ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Plzeň 2014 David Kolenatý

ZÁPADOČESKÁ
UNIVERZITA
V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Katedra fyziky

Reaktivní vysokovýkonová pulzní magnetronová depozice vrstev HfO_2

David Kolenatý

Plzeň 2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím pramenů uvedených v seznamu na konci této práce.

V Plzni 31. května 2014 .....

podpis

Poděkování

Chtěl bych zde vyjádřit poděkování Ing. Jiřímu Rezkovi Ph.D. za odborné vedení mé práce a značnou trpělivost. Děkuji také Ing. Radkovi Čerstvému, který provedl RTG difrakční analýzu, a doc. Jiřímu Houškovi za provedení elipsometrického měření extinkčního koeficientu a indexu lomu vrstev. Velký vděk patří Ing. Jiřímu Čapkovi Ph.D. za zásadní působení při provádění modelového výpočtu a Ing. Alexandrovi Belosludtsevovi za odbornou asistenci při depozici vrstev. V neposlední řadě děkuji rodině a přátelům za neocenitelnou podporu, kterou mi dávali během celého studia.

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na reaktivní vysokovýkonovou pulzní magnetronovou depozici densifikovaných stechiometrických vrstev HfO_2 s pulzním řízením přítoku reaktivního plynu. Vrstvy byly připravovány v atmosféře argonu a kyslíku za konstantního tlaku pracovního plynu $p_{Ar} = 2$ Pa. Hafniový terč o průměru 100 mm byl zatěžován výkonovou hustotou při depozici $< S_d > = 6 - 54\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Opakovací frekvence pulzů byla 500 Hz a střída 1,25% $a\check{z}$ 10%. Vrstvy byly nanášeny na křemíkový substrát s orientací (100), který byl upevněn na stolku ve vzdálenosti $d = 100$ mm od terče. Proměnnými parametry depozičního procesu byla délka pulzu $t_1 = 25 - 200$ µs a střední hodnota výkonové hustoty při depozici $< S_d > = 6 - 54\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. U takto připravených vrstev bylo provedeno měření depoziční rychlosti a_D, tvrdosti H a modifikovaného Youngova modulu E^*, analýza fázového složení RTG difrakcí, elipsometrické měření extinkčního koeficientu k_{550} a indexu lomu n_{550}. V této práci jsou prezentovány závislosti výbojových a depozičních charakteristik, jako jsou depoziční rychlost a_D, průměrný průtok reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$, poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku reaktivního plynu $a_D / < \Phi_{ox} >$, průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty, průběh střední proudové hustoty v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku reaktivního plynu při depozici Φ_{ox}, na proměnných parametrech depozičního procesu t_1 a $< S_d >$. Dále jsou prezentovány závislosti charakteristik deponovaných vrstev, jakými jsou fázové složení a preferenční orientace, tvrdost H, modifikovaný Youngův modul E^*, extinkční koeficient k_{550} a index lomu n_{550}, na proměnných parametrech depozičního procesu t_1 a $< S_d >$.

Klíčová slova: reaktivní magnetronové naprašování, HiPIMS, tenké vrstvy oxidů hafnia

Abstrakt

This thesis is aimed at reactive high-power impulsed magnetron deposition of densified stoichiometric HfO_2 thin films with pulse control of reactive gas flow. Thin films were prepared in oxygen and argon atmosphere, at pressure of working gas $p_{Ar} = 2$ Pa. A hafnium target of 100 mm in diameter was loaded by average power density while deposition $< S_d > = 6 - 54\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Repetition frequency of pulse was 500 Hz and pulse duration (duty cycle) was 1,25 % and 10%. Thin films were formed on silicone substrate with orientation (100). Substrates were mounted on the substrate holder in distance 100 mm from the target. Variable parameters of deposition were pulse length $t_1 = 25 - 200$ µs and average power density while deposition $< S_d > = 6 - 54\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. At films created in this way were measured deposition rate a_D, microhardness H, modified Young modulus E^*, structure, extinction coefficient k_{550} and refractive index n_{550}. In this thesis are presented discharge characteristics and deposition characteristics as: deposition rate a_D, deposition-average oxygen flow rate $< \Phi_{ox} >$, ratio of the deposition rate and the deposition-average oxygen flow rate $a_D / < \Phi_{ox} >$, waveforms of the magnetron voltage and the target current density, progression of the period-average current density $\overline{I_d}$, partial pressure of the oxygen p_{ox} and reactive gas flow Φ_{ox} as functions of variable parameters of deposition t_1 and $< S_d >$. Moreover there are presented characteristics of prepared thin films as: structure, microhardness H, modified Young modulus E^*, extinction coefficient k_{550} and refractive index n_{550} as functions of variable parameters of deposition t_1 and $< S_d >$.

Key words: reactive High-Power Impulsed Magnetron Sputtering (HiPIMS), thin oxide films of hafnium

Obsah

Kapitola 1 Úvod **1**

Kapitola 2 Seznámení s problematikou **2**

2.1 Magnetronový výboj 2

2.2 Vysokovýkonový pulzní magnetronový výboj 4

2.2.1 Zpoždění proudového pulzu vůči napěťovému pulzu 5

2.2.2 Rozředění plynu a „sputter wind“ 7

2.2.3 Samorozprašování 9

2.3 Reaktivní naprašování 11

2.3.1 Mikrooblouky 12

2.3.2 Hystereze 14

2.4 Hafnium oxid 17

2.4.1 Oxidy kovů z IV-B skupiny: HfO_2, ZrO_2 a TiO_2 19

2.4.2. Struktura a strukturální procesy HfO_2 20

2.4.3 Elektrické vlastnosti HfO_2 21

2.4.4 Mezivrstva - mezifázové rozhraní HfO_2/Si substrát 23

2.4.5 Depoziční metody přípravy HfO_2 24

2.4.5.1 Sol-gel metoda 24

2.4.5.2 PVD metody 24

2.4.5.3 CVD metody 25

Kapitola 3 Cíle diplomové práce **27**

Kapitola 4 Experimentální zařízení **28**

4.1 Zdroj 28

4.2 Depoziční aparatura 28

4.2.1 Čerpací systém a vakuová komora 28

4.2.2 Magnetron 30

4.2.3 Držák substrátu 32

4.2.4 Měření proudu a napětí 32

4.2.5 Měření teploty substrátu 32

4.2.6 Řídicí systém pro reaktivní depozici 33

4.3 Zařízení pro analýzu tenkých vrstev 34

4.3.1 Měření tloušťky vrstev a depoziční rychlosti 34

4.3.2 Měření fázového složení 34

4.3.4 Měření extinkčního koeficientu a indexu lomu pomocí elipsometrie 35

4.3.5 Měření mikrotvrdosti 37

Kapitola 5 Výsledky 38

5.1 Parametry depozičního procesu 39

5.2 Vliv délky pulzu t_1 40

5.2.1 Výbojové charakteristiky 41

5.2.2 Depoziční charakteristiky 47

5.2.3 Vlastnosti vrstev 50

5.3 Vliv střední hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d >$ 56

5.3.1 Výbojové charakteristiky 57

5.3.2 Depoziční charakteristiky 61

5.3.3 Vlastnosti vrstev 65

5.4 Porovnání depozičních charakteristik s depozicemi ZrO_2 68

Kapitola 6 Závěr 75

Reference: 78

Kapitola 1

Úvod

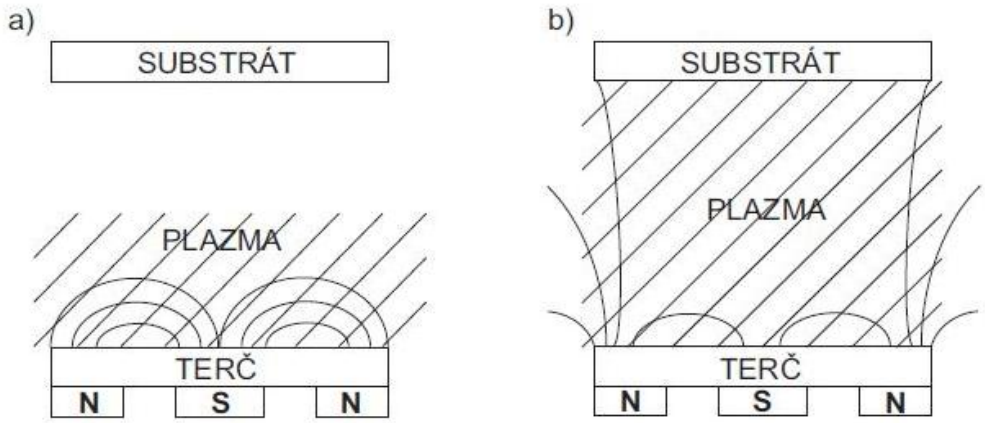
V posledních dvaceti letech se plazmovým technologiím věnuje veliká pozornost. Většinou se jedná o úpravu materiálů a změny látek ve vysokoteplotním plazmatu. Modifikace povrchů materiálů a depozice tenkých vrstev v nízkotlakém plazmatu je další důležitou oblastí v plazmových technologiích. Tenké vrstvy nachází uplatnění v rozmanitých technologických aplikacích, jimiž jsou například povrchová ochrana, modifikace a dekorace, ukládaní dat či aplikace pro optická, mikroelektronická a mikroelektromechanická (MEMS) zařízení. Z důvodu stále se zvyšující poptávky po nových tenkých vrstvách s novými funkcemi se výzkum posunul dopředu a to nejen v technických aspektech tvorby tenkých vrstev, ale také ve vývoji nových metod depozice, které s sebou přináší například lepší kontrolu depozičního procesu. Jednou z významných technologií právě v oblasti modifikace povrchů materiálů a depozice tenkých vrstev v nízkotlakém plazmatu je PVD metoda (physical vapor deposition). Energetická náročnost připravovaných vrstev u PVD technik je oproti CVD metodám (chemical vapor deposition) z důvodu nižších depozičních teplot nižší. Pomocí plazmatu lze vytvářet vrstvy i na teplotně citlivých materiálech, jelikož plazma umožňuje, aby depozice probíhala za mnohem nižších depozičních teplot. Naprašování a vypařování pevných materiálů jsou základní fyzikální procesy, které se používají u fyzikální depozice tenkých vrstev z pevné fáze (PVD). Do sedmdesátých let se kvůli vyšší depoziční rychlosti více používala metoda vypařování. V roce 1974 byl objeven planární magnetron, který přispěl k obrovskému rozvoji naprašovacích metod, a proto se výzkum začal ubírat tímto směrem.

Kapitola 2

Seznámení s problematikou

2.1 Magnetronový výboj

Magnetronový výboj je důmyslný, magneticky obohacený doutnavý výboj charakterizován uzavřeným driftem elektronů, jenž udržuje výboj v blízkém okolí rozprašované katody při nižším tlaku než v případě diodového výboje. Uzavřený drift elektronů několikanásobně prodlužuje jejich dráhu, toho se využívá za účelem zvýšení hustoty a stupně ionizace plazmatu [1]. Jelikož se magnetronové naprašování neustále vyvíjí, existuje několik druhů magnetronů. CM (conventional magnetron) konvenční magnetron je tvořen dvěma soustřednými kruhovými permanentními magnety, které tvoří požadované tunelové magnetické pole. UM (unbalanced magnetron) nevyvážený magnetron obsahuje navíc externí magnet s opačnou polaritou oproti kruhovému CM a tvoří nevyvážené magnetické pole. Stejného efektu dosáhneme zesílením vnějšího prstence magnetů vzhledem k centrálnímu Obr. 2.1. Touto novou konfigurací magnetického pole je dosaženo rozšíření výboje od rozprašovaného terče a přesunu plazmatu k substrátu. Uniklé elektrony z racetracku jsou zachyceny magnetickým polem a směřovány na substrát, na své cestě následně absolvují spoustu ionizačních srážek. Následné zvýšení iontového proudu na substrát může zlepšit kontrolu nově vznikající tenké vrstvy [2].



Obr. 2.1 *Magnetron: a) vyvážený CM b) nevyvážený UM [1].*

Reálný pohyb elektronů v blízkosti magnetronu je z důvodu přítomnosti nehomogenního magnetického a elektrického pole velice komplikovaný. Pokud

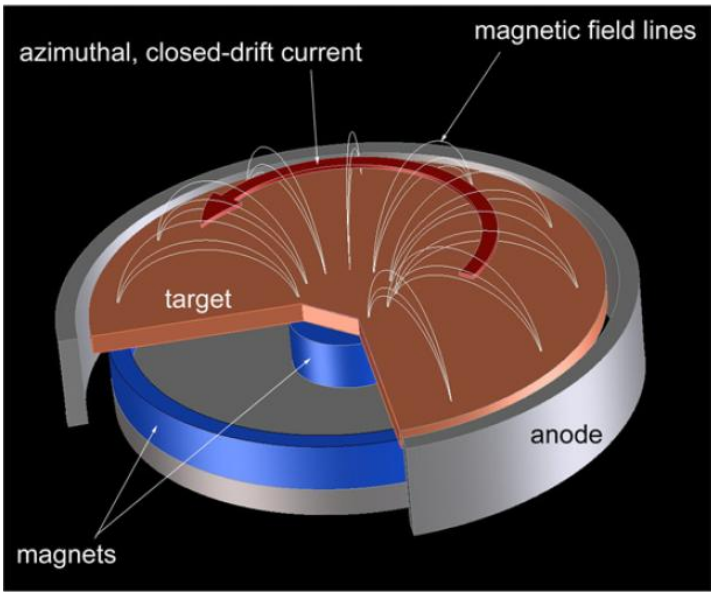
zanedbáme elektrické pole, elektron bude obíhat v magnetickém poli s cyklotronovou frekvencí:

$$\omega_e = \frac{eB}{m_e} \tag{2.1}$$

kde B je magnetická indukce, e je elementární náboj a m_e je hmotnost elektronu. Elektron má kolmou složku rychlosti $u_{e\perp}$ k magnetickému poli neboli k vektoru **B**. Poloměr oběžné dráhy elektronu je dán.

$$r_{g,e} = \frac{u_{e\perp}}{\omega_e} = \frac{m_e u_{e\perp}}{eB} \tag{2.2}$$

Obíhání je někdy označováno jako cyklotronový pohyb. Elektron většinou mezi srážkami oběhne několikrát kolem dokola. Po přidání elektrického pole přiložením napětí mezi katodu a anodu je každý cyklotronový oběh spojen se zrychlením a brzděním. Po přidání elektrického pole už oběžná dráha elektronu není kruhová, ale elektronový drift je kolmý na obě působící pole. V případě planárního magnetronu (Obr. 2.2) má drift azimutální směr a je uzavřen. Uzavřený drift elektronů je někdy označován jako magnetronový pohyb a v souvislosti s azimutálním elektrickým proudem je často popisován jako Hallův proud, jenž při stejnosměrném výboji zhruba o jeden řád přesahuje proud samotného výboje mezi katodou a anodou [3].



Obr. 2.2 *Ilustrace planárního magnetronu a znázornění azimutálního uzavřeného driftového proudu elektronů.*

Elektrické pole mezi katodou a anodou je také vysoce nehomogenní. Největší rozdíl potenciálů je na krajích katodového temného prostoru, který se vyskytuje mezi

katodou a oblastí negativního světla. Tento největší potenciálový spád, jenž tvoří 90% celého přivedeného napětí mezi katodu a anodu, se nazývá „sheath“. Reálné rozdělení potenciálu v komoře záleží na podmínkách výboje a magnetickém poli. Sekundární elektrony mají vysokou energii. Většinu této energie získají průchodem výše zmiňovaného sheathu. Elektrony plazmatu mají naopak nízkou energii (typicky několik eV), to znamená, že nemohou projít sheathem, odrážejí se od něho a vrací se do plazmatu. Magnetické pole je rovněž vysoce nehomogenní, jak je vidět z Obr. 2.2. Kvůli nehomogenitě magnetického a elektrického pole vzniká další drift elektronů, který se nazývá $\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{B}$ drift. Ionty nejsou magnetronem obecně ovlivňovány, jelikož jejich poloměr zakřivení způsobený magnetickým polem magnetronu obvykle přesahuje rozměry systému [4].

2.2 Vysokovýkonový pulzní magnetronový výboj

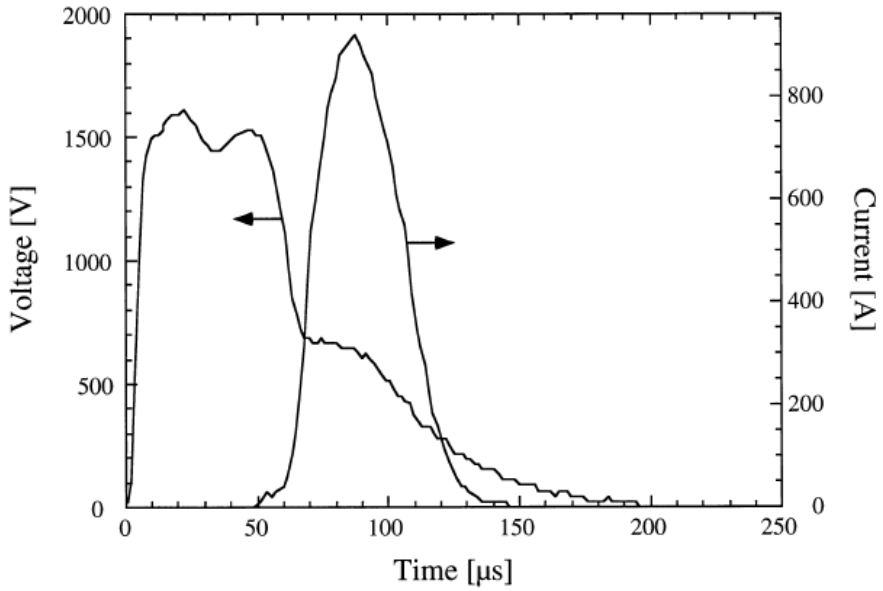
Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS) je relativně mladá PVD metoda, jež kombinuje magnetronové naprašování s technologií pulzního příkonu. Tato metoda se využívá za účelem dosažení vysokého stupně ionizace rozprášených atomů. To způsobuje leptání substrátu, který je tímto upraven, a lepší růst vrstvy, což vede ke vzniku požadovaných vrstev s lepší adhezí k substrátu. Technická definice HiPIMS zní: *HiPIMS je pulzní naprašování, kdy výkon v píku dosahuje oproti průměrnému výkonu typicky o dva řády vyšších hodnot.* Tato definice naznačuje existenci poměrně velmi dlouhé pauzy mezi pulzy, které mají vysokou amplitudu. Výkonová hustota v píku většinou dosahuje hodnot $10^3 \mathrm{W/cm^2}$. Alternativní definice, jež má více fyzikální charakter zní: *HiPIMS je pulzní naprašování, při kterém dochází k ionizaci velmi významné části rozprášených atomů* [4].

Stupeň ionizace rozprášených částic z terče je v případě konvenčního dc magnetronového naprašování většinou menší než 1%. To znamená, že většina iontů v plazmatu jsou ionty pracovního plynu. Pro nárůst průměrné energie deponovaných částic, která má značný vliv na tvorbu a vlastnosti tenké vrstvy, se přivádí na substrát předpětí v rozsahu jednotek až několik stovek voltů. Tím může dojít k implantaci atomů pracovního plynu do vrstvy, což způsobuje zhoršení kvality mezifázového rozhraní vrstva/substrát, slabou přilnavost vrstvy, zvýšení koncentrace dislokací (poruch krystalové mříže) a následné zvýšení zbytkového napětí. Proto je potřeba pro zlepšení kvality vrstev zvýšit stupeň ionizace rozprášených částic terče. V případě

vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (HiPIMS) bylo dosaženo až o dva řády vyšší hustoty plazmatu než u konvenčního dc magnetronového naprašování a ionizace rozprášených částic terče se pohybovala až kolem 70%. HiPIMS pomocí vysoké hustoty energie v pulzu na terč umožňuje vznik hustého plazmatu s elektronovou hustotou řádu $10^{18}\mathrm{m}^{-3}$, jež je mnohem větší než běžné hodnoty elektronové hustoty pro stejnosměrné magnetronové naprašování (dcMS) $10^{14} - 10^{16}\mathrm{m}^{-3}$ [1].

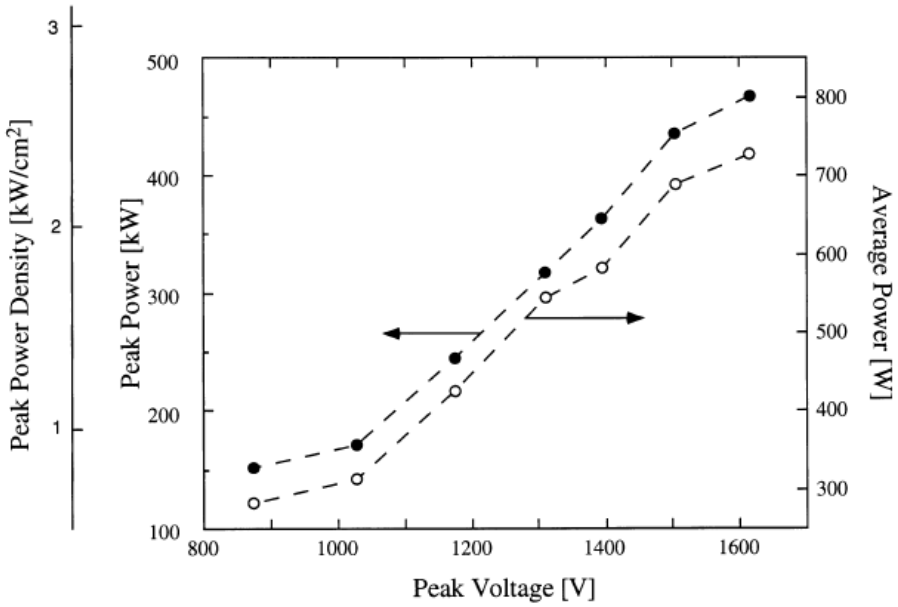
2.2.1 Zpoždění proudového pulzu vůči napěťovému pulzu

V případě HiPIMS výboje je pozorováno jisté zpoždění proudového pulzu vůči napěťovému pulzu. Například Kouznetsov a spol. [5] publikoval ve svém článku výsledky stabilního vysokovýkonového výboje s výkony v píku v rozsahu $100 - 500$ kW (výkonová hustota na terči v píku $0{,}6 - 2{,}8\ \mathrm{kW\ cm}^{-2}$) při tlacích v rozsahu $0{,}06 - 5$ Pa. Obr. 2.3 znázorňuje časový průběh napětí a proudu při tlaku $0{,}065$ Pa. Byla použita měděná katoda a pracovní plyn argon. Pulz magnetronového výboje byl zapálen změnou napětí v rozsahu několika stovek voltů. Za těchto podmínek bylo naměřeno časové zpoždění proudu vůči napětí $50\ \mu\mathrm{s}$. Maximální odchylka mezi oběma časovými průběhy byla odhadována na $10\ \mu\mathrm{s}$.



Obr. 2.3 *Typický průběh napětí a proudu vysokovýkonového pulzního výboje. Byla použita měděná katoda a tlak pracovního plynu (Ar) byl nastaven na* $0{,}065\ Pa$.

Pokud byl tlak pracovního plynu $< 0{,}060$ Pa, byly naměřené hodnoty proudu v pulzu značně nižší (v řádu stovek miliampér) než při vyšším tlaku (několik stovek ampér). Podobné chování systému bylo pozorováno v případě vyššího tlaku a nižšího přiloženého napětí (< 800 V). Jestliže byl tlak pracovního plynu vyšší než 5 Pa, začal být výboj nestabilní a objevovaly se mikrooblouky, které byly signalizovány snížením napětí na několik desítek voltů. Na Obr. 2.4 je znázorněn výkon v píku a ekvivalentní dc průměrný výkon přes celou periodu působící na terč vysokovýkonovým pulzním magnetronovým naprašováním v závislosti na přiloženém napětí. Tyto hodnoty byly naměřeny při tlaku pracovního plynu (Ar) $0{,}065$ Pa. Hodnoty výkonu v pulzu se pohybovaly v řádu stovek kW, zatímco průměrný výkon nepřesáhl ve všech případech 800 W. Tato nízká hodnota průměrného výkonu byla důležitá, aby nedošlo k přehřátí terče. Výkonová hustota v píku dosáhla hodnoty $2{,}8$ kW cm^{-2} [5].



Obr. 2.4 *Výkon v píku a ekvivalentní dc průměrný výkon přes celou periodu působící na terč v závislosti na přiloženém napětí. Tyto hodnoty byly naměřeny při tlaku pracovního plynu (Ar)* $0{,}065\ Pa$.

Celkové časové zpoždění proudového pulzu vůči napěťovému pulzu t_d je obecně složeno ze statistického časového opoždění t_s, které je dáno potřebnou dobou pro vznik počátečních elektronů v elektrickém poli mezi elektrodami, a z formačního časového opoždění t_f, potřebného pro vznik výboje, kde figurují výše zmíněné počáteční elektrony.

$$t_d = t_s + t_f \tag{2.3}$$

Ve většině případů jsou počáteční elektrony již přítomny, jelikož byly vygenerovány předchozím pulzem, proto je většinou $t_s \ll t_f$. Bylo zjištěno, že formační časové opoždění je:

$$t_f = t_i + t_e \approx \sqrt{\frac{2sm_i}{Eq_i}} + \sqrt{\frac{m_e}{2E_e}}\left(\frac{kT_a}{\sigma_{ea}(E_e)p}\right) \tag{2.4}$$

kde t_i je doba, jež potřebují ionty pro dosažení terče, t_e je časový úsek potřebný pro ionizaci plynu sekundárními elektrony, s je typická vzdálenost mezi místem, kde probíhá ionizace, a terčem, m_e je hmotnost iontu, q_i je elektrický náboj iontu, E_e je charakteristická energie elektronu získaná elektrickým polem, m_e je hmotnost elektronu, $T_a \approx 300\text{K}$ je teplota plynu, k je Boltzmannova konstanta, p je tlak a $\sigma_{ea}(E_e)$ účinný průřez ionizace plynu elektronem, jenž závisí na relativní rychlosti elektronu a atomu (obecně na energii elektronu). Formativní časové opoždění může být prakticky eliminováno existencí značně hustého plazmatu před HiPIMS pulzem. To může být realizováno například přidáním pre-pulzu o nízkém výkonu či katodového oblouku [6].

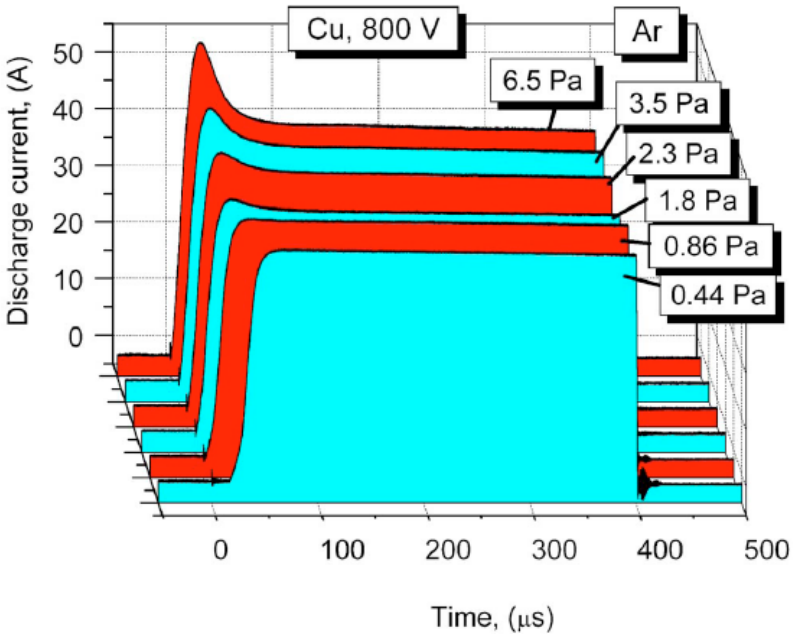
2.2.2 Rozředění plynu a „sputter wind“

Proud rozprášených atomů a odražených iontů pracovního plynu z terče má značný vliv na hustotu plynu před terčem. Plyn je tímto proudem v důsledku srážek ohříván a lokálně přemisťován, neboli dochází k rozředění plynu. Je jasné, že v případě HiPIMS výboje je kvůli vyššímu výkonu v píku tento efekt výraznější. V HiPIMS se efektu "sputter wind" využívá pro přemístění ionizovaných (aktivovaných) částic reaktivního plynu směrem od terče k substrátu, kde reagují s odprášenými atomy terče a tvoří vrstvu. Rozprášené atomy mají při opuštění terče většinou typickou kinetickou energii několik eV. Podle Sigmundovy-Thompsonovy teorie energetické rozdělení rozprášených atomů terče:

$$f_{Thompson}(E) \propto \frac{E}{(E+E_{SB})^3} \tag{2.5}$$

kde E_{SB} je povrchová vazební energie, která je velice důležitým materiálovým parametrem. Dokonce i relativně mírný proud atomů a odražených iontů v případě dc magnetronového naprašování vede k redukci hustoty plynu před terčem až o 25% oproti původní hustotě plynu [4]. Tento pokles koncentrace je značnější za použití relativně vyšších tlaků. U HiPIMS jsou hodnoty výkonu v píku tak vysoké, že v případě

měděného terče dochází k prakticky úplnému nahrazení argonového pracovního plynu před katodou částicemi terče. Tento jev je zřetelný z grafu na Obr. 2.5, který ukazuje určitou závislost počátečního píku výbojového proudu na tlaku, ale také naopak velmi nízkou závislost ustáleného výbojového proudu v pulzu na tlaku [7].



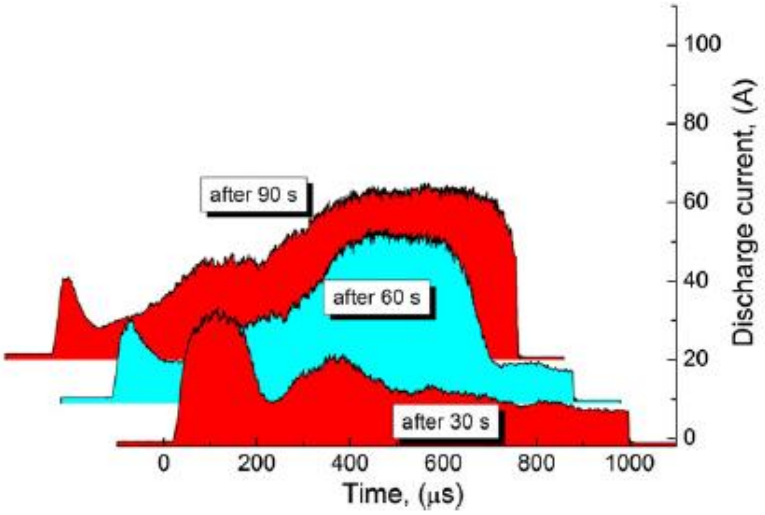
Obr. 2.5 *Waveformy výbojového proudu v pulzu pro různé tlaky argonového pracovního plynu za použití měděného terče.*

Na Obr. 2.6 jsou znázorněny proudové křivky výboje jako funkce času po aplikaci napěťových pulzů o konstantní hodnotě napětí 510 V. Tyto křivky byly měřeny v časech $t = 30, 60$ a 90 s po zapálení výboje. Byl použit Nb terč o průměru $\mathrm{d} = 5$ cm a pracovní plyn argon při tlaku 0,66 Pa. Délka pulzu byla 1000 μs a frekvence $f =$ 20 Hz. Na první křivce, zaznamenané 30 s po zapálení výboje, je vidět časové zpoždění proudového pulzu oproti napěťovému pulzu $t_d = 20$μs, diskutované výše. Dále je zde vidět počáteční nárůst proudu na 32 A a následný pokles proudu na hodnotu 10 A, což může být spojeno s rozředěním argonového plynu proudem rozprášených částic terče. Terčový či výbojový proud je složen z iontového proudu na terč a z proudu sekundárních elektronů, které jsou těmito ionty generovány.

$$I = I_i + I_{SE} = (1 + \gamma_{SE})I_i \tag{2.6}$$

kde γ_{SE} je koeficient emise sekundárních elektronů, jehož hodnota bývá typicky 0,1 nebo menší, proto iontový proud na terč tvoří většinu celkového výbojového proudu. Z tohoto důvodu zředění argonového plynu nejspíš způsobuje pokles výbojového

proudu. Po zředění argonového plynu dochází k přísunu nových atomů argonu do prostoru před terčem. Tyto částice se opět ionizují a následně znovu dochází k nárůstu hodnoty výbojového proudu. Počáteční proudové píky 60 a 90s po zapálení výboje jsou značně nižší než počáteční proudový pík 30s po zapálení výboje. Tento jev může být opět vysvětlen pomocí zředění argonového plynu, jelikož podle termodynamické stavové rovnice ideálního plynu je koncentrace částic nepřímo úměrná teplotě. Terč se od zapálení výboje postupně zahřívá, až se při stejném výkonu a chlazení terče ustálí na určité teplotě, to znamená, že koncentrace částic se před terčem postupně snižuje, proto dochází ke snížení iontového proudu a následně i proudu sekundárních elektronů. Chlazení terče je jedním z největších omezení metody HiPIMS. V případě vysokých výkonů a dlouhých pulzů muže dojít i k roztavení terče. Z Obr. 2.6 je vidět, že tvar proudového pulzu se rapidně mění v první minutě od zapálení výboje, což může být z části vysvětleno zředěním argonového plynu, ale proudová amplituda převyšuje počáteční pík, to indikuje existenci ionizovaných atomů terče, jenž hrají významnou roli [4].



