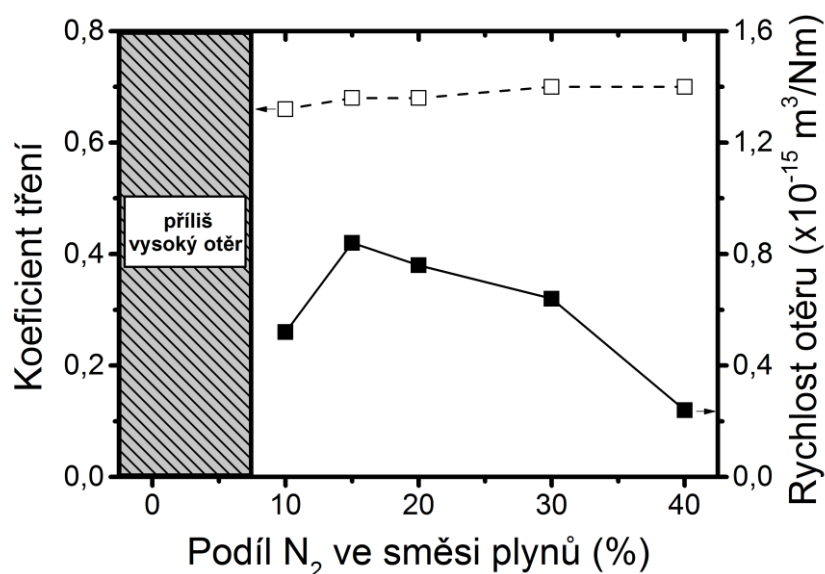
Tribologické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$ jsou patrné z obrázku 34, kde jsou uvedeny stabilizované hodnoty koeficientu tření a koeficientu rychlosti otěru jako funkce podílu dusíku v plynné směsi. Na obrázku jsou vyšrafovány zóny velmi vysokého otěru vrstev. Při těchto měřeních byla vrstva odstraněna až na substrát, což znemožnilo

stanovení odpovídajících hodnot koeficientů. Při podílu dusíku ve směsi mezi 15 a 30 % však dochází k výraznému zlepšení tribologických vlastností. Vrstva připravená při 15 % dusíku vykazuje velmi malou rychlost otěru $0,05 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ a koeficient tření 0,69. Při dalším zvyšování podílu dusíku dochází ke vzrůstu rychlosti otěru až na $0,78 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ pro 30 % dusíku ve směsi, zatímco hodnoty koeficientu tření zůstávají prakticky nezměněny.



Obr. 34: Stabilizované hodnoty koeficientu tření a rychlosti otěru vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20 \%$ s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0 – 50 %.

Koeficient tření a rychlost otěru byly zkoumány rovněž pro vrstvy Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30 \%$, jejich hodnoty v závislosti na proměnném podílu dusíku v plynné směsi jsou uvedeny na obrázku 35. Zóna neměřitelných hodnot je v tomto případě pouze při podílu dusíku nižším než 10 %. Všechny ostatní vzorky vykazovaly téměř neměnný koeficient tření, který se pohyboval okolo 0,7. Rychlost otěru vrstev dosahovala při 10 % podílu dusíku v plynné směsi hodnoty $0,13 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Při zvýšení podílu dusíku na 15 % tato hodnota skokově vzrostla na $0,21 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Se vzrůstajícím podílem dusíku nad 15 % v plynné směsi byl zaznamenán opětovný pozvolný pokles rychlosti otěru až na její minimální hodnotu $0,06 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ dosažené při 40 % podílu dusíku. Uvedené významné změny tribologických vlastností v závislosti na podílu dusíku v plynné směsi pravděpodobně souvisí s vazebnou strukturou materiálů, která bude předmětem dalšího systematického výzkumu.

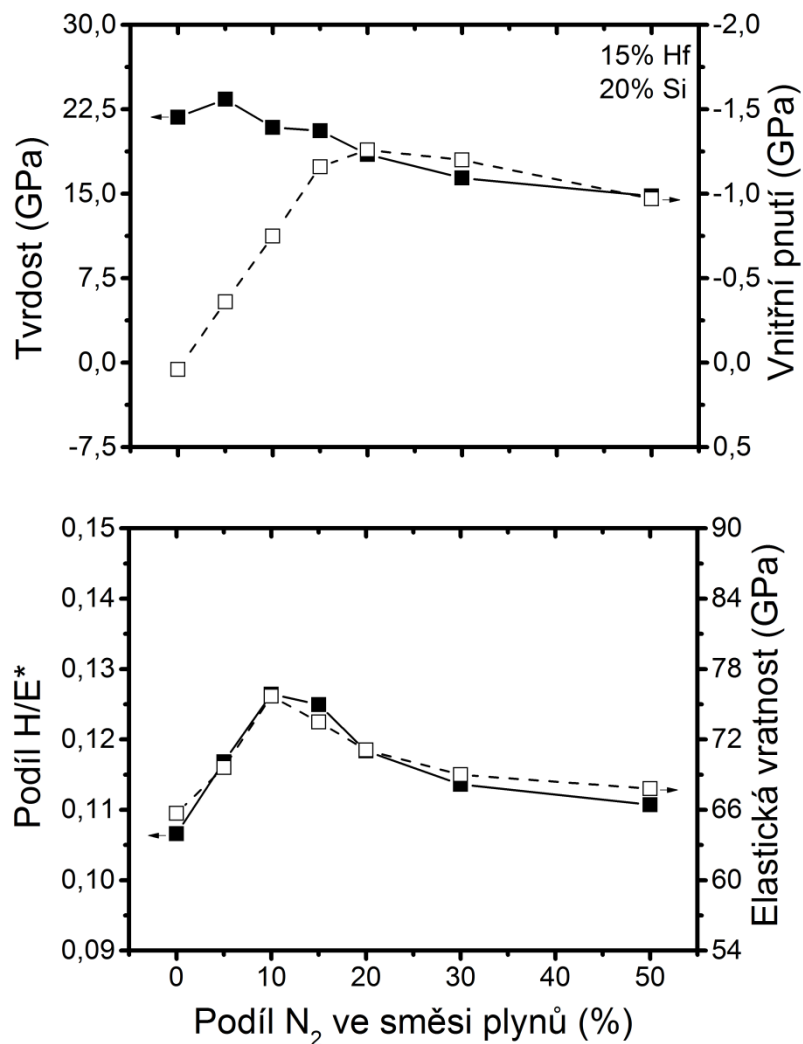


Obr. 35: Stabilizované hodnoty koeficientu tření a rychlosti otěru vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0 – 40 %.

