

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Disertační práce

2013

Mgr. Jiří Kohout

**Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd**

**NANOKRYSTALICKÉ
MULTIKOMPONENTNÍ VRSTVY
PŘIPRAVENÉ PULZÍM MAGNETRONOVÝM
NAPRAŠOVÁNÍM**

Mgr. Jiří Kohout

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

**Školitel: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.
Katedra: Katedra fyziky**

Plzeň 2013

**University of West Bohemia
Faculty of Applied Sciences**

**NANOCRYSTALLINE MULTICOMPONENT
THIN FILMS PREPARED BY PULSED
MAGNETRON SPUTTERING**

Mgr. Jiří Kohout

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

Supervisor: prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.

Department: Department of Physics

Plzeň 2013

Předkládám k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni.

Rád bych poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Jaroslavu Vlčkovi, CSc. za pečlivé vedení během mého doktorského studia, motivaci a cenné rady, které mi poskytl. Všem kolegům z Katedry fyziky ZČU bych chtěl poděkovat za vytvoření příjemného prostředí a za všestrannou podporu během studia. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům, kteří mi pomáhali a pomáhají.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně na základě výsledků dosažených během doktorského studia a odborné literatury, která je uvedena v seznamu literatury.

V Plzni dne 18. prosince 2013

.....
Mgr. Jiří Kohout

Obsah

1. ÚVOD	1
2. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY A PŘEHLED LITERATURY	3
2.1. Vysokoteplotní keramika na bázi diboridů přechodových kovů IV.B skupiny	3
2.1.1. Diboridy přechodových kovů IV.B skupiny – struktura a vlastnosti.....	3
2.1.2. Oxidační odolnost diboridů přechodových kovů.....	6
2.1.3. Metody dalšího zvyšování oxidační odolnosti diboridů přechodových kovů.....	7
2.2. Nanokompozitní tenké vrstvy na bázi nitridů a boridů přechodových kovů.....	9
2.2.1. Struktura a unikátní vlastnosti nanokompozitních tenkých vrstev	9
2.2.2. Struktura a vlastnosti tenkých vrstev na bázi nitridů přechodových kovů	12
2.2.3. Struktura a vlastnosti tenkých vrstev na bázi diboridů přechodových kovů.....	16
2.2.4. Problematika tuhých roztoků $Me(B_xC_yN_{1-x-y})$ a $Me(C_xN_yB_{2-x-y})$	21
2.3. Problematika vnitřního pnutí v tenkých vrstvách	23
2.3.1. Základní poznatky z oblasti vnitřního pnutí a metod jeho měření.....	23
2.3.2. Vliv energie dodané do vrstev na vnitřní pnutí	25
2.3.3. Peening efekt a jeho fyzikální podstata	28
2.3.4. Metody snižování tlakového pnutí změnou depozičních parametrů nebo změnou prvkového složení ..	30
2.4. Tvrdé nanokrystalické vrstvy Zr-B-C-N s vysokou elektrickou vodivostí.....	32
2.4.1. Příprava, prvkové složení a struktura vrstev.....	32
2.4.2. Nejvýznamnější funkční vlastnosti vrstev	34
2.4.3. Ab-initio výpočty vazebné a elektronové struktury.....	36
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	40
4. METODY ZPRACOVÁNÍ.....	41
4.1. Příprava vrstev.....	41
4.1.1. Depoziční systém pro přípravu tenkých vrstev ze systému Me-Si-B-C-N.....	41
4.1.2. Pulzní magnetronové naprašování, jeho výhody a parametry	44
4.1.3. Depoziční parametry využití při přípravě vrstev - přehled	48
4.2. Metody sloužící k charakterizaci vrstev	48
4.2.1. Prvkové složení vrstev.....	48
4.2.2. Struktura a mikrostruktura vrstev	49
4.2.3. Ab-initio výpočty struktury vrstev	50
4.2.4. Tloušťka a vnitřní pnutí ve vrstvách.....	51
4.2.5. Morfologie povrchu vrstev	52
4.2.6. Mechanické vlastnosti vrstev	53
4.2.7. Tribologické vlastnosti vrstev	55
4.2.8. Elektrické vlastnosti vrstev.....	56
4.2.9. Optické vlastnosti vrstev	57
4.2.10. Oxidační odolnost vrstev ve vzduchu.....	58
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	60
5.1. Tvrdé nanokompozitní vrstvy Zr-Si-B-C-N se zvýšenou otěruvzdorností a oxidační odolností	60
5.1.1. Prvkové složení	60
5.1.2. Struktura	61
5.1.3. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí.....	64
5.1.4. Tribologické vlastnosti	65