Obr. 2.6 *Proudové křivky výboje jako funkce času po aplikaci napěťových pulzů o konstantní hodnotě napětí* $510\ V$. *Tyto křivky byly měřeny v časech* $t = 30, 60\ a\ 90\ s$ *po zapálení výboje. Byl použit Nb terč o průměru* $d = 5\ cm$ *a pracovní plyn argon při tlaku* $0{,}66\ Pa$. *Délka pulzu byla* $1000\ \mu s$ *a frekvence* $f = 20\ Hz$.

2.2.3 Samorozprašování

Hlavním důvodem použití HiPIMS je vyšší ionizace rozprášených atomů, to má pak za následek značné rozprašování terče samotnými ionizovanými atomy terče. Tento

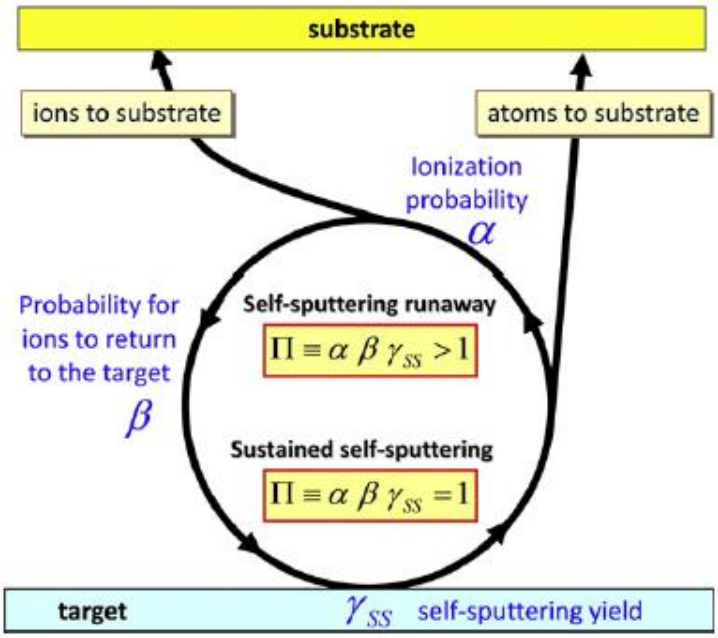
efekt se nazývá samorozprašování a může vyústit až v samostatný samorozprašovací mód, kdy je množství ionizovaných částic terče dostačující k udržení výboje bez přítomnosti pracovního plynu. To má obrovskou výhodu, jelikož lze provozovat depozici za nižších tlaků, takže je na substrát přenesena větší energie. Dále nedochází k zabudovávání argonu do vznikající vrstvy. Samostatného samorozprašovacího módu lze snadno dosáhnout s měděným, stříbrným či zinkovým terčem, jelikož tyto kovy mají vysokou hodnotu samorozpračovaního výtěžku. Podmínka pro samostatný stabilní samorozprašovací mód je [8]:

$$\Pi \equiv \alpha\beta\gamma_{SS} = 1 \tag{2.7}$$

kde α je pravděpodobnost ionizace rozprášeného atomu, β je pravděpodobnost, že se nově vzniklý iont z rozprášeného atomu vrátí k terči a γ_{SS} je samorozprašovací výtěžek. To znamená, že pro udržení výboje je třeba, aby v průměru jeden rozprášený atom terče zpět rozprášil alespoň jeden atom z terče. Pokud je $\Pi > 1$ (takzvané „runaway“ samorozprašování), tak cyklický proces vede při konstantním aplikovaném napětí ke snížení impedance a k nárůstu proudu. Výkonové omezení zdroje způsobí snížení přivedeného napětí a následně i proudu. Pokud je ale zdroj schopný přivést tak vysoké hodnoty proudu, začnou se objevovat další fyzikální, netechnické omezení. Hodnota Π velmi záleží na přiloženém napětí. Na Obr. 2.7 je znázorněn proces samorozprašování, zahrnující podmínku pro „runaway“ a stabilní samorozprašování. Pokud dojde v pulzu k náhlému runaway“ samorozprašovacímu módu, je zde většinou pozorována po určité krátké době změna parametrů a přechod ke stabilnímu samorozprašování.

Pravděpodobnost ionizace závisí na energii elektronů. Jelikož nejenergičtější elektrony jsou sekundární elektrony, které získávají nejvíce energie při průchodu sheathem a jsou schopny se účastnit ionizačních procesů, je pravděpodobnost ionizace úzce spojena s emisí sekundárních elektronů. Jednou ionizované atomy kovu mají nízké hodnoty výtěžku sekundárních elektronů, důvodem je mnohem nižší ionizační energie kovu oproti ionizační energii inertních plynů, proto při „runaway“ samorozprašování je nižší pravděpodobnost ionizace než za použití argonového pracovního plynu. To je nejspíše hlavní fyzikální omezení „runaway“ samorozprašování [9]. Jakmile je plazma tvořené převážně pracovním plynem při vzniku „runaway“ samorozprašovacího módu nahrazováno plazmatem tvořeným částicemi kovu, dochází ke značné redukci toku sekundárních elektronů. Emise sekundárních elektronů nevymizí úplně díky přítomnosti dvakrát ionizovaných iontů a fotonů s energiemi v ultrafialovém spektru, které

interagují s terčem a způsobují emisi sekundárních elektronů. S rostoucí koncentrací rozprášených neutrálních atomů v průběhu vzniku samostatného samorozprašovacího módu dochází ke snížení teploty elektronů, což způsobuje klesající pravděpodobnost ionizace $\alpha(t)$. K ionizaci nejčastěji dochází v oblasti zachycení energetických elektronů, neboli v magnetickém presheathu, které má značné elektrické pole, jež urychluje ionty směrem k terči. Pouze ionty vytvořené v určité vzdálenosti od terče mohou uniknout. Pravděpodobnost úniku iontu z příkatodové oblasti $1-\beta$ závisí na kinetické energii atomu před ionizací, kterou získal rozprášením (rovnice (2.5)) [4].



Obr. 2.7 *Znázornění procesu samorozprašování, zahrnující podmínku pro „runaway“ a stabilní samonaprašování.*

2.3 Reaktivní naprašování

Reaktivní naprašování je proces, ve kterém je přítomen reaktivní plyn, který reaguje s odprášenými částicemi terče a tvoří sloučeninu. Samotný proces se vyvíjí už od roku 1950, kdy se deponovaly legované Ta-N vrstvy pro integrované obvody. Nyní se reaktivní naprašování široce využívá průmyslu jako je například povrchová úprava stavebního skla či obráběcích nástrojů, dekorativní či funkční povlaky pro klempířství, mikroelektronické přístroje (bariérové a rezistivní vrstvy), povrchová úprava předního skla a zrcátek v automobilovém průmyslu, mikro-elektro-mechanické systémy a transparentní vodivé oxidy [1].

2.3.1 Mikrooblouky

Při depozici pomocí HiPIMS se používají vyšší proudy, to má za následek zvýšení pravděpodobnosti výskytu mikroobloukú. Mikrooblouk je zde nechtěný výbojový mód, který je typický vyšším proudem a nižším napětím. Tento výboj vzniká na určitém místě (malé oblasti nazývané spot) na povrchu terče jako následek naakumulování náboje v podobě kladných iontů. Náboj se zde nahromadí díky vrstvě nevodivé sloučeniny, která v případě otrávení terče pokrývá jeho povrch [1]. Situaci lze popsat pomocí vztahu:

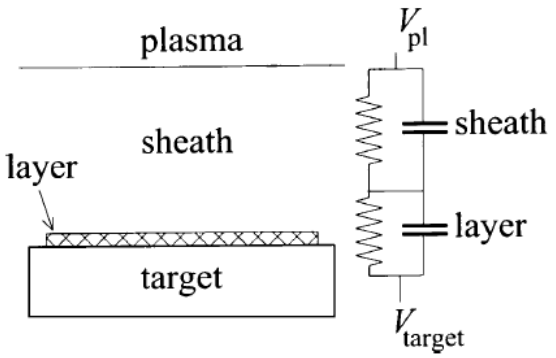
$$\frac{dV_{povrch}}{dt} = \frac{dV_{terč}}{dt} + \frac{d_{vrstva}}{\varepsilon_r \varepsilon_0}(j_i + j_e + j_{posuv} + j_{únik}) \tag{2.8}$$

kde V_{povrch} je potenciál povrchové vrstvy na terči, $V_{terč}$ je elektrický potenciál přivedený na terč, d_{vrstva} je tloušťka vytvořené nevodivé vrstvy, ε_r je relativní permitivita nevodivé vrstvy, ε_0 permitivita vakua, j_i a j_e jsou hustoty iontového a elektronového proudu z plazmatu, j_{posuv} je hustota posuvného proudu (hraje roli jen při velmi vysokých frekvencích) a $j_{únik}$ je hustota únikového proudu skrz dielektrickou vrstvu. Pokud je vrstva nevodivá, je únikový proud zanedbatelný a potenciál povrchu je odlišný od potenciálu terče. V ustáleném stavu se potenciál povrchu nastaví na takovou hodnotu, aby došlo k vyrovnání toku elektronů a iontu z plazmatu. Jelikož mají elektrony větší pohyblivost než ionty, nastaví se potenciál povrchu terče na zápornou hodnotu oproti potenciálu plazmatu. Pokrytí terče materiálem s vysokou dielektrickou konstantou vede ke změně průběhu potenciálu směrem od katody, jelikož úbytek napětí na nevodivé vrstvě představuje velkou část přivedeného napětí. Následkem toho je změna tloušťky a napětí sheathu. Pro kritickou dobu t_{krit} (doba potřebná pro dielektrický průraz) platí:

$$t_{krit} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{E}{j} \tag{2.9}$$

kde E je elektrická pevnost dielektrika a j je proudová hustota na terč. Přesto že je obtížné určit sloučeninu vznikající na povrchu terče, lze pomocí tohoto vztahu provést hrubou kalkulaci kritické doby [10],[11].

Struktura plazmatu, sheathu, dielektrické vrstvy a terče může být popsána jedno-dimenzionálním ekvivalentním obvodem na Obr. 2.8.



Obr. 2.8 *Schematické znázornění a náhradní obvod systému plazma-nevodivá vrstva-terč.* V_{pl} *je potenciál plazmatu a* V_{target} *je potenciál na terči [20].*

Základní rozdíl mezi obloukovým a doutnavým výbojem v depozičních systémech je v kadotovém procesu. Obloukový výboj je charakterizován kolektivní emisí elektronů z katody, zatímco katoda při doutnavém výboji emituje elektrony individuálně. Emise elektronu z katody v případě doutnavého výboje obvykle vychází z individuálních interakcí primárního iontu s materiálem katody (sekundární emise elektronů). Existují dva základní módy kolektivní emise elektronů: termionický a explozivní. To odpovídá termionickému a katodovému obloukovému výboji. V případě termionického obloukového výboje jsou nejenergetičtější elektrony z Fermi-Diracova rozdělení schopny překonat potenciálovou bariéru na povrchu katody. Tento jev podporují vyšší teploty katody. Emise je obvykle umocňována elektrickým polem, které deformuje potenciálovou bariéru. Tento jev se nazývá Schottkyho efekt. Proudová hustota může být popsána Richardson-Dushmanovou rovnicí:

$$j_{thermionic} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \tag{2.10}$$

kde $A \approx 1{,}2 \times 10^6 \mathrm{Am^{-2}K^{-2}}$ je univerzální Richardsonova konstanta, ϕ je funkce výstupní práce, která definuje výšku potenciálové bariéry a T je povrchová teplota katody.

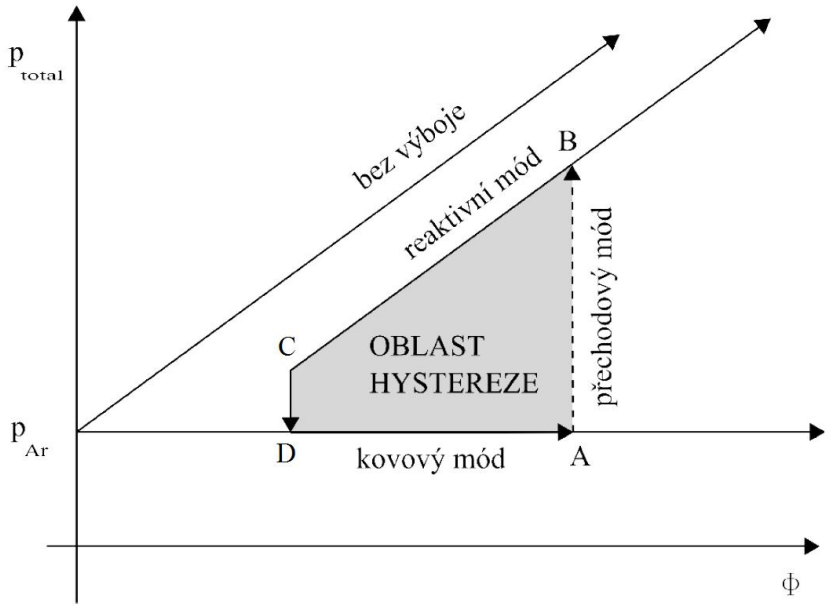
Ke katodovému obloukovému výboji může oproti termionickému obloukovému výboji dojít na katodě za pokojových teplot, kdy emise elektronu probíhá na nestacionárním spotu o velikosti v řádu mikrometrů, jehož teplota dosahuje vysokých hodnot. Každý katodový spot dosahuje obvykle průměrné proudové hustoty v řádu $10^{12}\mathrm{Acm^{-2}}$. Pro dosažení vyšších proudů elektronů je energeticky výhodnější zvýšit teplotu na malé ploše, než zvýšit plochu o konstantní teplotě. Někdy se průběh katodového obloukového výboje na malém spotu uvažuje jako sekvence mikroexplozí,

kdy v každé mikroexplozi dochází k přechodu velkého množství elektronů přes potenciálovou bariéru. Materiál na povrchu blízko spotu prochází fázovou transformací a nakonec se mění na plně ionizované rapidně expandující plazma. Vedením tepla se aktivní spot rozšiřuje a snižuje se výkonová hustota, což způsobí vymizení požadovaných podmínek pro mikroexplozi. Tento děj se opakuje. Tvorba expandujícího plazmatu v oblasti spotu způsobuje emisi makročástic, zhoršujících kvalitu vrstvy [11].

Mikroblouky je většinou možné eliminovat použitím radiofrekvenčního výboje, jenž díky své vysoké frekvenci (13,56 MHz) nedovolí vznik mikroblouku dokonce i při použití sloučeninového terče, asymetrického pulzního stejnosměrného výboje s dostatečně krátkou dobou pulzu přiváděného napětí či pulzního střídavého výboje, který po vypnutí pulzu záporného napětí nastaví malé kladné napětí (obvykle do 10% hodnoty záporného napětí v pulzu) a tím redukuje kladný náboj nahromaděný na povrchu terče. Moderní HiPIMS zdroje jsou vybaveny detekcí těchto mikroblouků a prvkem na jejich potlačení, to je realizováno krátkým přerušením procesu při detekci mikroblouku. Přes toto důmyslné vybavení moderních HiPIMS zdrojů je zde v případě vzniku vždy krátká existence mikroblouku, která může způsobit poškození či zhoršení kvality deponované vrstvy. Jedním ze způsobů, jak zamezit výskyt mikroblouků, je zvýšení frekvence (resp. snížení délky pulzu), jelikož pro vznik mikroblouku je za potřebí určitá doba [10],[12].

2.3.2 Hystereze

V případě reaktivního naprašování nedochází ke tvorbě sloučeniny pouze na povrchu substrátu, ale i na stěnách depoziční komory a na terči. Právě reakce na povrchu terče způsobuje klasický problém reaktivního naprašování. Jakmile se povrch terče pokryje sloučeninou, hovoříme o otrávení terče. Rychlost depozice klesá s rostoucím stupněm pokrytí terče, který závisí na použité metodě regulace průtoku reaktivního plynu a na řídicích parametrech a podmínkách dané metody. Kromě snížení rychlosti depozice je s výše uvedeným jevem spojen problém zvaný hystereze reaktivního naprašování, který je znázorněn na Obr. 2.9.



Obr. 2.9 *Znázornění hystereze reaktivního naprašování, kde ϕ je celkový průtok reaktivních plynů, p_{total} a p_{Ar} je celkový tlak v depoziční komoře, respektive parciální tlak argonového pracovního plynu.*

V průběhu procesu reaktivního naprašování jsou napouštěné reaktivní plyny z depoziční komory odčerpávány dvěma mechanizmy. Prvním mechanizmem je samotné čerpání pomocí vývěv a druhým mechanizmem je reakce reaktivních plynů s rozprášeným materiálem, povrchem substrátu nebo s povrchem terče, proto vznikne rovnovážný stav mezi těmito dvěma procesy a samotným napouštěním reaktivních plynů, který je vyjádřen následující rovnicí (2.11).

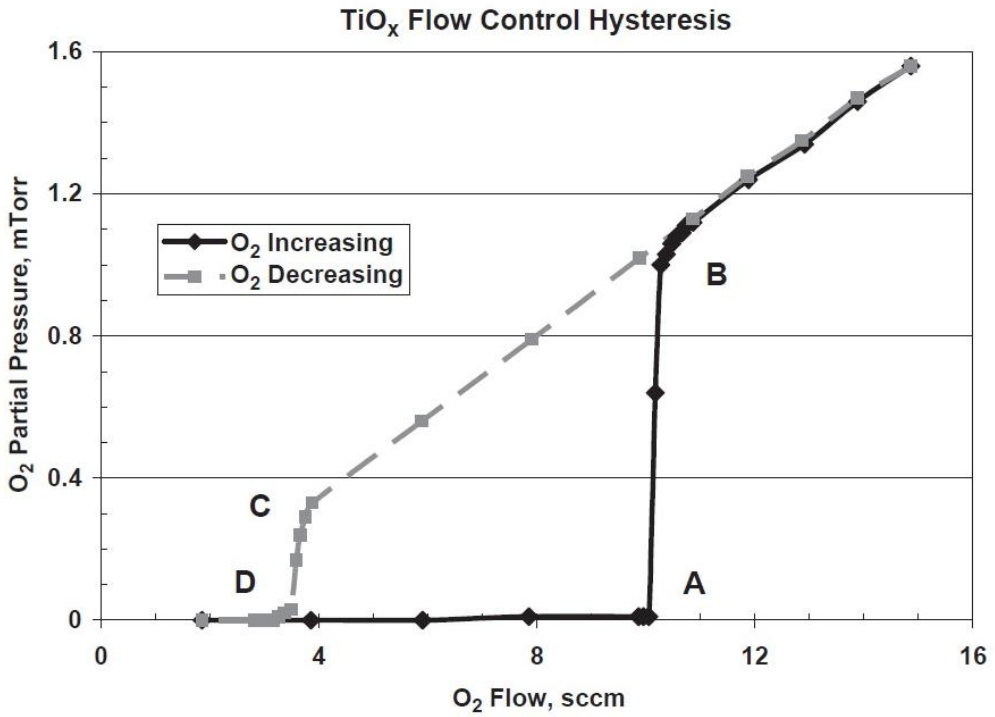
$$\varphi_r = p_r S_r + \varphi_r^s \tag{2.11}$$

kde φ_r je průtok reaktivních plynů, S_r je čerpací rychlost systému vývěv pro reaktivní plyn, p_r je parciální tlak reaktivních plynů a φ_r^s je tok reaktivních plynů, které reagují s odprášenými atomy terče. Hodnota φ_r^s závisí na spoustě parametrů procesu, jako je například p_r, φ_r, teplota, celkový tlak v depoziční komoře, výbojový proud a napětí či geometrie depoziční komory.

Při postupném zvyšování průtoku reaktivního plynu se zpočátku až do bodu A parciální tlak reaktivního plynu nemění, jelikož skoro všechny částice reaktivního plynu reagují s odprášenými atomy terče, s povrchem substrátu nebo s povrchem terče. Tato pracovní oblast je známa jako kovový mód, deponovaná vrstva je zde téměř vždy podstechiometrická a depoziční rychlost je stále relativně vysoká. V bodě A nastává

situace, kdy je skoro celý terč pokryt sloučeninou, a tím dochází k výraznému snížení rozprašovacího výtěžku atomů kovu z terče. Díky tomu všechny částice reaktivního plynu už nemohou reagovat s kovovými atomy, což se projeví rapidním snížením hodnoty φ_r^s, a následně podle rovnice (2.11) i strmým nárůstem parciálního tlaku reaktivního plynu p_r do bodu B. Tento mód je běžně označován jako reaktivní nebo sloučeninový. Se zvyšujícím průtokem reaktivního plynu jeho parciální tlak lineárně roste, jelikož po celou dobu zůstáváme ve sloučeninovém módu. Vrstvy deponované v tomto módu jsou většinou stechiometrické, ale sloučeninou pokrytý terč vede k drastickému poklesu depoziční rychlosti. Pokud zpět snížíme průtok reaktivního plynu pod hodnotu, kterou dosahoval v bodě A, dojde k lineárnímu poklesu parciálního tlaku se stejnou směrnicí jako v případě sloučeninového módu, jelikož pro vznik dostatečného množství kovových částic k reakci s přitékajícím reaktivním plynem se nejdříve musí snížit stupeň pokrytí terče sloučeninou. V bodě C rapidně vzroste tok odprášených částic z terče z důvodu postupného snižování stupně pokrytí terče sloučeninou a parciální tlak reaktivního plynu se vrátí zpět do bodu D, kdy už je vrstva sloučeniny na povrchu terče odstraněna.

Kromě kovového a reaktivního módu je ještě na Obr. 2.9 vyznačen mód přechodový, který je nestabilní. V tomto režimu terč ještě není významně pokryt sloučeninou, ale je zde už nenulový parciální tlak reaktivního plynu, takže nedochází k výraznému snížení depoziční rychlosti a připravené vrstvy mohou být navíc stechiometrické, proto je tento režim pro reaktivní depozici nejžádanější. Jelikož je přechodový mód ze své podstaty nestabilní, nelze v něm bez dynamického řízení depozičního procesu depozici provozovat. Na Obr. 2.10 je ilustrován graf s hysterezním efektem přímo pro systém Ti-O_x [1],[13],[10],[14].



Obr. 2.10 *Hysterezní smyčka při reaktivní depozici systému Ti-O*

Okamoto a Serikawa [15] v roce 1986 předvedli, jak se dá měnit tvar této funkce zvýšenou čerpací rychlostí v systému. Zvýšením čerpací rychlosti vývěv se efekt hystereze zredukuje, či úplně vymizí, a vznikne jen lineární závislost mezi průtokem a parciálním tlakem reaktivního plynu. Ačkoliv metoda zvýšení čerpací rychlosti pomáhá odstranit problém hystereze, není v průmyslovém využití rozšířena, a to z důvodu vysoké finanční nákladnosti ve velkých depozičních systémech, jelikož pro znatelné zredukování hystereze je třeba zvýšit čerpací rychlost alespoň na desetinásobek běžné hodnoty. I když je depoziční rychlost sloučeninového módu obvykle velice nízká, je tento mód stále využíván z důvodu vysoké stability.

2.4 Hafnium oxid

Díky miniaturizaci CMOSFET tranzistorů (complementary metal oxide-semiconductor field effect transistors) se v posledních letech začala rozvíjet spousta nových funkčních materiálů. CMOSFET jsou unipolární tranzistory, které jsou řízeny elektrickým polem vzniklým pomocí přivedeného napětí na gate. V posledních několika desetiletích se vyvíjelo zpracování a výroba SiO_2 vrstev vysoké kvality o požadované tloušťce s velmi malým počtem defektů, které mají amorfní strukturu a tvoří perfektní rozhraní s Si substrátem. Podle kvantového tunelového jevu lze použít minimální

tloušťku 1,2 nm. Tento limit způsobil zvýšení intenzity výzkumu materiálů s vyšší dielektrickou konstantou než má SiO_2, které by se daly použít jako dielektrické oxidy na gate elektrodu u CMOSFET, jelikož více potlačují kvantové tunelování skrz dielektrickou vrstvu. Mezi termodynamicky stabilní materiály s vysokou dielektrickou konstantou ε_r patří například oxidy kovů: TiO_2, Y_2O_3, Ta_2O_5, ZrO_2 a HfO_2. Jako náhrada za konvenční SiO_2 se zdá HfO_2 nejvhodnější [16].

Použití materiálu s vysokou dielektrickou konstantou na gate elektrodu umožní snížení řídicího napětí tranzistoru nebo zvýšení tloušťky dielektrické vrstvy za dosažení stejné kapacity na gate elektrodě, a tím potlačení únikového proudu, k němuž dochází kvantovým tunelovým efektem elektronů. Jedna z klíčových aplikací oxidů kovů s vysokou dielektrickou konstantou pro TFT (thin film transistors) je sběrnice u AMOLED (active matrix organic light emitting diode) displejů, která by měla zvýšit spínací rychlost těchto displejů. Tato aplikace bude požadovat amorfní dielektrikum, kvůli vysoké homogennosti přes celý rozsah displeje, a také vysoké hodnoty dielektrické konstanty pro snížení operačního napětí. Nicméně výroba výše zmíněných tenkých vrstev by pro úspěšné zavedení do průmyslu neměla být příliš nákladná [17].

Při vysokých frekvencích, které jsou používány v CMOSFET (v řádu GHz), je dielektrická odezva založena na iontové a elektronové polarizaci. Takové polarizace jsou dány kovovým prvkem, jelikož ten vytváří iontovou vazbu s kyslíkem a má vysoké atomové číslo neboli počet elektronů. Materiály s vysokou dielektrickou konstantou (high-k) by měly mít hodnoty dielektrické konstanty mezi 10 a 30 a šířku zakázaného pásu více než 1 eV. Tyto materiály by také měly disponovat vysokou tepelnou stabilitou a měly by vytvářet z hlediska elektrických vlastností kompatibilní rozhraní s polovodičovým substrátem [18]. Dielektrické materiály založené na hafniu se jeví jako velice vhodná dielektrika pro budoucí použití v nanoelektronice a byly už úspěšně zavedeny do výroby v roce 2007. HfO_2 má vysokou hodnotu dielektrické konstanty kolem $\varepsilon_r = 25$, relativně velkou šířku zakázaného pásu $5{,}7\ \mathrm{eV}$, dobrou tepelnou a chemickou stabilitu na křemíkovém substrátu. Při operačním napětí $1 - 1{,}5\ \mathrm{V}$ je únikový proud skrz dielektrickou HfO_2 vrstvu o několik řádů nižší než skrz dielektrickou SiO_2 vrstvu o ekvivalentní tloušťce oxidu (EOT) $0{,}9 - 2\ \mathrm{nm}$. EOT je ekvivalentní tloušťka oxidu SiO_2, při které má oxid křemičitý stejné elektrické vlastnosti (převážně kapacitu) jako použitý dielektrický materiál s vysokou dielektrickou konstantou.

$$EOT = t_{high-k}\left(\frac{\varepsilon_{r\ SiO2}}{\varepsilon_{r\ high-k}}\right) \tag{2.12}$$

kde t_{high-k} je tloušťka vrstvy materiálu s vysokou dielektrickou konstantou, $\varepsilon_{r\ SiO2}$ je dielektrická konstanta SiO_2, která se standardně volí 3,9 nm, $\varepsilon_{r\ high-k}$ je dielektrická konstanta materiálu s vysokým dielektrickým koeficientem. Je velice důležité porozumět těmto materiálům a hlavně jejich rozhraním s polovodiči na křemíkové či jiné bázi, jelikož to tvoří největší překážku pro aplikaci těchto materiálů jako dielektrikum pro gate elektrody CMOSFET tranzistorů [19].

2.4.1 Oxidy kovů z IV-B skupiny: HfO_2, ZrO_2 a TiO_2

Za účelem nahrazení SiO_2 jako gate-dielektrika se věnuje největší pozornost oxidům kovů z IV-B skupiny, a to zvláště HfO_2, ZrO_2 a TiO_2. ZrO_2 tvoří při teplotách $t < 1170$ °C monoklinickou strukturu, v rozsahu teplot $t = 1170 - 2370$ °C tetragonální strukturu a při teplotách $t = 2370 - 2680$ °C kubickou krystalickou strukturu. Kubická fáze ZrO_2 lze stabilizovat včleněním dalších oxidů jako například: MgO_2, CeO_2, Y_2O_3. ZrO_2 disponuje vysokou dielektrickou konstantou $\varepsilon_r = 22 - 24$, vysokou elektrickou pevností $E_p = 3{,}3 - 5{,}7$ MV/cm a relativně vysokou šířku zakázaného pásu $5 - 7$ eV, ale je mírně nestabilní a může reagovat s křemíkovým substrátem a vytvářet silicid $ZrSi_2$ [20].