5.2.4. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

Hodnoty tvrdosti a vnitřního pnutí vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ jsou zobrazeny na obrázku 36 jako funkce podílu dusíku v plynné směsi. Vrstva připravená bez dusíku vykazuje poměrně vysokou tvrdost ~22 GPa a zároveň velmi nízké tahové pnutí 0,04 GPa. Zvýšením podílu dusíku ve směsi dochází k mírnému vzrůstu tvrdosti na ~24 GPa a ke změně charakteru pnutí na tlakové o nízké hodnotě 0,36 GPa. Přidáváním většího množství dusíku do plynné směsi vedlo k postupnému snižování hodnot tvrdosti až na minimální hodnotu ~15 GPa při 50 % podílu dusíku. Pnutí zůstává ve všech případech tlakové a maximální hodnota 1,26 GPa byla naměřena při 20 % podílu dusíku v plynné směsi.

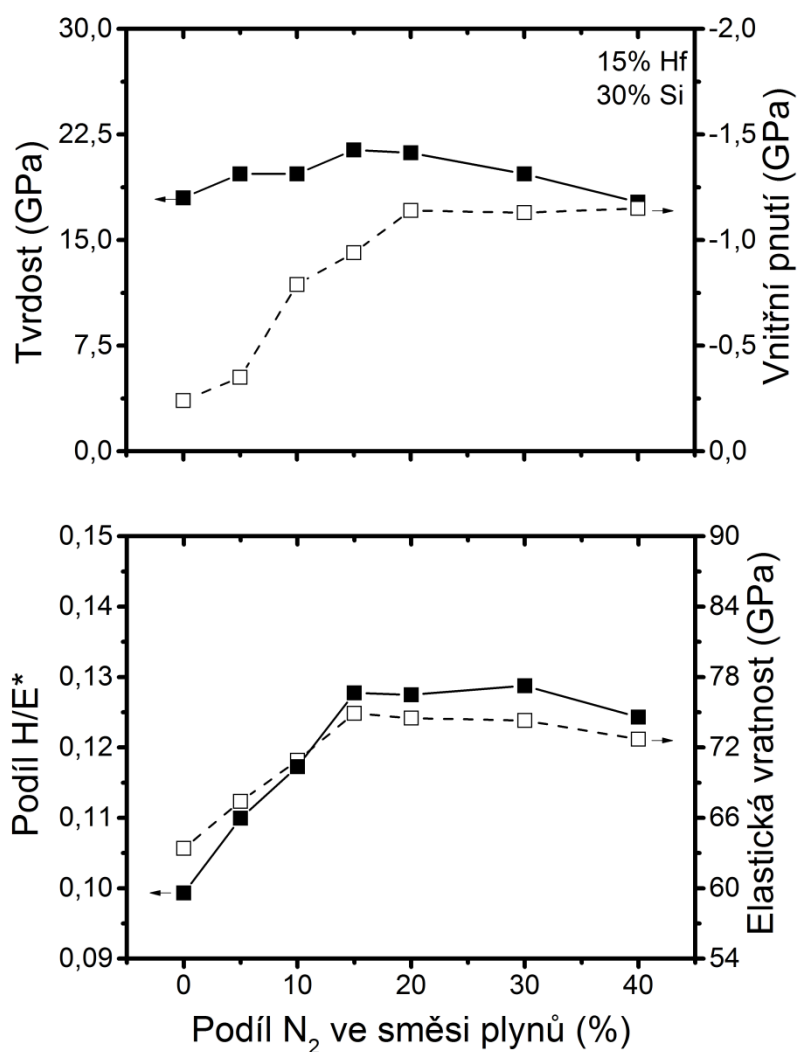
V dolní části obrázku jsou znázorněny hodnoty podílu H/E^* a elastické vratnosti vrstev Hf-B-Si-C-N jako funkce podílu dusíku v plynné směsi. Ve vrstvě připravené bez dusíku byl zaznamenán podíl H/E^* okolo 0,11 a elastická vratnost ~66 %. Se zvyšováním podílu dusíku ve směsi hodnoty obou veličin nejprve vzrůstají a to až do hodnoty podílu dusíku 10 %, kdy elastická vratnost nabývá své maximální hodnoty ~76 % a podíl H/E^* 0,13. Při dalším vzrůstu podílu dusíku dochází naopak k pozvolnému poklesu obou hodnot na ~68% v případě elastické vratnosti a 0,11 v případě podílu H/E^* . Hodnoty podílu $H/E^* > 0,1$, hodnoty elastické vratnosti $> 65\%$ a tlakové pnutí vrstev ~ 1 GPa jsou klíčovými předpoklady pro materiály s velkou odolností proti vzniku trhlin.



Obr. 36: Tvrdość a vnitřní pnutí (horní část), podíl H/E a elastická vratnosť (dolní část) vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$ připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0 – 50 %.