5.1.5. Elektrická vodivost.....	67
5.1.6. Oxidační odolnost ve vzduchu	67
5.2. Tvrdé multifunkční vrstvy Hf-B-Si-C s nízkým tlakovým pnutím	69
5.2.1. Výbojové charakteristiky.....	70
5.2.2. Prvkové složení	72
5.2.3. Struktura a mikrostruktura.....	72
5.2.4. Morfologie povrchu.....	76
5.2.5. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí.....	77
5.2.6. Elektrická vodivost.....	80
5.2.7. Oxidační odolnost ve vzduchu	80
5.3. Vrstvy Hf-B-Si-C-N s vysokou oxidační odolností do 1500 °C a vysokou optickou propustností	82
5.3.1. Prvkové složení	83
5.3.2. Struktura	84
5.3.3. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí.....	84
5.3.4. Tribologické vlastnosti	86
5.3.5. Elektrická vodivost a optické vlastnosti	87
5.3.6. Oxidační odolnost ve vzduchu	88
5.4. Tvrdé nanokompozitní vrstvy Hf-B-C-N s vysokou elektrickou vodivostí	91
5.4.1. Struktura	92
5.4.2. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí.....	95
5.4.3. Elektrická vodivost.....	97
5.5. Možnosti tvorby tuhých roztoků $Me(B_xC_yN_{1-x-y})$: experimentální a ab-initio studie.....	98
5.5.1. Experimentální studium struktury	99
5.5.2. Ab-initio výpočty struktury	100
5.5.3. Porovnání tvrdosti a vnitřního pnutí.....	103
5.5.4. Porovnání elektrické vodivosti	104
6. ZÁVĚR	106
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	109
PŘEHLED PRACÍ DISERTANTA	117
SEZNAM VYBRANÝCH POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	119
RESUMÉ (ČESKY)	121
RESUMÉ (ANGLICKY)	123

1. Úvod

Od druhé poloviny minulého století je věnována rostoucí pozornost vývoji nových materiálů splňujících stále náročnější požadavky související s dynamickým rozvojem moderních technologií. Zhruba od 70. let 20. století se pak velice rychle rozvíjí oblast tenkovrstvých materiálů, jejichž tloušťky se typicky pohybují v rozmezí od desítek nanometrů do desítek mikrometrů, a jež mohou být připraveny různorodými technikami. Je to dáno především skutečností, že u mnoha aplikací v různých průmyslových odvětvích je důležité především chování povrchu materiálu. Z tohoto důvodu je věnována velká pozornost mechanickým, tribologickým, elektrickým či optickým vlastnostem tenkých vrstev. Pozornost se v poslední době upírá i na stabilitu těchto vlastností při vysokých teplotách.

Postupem času se mění povaha tenkovrstvých materiálů, jež jsou především předmětem zkoumání. V 80. letech byla hlavní pozornost upřena na jednofázové binární materiály, mezi nimiž alespoň v oblasti nitridů dominoval nitrid titanu TiN, který především díky své vysoké tvrdosti nachází uplatnění v řadě průmyslových aplikací. V 90. letech bylo zjištěno, že funkční vlastnosti těchto binárních materiálů je možné podstatně vylepšit přidáním třetího prvku, což má za následek například vznik nanokompozitního materiálu tvořeného nanokrystalickou a amorfní fází, nebo vytvoření tuhého roztoku. Pozornost se v oblasti nitridů zaměřila především na velmi perspektivní materiály jako je například Ti-Si-N nebo Ti-Al-N. Výzkum v této oblasti během posledních let značně pokročil a postupně došlo i k uplatnění těchto materiálů v průmyslových aplikacích. Přesto je možné říct, že výzkum zaměřený na tyto typy materiálů je stále velmi intenzivní a zbývá zde velké množství otevřených otázek.