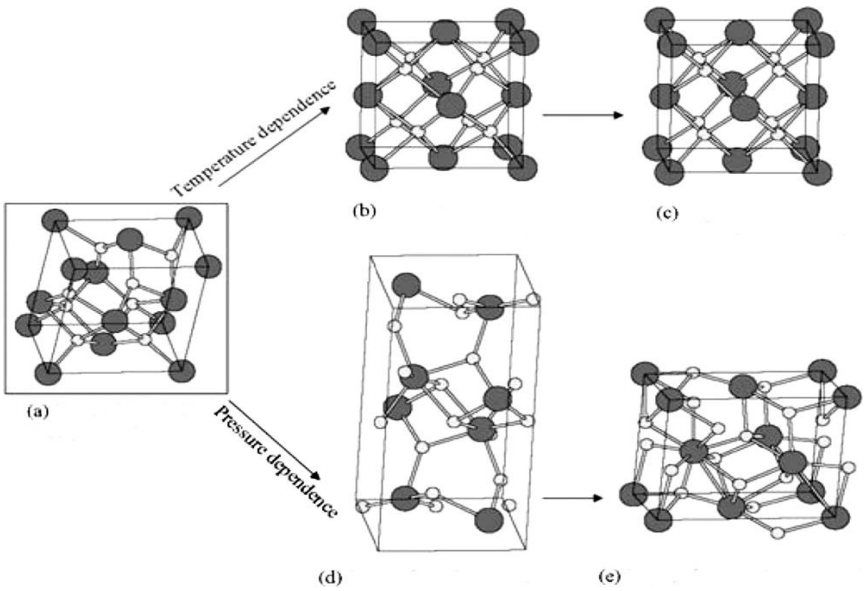
V závislosti na procesu růstu tvoří TiO_2 dvě fáze: anatas a rutil. TiO_2 má mezi těmito třemi oxidy největší dielektrickou konstantu $\varepsilon_r = 80 - 110$ díky vysoké schopnosti polarizace, ale nejmenší šířku zakázaného pásu $3{,}2 - 3{,}5$ eV pro amorfní a $3{,}0 - 3{,}2$ eV pro krystalickou fázi. Anatas je teplotně nestabilní s nižší dielektrickou konstantou a transformuje se při teplotách $t > 600$ °C na rutil, který je teplotně stabilní a jeho dielektrická konstanta dosahuje vyšších hodnot. Z hlediska dielektrické konstanty je TiO_2 potenciální alternativa k SiO_2, ale nízká šířka zakázaného pásu a existence více oxidačních stavů limituje použití tohoto materiálu. Existence více oxidačních stavů (Ti^{3+} a Ti^{4+}) vede k vytváření Ti-O vazeb, jež poskytují cesty pro únikový proud [21].

Mezi všemi oxidy ze skupiny IV-B a ještě několika dalšími oxidy přechodových kovů je HfO_2 nejlepším kandidátem pro nahrazení SiO_2 dielektrika na gate elektrodě kvůli relativně velké šířce zakázaného pásu $5{,}5 - 6{,}0$ eV, vysoké hodnotě dielektrické konstanty $\varepsilon_r = 22 - 25$, vysoké elektrické pevnosti $E_p = 3{,}9 - 6{,}7$ MV/cm, vysoké

tepelné stabilitě a značnému slučovacímu teplu $\Delta H = -271\ \mathrm{kcal/mol}$. Nízkotlaká fáze c-$HfO_2$ resp. t-HfO_2 vykazuje hodnotu dielektrické konstanty $\varepsilon_r \sim 27$ resp. $\varepsilon_r \sim 70$, což je mnohem více než hodnota dielektrické konstanty pro m-HfO_2, jež dosahuje hodnot $\varepsilon_r \sim 16 - 18$ [22].

2.4.2. Struktura a strukturální procesy HfO_2

Byly studovány efekty stechiometrie, teploty a tlaku, díky čemuž byl také sestaven fázový diagram Hf-O. Na Obr. 2.11 je znázorněna základní buňka HfO_2 různých krystaliských struktur. Při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku HfO_2 tvoří monoklinickou strukturu baddeleyitu $P2_1/c$ (Z=4), která má nejnižší slučovací Gibbsovu volnou energii a největší objem. Jde o jednoklonnou soustavu, jež má ve směru osy y (ev. z) dvojčetnou šroubovou osu a na ni kolmou skluznou rovinu. Při zvyšování teploty se tato fáze transformuje na tetragonální $P4_2nmc$ ($t = 1022 - 2422$ °C) a dále na kubickou strukturu typu CaF_2 Fm3m ($t > 2422$ °C). Při zvýšení tlaku dochází k transformaci monoklinické fáze $P2_1/c$ (MI) na orthorombickou fázi Pbca (OI) s vyšší hustotou za tlaku $4{,}3 \pm 0{,}2$ GPa a dále k transformaci na orthorombickou fázi Pnma (OII) za tlaku $12 \pm 0{,}5$ GPa [22].



Obr. 2.11 *Základní buňky krystalických struktur HfO2, a) $P2_1/c$, b) $P4_2nmc$, c) Fm3m, d) Pbca, e) Pnma, Tmavá kolečka reprezentují atomy Hf a menší bílá kolečka reprezentují atomy kyslíku.*

Ačkoliv je monoklinická fáze HfO_2 při pokojové teplotě nejstabilnější, je někdy ve vrstvách pozorován výskyt malého množství fáze kubické a tetragonální, které se zde vytváří hlavně kvůli vzniklému napětí v rozhraní vrstva-substrát. Dále bylo zjištěno, že v případě depozic vrstev s asistencí plazmatu vývoj struktury HfO_2 odpovídá fázové přeměně z amorfní na krystalickou monoklinickou, jež závisí na množství předané hybnosti iontů plazmatu. V případě ultratenkých vrstev a nanotrubiček s ultratenkými stěnami byly s rostoucí tloušťkou vrstev respektrive stěn pozorovány fázové přeměny z amorfní (a-HfO_2) do tetragonální (t-HfO_2) a následně do monoklinické fáze (m-HfO_2) [22].

2.4.3 Elektrické vlastnosti HfO_2

Za účelem zjištění elektrických vlastností HfO_2 bylo použito několik experimentálních metod, jako například fotoemisní rentgenová spektroskopie (XPS), infračervená absorpce, fotoluminiscenční spektroskopie, transportní metody či fotoemisní spektroskopie. Elektrické vlastnosti jsou také určovány jak rozsáhlejšími tak lokálními defekty, jakými jsou kyslíkové vakance a jejich energetické stavy, hranice zrn či dislokace. Kombinace fotoemisní rentgenové spektroskopie (XPS), rentgenové difrakce (XRD) a rentgenové absorpční spektroskopie (XAS) ukázala, že valenční vazba HfO_2 obsahuje tři vazby, které jsou odděleny zakázanými pásy. Nejvyšší vazba je tvořena $2p$ stavem kyslíku a $4f$ a $5d$ stavy hafnia. Střední vazba je tvořena stavy $2s$ kyslíku a $4f$ hafnia, zatímco nejnižší vazba je tvořena převážně z $5p$ stavů hafnia [22],[23]. Kyslíkové vakance způsobují změny elektrických charakteristik materiálu, jelikož vytváří defektní stavy uvnitř zakázaného pásu, které leží uprostřed a v horní polovině tohoto pásu. Výsledným jevem způsobeným existencí kyslíkových vakancí je mírné zvýšení vodivosti. Na hranicích zrn či poblíž dochází k segregaci neutrálních i pozitivních vakancí. Vyšší koncentrace pozitivních vakancí může způsobit vznik průnikových cest pro tunelování elektronů. Pozitivní vakance jsou v objemu materiálu pohyblivé s difuzní aktivační energií $\sim 0{,}7$ eV. Na hranicích zrn dochází k mnohem větší difuzi, avšak maximální koncentrace těchto vakancí na hranicích zrn je limitována vzniklým elektrostatickým polem [24].

Z teoretických výpočtů vyplynula existence imobilizovaných volných radikálů a jejich energetických stavů, díky nimž dochází k častečnému obsazení d orbitalů hafnia na stechiometrickém rozhraní HfO_2 a křemíku. Pro zmírnění tohoto jevu byly

aplikovány dva základní postupy: pasivace atomů Hf vodíkem a vložení nové mezivrstvy, což způsobilo zvýšení koncentrace kyslíku v mezivrstvě. Teoreticky vypočtené šířky valenčního a vodivostního pásu rozhraní HfO_2 resp. křemíku se pohybovaly od 2,69 eV do 3,04 eV respektrive od 1,54 eV do 1,89 eV. Tyto hodnoty se měnily v závislosti na kompozici rozhraní. Včlenění nových mezivrstev jako je SiO_2 či $HfSiO_4$ způsobuje různé změny elektrických charakteristik mezivrstvy. Pro uspořádání $HfO_2/SiO_x/Si$ je šířka valenčního pásu 4,75 eV pro SiO_2 a 2,53 eV pro HfO_2. Pro heterostrukturu $HfO_2/Hf_{1-x}Si_xO_2/Si$ je šířka valenčního pásu 3,0 eV pro $Hf_{1-x}Si_xO_2$ a 3,8 eV pro HfO_2 [25].

Průrazné napětí bylo vždy nejdůležitější elektrickou vlastností pro určení výdrže či životnosti tranzistoru, která nesmí klesnout pod kriterium deset let provozu s operačním napětím. SBD (soft breakdown) je vznik malé lokální průrazné cestičky mezi gate elektrodou a substrátem. Jouleovo teplo lokální průrazné cestičky pak vede k značnému nárůstu tunelovacího proudu, který prochází skrz vrstvu. Tento jev se nazývá HBD (hard breakdown). Statistika průrazu oxidu na gate elektrodě je obvykle popisována Weibullovým rozdělením. Funkce hustoty pravděpodobnosti a tedy i křivka funkce hustoty pravděpodobnosti Weibullova rozdělení závisí na třech parametrech: parametru tvaru (parametr sklonu, Weibullův modulus) β, parametru umístění γ a parametru stupnice (charakteristický život) α. V případě Weibullova rozdělení průrazu oxidu na gate elektrodě je parametru umístění $\gamma = 0$ a samotné rozdělení má následující kumulativní tvar:

$$F(x) = 1 - exp\left[-(\frac{x}{\alpha})^{\beta}\right] \tag{2.13}$$

Pro lepší pochopení průrazového mechanismu HfO_2 zjišťovali Kim *et al.* [26] tyto parametry Weibullova rozdělení průrazů SBD i HBD. Parametru tvaru HBD byl zjištěn kolem hodnoty $\beta = 2$, zatímco parametr tvaru SBD byl $\beta = 1{,}4$ při stejné tloušťce vrstvy 1,4 nm. Operační napětí pro výdrž deset let vrstvy o ploše 0,1 cm^2 a hustotě defektů 100 ppm byo za použití hodnoty parametru tvaru $\beta = 2$ odhadnuto na $-1{,}75$ V. Parametry tvaru Weibullova rozdělení β HfO_2 byly porovnány s parametry tvaru SiO_2. Trendy parametrů tvaru byly shodné. S klesající tloušťkou vrstvy klesá i hodnota parametru tvaru. Bylo zjištěno, že když tloušťka dielektrické vrstvy vzrostla z 4,8 nm na 9,7 nm, vzrostla také hodnota parametru tvaru z $\beta = 2$ na $\beta = 4$. Pro SiO_2 je očekávaná hodnota parametru tvaru $\beta = 8$, zatímco pro HfO_2 je při stejné tloušťce

vrstvy 9,5 nm parametr tvaru menší $\beta < 4$. Ultratenké dielektrické vrstvy HfO_2 odpovídají svými elektrickými vlastnostmi a výdrží zadaným kritériím pro použití jako dielektrikum na gate elektrodu CMOSFET tranzistoru. Depoziční proces významně ovlivňuje krystalickou strukturu, hustotu defektů či strukturu rozhraní, proto je nezbytně nutné pozorně studovat vliv podmínek a parametrů depozičních procesů na elektrické vlastnosti [22].

2.4.4 Mezivrstva - mezifázové rozhraní HfO_2/Si substrát

Ačkoliv podle Gibbsova volného potenciálu by mělo být rozhraní mezi HfO_2 a Si stabilní, mnohé experimenty vykazují vznik určitého uspořádání neboli vznik mezivrstvy na tomto rozhraní. Pro minimalizaci efektů této mezivrstvy, jejíž vznik je nevyhnutelný, byly použity různé metody. Tan *et al.* [27] před vlastní depozicí nadeponovali zhruba 1nm tenkou vrstvičku samotného Hf. Po 30 s depozice samotného Hf na křemíkový substrát zaznamenali snížení tloušťky křemičité vrstvy z 3.5 nm na 1.9 nm. Hf radikály zredukovaly SiO_2 na metalický Si pro vznik HfO_2 a částečně $HfSi_x$. Stejně tak Hayashi *et al.* [28] pro snížení tloušťky zmiňované mezivrstvy deponovali před HfO_2 vrstvou 3,9 nm tlusou vrstvu Hf na Si substrátu. Zaznamenali 2,8 nm tlustou mezivrstvu mezi 1,6 nm tlustou vrstvou HfO_2 a substrátem (bez přídavné Hf vrstvy) a 0,5 nm tlustou mezivrstvu mezi 0,7 nm tlustou vrstvou HfO_2 a 3,9 nm tlustou vrstvou Hf na Si substrátu. Tenká vrstva Hf potlačila difuzi přivedeného kyslíku do Si substrátu, jelikož kyslík nejprve reagoval s Hf vrstvou pro vznik HfO_2. Kirsch *et al.* [29] vyzkoušeli metodu nitridace Si substrátu před vlastní depozicí HfO_2. Nejprve odleptali přirozenou vrstvu oxidu na křemíkové destičce působením 1% roztoku kyseliny fluorovodíkové po dobu 1 min. Následně provedli nitridaci tohoto substrátu v atmosféře NH_3 za tlaku 100 000 Pa po dobu 30 s za teploty 700 ˚C. Jejich výsledky ukázaly, že SiN_x minimalizovalo mezivrstevnou formaci $HfSi_xO_y$ snížením množství křemíku, který by mohl interagovat s vrstvou HfO_2. G. Aygun *et al.* [30] vytvořili extrémně tenkou vrstvu HfO_2 na mezivrstvě, která se skládala převážně z Si suboxidů a Hf silikátů. Hf radikály spotřebovávají kyslík z přirozené vrstvy SiO_2, aby se mohla vytvořit vrstva HfO_2, čímž za sebou nechávají samotný Si. Proto bylo také zjištěno, že na Si substrátu bylo SiO_2, pak byly detekovány Si-Si vazby, a pak jako poslední se vytvořila perfektní tenká vrstva HfO_2. Hf radikály dokonce ionizují SiO_2 aby mohly vytvořit HfO_2, a pak jen za sebou ponechají Si oxidy a samotný Si.

2.4.5 Depoziční metody přípravy HfO_2

HfO_2 může být připraveno různými PVD technikami, ale za běžné pokojové teploty vzniká monoklinická fáze či amorfní vrstvy, proto se výzkum zaměřil na vytváření vrstev HfO_2 s kubickou či monoklinickou fází. Stejně jako ZrO_2 vrstvy lze HfO_2 stabilizovat za pokojové teploty pomocí ytria. Dále je možné stabilizovat c-HfO_2 pomocí železa [16]. K. Sarakinos *et al.* [31] deponovali tenké vrstvy HfON resp. HfO_2 z Hf terče pomocí stejnosměrného magnetronového naprašování (dcMS) v atmosféře Ar-O_2-N_2 resp. pomocí vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování (HiPIMS) v atmosféře Ar-O_2 za pokojové teploty. Stabilizace přechodového módu mezi kovovým módem a sloučeninovým módem byla dosažena přítomností N_2 v atmosféře u dcMS a implementací HiPIMS. Díky řízení energie a toku kyslíkových iontů vytvořených na sloučeninou pokrytém terči dostali v případě přechodového módu tetragonální a kubickou krystalickou fázi připravovaných vrstev [31].

2.4.5.1 Sol-gel metoda

Jelikož je požadovaná tloušťka vrstev s vysokou dielektrickou konstantou v řádu nanometrů, homogenita a dielektrické vlastnosti vrstev jsou velmi ovlivňovány faktory, jakými jsou parametry procesu a chemické procesy. Pro syntézu tenkých vrstev HfO_2 lze použít Sol-gel metodu. Zde se požívají organometalické prekurzory, jako jsou například hafnium tetrachlorid, hafnium epoxid a hafnium n-butoxid. Sol-gel metody nabízí při vytváření tenkých vrstev s požadovanými elektrickými vlastnostmi výhody: vysoká čistota, snadné řízení kompozice, relativně nízká procesní teplota a relativně veliká depoziční oblast [32],[33].

2.4.5.2 PVD metody

V případě naprašování byly pro tvorbu HfO_2 vrstev použity kovový terč v podobě velmi čistého hafnia a kyslík jako reaktivní plyn. Tato metoda byla použita k syntéze tenkých vrstev HfO_2 s vysokou hodnotou dielektrické konstanty například z důvodu nízké kontaminace či jednoduchého řízení růstu mezifázového rozhraní s nízkou hodnotou dielektrického koeficientu za nízké teploty depozičního procesu. Tyto vrstvy vykazovaly amorfní strukturu. V případě žíhání na různých teplotách došlo k fázové transformaci z tetragonální na monoklinickou fázi. Materiál vykazoval při

teplotě 1000 ℃ polykrystalickou strukturu. Různé parametry procesu, jako jsou poměr reaktivního a pracovního plynu (O_2/Ar), napětí či tepelné žíhání, umožňují kontrolovat růst mezifázové vrstvy v průběhu depozice. Žíhání v Ne atmosféře vedlo ke zlepšení vlastností mezifázového rozhraní HfO_2/Si a k densifikaci HfO_2 vrstvy [34].

Pulzní laserová depozice(PLD) využívá laserových pulzů s vysokou intenzitou fokusovaných na HfO_2 keramický terč. Tato metoda vyniká vysokou depoziční rychlostí a možností volitelnosti dané stechiometrie keramického terče. PLD metoda je také známá pro tvorbu kvalitních vrstev za relativně nižších teplot substrátu než u ostatních depozičních metod. Vrstvy připravované pulzní laserovou depozicí vykazovaly amorfní strukturu, která se transformovala při teplotách vyšších než 500 ℃ na fázi monoklinickou [22],[35].

Další PVD metodou, kterou lze připravovat HfO_2 vrstvy je epitaxe z molekulárních svazků (MBE). Tato důmyslná metoda disponuje relativně přesným řízením růstu vrstvy v atomovém měřítku, proto je možné vytvářet homogenní a velmi čisté vrstvy. Velkou nevýhodou pro aplikace a využití v průmyslu je extrémně nízká depoziční rychlost [36].

2.4.5.3 CVD metody

Epitaxe z metalorganických molekulárních svazků (MOMBE) patří mezi CVD metody. Pro depozici HfO_2 lze použít metalorganický prekurzor tetrabutoxid hafnia, argon a kyslík. Pozorované mikrostruktury HfO_2 vrstev byly polykrystalické s převážně monoklinickou fází. Elektrické vlastnosti a morfologie povrchu HfO_2 vrstev byly ovlivněny poměrem průtoků plynů O_2/Ar. S rostoucím poměrem O_2/Ar klesala hustota mezifázových stavů a zlepšovala se morfologie povrchu [37].

Další CVD metodou je metalorganická depozice z plynné fáze (MOCVD). Tato metoda umožňuje depozici materiálu na rozsáhlé materiály s velikou plochou. Vrstvy jsou homogenní a vyznačují se konformním pokrytím komplexních povrchů. Růstová rychlost oxidu při teplotě 350 ℃ byla nepatrná. V rozsahu teplot $350 - 500$℃ se růstová rychlost zvyšovala, jelikož růst vrstvy byl převážně určován tepelným rozkladem prekurzorů na substrátu a v hraniční vrstvě blízko substrátu. Růstová rychlost dosahovala svého maxima za teplot $500 - 550$℃, kdy byl růst vrstvy řízen difuzí z plně rozložených prekurzorů. Hlavním problémem v MOCVD procesech jsou

nečistoty, jako například uhlík. Pro snížení koncentrace nečistot je potřeba použít reaktivnější oxidant, jako je třeba kyslíkové plazma, H_2O či O_3. HfO_2 vrstvy byly také deponovány za použití alkoxidových sloučenin jako prekurzoru. Alkoxid, též alkoholát je konjugovaná báze alkoholu, jež tvoří organická skupina navázaná na záporně nabitý atom kyslíku. Tyto vrstvy měly při teplotách < 500 ℃ amorfní strukturu a při teplotách $500 - 750$℃ monoklinickou strukturu [38].

V ideálním procesu depozice atomových vrstev (ALD) jsou prekurzorové pulzy eliminovány kvůli eliminaci reakcí v plynné fázi a odstranění těkavých vedlejších produktů. Při ALD depozici je první reaktant v průběhu prvního pulzu chemisorbován na substrátu, dokud není povrch nasycen. Během tohoto prvního pulzu nedochází k žádným dalším chemickým reakcím. Tato vzniklá vrstva reaguje s druhým prekurzorem v průběhu druhého pulzu opět až do nasycení. Opakováním těchto cyklů vzniká tenká vrstva. ALD metodou lze připravovat ultratenké vrstvy například oxidů nitridů a kovů s konformním pokrytím. V polovodičovém průmyslu se ALD metoda používá pro výrobu dielektrik na gate-elektrodách, gate-elektrod, kovových interkonektorů či difuzních bariér. Tenké vrstvy HfO_2 připravené ALD metodou jsou většinou stechiometrické s relativně nízkou koncentrací nečistot C,H a N (pod 0,1%). Pro zvýšení kvality syntetizovaných vrstev byla použita depozice atomových vrstev za asistence plazmatu (PEALD). PEALD proces probíhá obvykle za mnohem nižších teplot, to má za následek vysokou koncentraci vazeb na bázi kyslíkových můstků s kovy (M-O-M) [22]. HfO_2 tenké vrstvy deponované pomocí metody PEALD krystalizovaly po žíhání nad 800℃ do monoklinické fáze [39].

Kapitola 3

Cíle diplomové práce

1. Seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici vrstev oxidů hafnia.

2. Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky.

3. Provést pod dohledem přípravu vybraných sérií vrstev a jejich charakterizaci.

4. Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetronového výboje, depoziční rychlostí a vlastnostmi připravených vrstev.

Kapitola 4

Experimentální zařízení

4.1 Zdroj

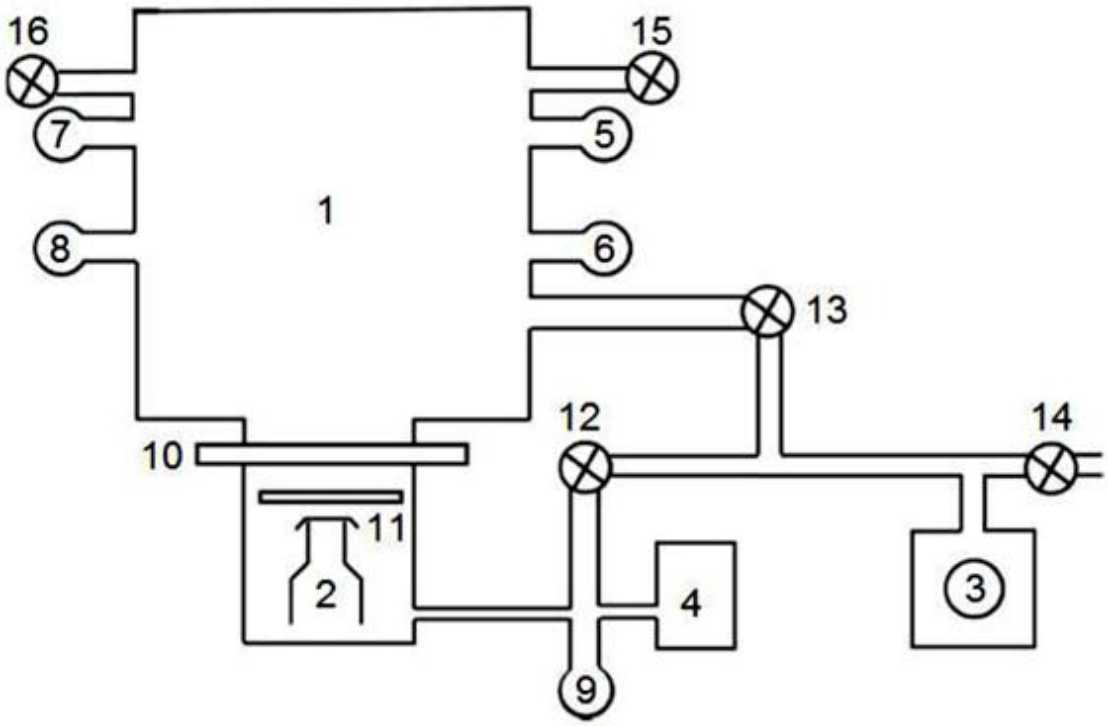
Pro depozici byl použit vysokovýkonový unipolární pulzní zdroj $HMP2/1_P20$ od firmy $HUETTINGER\ Electronic$. Maximální výstupní napětí je 2000 V, maximální proud je 1000 A, maximální průměrný výkon za dobu periody je 20 kW. Frekvenci pulzů lze nastavit v rozsahu $2 - 500$ Hz, trvání pulzu v rozsahu $1 - 200$ µs. Záporný pól elektrického zdroje byl spojen s terčem magnetronu, kladný pól byl spojen s uzemněnou komorou. Pro nastavení napětí a délky pulzu a možnost odečítat výstupní hodnotu průměrného proudu přes periodu byl zdroj pomocí analogových a digitálních vstupů i výstupů propojen s řídicím členem. Zdroj je vybaven funkcí pro detekci a potlačovaní mikroobloukůů. Pokud překročí výstupní proud nastavenou prahovou hodnotu, dojde k okamžitému rozepnutí polovodičového spínače, který zastaví vybíjení kondenzátorů přes plazma [1],[10].

4.2 Depoziční aparatura

4.2.1 Čerpací systém a vakuová komora

Soustavou difuzní olejové vývěvy a rotační olejové vývěvy v sériovém uspořádání bylo možné dosáhnout základního tlaku 1×10^{-3} Pa. Jelikož difuzní vývěvu (čerpací rychlost 2000 l/s) lze použít až při tlaku v řadu desítek Pa, je třeba depoziční komoru předčerpat. To se provádí rotační vývěvou (čerpací rychlost $8{,}33$ l/s).

Při čerpání komory je nejprve otevřen ventil (13) a komora je čerpána pouze rotační vývěvou (3). Po dosažení tlaku cca 10 Pa je ventil (13) uzavřen a otevřeny ventily (10,12) a depoziční komoru (2) začíná čerpat difuzní vývěva. Stěny difuzní vývěvy chladí voda, aby na nich mohl odpařený olej kondenzovat a stékat zpět do varníku. Schéma čerpacího systému je na Obr. 4.1.

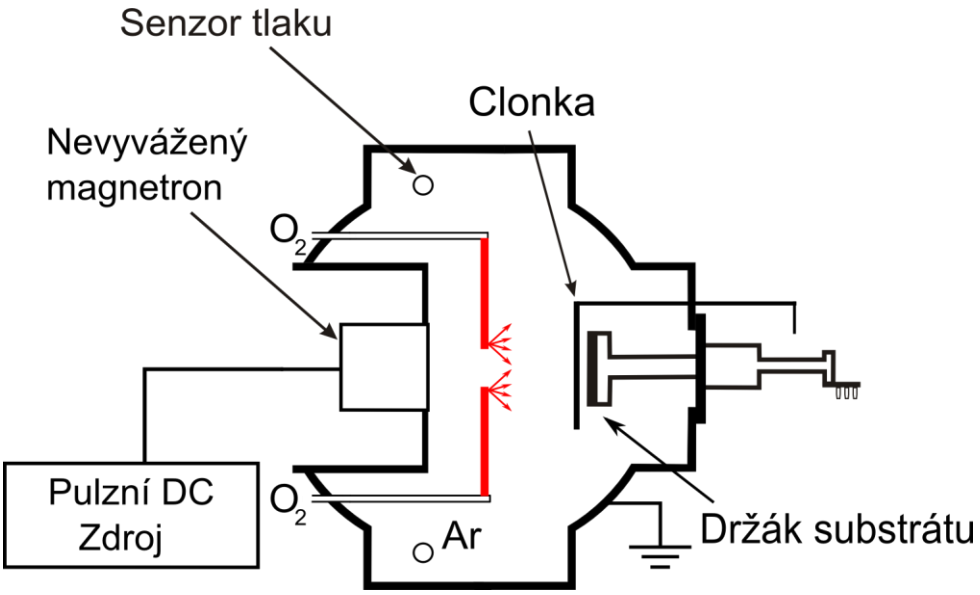


Obr. 4.1 *Čerpací systém; 1 – vakuová komora, 2 – difuzní vývěva, 3 – rotační vývěva, 4 – zásobník vakua, 5 – kapacitní tlaková měrka BARATRON, 6, 8 ,9 – Piraniho měrky, 7 – Penningova měrka, 10 – deskový ventil, 11 – clona pro regulaci rychlosti čerpání, 12, 13 – ventily, 14, 15 – zavzdušňovací ventily, 16 – napouštěni plynů, [40]*

Vrstvy byly připravovány ve válcové vakuové komoře (2) o průměru 507 mm a délce 520 mm, která je vyrobena z nerezové oceli. Komora je napojena na čerpací systém. K efektivnější desorpci nežádoucích zbytkových plynů ze stěn komory před depozicí se používá odporový drát, jenž je v těsném kontaktu s pláštěm komory, který rovněž obsahuje vodní chladicí systém. Celkový tlak v komoře byl během depozice měřen absolutní kapacitní tlakovou měrkou BARATRON (5) s rozsahem $0 - 5$ Pa, která pracuje na principu výchylky membrány. Mimo depozici byl tlak měřen Piraniho (6,8,9) a Penningovou (7) měrkou. Penningova měrka je výbojový vakuoměr, který měří v rozsahu $1 - 10^{-6}$ Pa. Piraniho měrka je tepelný vakuoměr, měřící v rozsahu $10^{5} - 10^{-2}$ Pa pro známý plyn s chybou několika procent. Dále je součásti komory vertikálně uložený přímo vodou chlazený magnetron a držák substrátu. Magnetron je zahlouben do vnitřku komory, aby nedocházelo k nežádoucím jevům, např. odrazu částic od stěn komory.

Před vlastní depozicí, kdy je komora vyčerpána na základní tlak, se začne do komory napouštět pracovní plyn argon s konstantním průtokem. Správným nastavením

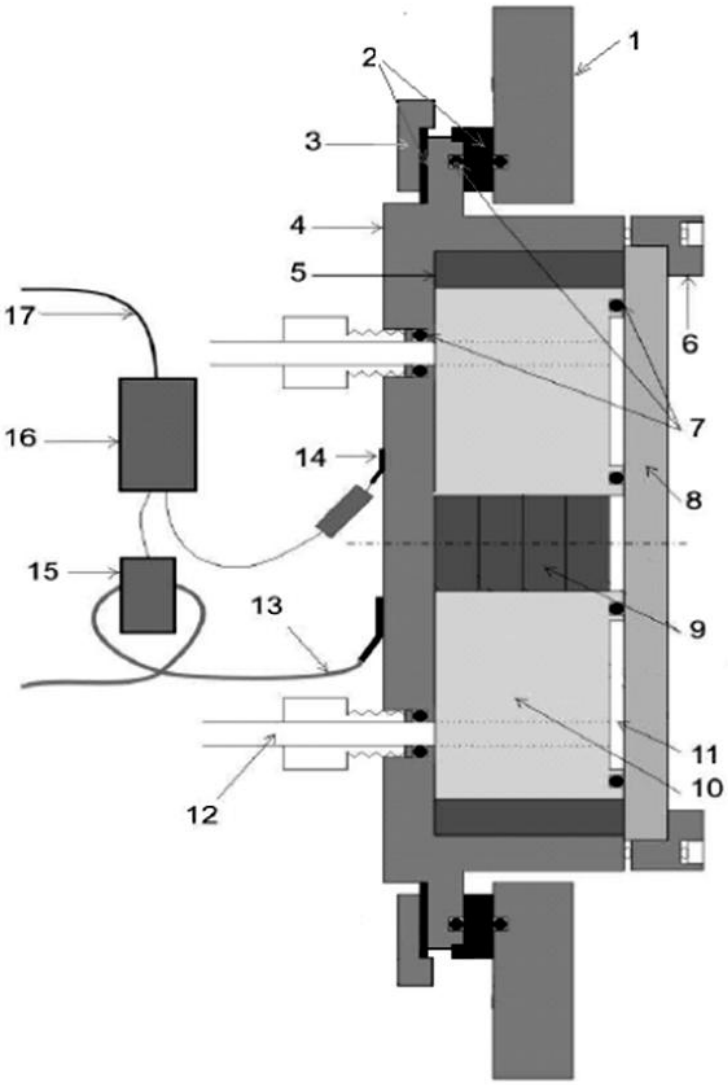
průsvitu clony (11) se celkový tlak ustálí na hodnotě $p_T = 2$ Pa. To zajišťuje při jednotlivých depozicích vždy stejné odčerpávání plynu z plazmatu. Požadované napouštění pracovního plynu (argonu) zajišťoval průtokoměr $MKS\ Instruments$ s rozsahem $0 - 100$ sccm. Reaktivní plyn byl do komory napouštěn směrem od terče k substrátu (Obr. 4.2), jelikož díky velkému toku iontů na substrát v případě HiPIMS metody většina reaktivního plynu reaguje na substrátu. Průtokoměry pro reaktivní plyny rovněž od firmy $MKS\ Instruments$ s rozsahem $0 - 50$ sccm byly propojeny s řídicím členem. Tím byla zajištěna možnost nezávisle regulovat průtok reaktivních plynů na základě algoritmu, jenž byl spuštěn v řídicím členu. Jako řídicí člen byl použit PLC systém (Programable Logical Controller). Řídicí člen umožňoval snímat a ukládat veškeré připojené signály během celé depozice se vzorkovací periodou 100 ms. Na Obr. 4.2 je schematické znázornění vakuové komory.