Mechanické vlastnosti vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ jsou ilustrovány na obrázku 37 v závislosti na proměnném podílu dusíku v plynné směsi. Vrstva Hf-B-Si-C bez dusíku vykazuje tvrdość o hodnotě 18 GPa, která je doprovázena nízkou hodnotou tlakového pnutí 0,24 GPa. Se zvyšujícím se podílem dusíku v plynné směsi do hodnoty 15 % je pozorován vzrůst tvrdości deponovaných vrstev až na její maximální hodnotu 21,4 GPa. Zároveň se však zvyšuje tlakové pnutí vrstev až na hodnotu 0,94 GPa při 15 % podílu dusíku v plynné směsi. Další zvyšování podílu dusíku má za následek pokles tvrdości až do hodnoty 17,7 GPa pro 40 % podíl dusíku v plynné směsi. Tlakové pnutí vzrůstá na hodnotu ~1,14 GPa při podílu dusíku 20 % a poté již jeho hodnota zůstává téměř neměnná.

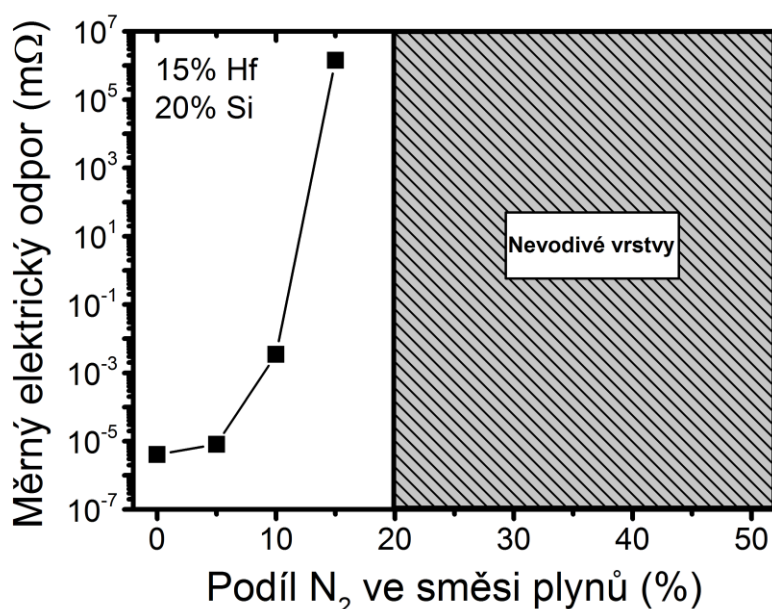
Dolní část obrázku 37 zobrazuje hodnoty podílu H/E^* a elastické vratnosti vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ jako funkci podílu dusíku v plynné směsi. Ve vrstvě Hf-B-Si-C bez dusíku byl zaznamenán podíl H/E^* okolo 0,10 a elastická vratnost $\sim 63\%$. Se vzrůstajícím podílem dusíku v plynné směsi byl pozorován pozvolný růst podílu H/E^* na maximální hodnotu $\sim 1,13$ při 30 % podílu dusíku v plynné směsi. Zvýšení hodnoty podílu dusíku na 40 % naopak vedlo k nepatrnému poklesu podílu H/E^* na 0,12. Hodnoty elastické vratnosti se nejprve monotónně zvyšují s rostoucím podílem dusíku v plynné směsi až na její maximální hodnotu 75 % při 15 % podílu dusíku. Další zvyšování podílu dusíku ve směsi má za následek mírný pokles elastické vratnosti až na hodnotu 73 % naměřené při 40 % podílu dusíku.



Obr. 37: Tvrdość a vnitřní pnutí (horní část), podíl H/E^* a elastická vratnost (dolní část) vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$, připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0 – 40 %.

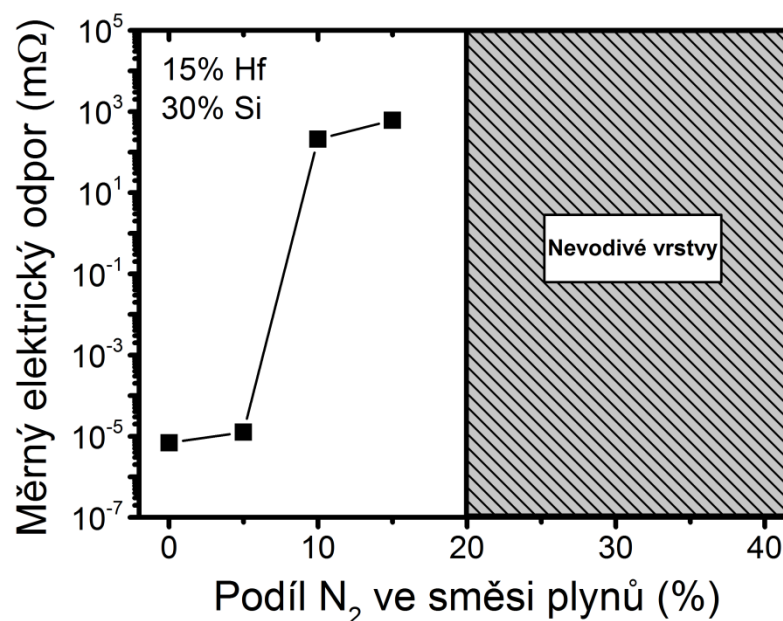
5.2.5. Elektrická vodivost

Elektrická vodivost vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$ byla vyhodnocena rovněž v závislosti podílu dusíku v plynné směsi, na obrázku 38 jsou uvedeny hodnoty měrného elektrického odporu s proměnným podílem dusíku. Vrstva připravená bez dusíku je charakterizována poměrně vysokou elektrickou vodivostí, když její elektrický odpor činí $4 \times 10^{-6} \Omega m$. Se zvyšujícím se obsahem dusíku a amorfní fáze ve vrstvách dochází k poklesu elektrické vodivosti. Měrný elektrický odpor nabývá hodnoty $1,4 \times 10^6 \Omega m$ při 15 % podílu dusíku v plynné směsi. Při podílu dusíku vyšším než 15 % již hodnoty měrného odporu nejsou měřitelné a vrstvy tak lze považovat za nevodivé.