Pozornost některých výzkumných týmů se však především v posledních letech zaměřila i na složitější systémy obsahující více než 3 různé základní prvky a větší množství fází, přičemž charakteristické rozměry zrn se pohybují v řádu nanometrů. Tyto multikomponentní nanokrystalické materiály mohou díky specifickému designu dosahovat ještě lepších funkčních vlastností. Problémem zde však je velká citlivost na parametry při jejich přípravě a rovněž jejich poměrně složitá a mnohdy těžko predikovatelná struktura.

Tato práce je zaměřena právě na výzkum v oblasti multikomponentních nanokrystalických tenkovrstvých materiálů především na bázi nitridů a diboridů přechodových kovů IV. B skupiny (Ti, Zr a Hf). Ve 2. kapitole je proveden přehled odpovídající literatury a uvedena motivace, proč si právě tenké vrstvy tohoto typu zaslouží pozornost jako perspektivní multifunkční materiály využitelné v oblasti tvrdých ochranných vrstev s vysokou odolností proti oxidaci při vysokých teplotách. Značná pozornost je věnována problematice pnutí ve vrstvách, která je především u tenkovrstvých materiálů obsahujících hafnium velmi aktuální. Na konci 2. kapitoly jsou uvedeny základní poznatky o tenkých vrstvách Zr-B-C-N, které byly připraveny v laboratořích Katedry fyziky ZČU a jsou v podstatě „vstupní branou“ k výzkumům, jejichž výsledky jsou prezentovány v této práci.

V 3. kapitole je definováno 5 cílů odpovídajících 5 různým, avšak spolu úzce souvisejícím, studiím, které tvoří jádro této disertační práce. 4. kapitola je zaměřena na popis metod využitých k přípravě příslušných tenkovrstvých materiálů. Značná pozornost je přitom věnována především problematice pulzního magnetronového naprašování, což je velmi

progresivní metoda umožňující přípravu kvalitních tenkých vrstev i v případě reaktivní depozice.

5. kapitola tvoří základní část této disertační práce. V celkem 5 podkapitolách jsou zde prezentovány původní výsledky systematického zkoumání prvkového složení, struktury a vlastností tenkých vrstev ze systému Me^1 -B-Si-C-N. Postupně jsou představeny studie týkající se tvrdých nanokompozitních vrstev Zr-Si-B-C-N se zvýšenou oteruvzdorností a oxidační odolností, tvrdých multifunkčních vrstev Hf-B-Si-C s nízkým tlakovým pnutím, vrstev Hf-B-Si-C-N s vysokou oxidační odolností do 1500 °C a vysokou optickou propustností, tvrdých nanokompozitních vrstev Hf-B-C-N s vysokou elektrickou vodivostí a konečně možnosti tvorby tuhých roztoků $Me(B_xC_yN_{1-x-y})$. Přes značné množství dosažených výsledků zde zůstává řada otevřených otázek, jejichž zodpovězení bude předmětem dalšího výzkumu.

V závěrečné 6. kapitole jsou shrnuty hlavní výsledky dosažené během realizace uvedených systematických studií, jež jsou následně dány do souvislosti s cíli práce vytyčenými v 3. kapitole. Pevně věřím, že tato disertační práce, jež by nemohla vzniknout bez všestranné podpory zaměstnanců i studentů doktorského studia z Katedry fyziky ZČU, přispívá k poznání v dosud nepříliš probádané oblasti multikomponentních nanokrystalických tenkovrstvých materiálů. Věřím rovněž, že poznatky zde uvedené najdou uplatnění v dalším výzkumu, který bude v této oblasti realizován.