Obr. 4.2 *Schematické znázornění vakuové komory [10].(upraveno)*

4.2.2 Magnetron

Na Obr. 4.3 je schéma magnetronu, který je součástí depoziční aparatury. Magnetron je nevodivým kroužkem (2) elektricky izolován od stěny vakuové komory. Magnetické pole je vytvořeno prstencovým magnetem (5) a menšími kruhovými magnety (9) uprostřed prstence. Všechny tyto magnety jsou umístěny soustředně. Jedná se o silné permanentní magnety, vyrobené z materiálu na bázi Fe – Nd – B. Magnetron je silně nevyvážený. Magnetron je vybaven hafniovým terčem (8) o průměru 100 mm a tloušťce 6 mm, který je upevněn příchytným kroužkem (6).



Obr. 4.3 *Magnetron; 1- stěna komory, 2 – elektrická izolace, 3 – příchytný kroužek, 4 – ocelová kostra magnetronu, 5 – prstencový permanentní magnet, 6 – příchytný kroužek, 7 – těsněni VITON, 8 – terč, 9 – permanentní magnet, 10 – mosazný blok, 11 – prostor pro chladící vodu, 12 – napojeni chladícího okruhu, 13 – napájení, 14 – napěťová sonda, 15 – proudová měřici cívka, 16 – měřici modul, 17 – propojení s PC [40].*

Většina kinetické energie iontů dopadajících na terč se přemění v teplo, které se přenáší na magnety. Materiál, ze kterého jsou vyrobeny magnety, po překročení příslušné Curieovy teploty ($t_C = 347\,°\mathrm{C}$ pro $Nd_2Fe_{14}B$) ztrácí své magnetické vlastnosti, proto je třeba předcházet přehřátí terče. Chlazení se realizuje přívodem vody (12) přímo na zadní stranu terče průtokem $10\,\mathrm{l/min}$. Prostor pro chladící vodu (11) je utěsněn fluoropolymerovým tepelně a chemicky odolným těsněním VITON. Maximální hodnota paralelní složky magnetické indukce, která byla měřena ve vzdálenosti 4 mm od povrchu teče v oblasti racetracku, byla $425\mathrm{G}$ [1].

4.2.3 Držák substrátu

Držák zajišťuje umístění substrátu ve vhodné a stabilní poloze vzhledem k terči. Substrát je umístěn rovnoběžně s terčem ve vzdálenosti 100 mm. Držák je dále vybaven topnou spirálou pro případný předehřev, a také přívodem a odvodem chladícího vzduchu, pokud by bylo zapotřebí substrát chladit. Jako substrát byla zvolena křemíková destička s orientací zrn (100) a jedna skleněná destička. Vzorek na obdélníkovém křemíkovém substrátu o rozměru 2.0×2.5 cm slouží k měření depoziční rychlosti, tvrdosti, fázového složení a pro elipsometrická měření. Vzorek na skleněné destičce byl použit pro okamžité orientační zjištění transparence vrstvy (pouhým okem). Všechny substráty, jež byly použity pro depozice vrstev, byly před upevněním držák substrátu vloženy do acetonové lázně a po dobu minimálně 10 minut čištěny v ultrazvukové vaně. V depoziční komoře je před substrátem umístěna otočná clona, která zabraňuje kontaminaci povrchu substrátu před samotnou depozicí. Dále je okolo držáku umístěná přídavná anoda prstencového tvaru, která byla pravidelně čištěna. Tato přídavná anoda zde slouží ke snížení efektu „mizení anody“ (efekt je popsán v [1]).

4.2.4 Měření proudu a napětí

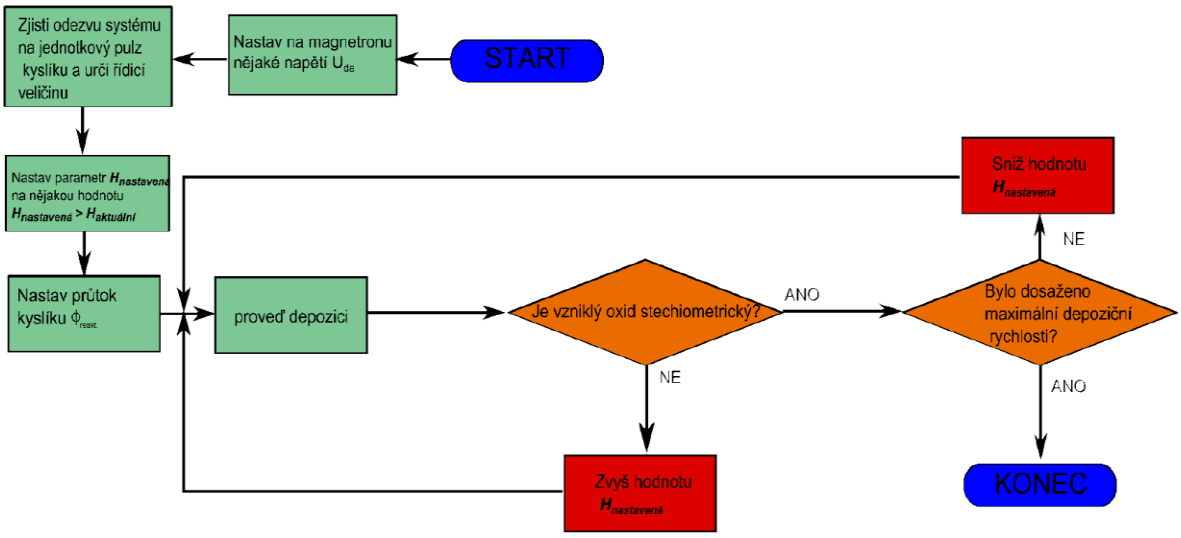
Napětí a proud bylo měřeno napěťovou sondou $GE\ 3421,\ General\ Elektronik,$ respektive vysokoproudovou klešťovou měřící sondou $TPC\ 303,\ Tektronix,$ spojenou se zesilovačem signálu $TCPA\ 300,\ Tektronix,$ (14) a (15) v Obr. 4.3. Proudovou sondou byl provlečen přívod napětí pulzního zdroje. Napěťová sonda je připevněna k zadní straně magnetronu. Signál z těchto sond upravuje měřicí modul a předává jej přes osciloskopickou kartu počítači. Ten zobrazuje časové průběhy napětí a proudu, které je možno ukládat do souboru.

4.2.5 Měření teploty substrátu

Teplota substrátu byla měřena plášťovaným termočlánkem typu K, který byl šroubem připevněn k povrchu držáku substrátu. K hodnotě teploty, která odpovídala výstupnímu termoelektrickému napětí, bylo nutno přičíst teplotu studeného konce termočlánku, tj. teplotu vzduchu v laboratoři, která se pohybovala v rozmezí $22 - 25\ °C$.

4.2.6 Řídicí systém pro reaktivní depozici

Nejprve se otestuje odezva průměrného proudu přes periodu pulzního zdroje a celkového tlaku v depoziční komoře na "jednotkový" skok toku reaktivního plynu. Citlivost obou veličin se může značně lišit a závisí na sekundární emisi elektronů z terče, částečně pokrytého sloučeninou, a na rychlosti vytváření této sloučeniny na terči. Je třeba uvážit chování průměrného proudu a celkového tlaku v komoře i po vypnutí reaktivního plynu. Citlivější z obou veličin pak zvolíme jako řídicí veličinu. Princip řízení systému je znázorněn vývojovým diagramem na Obr. 4.4.



Obr. 4.4 *Vývojový diagram znázorňující základní princip nalezení optimální hodnoty* $H_{nastavená}$ *[10].*

Průtok reaktivního plynu se v základním případě řídí podmínkou (4.1) a (4.2)

$$H_{aktuální} \geq H_{nastavená} \Longrightarrow \Phi_{reakt.} = 0 \tag{4.1}$$

$$H_{aktuální} < H_{nastavená} \Longrightarrow \Phi_{reakt.} = X \tag{4.2}$$

kde $H_{aktuální}$ je aktuální (měřená) hodnota řídicí veličiny, $H_{nastavená}$ je vstupní parametr řídicího algoritmu, $\Phi_{reakt.}$ je průtok reaktivního plynu a X je hodnota průtoku reaktivního plynu, která je zvolena obsluhou. Ve výsledku dochází k pulzování reaktivního plynu (plynů) s obecně odlišným časovým intervalem mezi dvěma po sobě následujícími pulzy. Po určení řídicí veličiny se podle vývojového diagramu na Obr. 4.4 hledá optimální hodnota parametru $H_{nastavená}$ tak, aby vzniklé vrstvy měly požadované vlastnosti. Avšak po celou kalibrační sérii musí zůstat stejné výbojové podmínky.

Zjednodušeně je možné říci, že vhodnou volbou parametrů $H_{nastavená}$ a X lze úspěšně provádět depozice stechiometrických vrstev v přechodovém módu [10].

4.3 Zařízení pro analýzu tenkých vrstev

4.3.1 Měření tloušťky vrstev a depoziční rychlosti

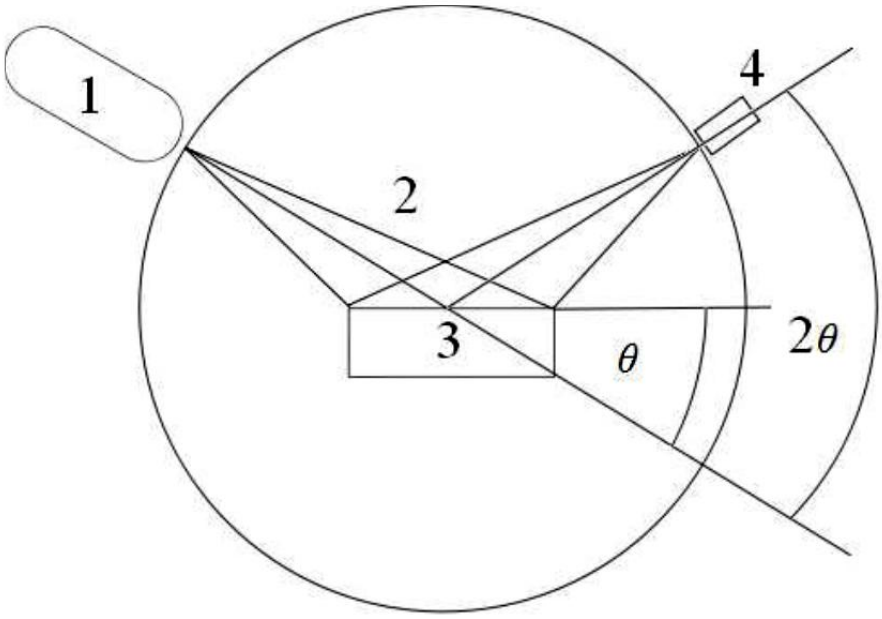
Depoziční rychlost byla stanovena jako podíl tloušťky vrstvy a doby depozice. Měření tloušťky vrstev bylo nejdříve orientačně provedeno na přístroji $Dektak\ Stylus\ Profiler\ 8$ od firmy $Veeco$. Tato metoda měří pomocí jehly s diamantovým hrotem, která je v přímém kontaktu s povrchem. Jehla mění svou polohu na substrátu podle zadané trajektorie. Výchylky jehly způsobené nerovnostmi povrchu jsou převáděny na elektrický signál a odesílány do počítače, který příslušným programem provede vyhodnocení. V tomto programu se zároveň nastavují parametry měření (trajektorie hrotu jehly, rychlost pojezdu stolku se substrátem, zátěžná síla a rozlišení). Jeden okraj křemíkového substrátu byl v průběhu depozice zakryt proužkem ze stejného materiálu o šířce cca 5 mm, aby vznikl na vzorku ostrý schod, ze kterého byl výše zmíněným způsobem získán profil vrstva - substrát. Z tohoto profilu byla odečtena tloušťka vrstvy. Naměřená hodnota byla zpřesněna pomocí elipsometrického měření, prováděného doc. Ing. J. Houškou, Ph.D. na přístroji $VASE$ od firmy $J.A.Woollam, Co.Inc$. Chyba měření obou těchto metod byla méně než 1% [1],[41].

4.3.2 Měření fázového složení

Fázové složení bylo určováno Ing. R. Čerstvým pomocí metody rentgenové difrakce (XRD) v Bragg-Brentanově uspořádání na přístroji *PANalytical X'Pert PRO* s měděnou rentgenkou (40 kV, 40 mA). Rentgenové záření mělo vlnovou délku $\lambda = 0{,}154187$ nm. Difraktované rentgenové záření bylo snímáno ultrarychlým polovodičovým detektorem *X'Celerator*. Systém měření je schematicky znázorněn na Obr. 4.5. Záření o známé vlnové délce (2), emitované rentgenkou (1), dopadá na vzorek krystalického materiálu (3), na kterém dochází k difrakci na jeho krystalových rovinách. Fotony rentgenového záření jsou rozptýleny do několika tzv. Debyeových kuželů. Úhel otevření těchto kuželů se značí 2θ. Je-li splněna Braggova podmínka (4.3), objeví se na detektoru (4) interferenční maximum, odpovídající mezirovinné vzdálenosti d.

$$n\lambda = 2d \times \sin\theta \tag{4.3}$$

kde *n* je přirozené číslo (odpovídá interferenčnímu maximu n-tého řadu), λ je vlnová délka a *d* je mezirovinná vzdálenost. Je-li známa vlnová délka RTG záření a úhel, pro který nastala interference, lze vypočítat mezirovinnou vzdálenost, podle které lze identifikovat veškeré krystalické látky [42].



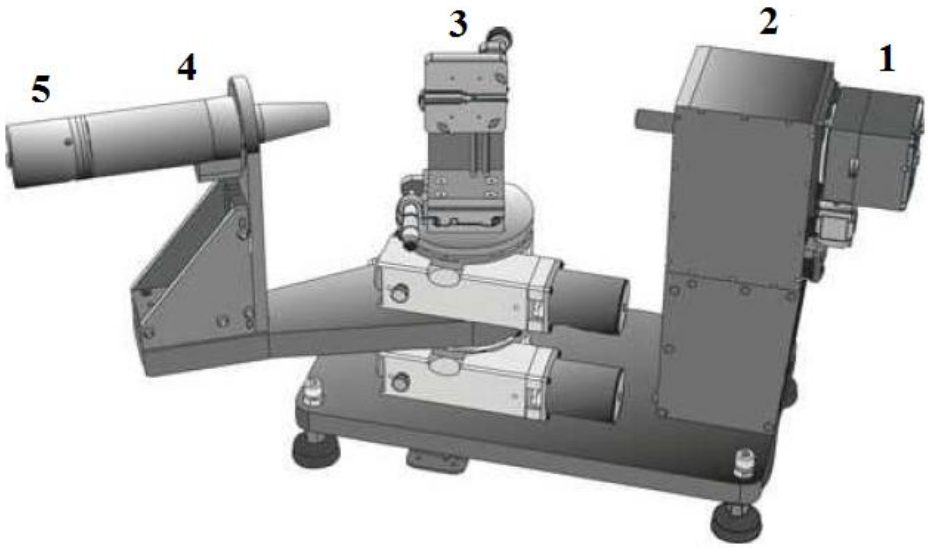
Obr. 4.5 *Schéma rentgenového difraktometru; 1 – rentgenka, 2 – RTG záření, 3 – vzorek, 4 – detektor [41].*

4.3.4 Měření extinkčního koeficientu a indexu lomu pomocí elipsometrie

Optické vlastnosti a tloušťka připravovaných vrstev byly měřeny pomocí spektroskopické elipsometrie na přístroji $VASE$ od firmy $J.A.Woolam, Co.Inc.$ Spektroskopická elipsometrie je velice citlivá optická nedestruktivní a bezkontaktní experimentální měřící metoda, která měří změnu polarizace světla při odrazu od materiálu. Polarizace světla se vyjadřuje poměrem amplitud a fázovým posuvem. Interakci světla s rozhraním popisují relevantní bezrozměrné veličiny komplexní relativní permitivita nebo komplexní index lomu. Komplexní permitivita dielektrika je $\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1 + i.\varepsilon_2$, kde ε_1 je reálná složka, která je při frekvenci jdoucí k nule rovna klasické relativní permitivitě, tak jak jí známe z elektrostatiky a ε_2 je komplexní složka, která udává velikost dielektrických ztrát při vysokých frekvencích. Jde tedy vlastně o absorpční složku komplexní permitivity. Index lomu $\boldsymbol{n}(\omega) = n(\omega) + i.k(\omega)$ je obecně také komplexní veličina závislá na frekvenci, v případě anizotropního prostředí

tenzorová. Frekvenční závislost reálné části $n(\omega)$ popisuje disperzi v daném prostředí (reálný index lomu). Imaginární část indexu lomu $k(\omega)$ popisuje (v závislosti na znaménku) absorpci nebo zesílení světla (extinkční koeficient). Platí vztah mezi těmito dvěma veličinami: $\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1 + i.\varepsilon_2 = \boldsymbol{n}(\omega)^2 = (n(\omega) + i.k(\omega))^2$. Komplexní relativní permitivita i komplexní index lomu jsou obecně závislé na vlnové délce světla. Pro materiál daného složení roste hodnota reálného indexu lomu s rostoucí hustotou.

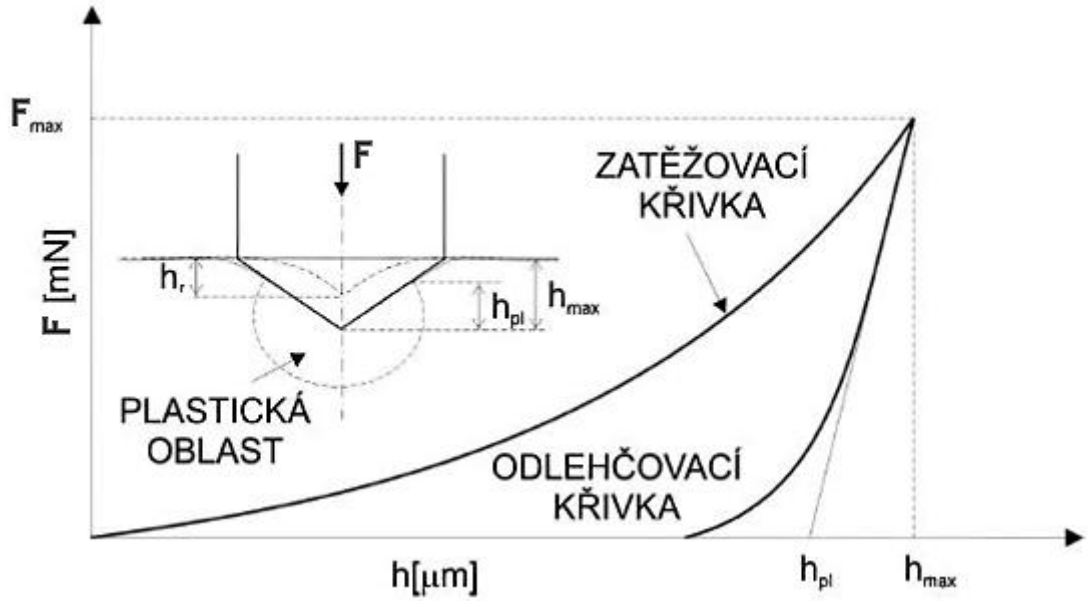
Elektromagnetické záření, emitováno zdrojem světla a lineárně polarizováno polarizerem (1), prochází autoretarderem (2), který mění fázový rozdíl složky světla v rovině dopadu a kolmé složky světla na rovinu dopadu. Výsledné záření dopadá na vzorek (3) na vhodném substrátu. Odražené záření prochází sekundárním polarizerem, který nazýváme analyzer (4), a dopadá na detektor (5). Naměřena „surová“ data (změna polarizace světla po odrazu od materiálu) byla zpracovávána doc. Ing. J. Houškou, Ph.D. nejčastěji s využitím Cauchyho disperzního vztahu pro průhledné materiály nebo Cody-Lorentzova disperzního vztahu pro materiály s měřitelným zakázaným pásem $<$ 5 eV [1],[10]. Přístroj $VASE$ od firmy $J.A.Woolam$ je ilustrován na Obr. 4.6.



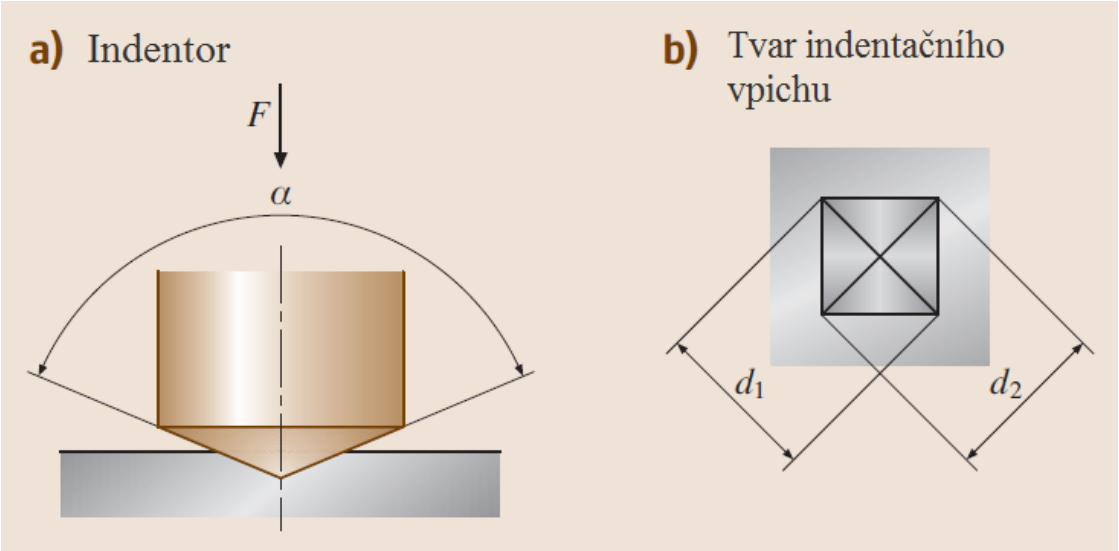
Obr. 4.6 *Přístroj $VASE$ od firmy $J.A.Woolam$, 1 – polarizer, 2 – autoretarder, 3 – vzorek, 4 – analyzer, 5 - detektor.*

4.3.5 Měření mikrotvrdosti

Tvrdost H a modifikovaný Youngův modul $E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$, kde E je Youngův modul a ν je Poissonovo číslo, byly měřeny na přístroji $FischerScope\ H100$, který provádí zkoušku tvrdosti podle Vickerse, kde mikroindentor je diamantový čtyřboký pravidelný jehlan s vrcholovým úhlem 136°. Mikrotvrdost je definována jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa, proto byla zátěž hrotu plynule zvyšována od 0 do 20 mN po dobu 10 s, a poté stejným způsobem snižována. Závislost trvalé deformace (plochy nebo hloubky vtisku) na působící zátěžné síle udává hodnotu tvrdosti. Uvedené hodnoty mechanických vlastností jsou určeny ze statistiky 25-ti indentačních vpichů na každém vzorku. Na Obr. 4.7 je znázorněn pracovní diagram s hlavními zkušebními parametry. Při měření tvrdosti každého materiálu je třeba dbát na to, aby hloubka vtisku nepřekročila jednu desetinu tloušťky materiálu, jinak může byt výsledek ovlivněn substrátem [1],[10]. Mikroindentor a tvar indentačního vpichu je znázorněn na Obr. 4.8.



Obr. 4.7 *Zatěžovací a odlehčovací křivka dle Vickerse, kde h_{max} je celková hloubka vpichu, h_{pl} plastická hloubka, h_r konečná hloubka po odlehčení a F_{max} je maximální zatížení [43]. (upraveno)*



Obr. 4.8 a) *Mikroindentor zkoušky tvrdosti podle Vickerse s vrcholovým úhlem* $\alpha = 136°$. ***b)*** *Tvar indentačního vpichu [44]. (upraveno)*

Kapitola 5

Výsledky

V této kapitole jsou prezentovány závislosti výbojových a depozičních charakteristik, jako jsou depoziční rychlost a_D, poměr depoziční rychlosti a střední výkonové hustoty při depozici $a_D/< S_d >$, průměrný průtok reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$, poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku reaktivního plynu $a_D/< \Phi_{ox} >$, průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty, průběh střední proudové hustoty v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku reaktivního plynu při depozici Φ_{ox}, na proměnných parametrech depozičního procesu t_1 a $< S_d >$. Dále jsou prezentovány závislosti charakteristik deponovaných vrstev, jakými jsou fázové složení, tvrdost H, modifikovaný Youngův modul E^*, extinkční koeficient k_{550} a index lomu n_{550}, na proměnných parametrech depozičního procesu t_1 a $< S_d >$. V poslední části této kapitoly je srovnání depozičních charakteristik s depozicemi ZrO_2 a následný modelový výpočet závislosti poměru depoziční rychlosti pro depozici z hafniového terče a_D^{Hf} a depoziční rychlosti pro depozici ze zirkoniového terče a_D^{Zr} na celkovém tlaku při depozici pomocí softwaru SRIM [47],[48] a SIMTRA [49].

5.1 Parametry depozičního procesu

Pracovní plyn:	argon (Ar)
Reaktivní plyn:	kyslík (O_2)
Celkový tlak:	$p_{Ar} = 2$ Pa
Střední hodnota výkonové hustoty při depozici:	$< S_d > = 6 - 54$ Wcm^{-2}
Opakovací frekvence pulzů:	$f_r = 500$ Hz
Délka pulzu:	$t_1 = 25 - 200$ µs
Střída:	$\frac{t_1}{T} = 1{,}25 - 10\%$
Terč magnetronu:	hafnium (99,5 %), $d = 100$ mm
Vzdálenost terč – substrát:	$d = 100$ mm
Materiál substrátu:	křemík Si (100), sklo
Teplota substrátu:	$t_s < 160$°C (bez předehřevu)
Předpětí substrátu:	plovoucí potenciál

Jako přednastavený parametr všech depozic byla použita střední výkonová hustota při depozici $< S_d >$, která je určena vztahem:

$$< S_d > = \frac{1}{t_e - t_s} \int_{t_s}^{t_e} U_d(t) \times J_t(t) dt \tag{5.1}$$

kde t_s a t_e jsou časy začátku, respektive konce depozice, $U_d(t)$ je okamžitá hodnota napětí na magnetronu, $J_t(t)$ je okamžitá hodnota proudové hustoty na terči, stanovená jako $J_t(t) = I_d(t)/S_{terče}$, kde $I_d(t)$ je celkový proud na terč a $S_{terče} = 78{,}54$ cm je plocha terče. Pomocí stejného integrálního vztahu byl spočítán průměrný průtok kyslíku přes celou depozici $< \Phi_{ox} >$. Hodnota střední výkonové hustoty v pulzu S_{da} se vypočte pomocí vztahu:

$$S_{da} = \frac{1}{t_1} \times \int_0^{t_1} U_d(t) \times J_t(t) dt \tag{5.2}$$

kde t_1 je doba pulzu. Časově proměnná hodnota průměrného proudu na terč v periodě se určí pomocí vztahu:

$$\overline{I_d} = \frac{1}{T} \times \int_0^T I_d(t) dt \tag{5.3}$$

kde T je doba periody elektrického zdroje, určená jako $T = \frac{1}{f}$, kde f je opakovací frekvence zdroje.