Obr. 38: Měrný elektrický odpor vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$, připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0 – 50 %.

Elektrický odpor vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$ byl stanoven rovněž v závislosti podílu dusíku v plynné směsi, jeho hodnoty jsou patrné z obrázku 39. Elektrická vodivost připravených vrstev je opět měřitelná do 15 % podílu dusíku v plynné směsi a svého maxima dosahuje při 0 % dusíku, když měrný elektrický odpor vrstvy nabývá svého minima $6,9 \times 10^{-6} \Omega m$. Hodnoty měrného elektrického odporu se zvyšujícím se podílem dusíku vzrůstají až na hodnotu $\sim 6 \times 10^2 \Omega m$ dosaženou při 15 % podílu dusíku v plynné směsi. Pokles elektrické vodivosti vrstev může být jako v předchozím případě vysvětlen vzrůstem podílu dusíku ve vrstvách na úkor obsahu hafnia (HfB_2), který díky kovové vazbě vykazuje vysokou elektrickou vodivost.



Obr. 39: Měrný elektrický odpor vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$, připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi 0 – 40 %.

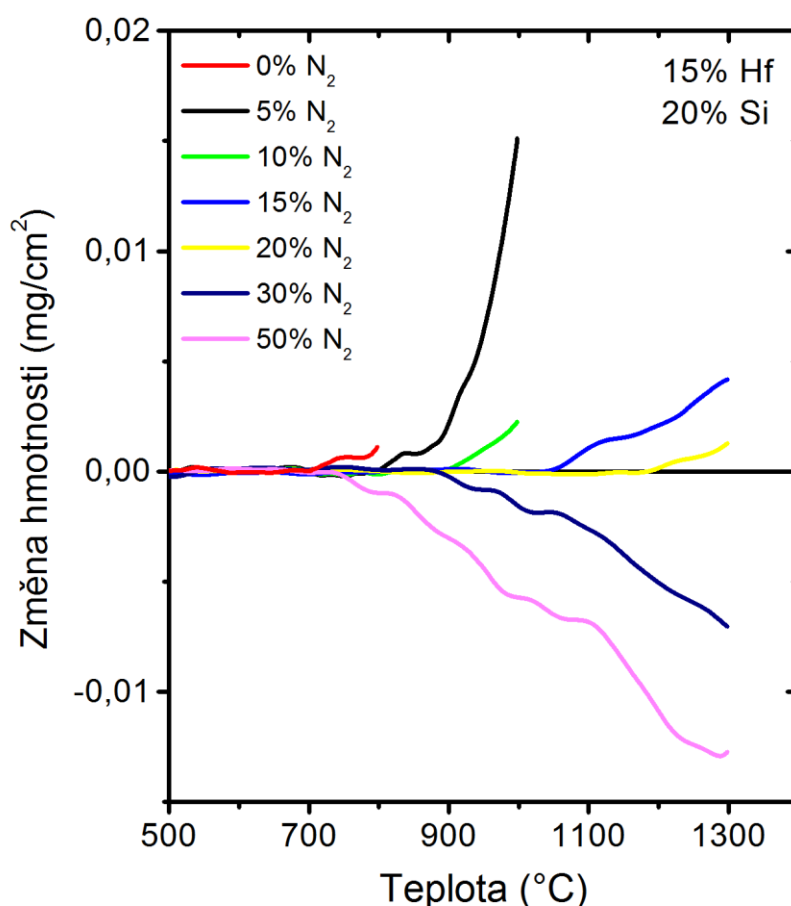
5.2.6. Oxidační odolnost ve vzduchu

Vrstvy Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$ byly žíhány v syntetickém vzduchu při maximálních teplotách 800 až 1300 °C. Získané oxidační chování vrstev je zřejmé z termogravimetrických křivek na obrázku 40. Vrstva připravená bez dusíku začíná oxidovat při 700 °C a celkový přírůstek hmotnosti po žíhání nepřekročil 0,002 mg/cm². Oxidová vrstva je zřejmě tvořena oxidy bóru, hafnia a křemíku. Přídavkem dusíku do pracovního plynu dochází k výraznému zlepšení oxidační odolnosti. Již při 5 % podílu dusíku dochází k posunu počátku oxidačního procesu na 800 °C. Při dalším zvýšení podílu dusíku v plynné směsi na 10 % začíná vrstva oxidovat až při 900 °C a zároveň je snížena tloušťka vzniklé oxidové vrstvy, když celkový hmotnostní přírůstek po žíhání do 1000 °C nepřesahuje 0,003 mg/cm². Povrchová vrstva je zřejmě tvořena směsí krystalického oxidu hafnia a amorfních oxidů bóru a křemíku (viz rentgenogram na obr. 32).

Další zvyšování podílu dusíku v plynné směsi opět oddaluje počátek oxidace vrstvy a to na 950 °C při podílu dusíku 15 % a až 1200 °C při podílu 20 % dusíku. V prvním případě je hmotnostní přírůstek nižší než 0,005 mg/cm² a ve druhém dokonce výrazně nižší než 0,002

mg/cm² po žihání do 1300 °C. Povrchová vrstva je tvořena krystalickým HfO₂ a směsí amorfních oxidů SiO₂ a B₂O₃ (viz obr. 32).