Disertační práce vznikla v rámci řešení dvou projektů studentské grantové soutěže Západočeské univerzity v Plzni:

- SGS-2010-070 (Pokročilé tenkovrstvé materiály a nové plazmové zdroje)
- SGS-2013-045 (Nové tenkovrstvé materiály a plazmové depoziční systémy)

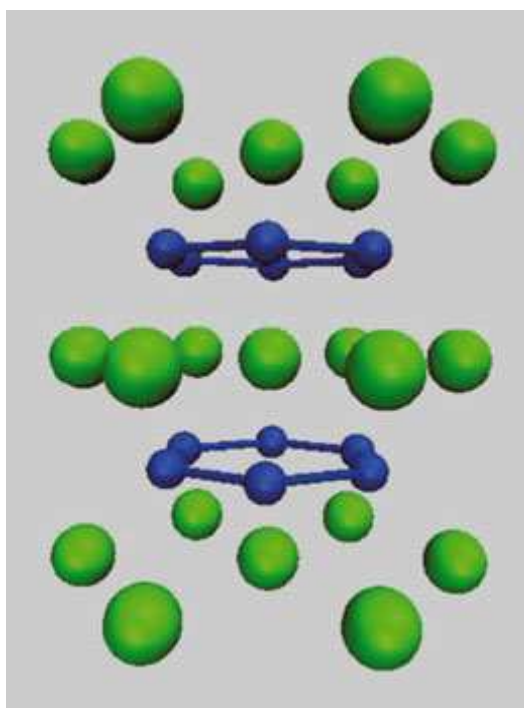
¹ Me = přechodový kov IV.B skupiny, tj. titan, zirkonium nebo hafnium

2. Současný stav problematiky a přehled literatury

2.1. Vysokoteplotní keramika na bázi diboridů přechodových kovů IV.B skupiny

2.1.1. Diboridy přechodových kovů IV.B skupiny – struktura a vlastnosti

V této podkapitole se budeme zabývat strukturou a vlastnostmi diboridů přechodových kovů IV.B skupiny. Jedná se o diboridy titanu (TiB_2), zirkonia (ZrB_2) a hafnia (HfB_2)². Tyto látky se v přírodě přirozeně nevyskytují, je však možné je připravit různými způsoby, jak ve formě objemového materiálu, tak i ve formě tenké vrstvy.



Obrázek 2.1.1 – Struktura diboridů přechodových kovů (zeleně atomy přechodového kovu, modře atomy bóru). Převzato z [1].

Struktura všech tří uvažovaných diboridů je v podstatě shodná a je schematicky znázorněna na obrázku 2.1.1. Periodicky se střídají roviny obsahující atomy přechodového kovu uspořádané do šestiúhelníků s atomem ve středu každého z nich (tzv. „*hexagonal-closed packed*“ struktura) a roviny obsahující atomy bóru, které jsou podobně jako u grafitu uspořádané do šestičlenných cyklů. K popisu krystalové mřížky se používají dva parametry, z nichž první, označovaný zpravidla jako a , udává vzdálenost dvou vedlejších atomů

² Součástí IV.B skupiny je i rutherfordium (dříve kurčatovium). Vzhledem k tomu, že všechny izotopy tohoto prvku jsou nestabilní, se jím však nebudeme zabývat.

přechodového kovu v rámci jedné roviny (tj. délku strany šestiúhelníku), zatímco druhý, označovaný jako c , udává vzdálenost dvou vedlejších rovnoběžných rovin tvořených atomy přechodového kovu. S rostoucím protonovým číslem atomu přechodového kovu (od titanu, přes zirkonium k hafniu) se hodnota těchto parametrů, jak je patrné z tabulky 2.1.1, nejprve poněkud zvětšuje, poté mírně klesá. Tato změna je však mnohem menší, než je tomu u atomové hmotnosti uvedených atomů. V důsledku toho hustota diboridů přechodových kovů výrazně roste od TiB_2 přes ZrB_2 k HfB_2 .