5.2 Vliv délky pulzu t_1

Tab. 5.1 *Hodnoty výkonové hustoty v pulzu S_{da} odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox}, průměrného průtoku reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$, napětí v pulzu U_{da} odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox}, depoziční rychlosti a_D a tloušťky vrstvy h v závislosti na délce pulzu t_1 a střední hodnotě výkonové hustoty při depozici $< S_d >$.*

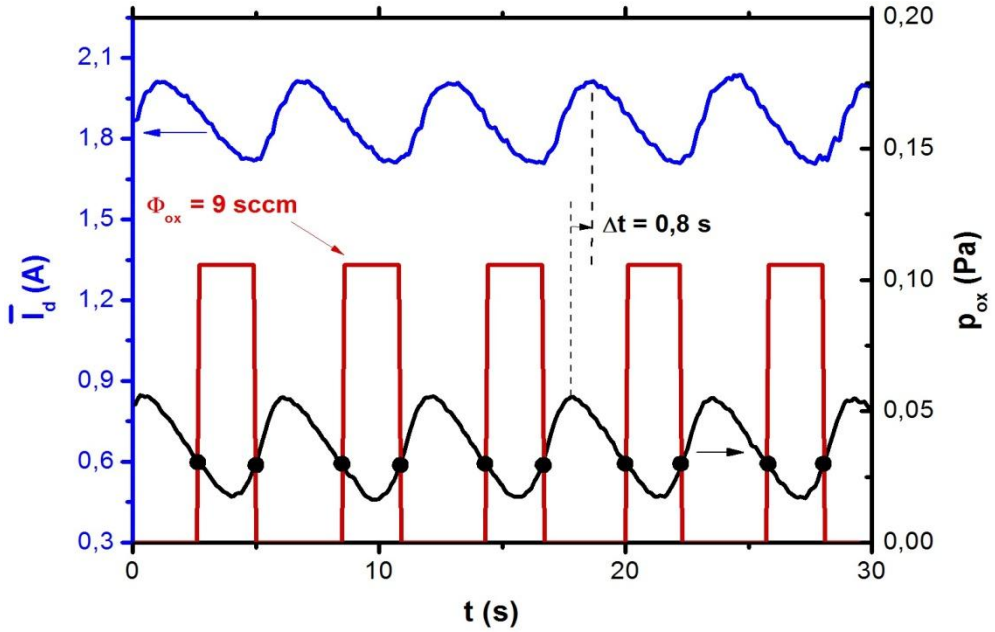
t_1 (μs)	$< S_d >$ ($\mathrm{Wcm^{-2}}$)	S_{da} ($\mathrm{Wcm^{-2}}$)	$< \Phi_{ox} >$ (sccm)	U_{da} (V)	a_D (nm/min)	h (nm)
200	7,3	46,9-73,9	1,74	438-426	29	1013
200	17,7	150,3-192,4	6,50	526-536	95	1122
200	32,8	261,7-401,5	13,20	628-652	194	1375
200	54,1	480,4-634,8	9,10	759-741	347	1041
150	7,4	85,0-113,0	1,82	474-481	35	1469
150	15,6	173,0-215,0	5,60	557-560	76	1144
150	29,5	327,8-391,5	11,10	656-650	174	1389
100	7,1	92,6-150,7	1,61	503-515	27	1091
100	15,4	251,0-326,0	4,63	584-584	58	1154
100	30,4	527,2-640,2	9,30	698-695	128	1022
50	8,9	243,5-369,3	1,44	579-600	22	1541
50	15,3	515,0-671,0	3,61	654-661	47	1357
50	28,6	907,0-1061,4	9,10	894-899	110	1323
25	7,2	425,0-481,0	0,72	679-680	14	995

Tab. 5.2 *Hodnoty tvrdosti H, modifikovaného Youngova modulu E^*, extinkčního koeficientu k_{550} pro vlnovou délku $\lambda = 550\,nm$ a indexu lomu n_{550} pro vlnovou délku $\lambda = 550\,nm$ v závislosti na délce pulzu t_1 a střední hodnotě výkonové hustoty při depozici $< S_d >$.*

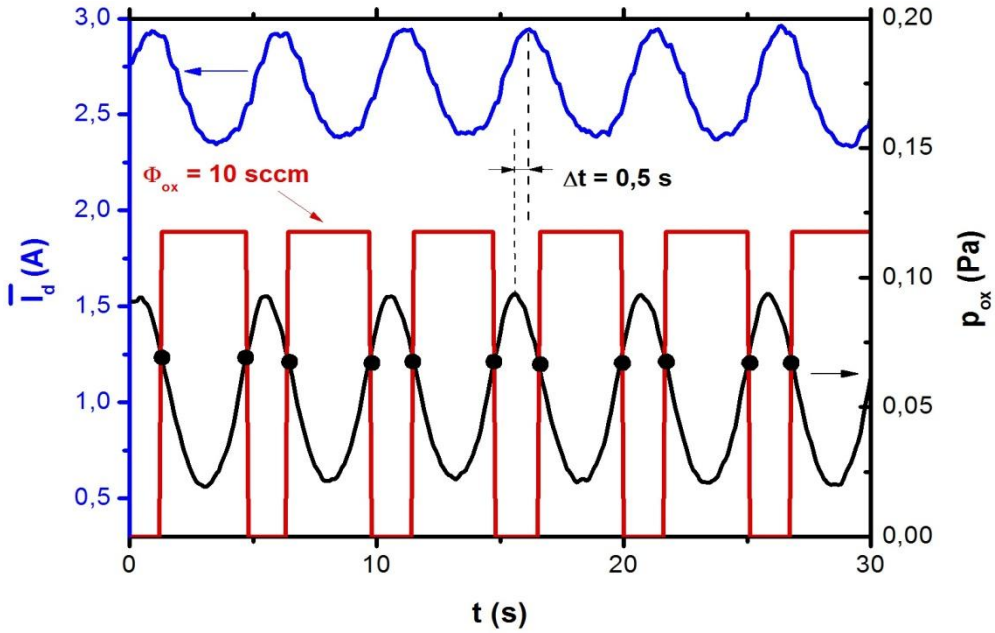
t_1 (µs)	$< S_d >$ ($\mathrm{Wcm^{-2}}$)	H (GPa)	E^* (GPa)	k_{550}	n_{550}
200	7,3	17.5	172	<0.0001	2,04
200	17,7	18.0	167	0,0006	2,10
200	32,8	17.6	172	0,0005	2,12
200	54,1	17.5	173	0,001	2,11
150	7,4	17.5	179	<0.0001	2,04
150	15,6	17.3	171	<0.0001	2,09
150	29,5	18.0	177	0,0006	2,12
100	7,1	16.0	166	<0.0001	2,02
100	15,4	17.6	171	<0.0001	2,07
100	30,4	17.9	173	<0.0001	2,07
50	8,9	13.9	156	<0.0001	1,97
50	15,3	16.5	173	<0.0001	2,03
50	28,6	15.5	181	0,0007	2,06
25	7,2	15.0	174	0,002	2,04

5.2.1 Výbojové charakteristiky

Vstupní parametr řídicího algoritmu je určitá hodnota parciálního tlaku kyslíku $p_{ox_nastavená}$. Pokud je aktuální hodnota parciálního tlaku kyslíku p_{ox} nižší než vstupní parametr řídicího algoritmu, přívod reaktivního plynu Φ_{ox} je zapnut. Pokud tato podmínka není splněna, přívod reaktivního plynu je vypnut. Jelikož se charakter průběhů střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} s rostoucí délkou pulzu od $t_1 = 50$ µs do $t_1 = 200$ µs pro všechny hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15$ a $30\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ měnil a plynule a monotónně (viz Obr. 5.3 a Obr. 5.4), jsou v následujících grafech (Obr. 5.1 a Obr. 5.2) znázorněny průběhy těchto veličin pouze pro krajní délky pulzu $t_1 =$ 50 a 200 µs, protože byl mezi těmito proměnnými hodnotami rozdíl nejvýraznější, a střední výkonovou hustotu při depozici $< S_d > \approx 15\ \mathrm{Wcm^{-2}}$.

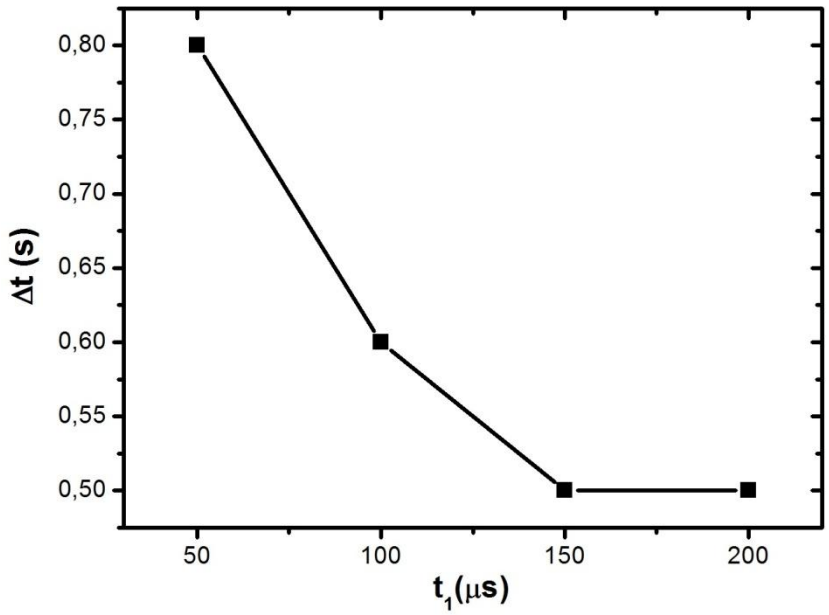


Obr 5.1 *Průběh střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} při depozici s délkou pulzu $t_1 = 50\ \mu s$ a střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d > = 15{,}3\ Wcm^{-2}$; hodnota $\Delta t = 0{,}8\ s$ je posun maxim průběhů střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ vůči parciálnímu tlaku reaktivního plynu p_{ox}.*

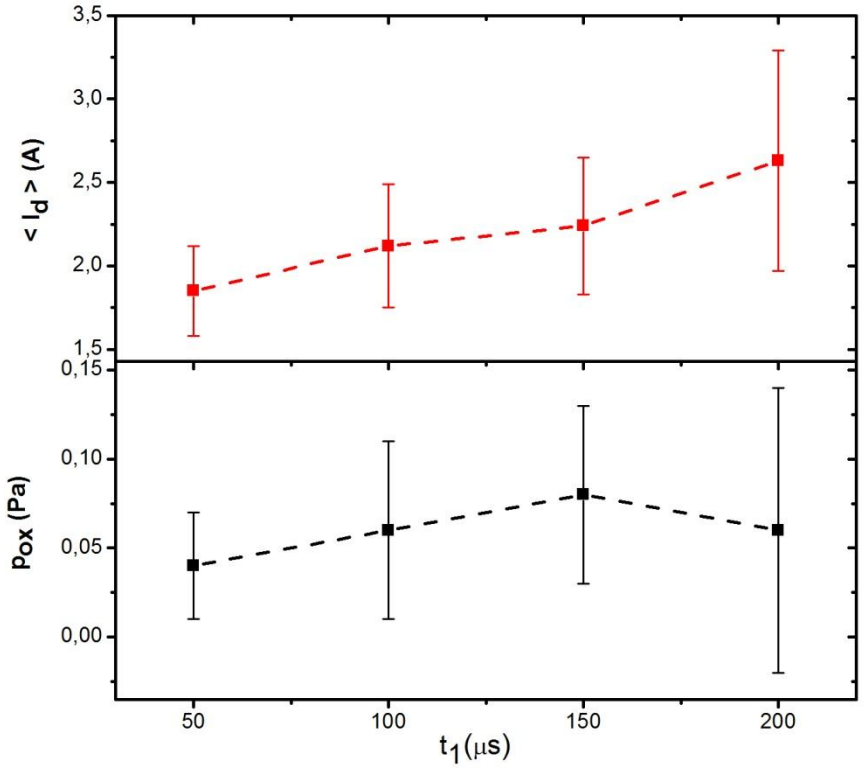


Obr 5.2 *Průběh střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} při depozici s délkou pulzu $t_1 = 200\ \mu s$ a střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d > = 17{,}7\ Wcm^{-2}$; hodnota $\Delta t = 0{,}5\ s$ je posun maxim průběhů střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ vůči parciálnímu tlaku reaktivního plynu p_{ox}.*

Z průběhů parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} je vidět, že průběh parciálního tlaku kyslíku p_{ox} je zpožděn oproti samotnému průtoku kyslíku Φ_{ox}. To je způsobeno zpožděním zapnutí a vypnutí průtokového ventilu, který je navíc od terče vzdálen 1,5 m, a zpožděním odezvy systému, tím je myšleno to, že otrávení terče trvá nějakou dobu. Dále senzor tlaku je v jiné pozici ve vakuové komoře než terč, to zajisté také ovlivňuje toto zpoždění. Z Obr. 5.1 a Obr. 5.2 je patrné, že s rostoucí délkou pulzu t_1 roste šířka pulzů průtoku kyslíku a klesají rozestupy mezi nimi. Naopak s klesající délkou pulzu t_1 rychleji roste a pomaleji klesá parciální tlak reaktivního plynu v průběhu depozice. To může být způsobeno vyšší hodnotou výkonové hustoty v pulzu S_{da}, jež způsobuje vyšší stupeň ionizace a tím i větší aktivaci reaktivního plynu, který pak následně lépe tvoří s odprášenými atomy na terči sloučeninu. Po rychlejším otrávení terče dochází ke snížení rozprašovacího výtěžku kovu z terče a k následnému nárůstu parciálního tlaku kyslíku, jelikož je méně spotřebováván. Naopak při vypnutí přívodu kyslíku se terč ve více ionizovaném plazmatu hůře čistí, jelikož zbylé kyslíkové částice stále tvoří vrstvu sloučeniny na terči více než v případě delšího pulzu a tedy nižší hodnoty střední výkonové hustoty v pulzu S_{da}. Dále s klesající délkou pulzu t_1 roste hodnota Δt, která představuje posun maxim průběhů středního proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ vůči parciálnímu tlaku reaktivního plynu p_{ox} (Obr. 5.3). To lze opět vysvětlit zpomalením odstraňování vrstvy sloučeniny z terče v případě kratších pulzů. Pokud se terč pomaleji čistí, je déle otráven sloučeninou, která má vyšší hodnotu sekundární emise elektronů, a to způsobuje vyšší hodnotu středního proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$. Proto je zpoždění průběhu středního proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ oproti parciálnímu tlaku kyslíku p_{ox} větší. Závislost Δt na délce pulzu je zobrazena na Obr. 5.3. Dále s rostoucí délkou pulzu t_1 roste hodnota středního proudu na terč při depozici $< I_d >$, rozkmit středního proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ a rozkmit parciálního tlaku kyslíku p_{ox} (Obr. 5.4). Růst rozkmitů středního proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ a parciálního tlaku kyslíku p_{ox} je z největší části způsoben zvýšením hodnoty průtoku kyslíku Φ_{ox}.

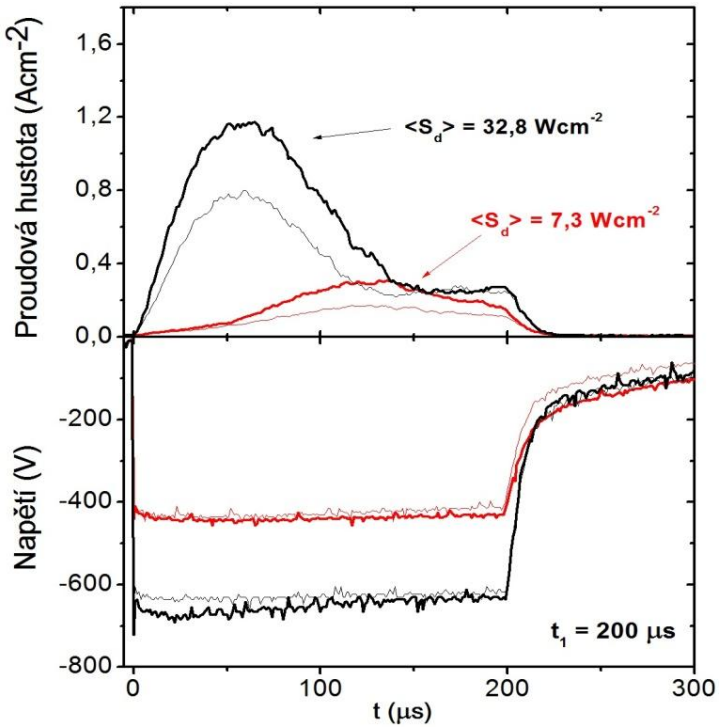


Obr. 5.3 *Závislost Δt na délce pulzu t_1; Δt je posun maxim průběhů střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$ vůči parciálnímu tlaku reaktivního plynu p_{ox}.*

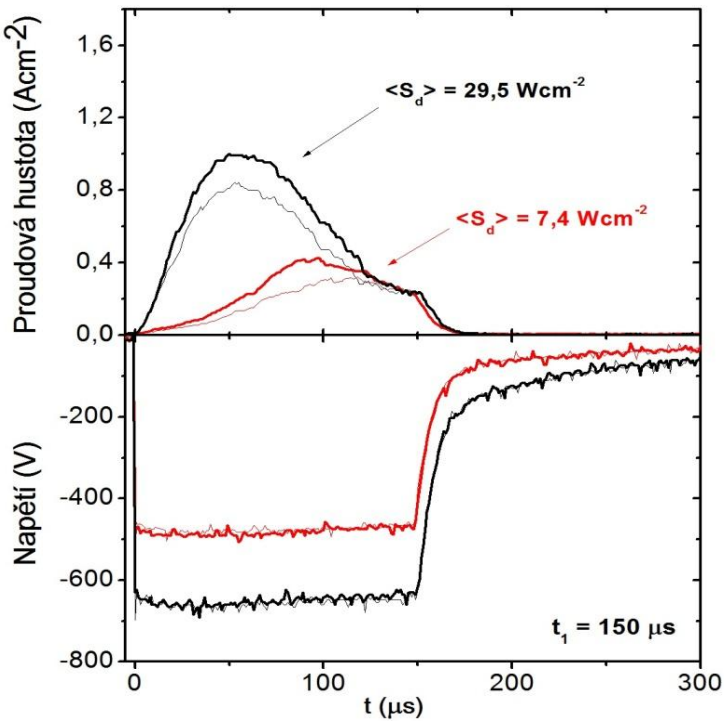


Obr. 5.4 *Závislost střední hodnoty proudu na terč při depozici $< I_d >$, rozkmitu středního proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a jeho rozkmitu na délce pulzu t_1 při konstantní výkonové hustotě při depozici $< S_d > \approx 15 W cm^{-2}$.*

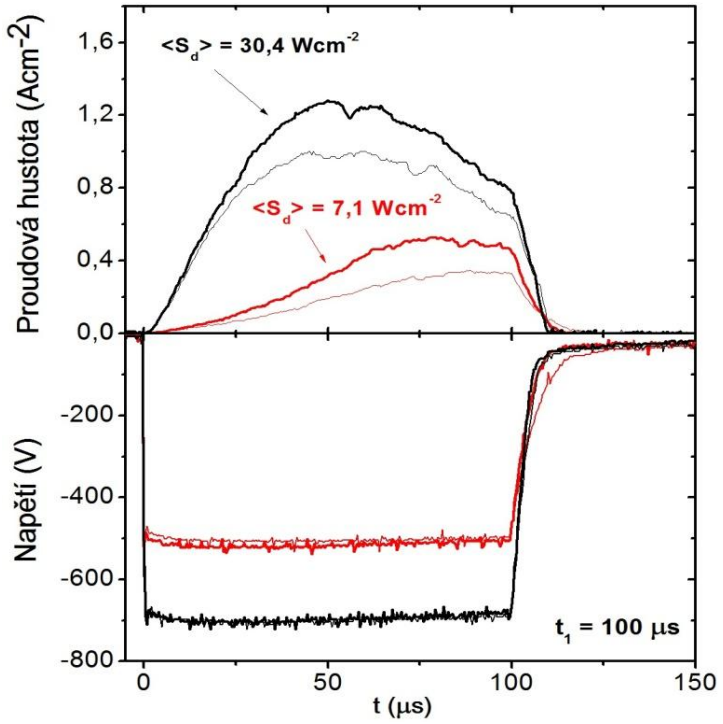
V následujících grafech (Obr.5.5 - Obr. 5.8) jsou vyneseny průběhy napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox} (viz kmitavý průběh parciálního tlaku kyslíku $\mathrm{p_{ox}}$ a střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$) pro délky pulzu $t_1 = 50; 100; 150$ a 200 µs a pro střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 7{,}5$ a $30\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Rozdíl vodivosti plazmatu je způsoben různým složením atmosféry v depoziční komoře v daný moment.



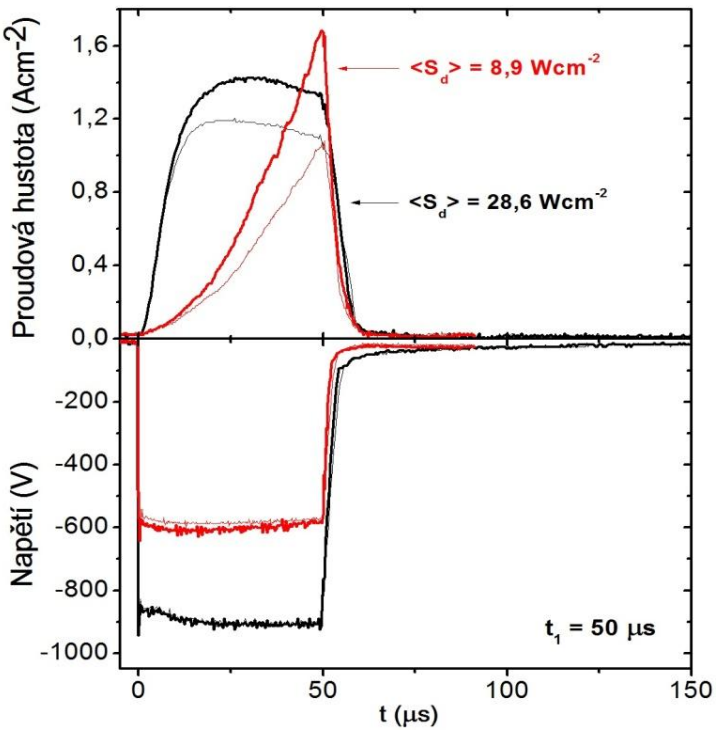
Obr. 5.5 *Průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru* p_{ox} *pro délku pulzu* $t_1 = 200\ \mu s$ *a pro výkonové hustoty při depozici* $< S_d > = 7{,}3\ W cm^{-2}$ *a* $< S_d > = 32{,}8\ W cm^{-2}$.



Obr. 5.6 *Průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru* p_{ox} *pro délku pulzu* $t_1 = 150\ \mu s$ *a pro výkonové hustoty při depozici* $< S_d > = 7{,}4\ W cm^{-2}$ *a* $< S_d > = 29{,}5\ W cm^{-2}$.



Obr. 5.7 *Průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru* p_{ox} *pro délku pulzu* $t_1 = 100\ \mu s$ *a pro výkonové hustoty při depozici* $< S_d > = 7{,}1\ W cm^{-2}$ *a* $< S_d > = 30{,}4\ W cm^{-2}$.

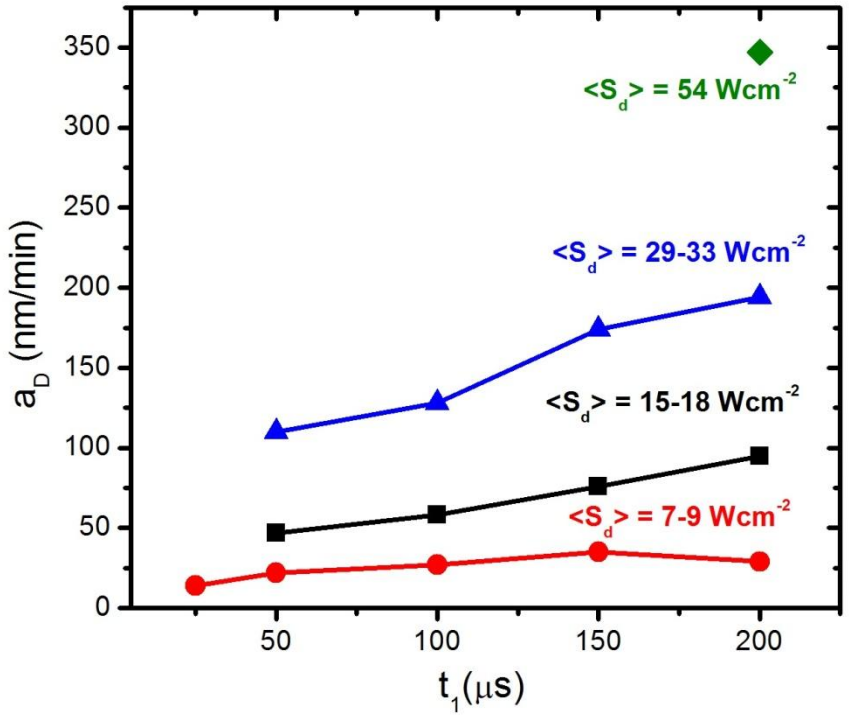


Obr. 5.8 *Průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru* p_{ox} *pro délku pulzu* $t_1 = 50\ \mu s$ *a pro výkonové hustoty při depozici* $< S_d > = 8{,}9\ W cm^{-2}$ *a* $< S_d > = 28{,}6\ W cm^{-2}$.

Z půběhů pro délku pulzu $t_1 = 150$ a 200 µs je znatelný počáteční pík proudové hustoty a následné snížení proudové hustoty. To je nejspíše způsobeno efekty rozředění plynu a "sputter wind", které jsou popsány ve druhé kapitole. V případě HiPIMS jsou díky vyšším hodnotám výkonové hustoty v pulzu S_{da} tyto efekty výraznější. Z grafu průběhu proudové hustoty pro délku pulzu $t_1 = 50$ µs již počáteční pík proudového pulzu znatelný není, jelikož pulz byl tak krátký, že došlo k vypnutí intenzity elektrického pole dříve než bylo možné efekty rozředění plynu a "sputter wind" pozorovat. Dále také platí, že se při kratších pulzech rozprašuje méně kovových částitc, které mohou rozředění způsobovat. Byl pozorováno, že špičatější tvar průběhu pulzu proudové hustoty odpovídá oxidovějšímu módu (viz Obr. 5.8).

5.2.2 Depoziční charakteristiky

V této části jsou prezentovány závislosti depozičních charakteristik, jako je depoziční rychlost a_D, průměrný průtok reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$ a poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku reaktivního plynu $a_D / < \Phi_{ox} >$, na délce pulzu t_1.

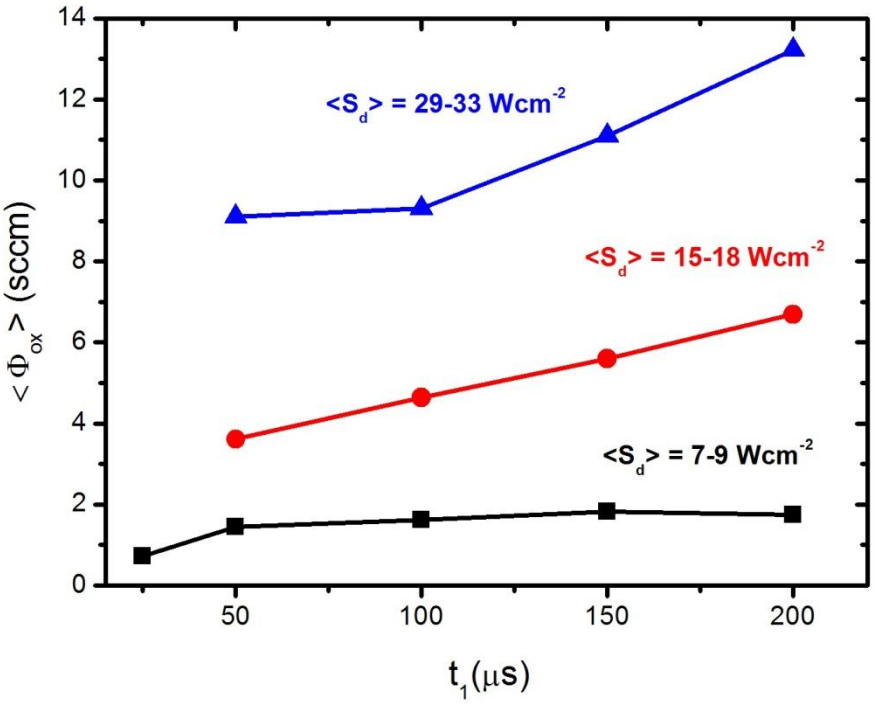


Obr. 5.9 *Graf závislosti depoziční rychlosti a_D na délce pulzu t_1 pro konstantní hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx$ 7,5; 15; 30 a 50 Wcm^{-2}.*

Z grafu (Obr. 5.9) je vidět, že depoziční rychlost a_D roste s rostoucí délkou pulzu t_1 pro všechny dané hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx$ 7,5; 15 a 30 $\mathrm{Wcm^{-2}}$. Pro délku pulzu $t_1 = 200$ μs a střední výkonovou hustotu při depozici $< S_d > = 54{,}1\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ byla depoziční rychlost nejvyšší, a to $a_D = 347\ \mathrm{nm/min}$, což je řádově více než bylo dosud publikováno v literatuře (např. [45] $a_D = 25\ \mathrm{nm/min}$). V případe HiPIMS je v blízkosti terče zvýšená ionizace, která roste se zvyšující se střední hodnotou napětí v pulzu U_{da} neboli se zvyšující se hodnotou výkonové hustoty v pulzu S_{da}. Jelikož je při delším pulzu hodnota průměrné výkonové hustoty v pulzu S_{da} nižší, nedochází k takové ionizaci odprášených částic z terče. Ionizované odprášené částice se mohou s určitou pravděpodobností vrátit zpět na terč, a tak snížit tok odprášených částic z terče na substrát. Proto při konstantní střední výkonové hustotě při depozici $< S_d >$ roste depoziční rychlost a_D s délkou pulzu t_1, což je v souladu například s prací [46]. Tento jev je také způsoben nelineární závislostí depoziční rychlosti na střední hodnotě napětí v pulzu U_{da}, která se vyjadřuje jako pro konvenční dc magnetronové naprašování vztahem:

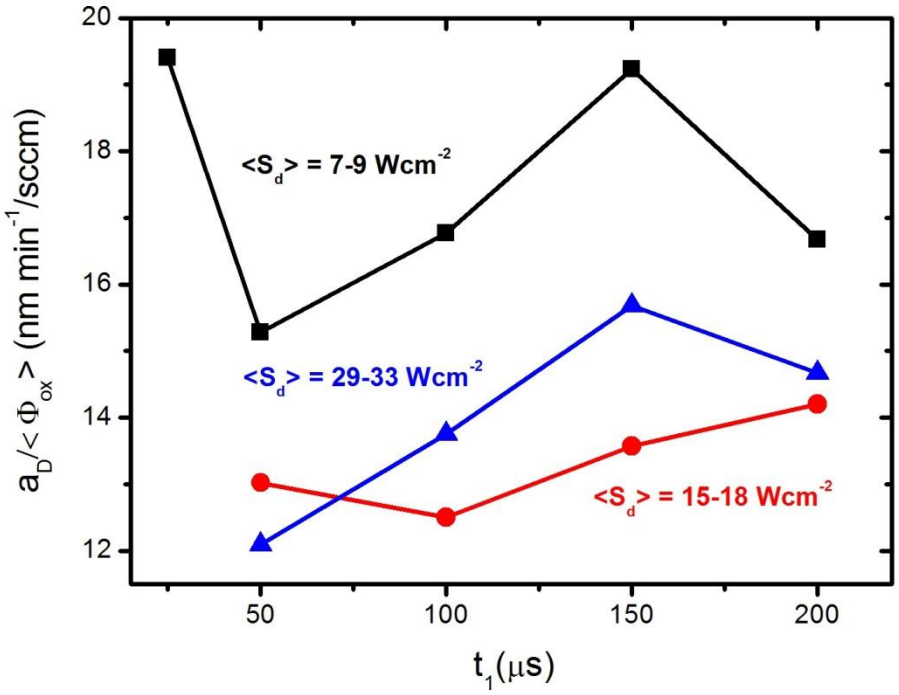
$$a_D = < S_d > \times k \times U_{da}^{-0.5} \tag{5.4}$$

kde k je konstanta, U_{da} střední hodnota napětí v pulzu, $< S_d >$ střední hodnota výkonové hustoty při depozici [46].



Obr. 5.10 *Graf závislosti průměrného průtoku kyslíku* $< \Phi_{ox} >$ *na délce pulzu* t_1 *pro konstantní hodnoty výkonové hustoty při depozici* $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15\ a\ 30 W cm^{-2}$.

Průměrný průtok kyslíku $< \Phi_{ox} >$ rostl s rostoucí délkou pulzu t_1 pro všechny dané hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d >$. S rostoucí délkou pulzu t_1 se zvyšuje v toku částic na substrát podíl kovových částic (atomy a ionty) [46]. S vyšším podílem kovových částic v toku na substrát reaguje více reaktivního plynu, proto při vypnutí průtoku kyslíku parciální tlak kyslíku rychleji změní svůj trend a klesá. Řídicí člen následně zapne napouštění reaktivního plynu dříve, a proto jsou pulzy pak širší s kratšími rozestupy. Dále je při kratší délce pulzu t_1 v plazmatu díky vyšší hodnotě výkonové hustoty pulzu S_{da} vyšší stupeň ionizace. To způsobuje větší aktivaci reaktivního plynu a následné intenzivnější otravování terče sloučeninou, která se pomaleji odstraňuje. Trend parciálního tlaku zůstává po vypnutí průtoku kyslíku Φ_{ox} dlouho stejný a začne klesat oproti větší délce pulzu t_1 po delší době. Pulzy jsou tak kratší s většími rozestupy. Výsledkem je rostoucí hodnota průměrného průtoku kyslíku $< \Phi_{ox} >$ s délkou pulzu t_1.