Následným zvýšením podílu dusíku v plynné směsi až na 50 % byla oxidační odolnost materiálu oslabena, když vrstva začala nepatrně oxidovat již při 700 °C. Na povrchu byla utvořena tenká oxidová vrstva stejného složení jako v předchozím případě. Zvýšení hmotnosti v důsledku tvorby oxidové vrstvy je ale zřejmě kompenzováno úbytkem materiálu v důsledku uvolňování volného dusíku z tenkovrstvého materiálu.

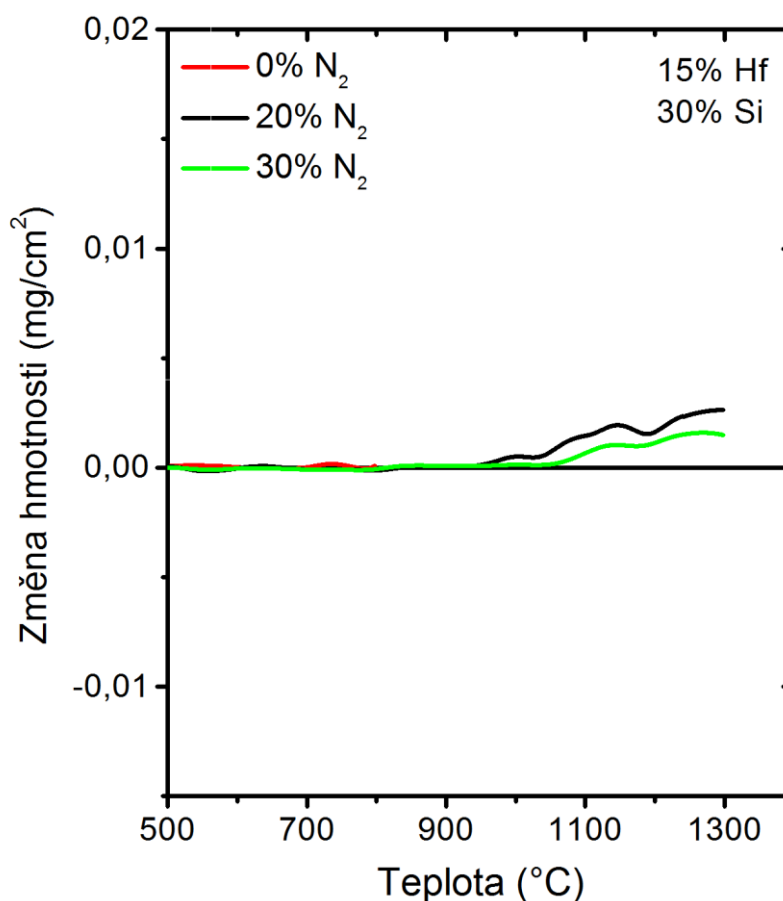


Obr. 40: Termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20 \%$, připravených s proměnným podílem dusíku ve směsi plynů 0 – 50 % při ohřevu v syntetickém vzduchu a rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Na základě výše zmíněných výsledků oxidačního chování vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20 \%$ byla pro termogravimetrická měření vybrána trojice vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30 \%$ připravených s podílem dusíku v plynné směsi 0, 20 a 30 %. Oxidační

odolnost byla rovněž zkoumána žiháním materiálu v syntetickém vzduchu při maximálních teplotách 800 až 1300 °C.

Tenkovrstvý materiál Hf-B-Si-C po žihání do teploty 800 °C vykazuje nulovou hmotnostní změnu a do této teploty oxidová vrstva tedy není zřejmě utvořena, neboť analýza žiháných vrstev pomocí XRD nezaznamenala přítomnost krystalického oxidu (viz obr. 33). Při podílu dusíku 20 % v plynné směsi začíná vrstva Hf-B-Si-C-N oxidovat nad teplotou 950 °C, přičemž celkový hmotnostní přírůstek vykazoval hodnotu nižší než 0,003 mg/cm² po žihání do 1300 °C. XRD analýza (viz obr. 33) zjistila přítomnost krystalického HfO₂ (jednoklonná či tetragonální soustava). Oxidy bóru a křemíku jsou tak přítomny pravděpodobně v amorfni fázi oxidové vrstvy.



Obr. 41: Termogravimetrické křivky vrstev Hf-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 30\%$, připravených s proměnným podílem dusíku ve směsi plynů 0, 20 a 30 % při ohřevu v syntetickém vzduchu a rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Zvýšením podílu dusíku v plynné směsi na 30 % je oxidační odolnost vrstev výrazně zvýšena, když oxidační proces začíná až při teplotě okolo 1050 °C. Celková změna hmotnosti po žihání do 1300 °C byla nižší než 0,002 mg/cm². Povrchová vrstva je obdobně jako pro vrstvu s 20 % podílem dusíku v plynné směsi tvořena krystalickým HfO₂ a amorfními oxidy SiO₂ a B₂O₃.