Je zajímavé, že u diboridů přechodových kovů se objevují všechny tři základní vazby mezi atomy. V rovinách obsahujících atomy přechodového kovu se projevuje kovová vazba zajišťující vysokou elektrickou vodivost materiálu. V rovinách obsahujících atomy bóru se poté uplatňuje kovalentní vazba. Konečně mezi rovinami obsahujícími přechodový kov a bór se projevuje iontová vazba. Je to díky tomu, že atomy bóru poměrně ochotně přijímají vzhledem ke své elektronové struktuře náboj od atomů přechodového kovu. V důsledku toho dochází k významnému přenosu náboje a vzniká iontová vazba mezi příslušnými rovinami [1].

Specifická struktura těchto látek významně ovlivňuje i jejich vlastnosti. Ty jsou v některých ohledech prakticky nezávislé na tom, zda atomem přechodového kovu je titan, zirkonium či hafnium. Například u elektronové struktury je situace u všech 3 uvažovaných diboridů prakticky stejná, ve všech případech je zaznamenán tzv. „*pseudogap*“, projevující se nízkými hodnotami hustoty elektronových stavů v bezprostředním okolí Fermiho hladiny. Díky tomu je možné skloubit vysokou elektrickou vodivost, zajištěnou kovovou vazbou v rovinách obsahujících atomy přechodového kovu, s vysokou teplotou tání a chemickou stabilitou, která je typická spíše pro nevodiče. Je třeba vzít do úvahy, že u jiných diboridů (např. diboridu tantalu TaB_2 či niobu NbB_2) jsou nízké hodnoty hustoty elektronových stavů posunuty dál od Fermiho hladiny, což ve svém důsledku vede k nižším teplotám tání a nižší chemické stabilitě těchto materiálů [2].

Z hlediska teploty tání T_m , jež může napovědět mnohé o oxidační odolnosti těchto materiálů a jejich vysokoteplotním chování, dosahuje nejvyšších hodnot HfB_2 (3380 °C) následovaný ZrB_2 (3245 °C) a TiB_2 (3230 °C). Ukazuje se, že hlavní roli zde hrají iontové vazby mezi atomy přechodového kovu a atomy bóru. Podrobné výpočty hustoty náboje přinesly zjištění, že u HfB_2 jsou tyto vazby stabilnější než u ZrB_2 či TiB_2 , protože pokles hustoty náboje na spojnici atomů hafnia a bóru zde není tak výrazný [3]. Tímto způsobem lze tudíž teoreticky vysvětlit pozorovanou vyšší teplotu tání u diboridu hafnia a to, že právě materiály založené na HfB_2 se jeví z hlediska vysokoteplotních aplikací jako nejperspektivnější, což budeme demonstrovat dále.

Jak již bylo řečeno, elektronová struktura je u všech zkoumaných diboridů prakticky stejná, což odpovídá srovnatelné elektrické vodivosti těchto materiálů. Ukazuje se však, že k poměrně výrazným rozdílům dochází u hustoty fononových stavů, jež má poměrně značný význam u vodivosti tepelné. Vzhledem k podstatně větší atomové hmotnosti hafnia má HfB_2 výrazně větší mezeru mezi akustickými a optickými módy, než je tomu u ZrB_2 [1]. Stejný

princip platí i při srovnání ZrB_2 a TiB_2 [4]. To ve svém důsledku vede k větší střední volné dráze fononů a ke zdatně vyšší fononové složce tepelné vodivosti³ u HfB_2 ve srovnání s ZrB_2 či TiB_2 [5]. Díky tomu je i celková tepelná vodivost tohoto materiálu zdatně vyšší, což bylo pozorováno i experimentálně [6]. Tepelná vodivost je z hlediska vysokoteplotní keramiky velmi důležitá, protože vede například k vysoké odolnosti proti tepelnému šoku, k němuž dochází při prudkých změnách teploty, jež u vysokoteplotních aplikací nastávají poměrně často.