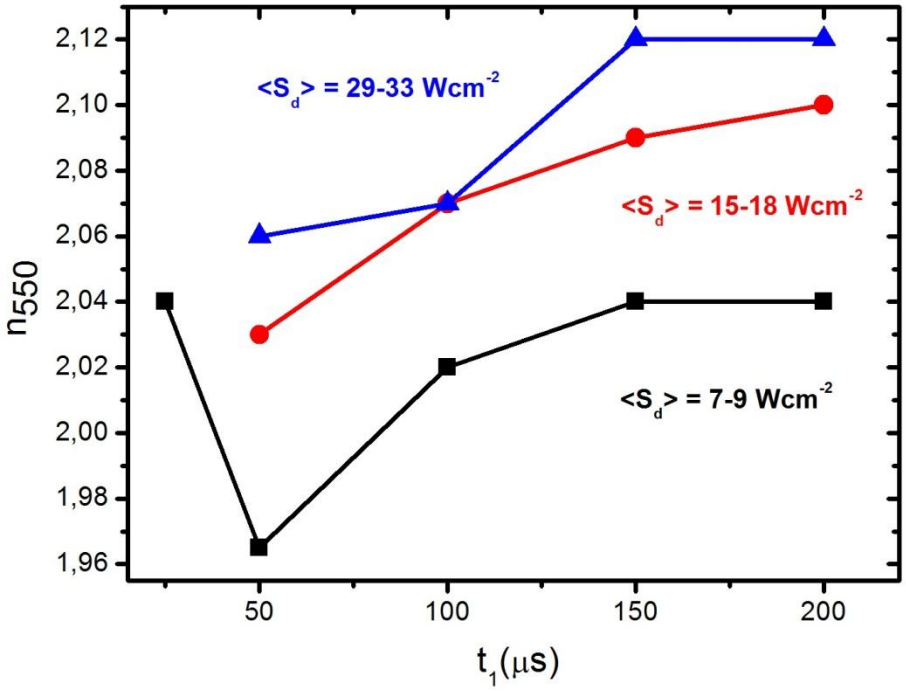


Obr. 5.11 *Závislost* $a_D/<\Phi_{ox}>$ *na délce pulzu* t_1 *za konstantní průměrné výkonové hustoty při depozici* $<S_d> \approx 7{,}5;\ 15\ a\ 30 W cm^{-2}$.

Přivedený kyslík reaguje s rozprášenými částicemi terče a tvoří sloučeninu na terči, substrátu a na stěnách depoziční komory. Poměr $a_D/<\Phi_{ox}>$ znázorňuje efektivitu využití kyslíku pro tvorbu vrstvy na substrátu. Hodnota $a_D/<\Phi_{ox}>$ s rostoucí délkou pulzu t_1 obecně roste, protože s rostoucí délkou pulzu t_1 se zvyšuje v toku částic na substrát podíl kovových částic (atomy a ionty) [46]. Kyslík tak pro delší pulzy více reaguje na stolku a na substrátu.

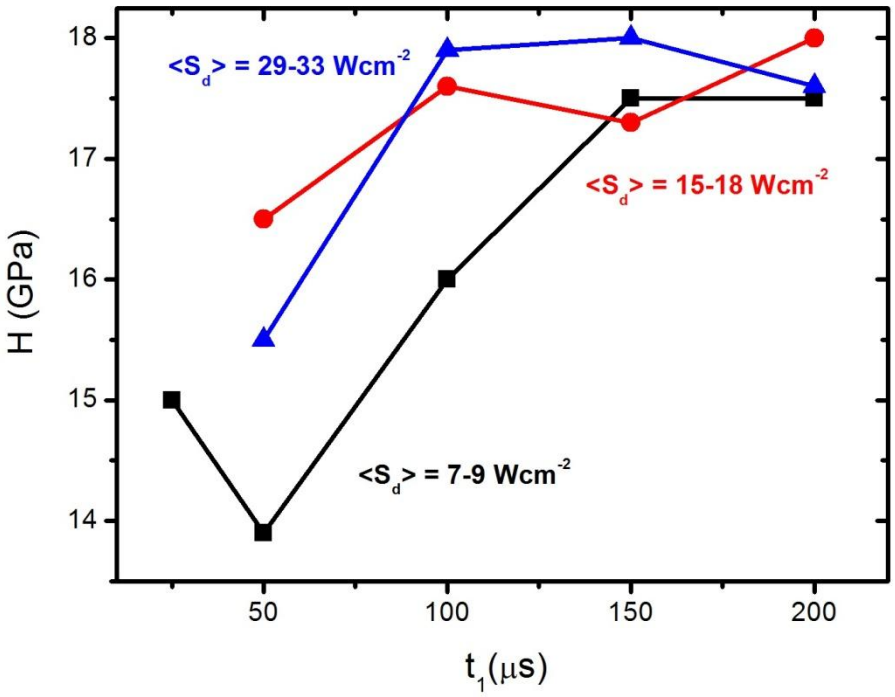
5.2.3 Vlastnosti vrstev

V této části budou zkoumány a popisovány závislosti indexu lomu n_{550}, tvrdosti H, modifikovaného Youngova modulu E^* a fázového složení analyzovaného RTG difrakcí na délce pulzu t_1.



Obr. 5.12 *Závislost indexu lomu n_{550} na délce pulzu t_1 za konstantní průměrné výkonové hustoty při depozici* $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15\ a\ 30 W cm^{-2}$.

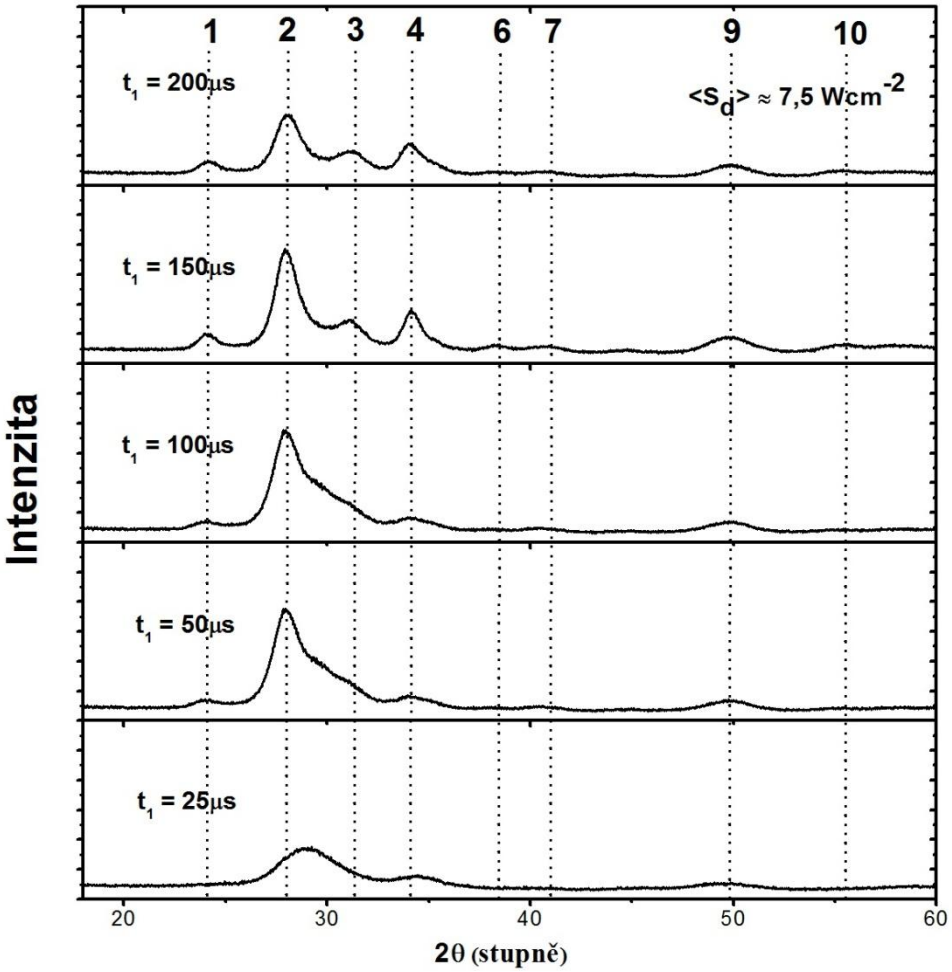
Kovy mají obecně vyšší hodnotu indexu lomu n_{550} než jejich oxidy. Kdyby s délkou pulzu t_1 klesala stechiometrie vrstev, odpovídalo by to růstu indexu lomu n_{550}. Nicméně hodnoty extinkčních koeficientů k_{550} všech vrstev byly velmi nízké ($k_{550} < 0{,}001$), to znamená, že vrstvy byly stechiometrické a transparentní a růst indexu lomu n_{550} spolu s délkou pulzu t_1 byl zcela jistě způsoben růstem hustoty vrstev. Z Obr. 5.12 je tedy zřetelné, že s rostoucí délkou pulzu t_1 pro všechny hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15$ a $30\mathrm{Wcm}^{-2}$ byly připravované vrstvy více densifikované. To neplatí pro vrstvu, která byla připravena při délce pulzu $t_1 = 25$ µs. Tato výrazná změna v trendu je nejspíš způsobená změnou struktury vrstvy, která byla amorfní. Z následujícího rentgenogramu (Obr. 5.14) je vidět, že se snižováním délky pulzu t_1 docházelo k amorfizaci vrstev. Vrstva připravená při délce pulzu $t_1 = 25$ µs byla zcela amorfní (Obr. 5.14).



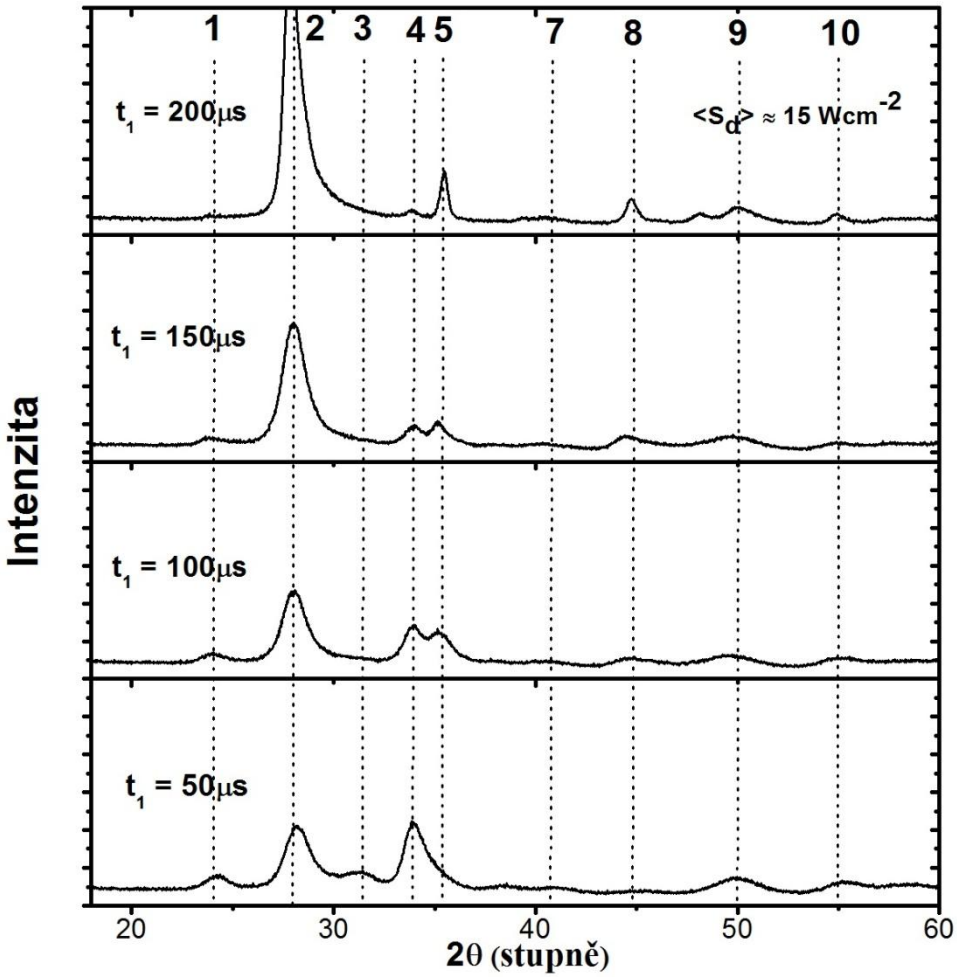
Obr. 5.13 *Závislost tvrdosti H na délce pulzu t_1 za konstantní průměrné výkonové hustoty při depozici* $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15\ a\ 30 W cm^{-2}$.

Z grafů (Obr. 5.12 a Obr. 5.13) je zřetelné, že obecně s rostoucím indexem lomu n_{550} roste i tvrdost H připravovaných vrstev pro všechny střední výkonové hustoty v periodě $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15$ a $30\ \mathrm{Wcm}^{-2}$. Tato korelace dokazuje, že s rostoucí délkou pulzu t_1 byly připravované vrstvy více densifikované, protože zahuštěnější vrstvy více odporují vnikání indentoru při měření tvrdosti H. Index lomu n_{550} tedy odpovídá hustotě připravovaných vrstev. Změna trendu pro vrstvu, která byla připravena při délce pulzu $t_1 = 25$ µs a střední výkonové hustotě v periodě $< S_d > = 7{,}2\ \mathrm{Wcm}^{-2}$ je vidět i z grafu závislosti tvrdosti H na délce pulzu t_1. Nejvyšší tvrdost $H = 18{,}0$ GPa byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 200$ µs a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 17{,}7\ \mathrm{Wcm}^{-2}$ a na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 150$ µs a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 29{,}5\ \mathrm{Wcm}^{-2}$. Naopak nejnižší hodnota tvrdosti $H = 13{,}9$ GPa byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 50$ µs a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 8{,}9\ \mathrm{Wcm}^{-2}$. Nejvyšší hodnota modifikovaného Youngova modulu $E^* = 181$ GPa byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 50$ µs a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 28{,}6\ \mathrm{Wcm}^{-2}$. Naopak nejnižší hodnota modifikovaného Youngova modulu $E^* = 156$ GPa byla naměřena stejně jako nejnižší hodnota tvrdosti $H = 13{,}9$ GPa na

vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 50$ µs a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 8{,}9\ \mathrm{Wcm}^{-2}$ (viz. Tab. 5.2).

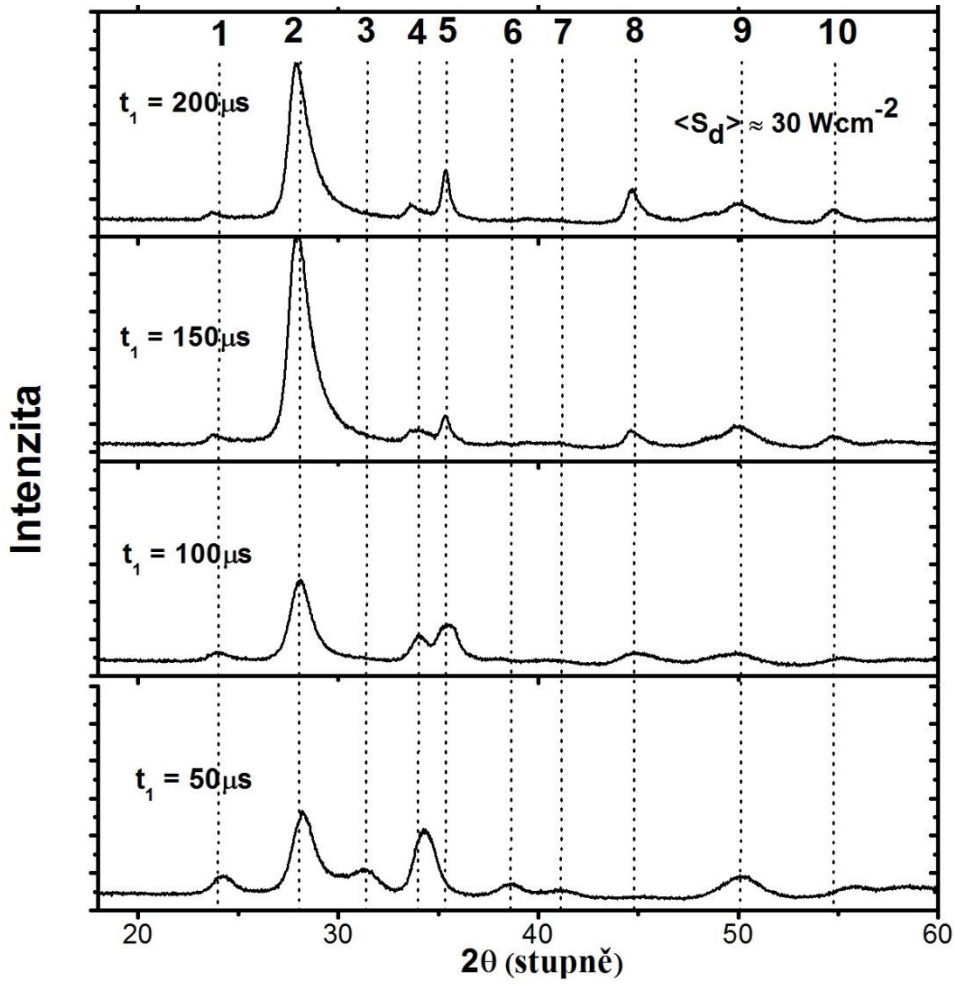


Obr. 5.14 *Rentgenogramy vrstev s konstantní střední výkonovou hustotou při depozici* $< S_d > \approx 7{,}5\ W cm^{-2}$ *a délkou pulzu* $t_1 = 50; 100; 150$ *a* $200\ \mu s$*;* ***(1)*** *- orientace (*110*) a (*011*),* ***(2)*** *- orientace (*$\bar{1}$11*),* ***(3)*** *- orientace (111),* ***(4)*** *- orientace (*200*) a (*020*),* ***(6)*** *- orientace (*120*),* ***(7)*** *- orientace (*$\bar{1}$12*), (*201*) a (*$\bar{1}$21*),* ***(9)*** *- orientace (*$\bar{2}$12*), (*220*), (*022*), (*$\bar{2}$21*) a (*$\bar{1}$22*),* ***(10)*** *- orientace (*202*) a (*003*).*



Obr. 5.15 *Rentgenogramy vrstev s konstantní střední výkonovou hustotou při depozici* $< S_d > \approx 15\ W cm^{-2}$ *a délkou pulzu* $t_1 = 50; 100; 150$ *a* $200\ \mu s$*;* ***(1)*** *- orientace (*110*) a (*011*),* ***(2)*** *- orientace (*$\bar{1}11$*),* ***(3)*** *- orientace (111),* ***(4)*** *- orientace (*200*) a (*020*),* ***(5)*** *- orientace (*002*) a (*$20\bar{1}$*),* ***(7)*** *- orientace (*$\bar{1}12$*), (*201*) a (*$\bar{1}21$*),* ***(8)*** *- orientace (*211*) a (*$\bar{2}02$*),* ***(9)*** *- orientace (*$\bar{2}12$*), (*220*), (*022*), (*$\bar{2}21$*) a (*$\bar{1}22$*),* ***(10)*** *- orientace (*202*) a (*003*).*

.



Obr. 5.16 *Rentgenogramy vrstev s konstantní střední výkonovou hustotou při depozici* $< S_d > \approx 30\ Wcm^{-2}$ *a délkou pulzu* $t_1 = 50; 100; 150$ *a* $200\ \mu s$*;* ***(1)*** *- orientace (*110*) a (*011*),* ***(2)*** *- orientace (*$\bar{1}$11*),* ***(3)*** *- orientace (111),* ***(4)*** *- orientace (*200*) a (*020*),* ***(5)*** *- orientace (*002*) a (*20$\bar{1}$*),* ***(6)*** *- orientace (*120*),* ***(7)*** *- orientace (*$\bar{1}$12*), (*201*) a (*$\bar{1}$21*),* ***(8)*** *- orientace (*211*) a (*$\bar{2}$02*),* ***(9)*** *- orientace (*$\bar{2}$12*), (*220*), (*022*), (*$\bar{2}$21*) a (*$\bar{1}$22*),* ***(10)*** *- orientace (*202*) a (*003*).*

Pomocí metody rentgenové difrakce (XRD) byly detekovány různé orientace monoklinické fáze (m-HfO_2). Z Obr. 5.14 je vidět, že se snižováním délky pulzu t_1 dochází pro střední výkonovou hustotu při depozici $< S_d > \approx 7{,}5\ \mathrm{Wcm}^{-2}$ k amorfizaci vrstev. Zmenšování velikosti zrn je znatelné z rozšiřování píků a ze snižování jejich intenzity spolu s rostoucí délkou pulzu t_1. Vrstva deponovaná při délce pulzu $t_1 =$ 25 μs byla amorfní. Pro vyšší hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx$ 15 a 30 Wcm^{-2} (Obr. 5.15 a Obr. 5.16) už nedochází se snižováním délky pulzu t_1 k amorfizaci, ale k mizení preferenční orientace ($\bar{1}$11). Pro obě výkonové hustoty při

depozici $< S_d > \approx 15$ a 30 $\mathrm{Wcm^{-2}}$ (Obr. 5.15 a Obr. 5.16) dochází obecně se snižováním délky pulzu t_1 ke zmenšování a rozšiřování píku preferenční orientace $(\bar{1}11)$ a naopak dochází ke zvyšování píku orientace (200) a (020). Z rentgenogramů je vidět, že strukturu vrstev (např. preferenční orientaci či amorfizaci) lze velmi jednoduše řídit změnou parametrů t_1 a $< S_d >$.

5.3 Vliv střední hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d >$

Tab. 5.3 *Hodnoty výkonové hustoty v pulzu S_{da} odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox}, průměrného průtoku reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$, napětí v pulzu U_{da} odpovídající minimální a maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox}, depoziční rychlosti a_D a tloušťky vrstvy h v závislosti na střední hodnotě výkonové hustoty při depozici $< S_d >$ pro konstantní délku pulzu $t_1 = 200\ \mu s$.*

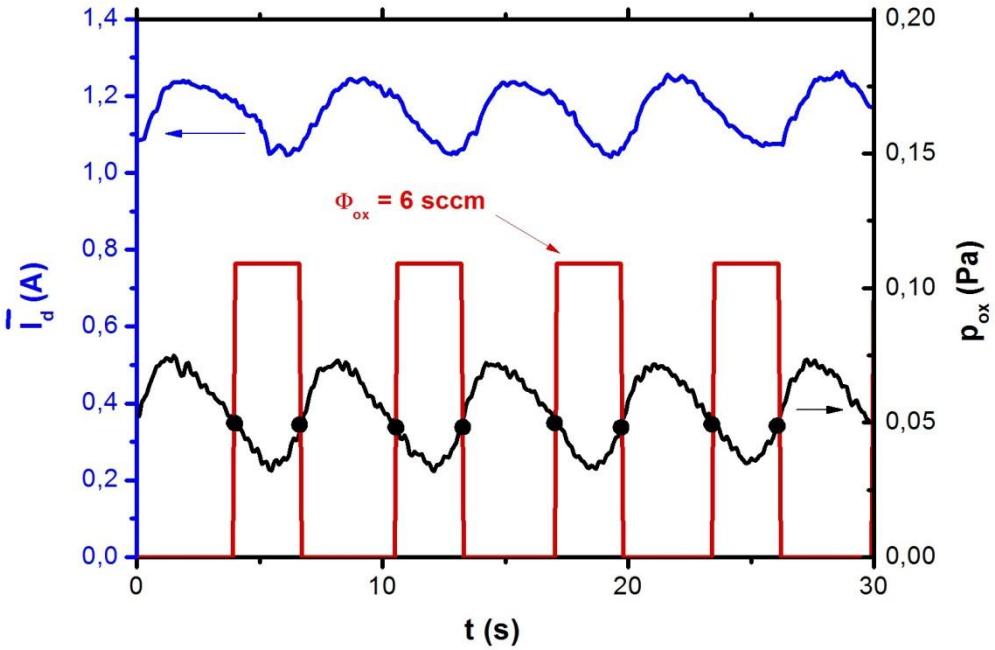
t_1 (μs)	$< S_d >$ ($\mathrm{Wcm^{-2}}$)	S_{da} ($\mathrm{Wcm^{-2}}$)	$< \Phi_{ox} >$ (sccm)	U_{da} (V)	a_D (nm/min)	h (nm)
200	5,8	43,9-59,8	2,60	395-399	13	755
200	7,3	46,9-73,9	1,74	438-426	29	1013
200	17,7	150,3-192,4	6,50	526-536	95	1122
200	32,8	261,7-401,5	13,2	628-652	194	1375
200	54,1	480,4-634,8	9,10	759-741	347	1041

Tab. 5.4 *Hodnoty tvrdosti H, modifikovaného Youngova modulu E^*, extinkčního koeficientu k_{550} pro vlnovou délku $\lambda = 550\ nm$ a indexu lomu n_{550} pro vlnovou délku $\lambda = 550\ nm$ v závislosti na střední hodnotě výkonové hustoty při depozici $< S_d >$ pro konstantní délku pulzu $t_1 = 200\ \mu s$.*

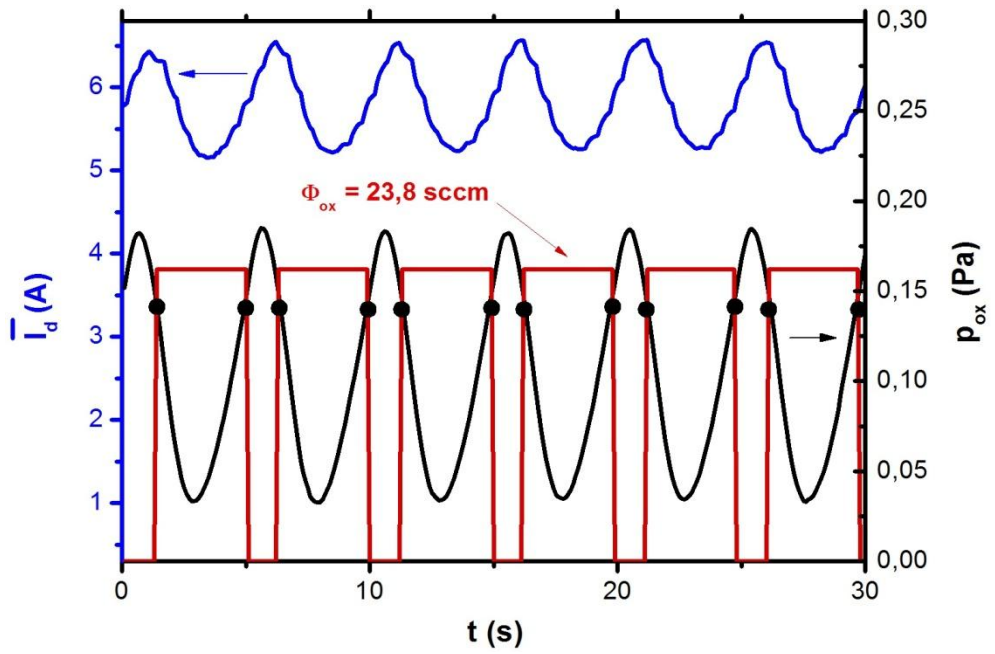
t_1 (μs)	$< S_d >$ ($\mathrm{Wcm^{-2}}$)	H (GPa)	E^* (GPa)	k_{550}	n_{550}
200	5,8	13.5	155	0,0005	1,98
200	7,3	17.5	172	<0.0001	2,04
200	17,7	18.0	167	0,0006	2,10
200	32,8	17.6	172	0,0005	2,12
200	54,1	17.5	173	0,001	2,11

5.3.1 Výbojové charakteristiky

Vstupní parametr řídicího algoritmu je určitá hodnota parciálního tlaku kyslíku $p_{ox_nastavená}$. Pokud je aktuální hodnota parciálního tlaku kyslíku p_{ox} nižší než vstupní parametr řídicího algoritmu, přívod reaktivního plynu Φ_{ox} je zapnut. Pokud tato podmínka není splněna, přívod reaktivního plynu je vypnut. Jelikož se charakter průběhů střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{\mathrm{I_d}}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici od $< S_d > =$ 5,8 $\mathrm{Wcm^{-2}}$ do $< S_d > = 54{,}1\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ měnil plynule a monotónně (viz Obr. 5.19), jsou v následujících grafech (Obr. 5.17 a Obr. 5.18) znázorněny průběhy těchto veličin pouze pro krajní střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > = 5{,}8\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ a $< S_d > = 54{,}1\ \mathrm{Wcm^{-2}}$, protože mezi těmito proměnnými hodnotami byl rozdíl nejvýraznější.

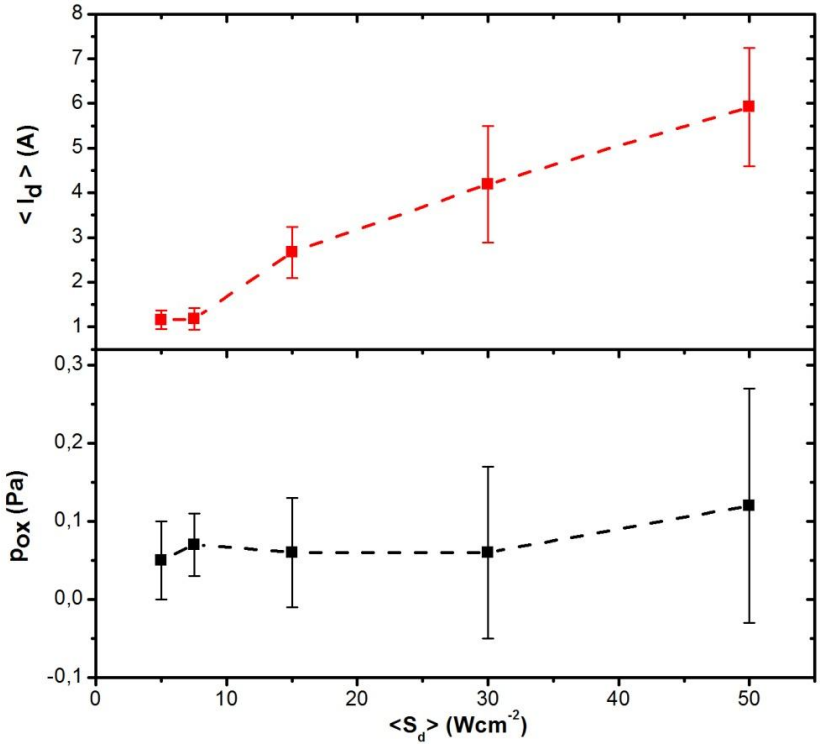


Obr 5.17 *Průběh střední hodnoty proudu na terč v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku kyslíku Φ_{ox} při depozici s délkou pulzu $t_1 = 200\ \mu s$ a střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d > = 5{,}8\ Wcm^{-2}$.*



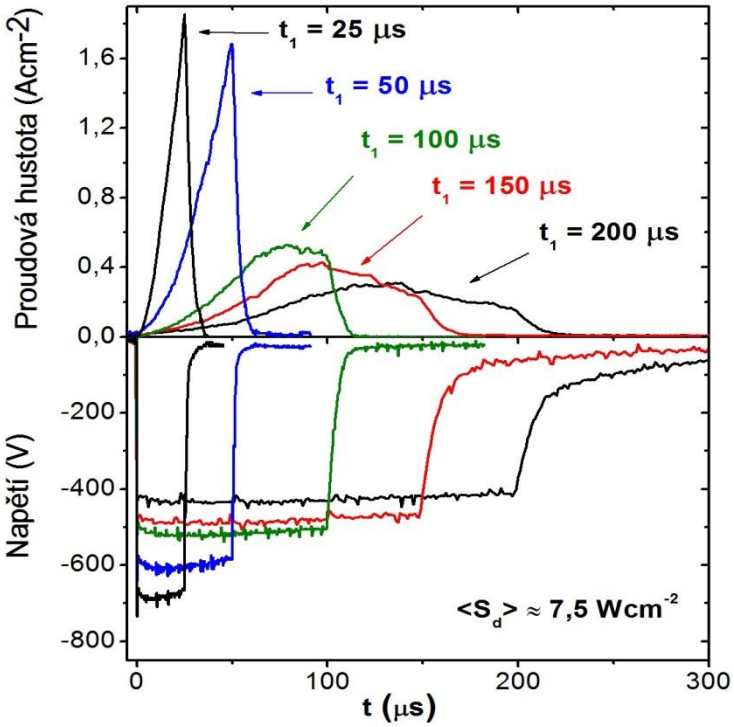
Obr 5.18 *Průběh střední hodnoty proudu na terč v periodě* $\overline{I_d}$*, parciálního tlaku kyslíku* p_{ox} *a průtoku kyslíku* Φ_{ox} *při depozici s délkou pulzu* $t_1 = 200\ \mu s$ *a střední výkonovou hustotou při depozici* $< S_d > = 54{,}1\ Wcm^{-2}$.