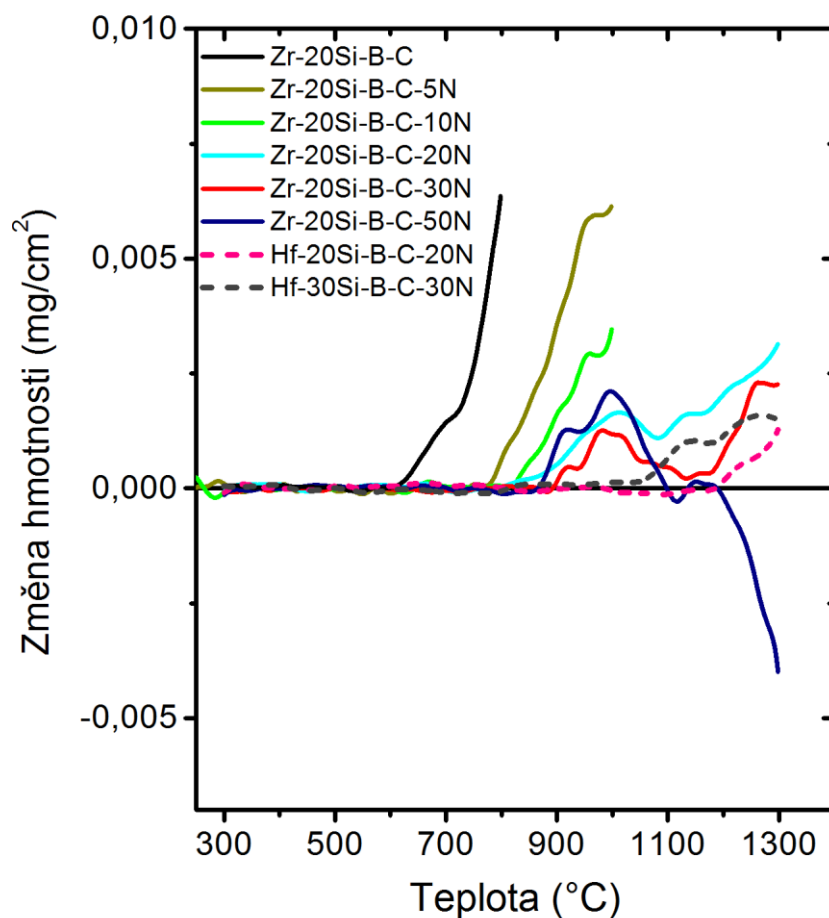
5.3. Srovnání oxidační odolnosti vrstev Hf-B-Si-C-N a Zr-B-Si-C-N

V předchozí kapitole je podrobně popsáno oxidační chování vrstev Hf-B-Si-C-N s [Si_{target}] = 20 a 30 % při proměnném podílu dusíku v plynné směsi. Podle teoretického předpokladu se přidavkem dusíku do tenkých vrstev zvýšila oxidační odolnost materiálu. Maximální oxidační odolnosti bylo dosaženo u série B pro podíl dusíku 20 % v plynné směsi, která začala oxidovat až při 1200 °C a celkový přírůstek hmotnosti vykazoval ~0,0012 mg/cm² po žihání do 1300 °C. Série C dosahovala nejvyšší oxidační odolnosti pro podíl dusíku v plynné směsi 30 %, kdy začátek oxidačního procesu nastal až při teplotě okolo 1050 °C a celkový hmotnostní přírůstek činil ~0,0015 mg/cm² po žihání do 1300 °C.

Cílem této diplomové práce bylo srovnání oxidačního chování multikomponentních systémů Hf-B-Si-C-N a Zr-B-Si-C-N. Za tímto účelem byla při shodných depozičních podmínkách připravena série vrstev Zr-B-Si-C-N s [Si_{target}] = 20 % a proměnným podílem dusíku v plynné směsi (0 – 50 %). Vrstvy byly následně žihány v syntetickém vzduchu při maximálních teplotách 800 až 1300 °C. Na obrázku 42 jsou zobrazeny výsledky termogravimetrického měření vrstev Zr-B-Si-C-N s [Si_{target}] = 20% a proměnným podílem dusíku ve směsi pracovních plynů. Zároveň jsou zde pro srovnání uvedeny výsledky termogravimetrických měření vrstev Hf-B-Si-C-N s nejvyšší oxidační odolností.

Z obrázku 42 je patrné, že oxidace vrstvy Zr-B-C-N bez křemíku začínala při 550 °C a celkový nárůst hmotnosti vrstvy po žihání do 800 °C byl přibližně 0,007 mg/cm². Se zvyšujícím se podílem dusíku v plynné směsi se oxidační odolnost materiálu zvyšuje na necelých 800 °C pro podíl dusíku 5 %, kdy celkový hmotnostní přírůstek dosahoval hodnoty přibližně 0,007 mg/cm² po žihání do 1000 °C. Pro 10 % dusíku v plynné směsi materiál

začíná oxidovat až nad teplotou 800 °C a celkový přírůstek hmotnosti se výrazně snížil pod hodnotu 0,004 mg/cm² po žihání do 1000 °C.



Obr. 42: Termogravimetrické křivky vrstev Zr-B-Si-C-N s $[Si_{target}] = 20\%$, připravených s proměnným podílem dusíku ve směsi plynů 0 – 50 % při ohřevu v syntetickém vzduchu a rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Nejvyšší oxidační odolnosti bylo dosaženo přidavkem dusíku 30 % do pracovní směsi plynů. Oxidační proces této vrstvy Zr-B-Si-C-N začíná přibližně při 900 °C a celkový hmotnostní přírůstek jen nepatrně přesahoval hodnotu 0,002 mg/cm² po žihání do 1300 °C. Další zvýšení podílu dusíku na 50 % způsobilo mírný pokles oxidační odolnosti materiálu. Dominantním jevem se zde stává úbytek hmotnosti v důsledku uvolňování přebytečného dusíku z vrstev, který převyšuje proces růstu oxidové vrstvy.

Při srovnání oxidačního chování tenkovrstvých materiálů Hf-B-Si-C-N a Zr-B-Si-C-N lze konstatovat, že vrstvy na bázi diboridu hafnia předčí v oxidační odolnosti materiály na bázi diboridu zirkonia, což je v souladu s teoretickými poznatky z kapitoly 2. Zároveň lze předpokládat, že materiály na bázi Hf-B-Si-C-N budou velmi perspektivní v oxidační

odolnosti za vysokých teplot díky přítomnosti poměrně stabilních oxidů HfO_2 a SiO_2 . Oxidační chování vrstev Hf-B-Si-C-N při teplotách nad 1500 °C bude předmětem dalšího výzkumu.