Tabulka 2.1.1 – Základní vlastnosti diboridů přechodových kovů IV.B skupiny. Zpracováno na základě [6], [7] a [8]⁴.

	TiB_2	ZrB_2	HfB_2
Mřížkový parametr a [nm]	0,302	0,317	0,314
Mřížkový parametr c [nm]	0,322	0,353	0,347
Hustota [g/cm ³]	4,52	6,09	10,50
Teplota tání [°C]	3230	3245	3380
Měrná elektrická vodivost [S/m]	$8,3 \times 10^6$	1×10^7	$9,1 \times 10^6$
Tepelná vodivost [W/mK]	68	60	104
Youngův modul [GPa]	500	489	480
Objemový modul [GPa]	202	215	212

Mechanické vlastnosti jako Youngův či objemový modul se u jednotlivých autorů poněkud různí v závislosti na použité metodě měření. Celkově však lze říci, že zde není patrný žádný rozdíl mezi jednotlivými uvažovanými diboridy. Lze tedy říci, že diborid hafnia vykazuje nejvyšší teplotu tání a chemickou stabilitu díky vhodným vlastnostem iontové vazby Hf-B a nejvyšší tepelnou vodivost díky významnému příspěvku fononové složky vodivosti. To jej činí velmi perspektivním v oblasti materiálů pro vysokoteplotní aplikace. Jeho nevýhodou je vysoká cena. Proto je často využíván i levnější diborid zirkonia, který rovněž vykazuje velmi perspektivní vlastnosti a navíc má poměrně nízkou hustotu, což může být v některých případech výhodou. Celkově se ukazuje, že diboridy přechodových kovů IV.B skupiny dosahují díky vhodné elektronové a vazebné struktuře lepších vlastností než jejich analogy z vedlejších skupin. To vede k velkému zájmu o tyto typy materiálů z hlediska jejich oxidační odolnosti a vysokoteplotních vlastností. Oxidační odolností těchto materiálů se budeme zabývat v následující podkapitole.

³ Připomeňme, že celková tepelná vodivost λ je dána součtem elektronové složky λ_e , která je podle Wiedemannova-Franzova zákona přímo úměrná elektrické vodivosti, a fononové složky λ_p , která je přímo úměrná hustotě materiálu, jeho měrné tepelné kapacitě, rychlosti zvuku v něm a střední volné dráze fononů.

⁴ Uvedené údaje byly získány experimentálně pro polykrystalické objemové materiály. Pokud bylo v literatuře nalezeno více odlišujících se hodnot, je uvedena průměrná hodnota.

2.1.2. Oxidační odolnost diboridů přechodových kovů

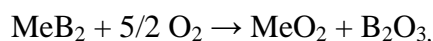
Diboridy přechodových kovů jsou předmětem zájmu výzkumníků od konce 40. let 20. století, kdy bylo zjištěno, že je u nich unikátním způsobem kombinována vysoká teplota tání a vysoká chemická stabilita s nečekaně vysokou elektrickou i tepelnou vodivostí z hlediska keramiky a slibnými mechanickými vlastnostmi⁵. Zájem o tyto materiály ještě vzrostl v 60. a 70. letech 20. století, kdy byly zkoumány v USA a tehdejším Sovětském svazu v souvislosti s případným využitím v oblasti vesmírných letů [9]. Testované objemové materiály byly zpravidla připraveny z prášků sintrováním při velmi vysokých teplotách (až 2000 °C) a tlacích (desítky MPa). V závislosti na způsobu přípravy byly získány materiály lišící se velikostí zrn a relativní hustotou, což ve svém důsledku mělo významný vliv i na jejich výsledné vlastnosti. Pozornost byla věnována především mechanismu a rychlosti oxidace v teplotním rozmezí 1200 °C až 2200 °C [10].