Z Obr. 5.17 a Obr. 5.18 je patrné, že s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ roste šířka pulzů průtoku kyslíku a klesají rozestupy mezi nimi. Naopak s klesající střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ rychleji roste a pomaleji klesá parciální tlak reaktivního plynu v průběhu depozice. To může být způsobeno vyšší hodnotou výkonové hustoty v pulzu S_{da}, jež způsobuje vyšší stupeň ionizace a tím i větší aktivaci reaktivního plynu, který pak následně lépe tvoří s odprášenými atomy na terči sloučeninu. Po rychlejším otrávení terče dochází ke snížení rozprašovacího výtěžku kovu z terče a k následnému nárůstu parciálního tlaku kyslíku, jelikož je méně spotřebováván. Naopak při vypnutí přívodu kyslíku se terč ve více ionizovaném plazmatu hůře čistí, jelikož zbylé kyslíkové částice stále tvoří vrstvu sloučeniny na terči více než v případě nižší hodnoty střední výkonové hustoty v pulzu S_{da}. Dále s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ roste hodnota středního proudu na terč při depozici $< I_d >$, rozkmit středního proudu na terč v periodě $\overline{\mathrm{I_d}}$ a rozkmit parciálního tlaku kyslíku p_{ox} (Obr. 5.19). Růst rozkmitů středního proudu na terč v periodě $\overline{\mathrm{I_d}}$ a parciálního tlaku kyslíku p_{ox} je z největší části způsoben zvýšením hodnoty průtoku kyslíku Φ_{ox}.

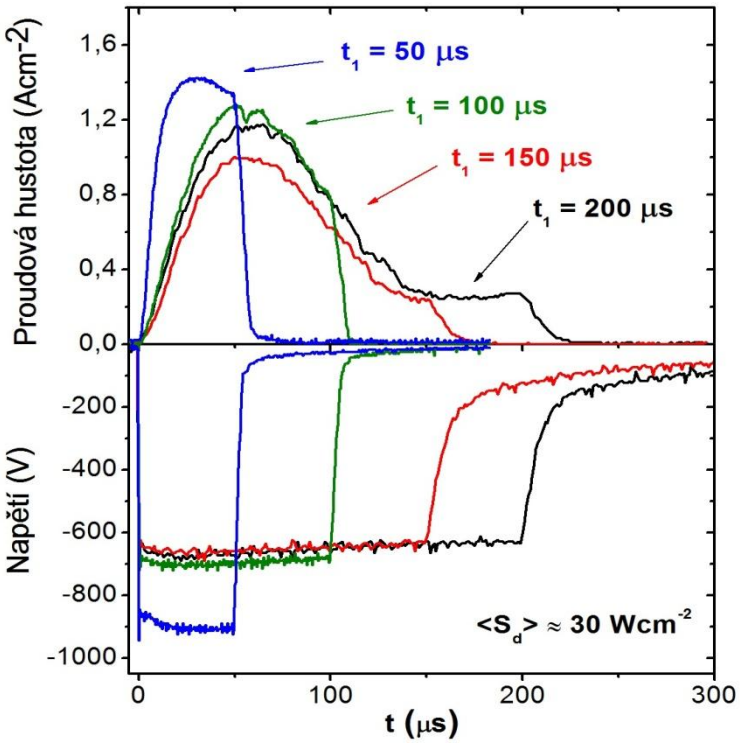


Obr. 5.19 *Závislost střední hodnoty proudu na terč při depozici* $< I_d >$*, rozkmitu středního proudu na terč v periodě* $\overline{I_d}$*, parciálního tlaku kyslíku* p_{ox} *a jeho rozkmitu na střední výkonové hustotě při depozici* $< S_d >$ *při konstantní délce pulzu* $t_1 = 200\ \mu s$.

V následujících grafech (Obr.5.20 a Obr. 5.21) jsou vyneseny průběhy napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox} pro délky pulzu $t_1 = 25 - 200$ µs, resp. $t_1 = 50 - 200$ µs a pro výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 7{,}5$ a 30 Wcm^{-2}. Pro zkoumání vlivu střední výkonové hustoty při depozici $< S_d >$ byly do následujících grafů (Obr.5.20 a Obr. 5.21) vyneseny průběhy napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty vzorků z předchozí části Kapitoly 5 (5.2 Vliv délky pulzu t_1).



Obr. 5.20 *Průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající maximální hodnotě řídicího parametru* p_{ox} *pro délky pulzu* $t_1 = 25;\ 50; 100; 150\ a\ 200\ \mu s$ *a pro výkonovou hustotu při depozici* $< S_d > \approx 7{,}5\ W cm^{-2}$.

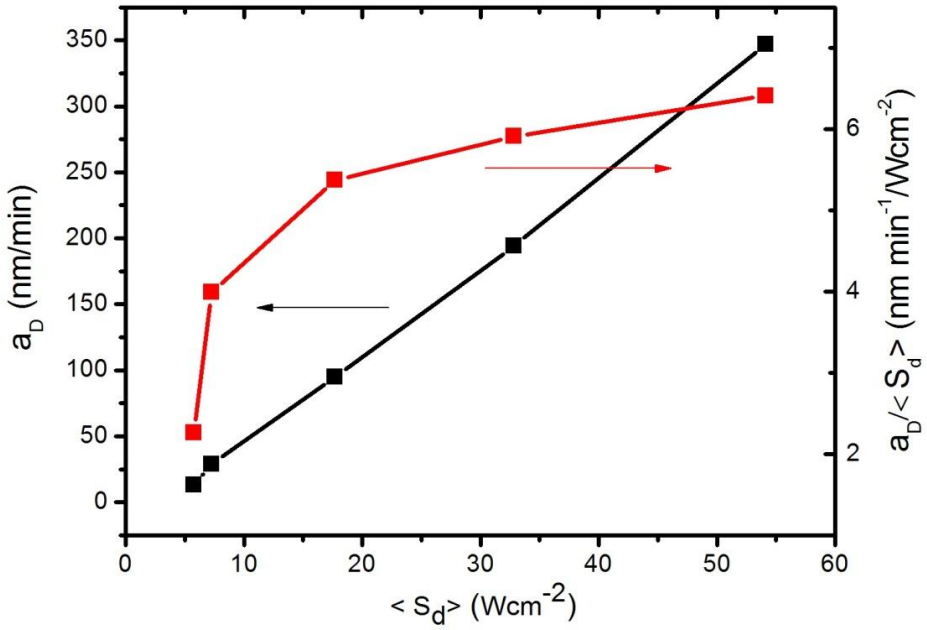


Obr. 5.21 *Průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty odpovídající maximální hodnotě řídicího parametru* p_{ox} *pro délky pulzu* $t_1 = 50; 100; 150\ a\ 200\ \mu s$ *a pro výkonovou hustotu při depozici* $< S_d > \approx 30\ W cm^{-2}$.

Z půběhů pulzů proudové hustoty odpovídající maximální hodnotě řídicího parametru p_{ox} je znatelný počáteční pík proudové hustoty a následné snížení proudové hustoty. To je nejspíše způsobeno efekty rozředění plynu a "sputter wind", které jsou popsány ve druhé kapitole. V případě HiPIMS jsou díky vyšším hodnotám výkonové hustoty v pulzu S_{da} tyto efekty výraznější. Efekty rozředění plynu a "sputter wind" jsou v případě výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 30\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ díky vyššímu výkonu oproti výkonové hustotě při depozici $< S_d > \approx 7{,}5\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ výraznější, jelikož je pík proudové hustoty v případě vyššího výkonu vyšší a odprašuje se větší množství částic z terče. Při výkonové hustotě při depozici $< S_d > \approx 30\mathrm{Wcm^{-2}}$ narůstá proudová hustota v pulzu mnohem rychleji než při výkonové hustotě při depozici $< S_d > \approx 7{,}5\mathrm{Wcm^{-2}}$ pro všechny délky pulzu $\mathrm{t_1} = 50, 100, 150$ a 200 µs. To je způsobeno vyšší hodnotou přiloženého napětí, které rychleji ionizuje plyn a dodává vzniklým iontům větší energii. Ty pak emitují více sekundárních elektronů z katody. Hodnota proudové hustoty pak roste v pulzu mnohem rychleji.

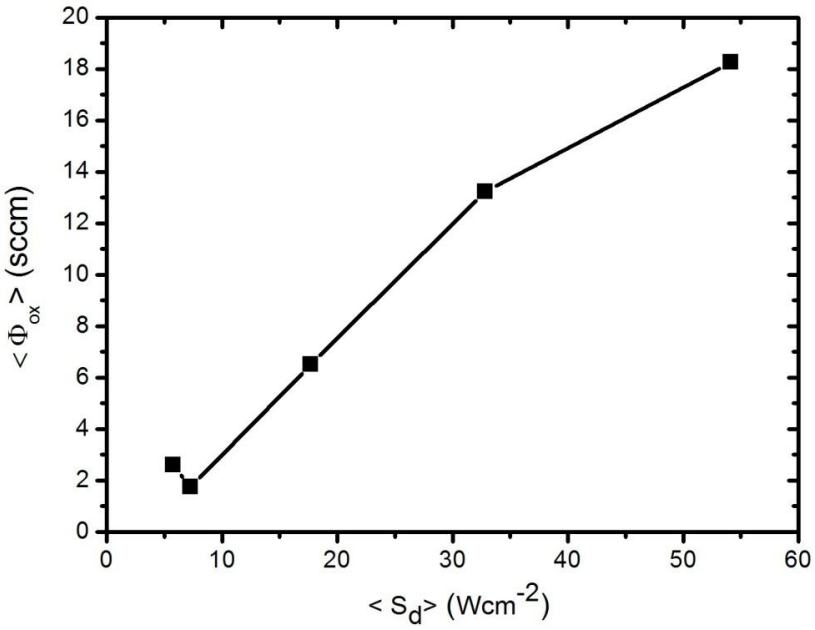
5.3.2 Depoziční charakteristiky

V této části jsou prezentovány závislosti depozičních charakteristik, jako je depoziční rychlost a_D, poměr depoziční rychlosti a střední výkonové hustoty při depozici $a_D/< S_d >$, průměrný průtok reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$, poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku reaktivního plynu $a_D/< \Phi_{ox} >$ a maximální dosažená teplota substrátu t_{max}, na střední výkonové hustotě při depozici $< S_d >$.



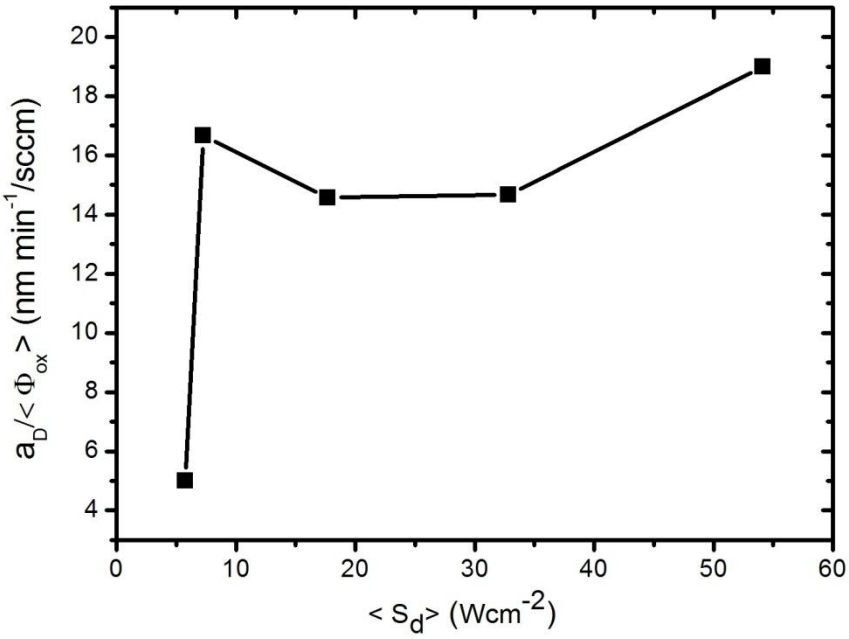
Obr. 5.22 *Graf závislosti depoziční rychlosti a_D a poměru depoziční rychlosti a střední výkonové hustoty při depozici $a_D/< S_d >$ na střední výkonové hustotě při depozici $< S_d >$ pro konstantní délku pulzu $t_1 = 200\ \mu s$.*

Z grafu (Obr. 5.22) je vidět, že depoziční rychlost a_D roste s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. V případě HiPIMS je v blízkosti terče zvýšená ionizace, která roste se zvyšující se střední hodnotou napětí v pulzu U_{da} neboli se zvyšující se hodnotou výkonové hustoty v pulzu S_{da}. Při stejné délce pulzu $t_1 = 200$ µs hodnota průměrné výkonové hustoty v pulzu S_{da} roste s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. Proto je při vyšší výkonové hustotě při depozici $< S_d >$ větší ionizace. To znamená, že je v plazmatu větší podíl iontů, které mohou rozprašovat terč. Dále hodnota přiloženého napětí U_{da} spolu s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ roste, což dává iontům větší hybnost, a ty mají poté vyšší rozprašovací výtěžek atomů z terče. Proto při konstantní délce pulzu t_1 roste depoziční rychlost a_D s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. Hodnota $a_D/< \mathrm{S}_d >$ vyjadřuje efektivitu vložené energie na přenos hmoty. Z grafu je patrné, že s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ roste poměr $a_D/< \mathrm{S}_d >$. Tento trend je velice zajímavý, neboť obecně pro nereaktivní depozici je trend obrácený [46]. Tato závislost ukazuje, že se v reaktivní depozici objevují nové efekty, kterým je třeba v budoucích experimentech věnovat více pozornosti.



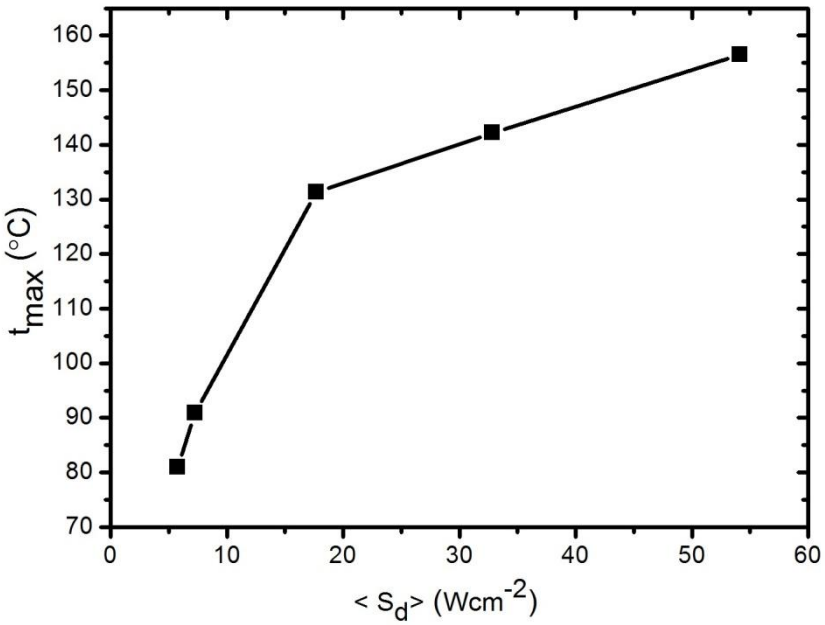
Obr. 5.23 *Graf závislosti depoziční rychlosti* $< \Phi_{ox} >$ *na střední výkonové hustotě při depozici* $< S_d >$ *pro konstantní délku pulzu* $t_1 = 200\ \mu s$.

Průměrný průtok kyslíku $< \Phi_{ox} >$ rostl s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. Při konstantní délce pulzu t_1 se s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ zvyšuje tok částic (atomy a ionty) na substrát [46]. Dále hodnota přiloženého napětí U_{da} spolu s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ roste, což dává iontům pracovního plynu větší hybnost, kterou pak mohou předat atomům terče. Rozprášené atomy mají pak vyšší energii a méně se rozptylují na své cestě k substrátu. S větším množstvím kovových částic reaguje na substrátu více reaktivního plynu, proto při vypnutí průtoku kyslíku parciální tlak kyslíku rychleji změní svůj trend a poté rychleji klesá. Řídicí člen následně zapne napouštění reaktivního plynu dříve, a proto jsou pulzy pak širší s kratšími rozestupy. Výsledkem je rostoucí hodnota průměrného průtoku kyslíku $< \Phi_{ox} >$ s délkou pulzu t_1.



Obr. 5.24 *Závislost $a_D/<\Phi_{ox}>$ na střední výkonové hustotě při depozici $<S_d>$ pro konstantní délku pulzu $t_1 = 200\ \mu s$.*

Přivedený kyslík reaguje s rozprášenými částicemi terče a tvoří sloučeninu na terči, substrátu a na stěnách depoziční komory. Poměr $a_D/<\Phi_{ox}>$ znázorňuje efektivitu využití kyslíku pro tvorbu vrstvy na substrátu. Hodnota $a_D/<\Phi_{ox}>$ s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $<S_d>$ obecně roste, protože při konstantní délce pulzu t_1 se s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $<S_d>$ zvyšuje tok částic (atomy a ionty) na substrát [46]. Dále hodnota přiloženého napětí U_{da} spolu s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $<S_d>$ roste, což dává iontům pracovního plynu větší hybnost, kterou pak mohou předat atomům terče. Rozprášené atomy mají pak vyšší energii a méně se rozptylují na své cestě k substrátu. Při stejné délce pulzu $t_1 = 200$ µs hodnota průměrné výkonové hustoty v pulzu S_{da} roste s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $<S_d>$. Proto je při vyšší výkonové hustotě při depozici $<S_d>$ větší ionizace, která způsobuje větší aktivitu reaktivního plynu. Kyslík tak pro vyšší hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $<S_d>$ více reaguje na stolku a na substrátu.

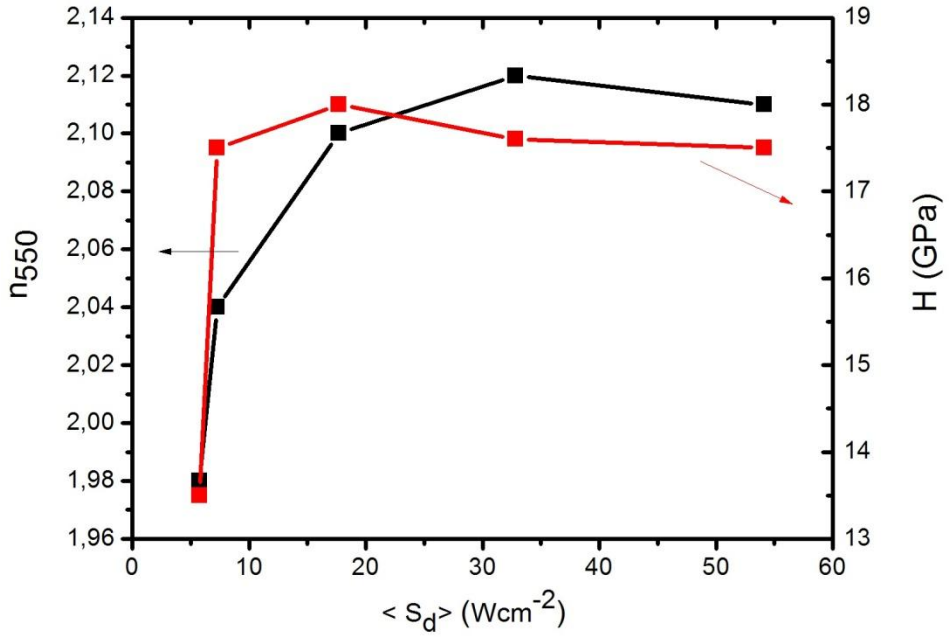


Obr. 5.25 *Závislost maximální dosažené teploty substrátu při depozici* t_{max} *na střední výkonové hustotě při depozici* $< S_d >$ *pro konstantní délku pulzu* $t_1 = 200\ \mu s$.

Maximální dosažená hodnota teploty substrátu t_{max} rostla s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. Jelikož při stejné délce pulzu $t_1 = 200$ µs hodnota průměrné výkonové hustoty v pulzu S_{da} roste s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$, dochází k větší ionizaci částic a také dochází k intenzivnějšímu rozprašování katody. Výsledný větší tok částic na substrát způsobuje i jeho větší zahřátí. Nejvyšší hodnota maximální dosažené teploty byla $t_{max} = 156{,}5$ °C pro střední výkonovou hustotu při depozici $< S_d > = 54{,}1$ Wcm^{-2}.

5.3.3 Vlastnosti vrstev

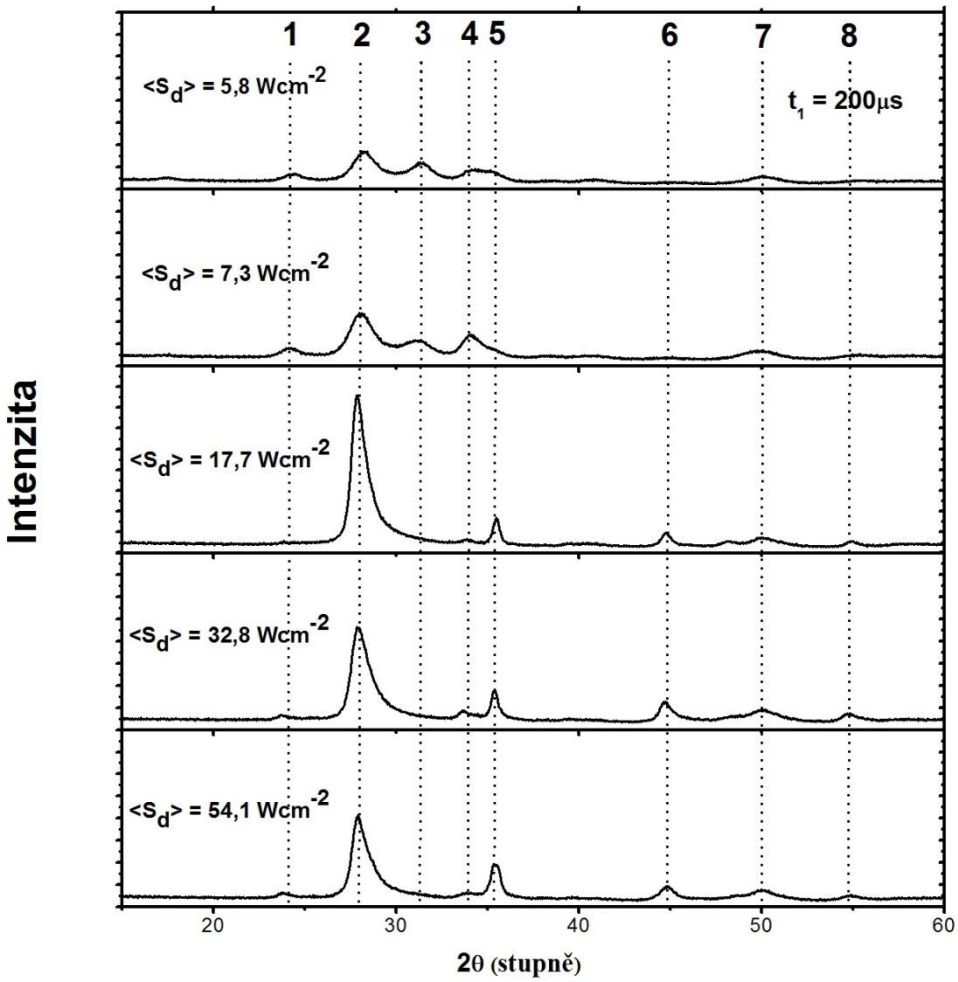
V této části budou zkoumány a popisovány závislosti indexu lomu n_{550}, tvrdosti H, modifikovaného Youngova modulu E^* a fázového složení analyzovaného RTG difrakcí na střední výkonové hustotě při depozici $< S_d >$.



Obr. 5.26 *Závislost indexu lomu n_{550} a tvrdosti H na střední výkonové hustotě při depozici $< S_d >$ pro konstantní délku pulzu $t_1 = 200\ \mu s$.*

Kovy mají obecně vyšší hodnotu indexu lomu n_{550} než jejich oxidy. Kdyby s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ klesala stechiometrie vrstev, odpovídalo by to růstu indexu lomu n_{550}. Nicméně hodnoty extinkčních koeficientů k_{550} všech vrstev byly velmi nízké ($k_{550} < 0{,}001$), to znamená, že vrstvy byly stechiometrické a transparentní a růst indexu lomu n_{550} spolu s výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ byl zcela jistě způsoben růstem hustoty vrstev. Z Obr. 5.26 je zřetelné, že s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ byly připravované vrstvy více densifikované, tomu odpovídá i stejný trend tvrdosti H. Tato korelace dokazuje, že index lomu n_{550} odpovídá hustotě připravovaných vrstev, protože zahuštěnější vrstvy více odporují vnikání indentoru při měření tvrdosti H. Při konstantní délce pulzu $t_1 = 200\ \mu s$ a pro vyšší hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \geq 18\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ měly vrstvy vysoký index lomu $n_{550} \geq 2{,}10$ (bulkový materiál $n_{550} = 2{,}11$) a vykazovaly vysokou tvrdost $H \geq 17{,}5$ GPa, to znamená, že v této oblasti procesu došlo k densifikaci materiálu. Nejvyšší tvrdost $H = 18{,}0$ GPa byla naměřena na vrstvě deponované se střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 17{,}7\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Naopak nejnižší hodnota tvrdosti $H = 13{,}5$ GPa byla naměřena na vrstvě deponované se střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 5{,}8\ W\mathrm{cm^{-2}}$. Nejvyšší hodnota modifikovaného Youngova modulu $E^* = 173$ GPa byla naměřena stejně jako nejvyšší hodnota tvrdosti $H = 18{,}0$ GPa na vrstvě deponované se střední výkonovou hustotou v

periodě $< S_d > = 54{,}1\ \mathrm{Wcm}^{-2}$. Naopak nejnižší hodnota modifikovaného Youngova modulu $E^* = 155\ \mathrm{GPa}$ byla naměřena stejně jako nejnižší hodnota tvrdosti $H = 13{,}5\ \mathrm{GPa}$ na vrstvě deponované se střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 5{,}8\ \mathrm{Wcm}^{-2}$ (viz. Tab. 5.4). Obecně lze říci, že hodnoty modifikovaného Youngova modulu E^* odpovídají hodnotám tvrdosti H vrstev.



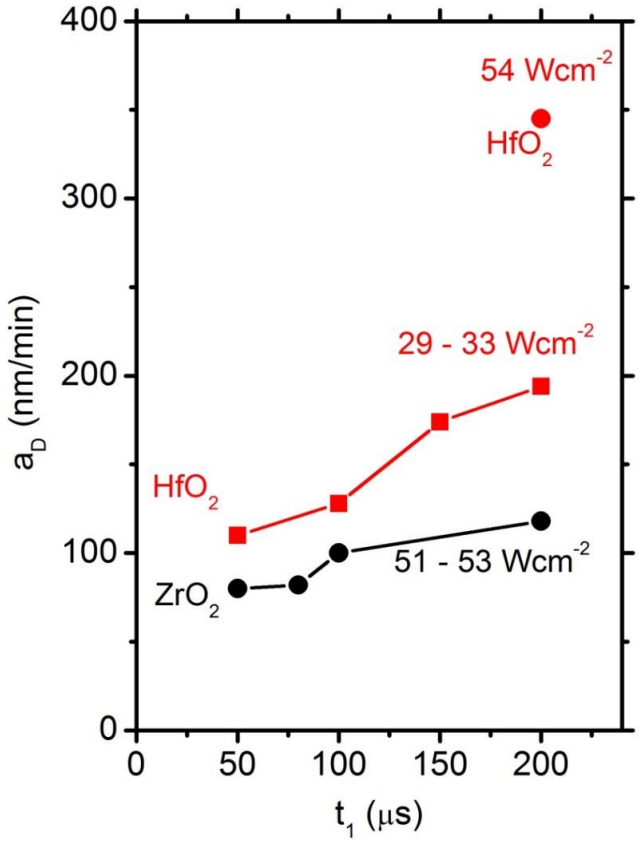
Obr. 5.27 *Rentgenogramy vrstev s konstantní délkou pulzu* $t_1 = 200\ \mu s$ *a střední výkonovou hustotou při depozici* $< S_d > = 5{,}8;\ 7{,}3;\ 17{,}7;\ 32{,}8$ *a* $54{,}1\ W cm^{-2}$*;* ***(1)*** *- orientace (*110*) a (*011*),* ***(2)*** *- orientace (*$\bar{1}$11*),* ***(3)*** *- orientace (111),* ***(4)*** *- orientace (*200*) a (*020*),* ***(5)*** *- orientace (*002*) a (*20$\bar{1}$*),* ***(6)*** *- orientace (*211*) a (*$\bar{2}$02*),* ***(7)*** *- orientace (*$\bar{2}$12*), (*220*), (*022*), (*$\bar{2}$21*) a (*$\bar{1}$22*),* ***(8)*** *- orientace (*202*) a (*003*).*

Pomocí metody rentgenové difrakce (XRD) byly detekovány různé orientace monoklinické fáze (m-HfO_2). Pro střední výkonové hustoty při depozici větší než $< S_d > = 17{,}7\ \mathrm{Wcm}^{-2}$ se ve struktuře vrstev objevovala preferenční orientace ($\bar{1}$11), jejíž intenzita se s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ postupně

snižovala. Z rentgenogramu (Obr. 5.27) je vidět, že strukturu vrstev (např. preferenční orientaci či amorfizaci) lze velmi jednoduše řídit změnou parametrů t_1 a $< S_d >$.

5.4 Porovnání depozičních charakteristik s depozicemi ZrO_2

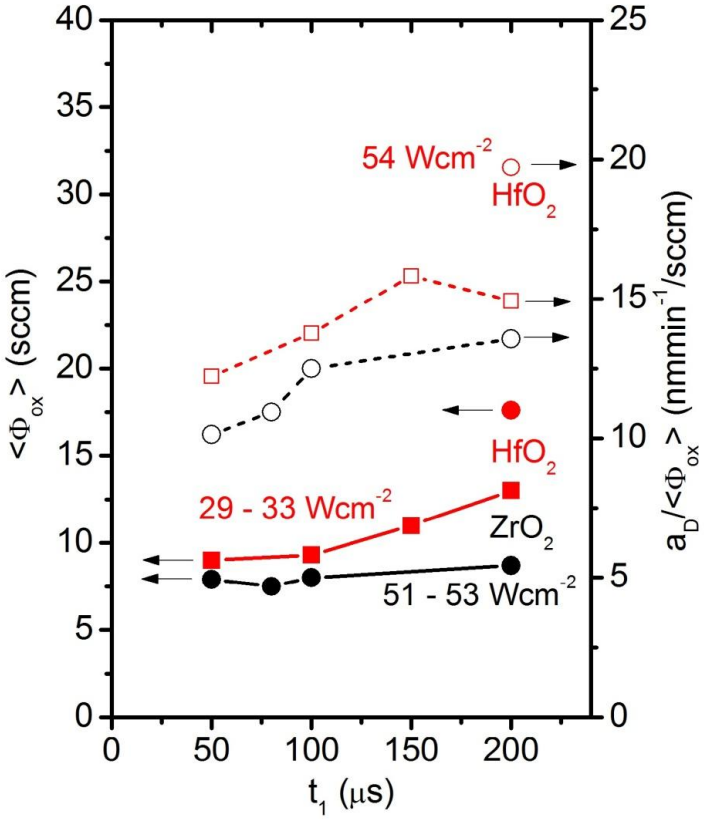
V této části je porovnání depozičních charakteristik s depozicemi ZrO_2 a následný modelový výpočet závislosti poměru depoziční rychlosti pro depozici z hafniového terče a_D^{Hf} a depoziční rychlosti pro depozici ze zirkoniového terče a_D^{Zr} na celkovém tlaku při depozici pomocí softwaru SRIM [47],[48] a SIMTRA [49].