6. Závěr

Pulzním magnetronovým naprašováním v inertní či reaktivním atmosféře byly úspěšně připraveny multikomponentní vrstvy Hf-B-Si-C a Hf-B-Si-C-N. Vrstvy vykazují s ohledem na konkrétní prvkové složení a strukturu dobré mechanické vlastnosti a elektrickou vodivost, vysokou oxidační odolnost či slibné tribologické vlastnosti. Podrobně jsou dosažené výsledky a cíle shrnuty v následujících bodech:

- Struktura a vlastnosti tenkých vrstev Hf-B-Si-C jsou závislé na obsahu křemíku v erozní zóně terče. Vrstvy Hf-B-C, připravené bez křemíku, vykazují nanokolumnární strukturu tvořenou HfB_2 , vysokou tvrdost 37 GPa a vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $1,8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Nevýhodou těchto vrstev je vysoké tlakové pnutí 4,9 GPa, které je však úspěšně sníženo již při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 1 \%$, kdy jeho hodnota klesá na 1,8 GPa a zároveň zůstává zachována vysoká tvrdost vrstev. Vrstvy Hf-B-Si-C s $[\text{Si}_{\text{target}}] = 7,5 \%$ jsou charakterizovány izotropně rozloženými nanokrystalickými zrny v amorfni matici. Vrstvy dosahují vysoké tvrdosti 37 GPa a nízkého tlakového pnutí 0,9 GPa. Zároveň je u nich zvýšena oxidační odolnost do 800 °C, kdy přírůstek hmotnosti po žihání nepřesahoval hodnotu $0,03 \text{ mg/cm}^2$. Nejlepší oxidační vlastnosti vykazovala zcela amorfni vrstva Hf-B-Si-C s $[\text{Si}_{\text{target}}] = 30 \%$, kdy po žihání do 800 °C byla zaznamenána nulová změna hmotnosti. Tenkovrstvé materiály Hf-B-Si-C tak mohou nalézt uplatnění v podobě tvrdých elektricky vodivých povlaků s dobrou oxidační odolností za zvýšených teplot.
- Oxidační odolnost vrstev Hf-B-Si-C připravené při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 20\%$ je výrazně zvýšena přidáním dusíku do pracovní plynné směsi. Vrstvy Hf-B-Si-C-N s podílem dusíku v plynné směsi $< 10 \%$ jsou tvořeny nanokrystalickými zrny oddělenými velkým množstvím amorfni fáze, při hodnotě $\geq 10 \%$ dusíku jsou vrstvy již zcela amorfni. Vrstvy Hf-B-Si-C připravené bez dusíku charakterizované tvrdostí 22 GPa, nízkým tahovým pnutím 0,04 GPa a vysokou elektrickou vodivostí při měrném elektrickém odporu $6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, vykazovaly oxidační odolnost do 700 °C. Zvýšením podílu dusíku na 5 % dochází k mírnému vzrůstu tvrdosti na ~24 GPa, ke změně charakteru pnutí na

tlakové o nízké hodnotě 0,36 GPa a vzrůstu oxidační odolnosti do 800 °C. Nejvyšší odolnost proti otěru (rychlost otěru $0,05 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) a koeficient tření 0,69 byl naměřen pro vrstvu Hf-B-Si-C-N s 15 % podílem dusíku v plynné směsi, u níž je počátek oxidačního procesu posunut na 950 °C. Maximální oxidační odolnosti bylo dosaženo přidavkem 20 % dusíku do směsi plynů, kdy vrstva Hf-B-Si-C-N začala oxidovat až při 1200 °C a celková změna hmotnosti po žihání do 1300 °C nepřesahovala $1,2 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

- Tenké vrstvy Hf-B-Si-C-N připravené při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 30 \%$, jsou kromě vrstvy Hf-B-Si-C bez dusíku charakterizovány amorfni strukturou. Vrstva Hf-B-Si-C vykazuje tvrdost 18 GPa, nízké tlakové pnutí o hodnotě 0,24 GPa, vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $6,9 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$) a oxidační odolnost do 800 °C. Maximální hodnota tvrdosti 21,4 je dosažena u vrstvy Hf-B-Si-C-N s 15 % podílem dusíku v plynné směsi, která zároveň dosahuje vysoké elastické vratnosti 75 %, podílu $H/E^* \sim 0,13$ a tlakového pnutí 0,94 GPa. Vzhledem k uvedeným hodnotám mechanických veličin, lze očekávat vysokou odolnost tohoto materiálu proti vzniku trhlin. Nejvyšší oxidační odolnost vykazovala vrstva Hf-B-Si-C-N, připravená s 30 % podílem dusíku ve směsi plynů, když počátek oxidačního procesu nastal při teplotě $\sim 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$ a celkový hmotnostní přírůstek činil $\sim 1,5 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$ po žihání do 1300 °C. Velmi vysoká odolnost proti otěru (rychlost otěru $0,06 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) a koeficient tření 0,7 byly zaznamenány pro vrstvu s 40 % podílem dusíku v plynné směsi.
- Nejvyšší oxidační odolnost ze systému Zr-B-Si-C-N vykazovala vrstva připravená při 30 % podílu dusíku v pracovní směsi plynů, když oxidační proces materiálu nastal přibližně při 900 °C a celkový hmotnostní přírůstek dosahoval hodnoty $0,0022 \text{ mg}/\text{cm}^2$ po žihání do 1300 °C. Vrstvy Hf-B-Si-C-N při podílu dusíku 20 % resp. 30 % pro sérii B resp. C, začínaly oxidovat při teplotě 1200 °C resp. 1050 °C a přírůstek hmotnosti byl nižší než $0,002 \text{ mg}/\text{cm}^2$ pro oba vzorky. Při srovnání oxidačního chování tenkovrstvých materiálů Hf-B-Si-C-N a Zr-B-Si-C-N tak lze konstatovat, že vrstvy na bázi diboridu hafnia předčí v oxidační odolnosti materiály na bázi diboridu zirkonia. Tenké vrstvy Hf-B-Si-C-N s vysokým obsahem dusíku 20 – 30 %

jsou velmi perspektivní materiály v oblasti tvrdých povlaků s vysokou oxidační odolností při vysokých teplotách.