To však rozhodně neznamená, že při teplotách nižších než 1200 °C by k oxidaci prakticky nedocházelo a diboridy přechodových kovů by se tak svojí oxidační odolností při těchto relativně nízkých teplotách mohly vyrovnat např. elektricky nevodivým materiálům na bázi Si-B-C-N, které byly připraveny jak v objemové formě [11], tak i ve formě tenkých vrstev [12,13], a dosahují extrémně vysoké oxidační odolnosti až do teploty 1400 °C. Oxidace diboridů začíná v poměrně signifikantní míře zpravidla již při teplotě zhruba 600 °C [9]. Významné je však to, že rychlost oxidace i přes očekávaný a pochopitelný nárůst s teplotou zůstává na rozumné úrovni až do značně vysokých teplot. Dalšího zlepšení oxidační odolnosti je navíc možné dosáhnout přidáním jiné látky, čemuž se budeme podrobněji věnovat v následující podkapitole. Zde uvedme, že systematické studie provedené v uplynulých desetiletích jednoznačně potvrdily, že v souladu s tím, co bylo uvedeno v podkapitole 2.1.1, roste oxidační odolnost diboridů IV.B skupiny od TiB_2 přes ZrB_2 k HfB_2 [14, 15]. Ukazuje se, že oxidační odolnost je závislá především na teplotě tání daného materiálu a na tlaku sytých par oxidů prvků objevujících se v daném materiálu⁶ [16].

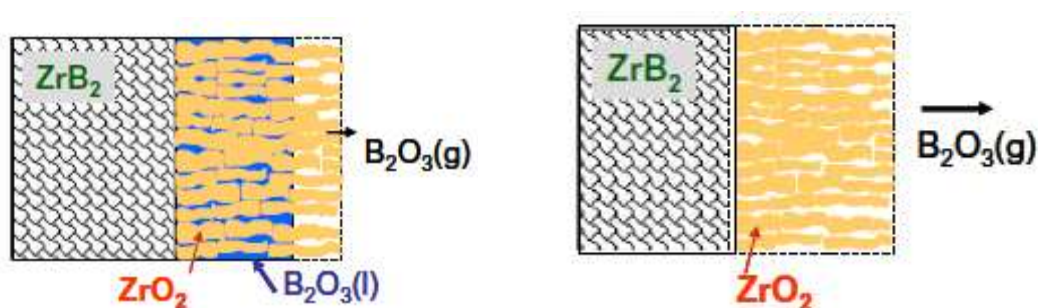
Mechanismus oxidace uvažovaných diboridů přechodových kovů v rozmezí teplot 1000 – 1800 °C dobře popisuje kinetický model, který vyvinuli autoři Parthasarathy, Rapp, Opeka a Kerans v roce 2007 [17]. Jeho úkolem bylo stanovit závislost tloušťky vznikající oxidové vrstvy na čase během žhání provedeném při dané teplotě a závislost rychlostní konstanty při uvažovaném (a experimentálně dříve potvrzeném) parabolickém průběhu zvyšování hmotnosti v závislosti na čase. Při teplotách zhruba nad 600 °C se začíná tvořit oxidová vrstva složená z oxidu přechodového kovu a oxidu bóru. Dochází tedy k reakci:

⁵ Ukazuje se, že karbidy přechodových kovů jako ZrC či HfC mají dokonce ještě vyšší teplotu tání než diboridy (více než 3500 °C). V dalších vlastnostech však nedosahují tak dobrých výsledků, a proto se větší pozornost upírá na materiály na bázi diboridů.