Obr. 5.28 *Graf závislosti depoziční rychlosti a_D vrstev HfO_2 s hodnotami střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > = 29 - 33$ a $54\ W cm^{-2}$ a vrstev ZrO_2 se střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d > = 51 - 53\ W cm^{-2}$ na délce pulzu t_1.*

Z Obr. 5.28 je zřetelné, že depoziční rychlosti HfO_2 byly navzdory chemické podobnosti Zr a Hf oproti depozičním rychlostem ZrO_2 značně vyšší. Dokonce v případě srovnatelné hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 53\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ dosahovala depoziční rychlost HfO_2 ($a_D = 345\ \mathrm{nm/min}$) oproti depoziční rychlosti ZrO_2 ($a_D = 118\ \mathrm{nm/min}$) několikanásobně vyšších hodnot. Poměr

depozičních rychlostí získaných experimentem v případě srovnatelné hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 53\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ byl $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} \approx 2{,}9$.

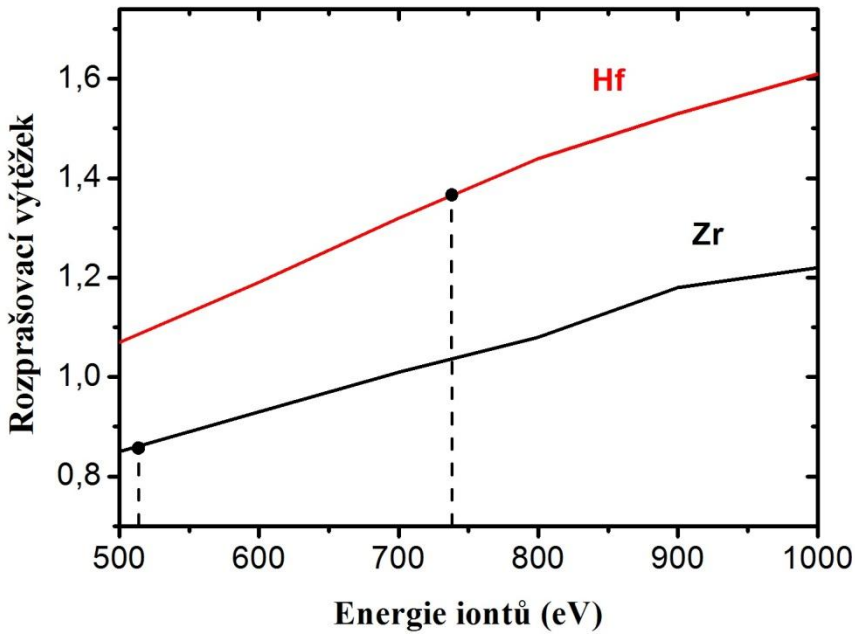


Obr. 5.29 *Závislost průměrného průtoku kyslíku* $< \Phi_{ox} >$ *a poměru depoziční rychlosti průměrného průtoku kyslíku* $a_D/< \Phi_{ox} >$ *při depozici vrstev* HfO_2 *s hodnotami střední výkonové hustoty při depozici* $< S_d > = 29 - 33$ *a* $54\ W cm^{-2}$ *a vrstev* ZrO_2 *se střední výkonovou hustotou při depozici* $< S_d > = 51 - 53\ W cm^{-2}$ *na délce pulzu* t_1.

Z předchozího grafu (Obr. 5.29) je vidět, že hodnoty průměrného průtoku kyslíku $< \Phi_{ox} >$ při depozici vrstev HfO_2 byly oproti hodnotám průměrného průtoku kyslíku $< \Phi_{ox} >$ při depozici vrstev ZrO_2 vyšší. To bylo nejspíše způsobeno vyšším rozprašovacím výtěžkem HfO_2 oproti ZrO_2 (viz Obr. 5.30). Avšak poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku kyslíku $a_D/< \Phi_{ox} >$, který vyjadřuje efektivitu využití kyslíku pro tvorbu vrstvy na substrátu, byl při depozici vrstev HfO_2 oproti ZrO_2 vyšší. Díky většímu toku iontů na substrát při depozici HfO_2 mohly kyslíkové částice lépe na substrátu reagovat pro tvorbu vrstvy.

Energiové rozdělení dopadajících částic na substrát (rozprášených atomů a zpětně odražených Ar iontů) bylo spočítáno pomocí Monte-Carlo simulace. Počáteční úhlové a energiové rozdělení rozprášených atomů z terče a zpětně odražených Ar iontů

z terče bylo vzato ze SRIM kódu [47], což je simulace rozprašování s binární srážkovou aproximací. Počáteční energie Ar iontů pro vypočítání srážek s přenosem náboje v oblasti stheathu byla zvolena jako 75% výbojového napětí. Výstup SRIM kódu pro rozprášené částice byl pro započítání efektu povrchové vazební energie na povrchu terče opraven S. Mahieu *et al.* [48]. Na Obr. 5.30 je uveden výstup SRIM simulace.



Obr. 5.30 *Závislost rozprašovacího výtěžku Y hafnia a zirkonia na energii dopadajících iontů.*

Z Obr. 5.30 je vidět, že rozprašovací výtěžek hafnia je vždy pro danou energii dopadajícího iontu vyšší než rozprašovací výtěžek zirkonia. Je třeba zmínit, že vypočítané hodnoty rozprašovacích výtěžků Y platí pro terč se 100% čistotou a s maximální hustotou daného prvku (tzn. bez pórů). Hodnoty rozprašovacích výtěžků Y pro depozici z hafniového a zirkoniového terče jdou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 5.5 *Hodnoty napětí v pulzu U_{da}, proud na terč v pulzu I_{da} a rozprašovací výtěžek Y pro danou energii nalétávajícího iontu při depozici z hafniového a zirkoniového terče.*

Hf	Zr
$U_{da} = 740$ V	$U_{da} = 512$ V
$I_{da} = 58$ A	$I_{da} = 80$ A
$Y_{Hf}(740\ \text{eV Ar}^+) = 1{,}43$	$Y_{Zr}(512\ \text{eV Ar}^+) = 0{,}87$

Rozprašovací rychlost S_r udává počet rozprášených atomu, které opustí terč z plochy 1 cm^2 za 1 s a vypočítá se ze vztahu:

$$S_r = Y \times \Gamma_i \tag{5.2}$$

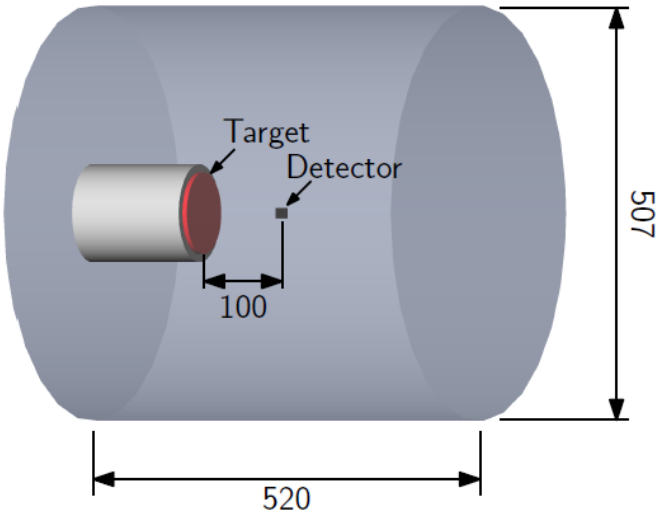
kde Y je rozprašovací výtěžek daného kovového terče, jenž reprezentuje počet rozprášených atomů na jeden dopadnuvší iont, a Γ_i je tok iontů na terč, který způsobuje rozprašování. Tok iontů na terč Γ_i je dán následujícím vztahem:

$$\Gamma_i = \frac{I}{eA_{et}(1+\gamma)} = \frac{J_t A_t}{eA_{et}(1+\gamma)} \tag{5.3}$$

kde I je celkový proud na terč, J_t je proudová hustota na terč, $A_t = 78{,}54\ \mathrm{cm}^2$ je plocha terče, $e = 1{,}602\,176\,565 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$ je elementární náboj elektronu, A_{et} je plocha erozivní zóny terče (obvykle $\frac{A_t}{A_{et}} = 2$) a γ je koeficient sekundární emise elektronů, jehož hodnota je typicky $\gamma = 0{,}1$. Tento vztah uvažuje pouze jednou ionizované ionty. Po dosazení dojdeme k závěru, že hodnota rozprašovací rychlosti S_r je přímo úměrná k:

$$S_r \propto I_{da} \times 0{,}91 \times Y \tag{5,4}$$

Koeficient sekundární emise elektronů je obvykle $\gamma = 0{,}1$, proto konstanta $\frac{1}{(1+\gamma)} = 0{,}91$ vyjadřuje iontové zastoupení proudu. Rozprašovací rychlost při depozici z hafniového terče byla tedy úměrná $S_r^{Hf} \propto 74{,}7$ a rozprašovací rychlost při depozici ze zirkoniového terče byla úměrná $S_r^{Zr} \propto 62{,}9$. Při konstantní výkonové hustotě v pulzu S_{da} byl tedy poměr daných rozprašovacích rychlostí pro hafniový a zirkoniový terč $S_r^{Hf} / S_r^{Zr} = 1{,}19$. Tento výsledek byl použit jako vstup do následujícího modelového výpočtu v softwaru SIMTRA [49], kde byl zvolen počet simulovaných částic pro hafnium $N_s^{Hf} = 7119721$ a počet simulovaných částic pro zirkonium $N_s^{Zr} = 6000000$ neboli poměr simulovaných částic hafnia a zirkonia $N_s^{Hf}/N_s^{Zr} = 1{,}19$. Na Obr. 5.31 je schéma simulované depoziční komory.

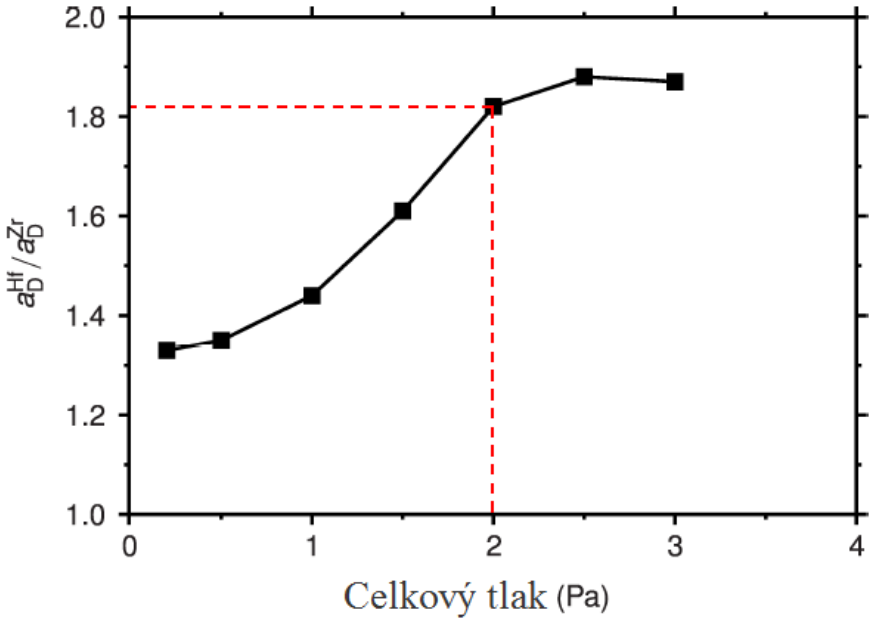


Obr. 5.31 *Schéma simulované depoziční komory.*

Software SIMTRA uvažoval specifickou geometrii použitého systému (Obr. 5.31). Simulace uvažuje srážkový přenos částic v plynné fázi v uživatelem definovaném systému. Jsou uvažovány pouze pružné srážky s neutrálními atomy argonu, jelikož je předpokládána nízká ionizace plazmatu. Tento první předpoklad je hned v rozporu s vysokovýkonovým pulzním magnetronovým naprašováním HiPIMS, které se vyznačuje právě vysokým stupněm ionizace plazmatu (viz Kapitola 2). Dále je uvažován nízký podíl rozprášených částic a zpětně odražených argonových atomů ku počtu atomů pracovního plynu. Tento předpoklad opět v reálném HiPIMS procesu neplatí, jelikož při vysokých výkonech v krátkém pulzu dochází k naopak vysokému podílu odprášených částic ku počtu částic pracovního Ar plynu. Dokonce se v reálném procesu objevují efekty "sputter wind", zředění pracovního plynu a samonaprašování (viz Kapitola 2), které tento předpoklad potlačují. V některých případech je dokonce možné udržet výboj pouze samonaprašováním bez přítomnosti pracovního plynu. Posledním předpokladem je nízký parciální tlak reaktivního plynu, jelikož naprašování je uvažováno v kovovém módu. Tento předpoklad pro většinu případů platí. Software dále nebere v úvahu pravděpodobnost vrácení rozprášeného atomu zpět na terč. Pro popsání všech interakcí kov-Ar byl použit Moliérův stíněný Coulombický potenciál. Srážkový transport byl zastaven v moment, kdy částice doputovala na zeď depoziční komory nebo na substrát, jelikož byl použit koeficient ulpění $S = 1$. Model je velice vhodný pro nereaktivní konvenční dc. magnetronové naprašování, které splňuje dané předpoklady mnohem více. Nicméně je třeba podotknout, že tento model je pro HiPIMS dosavadní nejlepší

variantou, jelikož zatím neexistuje žádný reálný model pro vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování a ještě k tomu reaktivní.

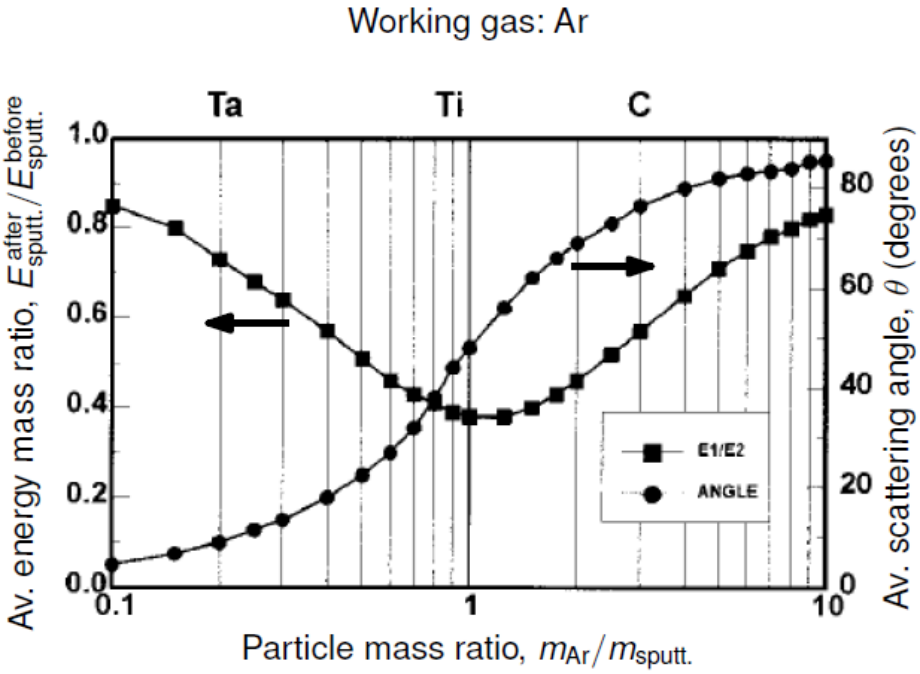
Výstupem druhé části simulace je následující graf závislosti poměru depoziční rychlosti pro depozici z hafniového terče a_D^{Hf} a depoziční rychlosti pro depozici ze zirkoniového terče a_D^{Zr} na celkovém tlaku při depozici (Obr. 5. 32).



Obr. 5.32 *Závislost poměru depoziční rychlosti pro depozici z hafniového terče a_D^{Hf} a depoziční rychlosti pro depozici ze zirkoniového terče a_D^{Zr} na celkovém tlaku při depozici.*

Poměr depozičních rychlostí a_D^{Hf}/a_D^{Zr} byl pro celkový tlak $p = 2$ Pa, který byl zvolen při depozici vrstev, $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} \approx 1{,}8$. Tento rozdíl depozičních rychlostí je způsoben rozdílným relativním atomovým číslem hafnia (178,5) a zirkonia (91,22), protože lehčí atom se při pružné srážce s atomem pracovního plynu rozptyluje více než těžší atom, a pokud je těžší než atom pracovního plynu, ztrácí při srážce více energie. Na Obr. 5.33 [50] je znázorněná závislost přenosového faktoru (poměr energie nalétávající částice po pružné srážce a před srážkou $E_{sputt.}^{after}/E_{sputt.}^{before}$) a rozptylového úhlu θ na poměru hmotnosti argonového atomu a rozprášeného atomu $m_{Ar}/m_{sputt.}$, která více objasňuje rozdíl depozičních rychlostí. Vypočtený poměr depozičních rychlostí $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} \approx 1{,}8$ je menší než reálný poměr získaný z experimentů $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} \approx 2{,}9$ z důvodu nedokonalého modelu a porušení výše zmiňovaných předpokladů. V reaktivním vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování může být několik

dalších neznámých efektů ovlivňujících depoziční rychlost, kterým je třeba věnovat další pozornost. Nicméně model velmi dobře objasňuje vliv relativního atomového čísla rozprašovaných atomů na depoziční rychlost.



Obr. 5.33 *Závislost přenosového faktoru (poměr energie nalétávající částice po pružné srážce a před srážkou $E^{after}_{sputt.}/E^{before}_{sputt.}$) a rozptylového úhlu θ na poměru hmotnosti argonového atomu a rozprášeného atomu $m_{Ar}/m_{sputt.}$ [50].*

Kapitola 6

Závěr

Účelem této diplomové práce bylo splnit tři cíle, které jsou vymezeny ve třetí kapitole. Prvního úkolu - Seznámit se s problematikou a současným stavem vysokovýkonového pulzního magnetronového naprašování se zaměřením na reaktivní depozici vrstev oxidů hafnia - bylo dosaženo ve druhé kapitole, kde jsou uvedeny různé charakteristiky vysokovýkonovýho pulzního magnetronového výboje, jako jsou: zpoždění proudového pulzu vůči napěťovému pulzu, rozředění plynu a „sputter wind“ a samorozprašování. Dále jsou v této kapitole uvedeny obtíže spojené s reaktivním naprašováním, a to hystereze a mikrooblouky. Vlastnosti a strukturální procesy HfO_2, mezivrstva - mezifázové rozhraní HfO_2/Si substrát a depoziční metody přípravy HfO_2 od různých autorů jsou také popsány v této kapitole.

Druhý a třetí úkol - Seznámit se s experimentálním zařízením pro přípravu a analýzu tenkých vrstev na Katedře fyziky, respektive provést pod dohledem přípravu vybraných sérií vrstev a jejich charakterizaci - byl splněn účastí na vlastních depozicích, podílením se na měření a následném vyhodnocování vlastností vrstev (depoziční rychlosti, tvrdosti a modifikovaného Youngova modulu). Popisem experimentálního zařízení a měřících metod, jimiž byly tenké vrstvy připravovány a analyzovány, se zabývá čtvrtá kapitola.

Poslednímu úkolu - Kvalitativně vyšetřit vztahy mezi parametry magnetonového výboje, depoziční rychlostí a vlastnostmi připravených vrstev - byla věnována pátá kapitola, ve které jsou prezentovány závislosti výbojových a depozičních charakteristik, kterými jsou depoziční rychlost a_D, poměr depoziční rychlosti a střední výkonové hustoty při depozici $a_D/< S_d >$, průměrný průtok reaktivního plynu $< \Phi_{ox} >$, poměr depoziční rychlosti a průměrného průtoku reaktivního plynu $a_D/< \Phi_{ox} >$, průběh napěťových pulzů a pulzů proudové hustoty, průběh střední proudové hustoty v periodě $\overline{I_d}$, parciálního tlaku kyslíku p_{ox} a průtoku reaktivního plynu při depozici Φ_{ox}, na proměnných parametrech depozičního procesu t_1 a $< S_d >$. Dále jsou prezentovány závislosti charakteristik deponovaných vrstev, jakými jsou fázové složení, tvrdost H, modifikovaný Youngův modul E^*, extinkční koeficient k_{550} a index lomu n_{550}, na proměnných parametrech depozičního procesu t_1 a $< S_d >$.

Depoziční rychlost a_D rostla s rostoucí délkou pulzu t_1 pro všechny dané hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15$ a $30\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Pro délku pulzu $t_1 = 200\ \mu\mathrm{s}$ a střední výkonovou hustotu při depozici $< S_d > \approx 50\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ byla depoziční rychlost nejvyšší, a to $a_D = 347\ \mathrm{nm/min}$, což je řádově více než bylo dosud publikováno v literatuře (např. [45] $a_D = 25\ \mathrm{nm/min}$). Depoziční rychlost a_D rostla s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. S rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ rostl poměr $a_D/< \mathrm{S}_d >$. Tento trend je velice zajímavý, neboť obecně pro nereaktivní depozici je trend obrácený [46]. Tato závislost ukazuje, že se v reaktivní depozici objevují nové efekty, kterým je třeba věnovat větší pozornost. Průměrný průtok kyslíku $< \Phi_{ox} >$ rostl s rostoucí délkou pulzu t_1 pro všechny dané hodnoty výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 7{,}5;\ 15$ a $30\mathrm{Wcm^{-2}}$. Průměrný průtok kyslíku $< \Phi_{ox} >$ rostl také s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$. Hodnota $a_D/< \Phi_{ox} >$ s rostoucí délkou pulzu t_1 a s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ obecně rostla, protože s rostoucí výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ se zvyšoval tok částic na substrát a s rostoucí délkou pulzu t_1 se zvyšoval v toku částic na substrát podíl kovových částic (atomy a ionty) [46]. Kyslík tak pro delší pulzy a vyšší výkony více reagoval na stolku a na substrátu. Hodnoty extinkčních koeficientů k_{550} všech vrstev byly velmi nízké ($k_{550} < 0{,}001$), to znamená, že vrstvy byly stechiometrické a transparentní. S rostoucí délkou pulzu t_1 a výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ byly připravované vrstvy až na vrstvu deponovanou při délce pulzu $t_1 = 25\ \mu\mathrm{s}$, jež vykazovala amorfní strukturu, více densifikované, jelikož společně s proměnnými parametry t_1 a $< S_d >$ rostla hodnota indexu lomu n_{550}. Obecně s rostoucím indexem lomu n_{550} rostla i tvrdost H připravovaných vrstev. Při konstantní délce pulzu $t_1 = 200\ \mu\mathrm{s}$ a pro vyšší hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \geq 18\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ měly vrstvy vysoký index lomu $n_{550} \geq 2{,}10$ (bulkový materiál $n_{550} = 2{,}11$) a vykazovaly vysokou tvrdost $H \geq 17{,}5\ \mathrm{GPa}$, to znamená, že v této oblasti procesu došlo k densifikaci materiálu. Lze říci, že hodnoty modifikovaného Youngova modulu E^* odpovídaly hodnotám tvrdosti H vrstev. Nejvyšší tvrdost $H = 18{,}0\ \mathrm{GPa}$ byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 200\ \mu\mathrm{s}$ a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 17{,}7\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ a na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 150\ \mu\mathrm{s}$ a střední výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 29{,}5\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Nejvyšší hodnota modifikovaného Youngova modulu $E^* = 181\ \mathrm{GPa}$ byla naměřena na vrstvě deponované s délkou pulzu $t_1 = 50\ \mu\mathrm{s}$ a střední

výkonovou hustotou v periodě $< S_d > = 28{,}6\ \mathrm{Wcm^{-2}}$. Pomocí metody rentgenové difrakce (XRD) byly detekovány různé orientace monoklinické fáze (m-HfO_2). Se snižováním délky pulzu t_1 docházelo pro střední výkonovou hustotu při depozici $< S_d > \approx 7{,}5\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ k amorfizaci vrstev. Vrstva deponovaná při délce pulzu $t_1 =$ 25 µs byla amorfní. Ve struktuře vrstev deponovaných při délce pulzu $t_1 = 200\ \mu s$ a střední výkonové hustotě při depozici větší než $< S_d > = 17{,}7\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ se objevovala preferenční orientace $(\bar{1}11)$, jejíž intenzita se s rostoucí střední výkonovou hustotou při depozici $< S_d >$ postupně snižovala. Z rentgenogramu je vidět, že strukturu vrstev (např. preferenční orientaci či amorfizaci) lze velmi jednoduše řídit změnou parametrů t_1 a $< S_d >$. Depoziční rychlosti HfO_2 byly navzdory chemické podobnosti Zr a Hf oproti depozičním rychlostem ZrO_2 značně vyšší. Dokonce v případě srovnatelné hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 53\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ dosahovala depoziční rychlost HfO_2 ($a_D = 345\ \mathrm{nm/min}$) oproti depoziční rychlosti ZrO_2 ($a_D = 118\ \mathrm{nm/min}$) několikanásobně vyšších hodnot. Poměr depozičních rychlostí získaných experimentem v případě srovnatelné hodnoty střední výkonové hustoty při depozici $< S_d > \approx 53\ \mathrm{Wcm^{-2}}$ byl $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} \approx 2{,}9$. Vypočtený poměr depozičních rychlostí $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} \approx 1{,}8$ byl menší než reálný poměr získaný z experimentů $a_D^{Hf}/a_D^{Zr} = 2{,}9$ z důvodu nedokonalého modelu a nedodržení předpokladů. Tento model byl pro HiPIMS dosavadní nejlepší variantou, jelikož zatím neexistuje žádný reálný model pro vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování a ještě k tomu reaktivní. V reaktivním vysokovýkonovém pulzním magnetronovém naprašování může být několik dalších neznámých efektů ovlivňujících depoziční rychlost, kterým je třeba věnovat další pozornost. Nicméně model velmi dobře objasňuje vliv relativního atomového čísla rozprašovaných atomů na depoziční rychlost.

Reference:

[1] D. Kolenatý, bakalářská práce (2012).

[2] J. Musil, J. Vlček, P. Baroch, Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing, *Materials Surface Processing by Direct Energy Techniques*, 2006.

[3] S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol.* A 5 (1987) 88.

[4] A. Anders, *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) S1–S9.

[5] V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 290–293.

[6] G.Y. Yushkov, A. Anders, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 38 (2010) 3028.

[7] D. Horwat, A. Anders, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 123306.

[8] N. Hosokawa, T. Tsukada, H. Kitahara, Proc. 8th Int. Vacuum Congress, Le Vide, Cannes, France, 1980, p. 11.

[9] A. Anders, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 201501.

[10] J. Rezek, disertační práce (2013).

[11] A. Anders, *Thin Solid Films* 502 (2006) 22 – 28.

[12] A. Belkind, A. Freilich, R. Scholl, *J. Vac. Sci. Technol.* A 17 (1999) 1934.

[13] W.D Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, *Thin Solid Films* 491 (2005) 1 – 17.

[14] S. Kadlec, J. Musil, H. Vyskocil, *J. Phys. D: Appl. Phys*. 19 (1986) L187-L190.

[15] A. Okamoto, T. Serikawa, *Thin Solid Films* 137 (1986) 143.

[16] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5243.

[17] F. M. Li, B. C. Bayer, S. Hofmann, *Appl. Phys. Lett*. **98**, 252903 (2011).

[18] J. Robertson, *Solid-State Electron*. 49 (2005) 283.

[19] Y.C. Quan, J.E. Lee, H. Kang, Y. Roh, D. Jung, *Jpn. J. Appl. Phys*. 1 41 (2002) 6904.

[20] M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, *Appl. Phys. Lett*. 76 (2000) 436.

[21] G.K.L. Goh, C.P.K. Liew, J. Kim, T.J. White, *J. Cryst. Growth* 291 (2006) 94.

[22] J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang, *Materials Science and Engineering* R 72 (2011) 97-136.

[23] T.V. Perevalov, V.A. Gritsenko, S.B. Erenburg, A.M. Badalyan, H. Wong, C.W. Kim, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 053704.

[24] K. McKenna, A. Shluger, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 222111.

[25] L. Xie, Y. Zhao, M.H. White, *Solid State Electron*. 48 (2004) 2071.

[26]Y.H. Kim, K. Onishi, C.S. Kang, H.J. Cho, R. Nieh, S. Gopalan, R. Choi, J. Han, S. Krishnan, J.C. Lee, *IEEE Electron Device Lett*. 23 (2002) 594.

[27] R. Tan, Y. Azuma, and I. Kojima, *Surf. Interface Anal*. **38**, 784 (2006).

[28] S. Hayashi, K. Yamamoto, Y. Harada, R. Mitsuhashi, K. Eriguchi, M. Kubota, and M. Niwa, *Appl. Surf. Sci*. **216**, 228 (2003).

[29] P. D. Kirsch, C. S. Kang, J. Lozano, J. C. Lee, and J. G. Ekerdt, *J. Appl. Phys*. **91**, 4353 (2002).

[30] G. Aygun, I. Yildiz, *J. Appl. Phys.* **106**, 014312 (2009).

[31] K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, *J. Appl. Phys.* **108**, 014904 (2010).

[32] T. Nishide, S. Honda, M. Matsuura, M. Ide, *Thin Solid Films* 371 (2000) 61.

[33] O. Acton, G. Ting, H. Ma, J.W. Ka, H.L. Yip, N.M. Tucker, A.K.Y. Jen, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3697.

[34] G. He, M. Liu, L.Q. Zhu, M. Chang, Q. Fang, L.D. *Zhang, Surf. Sci.* 576 (2005) 67.

[35] H. Wang, Y. Wang, J. Feng, C. Ye, B.Y. Wang, H.B. Wang, Q. Li, Y. Jiang, A.P. Huang, Z.S. Xiao, *Appl. Phys.* A 93 (2008) 681.

[36] Z.J. Yan, R. Xu, Y.Y. Wang, S. Chen, Y.L. Fan, Z.M. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 85.

[37] T.H. Moon, J.M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005) 197.

[38] S. Hino, M. Nakayama, K. Takahashi, H. Funakubo, E. Tokumitsu, Jpn. *J. Appl. Phys.* 1 42 (2003) 6015.

[39] J.C. Kim, J.S. Heo, Y.S. Cho, S.H. Moon, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5695.

[40] J. Rezek, diplomová práce (2007).

[41] T. Koranda, diplomová práce (2010).

[42] Lutz Brügemann, Ekkehard K.E. Gerndt, Detectors for X-ray diffraction and scattering: a user's overview, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A 531 (2004) 292–301.

[43] B. Zuštin, diplomová práce (2005).

[44] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, Springer Science+Business Media, Inc., (2006).

[45] F. M. Li, B. C. Bayer, S. Hofmann, *Appl. Phys. Lett*. **98**, 252903 (2011).

[46] J. Lazar, J. Vlček, J. Rezek, *Journal of Applied Physics* 108 ,063307, (2010).

[47] SRIM, Stopping range of ions in matter. available at http://www.srim.org.

[48] S. Mahieu, K. Van Aeken, D. Depla, in: D. Depla, S. Mahieu (Eds.), Reactive Sputter Deposition, Springer, Berlin, 2008, (chapter 6).

[49] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 205307 (see also at http://www.draft.ugent.be/).

[50] W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 1.