Anotace

Předkládaná diplomová práce se zabývá přípravou multikomponentních tenkých vrstev Hf-Si-B-C a Hf-Si-B-C-N metodou pulzního magnetronového naprašování. Deponované vrstvy jsou následně zkoumány z hlediska prvkového složení a struktury, mechanických, tribologických, elektrických vlastností a oxidačních odolnosti. Cílem práce je především nalezení korelací mezi procesními parametry, prvkovým složením, strukturou a funkčními vlastnostmi materiálu.

Klíčová slova

pulzní depozice, magnetronové naprašování, tenké vrstvy, multikomponentní systém, diboridy přechodových kovů, hafnium, Hf-Si-B-C-(N)

Annotation

This thesis is focused on multicomponent Hf-Si-B-C and Hf-Si-B-C-N thin films preparation by pulsed magnetron sputtering. The elemental composition, structure, mechanical, electrical properties and oxidation resistance of deposited films were subsequently evaluated. The main aim was to find the correlations between process parameters, elemental composition, structure and functional properties of these materials.

Key words

Pulsed deposition, magnetron sputtering, thin films, multicomponent system, diborides of transition metal, hafnium, Hf-Si-B-C-(N)

Seznam použité literatury

- [1] W.G. Fahrenholz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347.
- [2] M.M.Opeka, I.G. Talmy J.A. Zaykoski, J. Mater. Sci., 39 (2004) 5887-5904.
- [3] J.W. Lawson, C.W. Bauslicher, M.S. Daw, J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011) 3494.
- [4] J.W. Lawson, C.W. Bauslicher, M.S. Daw, J. Appl. Phys. 110 (2011) 083507.
- [5] J. Kohout, Nanokrystalické multikomponentní vrstvy připravené pulzním magnetronovým naprašováním, Disertační práce ZČU (2013)
- [6] R. Steinitz et al., Trans. Aime, J. Metals 4 (1952) 983.
- [7] L.Kaufman and E. Clougherty, Tech. rep., RTD-TDR-63-4096, Part 2, AFML, WPAFB, OH, Feb. 1965.
- [8] J. R. Fenter, SAMPE Quar. 2 (1971) 1.
- [9] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, Act. Mater. 55 (2007) 5999. 5939.
- [10] E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, M. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort, F. Guittierrez-Mora, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5939.
- [11] E.V. Clougherty, R.L. Pober and L. Kaufman, Trans. Met. Soc.AIME 242 (1968) 1077.
- [12] S.N. Karldottir, J.W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 272
- [13] X.-H. Zhang, P. Hu, J.-C. Han, J. Mater. Res. 23 (2008) 1961
- [14] L. Kaufman, H. Nesor, Tech. Report AFML-69-84, Pt.III, Vol.IIIAFML, WPAFB, OH, March 1970.
- [15] C.M. Carney, J. Mater. Sci. (2009) 5673-5981.
- [16] J.W. Hinze, W.C. Tripp, H.C. Graham, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1249.
- [17] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M.M. Opeka, R.J. Kerans, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1079.
- [18] P. Lespade, N. Richet, P. Goursat, Acta Astronautica 60 (2007) 858.
- [19] L.L. Davis, L. Li, J.G. Darab, H. Li, D. Strachan, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 556 (1999) 313.

- [20] W. Vogel, Glass Chemistry, 2nd ed. (Springer-Verlang, New York, 1994).
- [21] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering, Chapter 10 (2005)
- [22] R. Daniel, Enhanced properties of alloyed transition metal nitride films, Disertační práce ZČU (2006)
- [23] L. Zhang, H. Yang, X. Pang, K. Gao, A.A. Volinsky, Surf. Coat. Technol. 224 (2013) 120.
- [24] I-W. Park, B. Mishra, K.H. Kim, J.J. Moore (2007), Materials Science Forum 539-543, p. 173-180.
- [25] J. Jang, E. An, I-W. Park, D.-G. Nam, I. Jo, J. Lin, J. J. Moore, K.H. Kim, I. Park, J. Vac. Sci. Technol. A 31 (2013) 061401.
- [26] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 186.
- [27] P. Mareš, *Proceedings of European Congress and Exhibition on Advanced Materials and processes Euromat 2013, September 8.-13., 2013, Hotel Barceló Renacimiento, Sevilla, Spain (Hard nanocomposite Zr-Si-B-C-N films with enhanced wear resistance and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering).*
- [28] D.S.Wuu, M. L. Lee, T.Y. Lin, R.H. Horng, Mat. Chem. Phys. 45 (1996) 163-166
- [29] <http://www.siliconfareast.com/sio2si3n4.htm> (citováno dne 26. 7. 2014).
- [30] S. Hřeben, Reaktivní magnetronová depozice vrstev Si-B-C-N s vysokou oxidační odolností při teplotách nad 1500 °C, Disertační práce ZČU (2008)
- [31] University of Illinois (MechSE), *MicroTribodynamics*, 2011 (cit. 8.7.2014), dostupné na http://web.mechse.illinois.edu/research/microtribodynamics/tribology_intro/experiments/pinondisk.htm
- [32] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Juang, E. I. Meletis, Š. Zuzjaková, Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering, přijato k publikaci v časopisu Surface and Coatings Technology (2013).