⁶ Příčinou poměrně nízké oxidační odolnosti karbidů přechodových kovů s velmi vysokou teplotou tání je pak vysoký tlak sytých par CO při vysokých teplotách.



kde Me označuje přechodový kov IV.B skupiny (tj. Ti, Zr či Hf). Oxid bóru, který vyplňuje především póry ve struktuře oxidu přechodového kovu, je nestabilní při teplotách nad zhruba 1200 °C, což následně vede k znatelnému zrychlení oxidace při těchto teplotách v důsledku zesílené difúze kyslíku do objemového materiálu. Schematicky je tento proces znázorněn na obrázku 2.1.2. Popisovaný model byl následně srovnáván s experimentálními výsledky od různých autorů a ukázala se poměrně dobrá shoda mezi předpokládanými a skutečně naměřenými hodnotami. V neposlední řadě model potvrdil zásadní význam množství pórů v materiálu na jeho oxidační odolnost, přičemž v souladu s očekáváním materiál vyšší hustoty s menším množstvím pórů dosahuje znatelně vyšší oxidační odolnosti díky tomu, že je efektivněji bráněno difúzi kyslíku. Je tudíž nutné věnovat velkou pozornost podmínkám, za nichž jsou uvažované materiály připravovány.



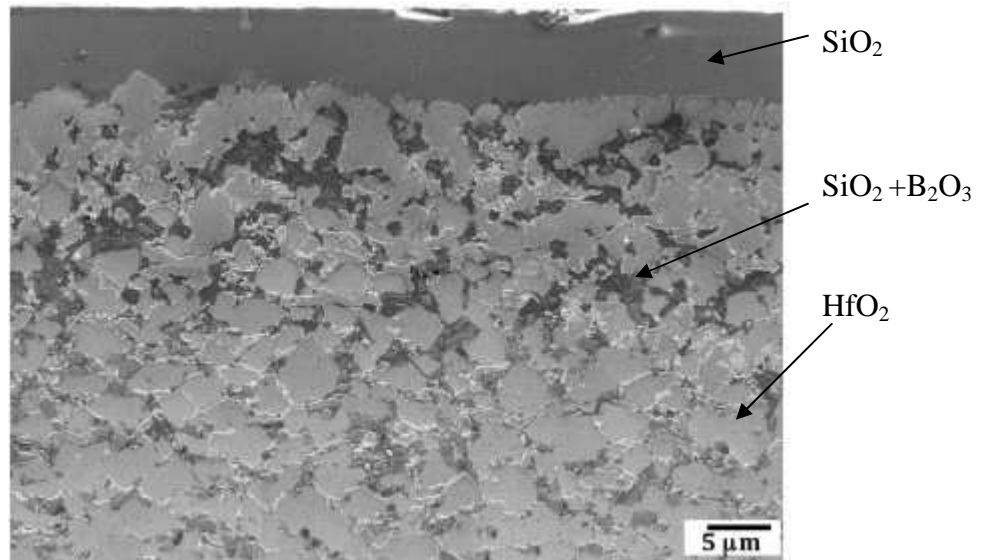
Obrázek 2.1.2 – Vypařování oxidu bóru při oxidaci ZrB_2 . V levé části obrázku situace při teplotách kolem 1200 °C, v pravé části při vysokých teplotách kolem 1800 °C, kdy již došlo k úplnému vypaření B_2O_3 . Převzato z [17].

Celkově lze říci, že diboridy přechodových kovů IV.B skupiny dosahují ve vztahu ke svým dalším vlastnostem poměrně dobré oxidační odolnosti. Při teplotách nad 1200 °C je však rychlost oxidace výrazně zvýšena v důsledku vypařování nestabilního oxidu bóru. Je tudíž přirozené hledat cesty, jak tento negativní proces eliminovat či alespoň oslabit. Ukazuje se, že je to možné díky přidání další, vhodně zvolené, látky do původního diboridu. Tomuto tématu se budeme věnovat v následující podkapitole.

2.1.3. Metody dalšího zvyšování oxidační odolnosti diboridů přechodových kovů

Na konci 60. let ukázala skupina zabývající se oxidační odolností diboridů přechodových kovů, že výše popsany problém s vypařováním oxidu bóru a v důsledku toho zhoršenou oxidační odolností nad teplotou 1200 °C je možné efektivně řešit přidáním karbidu křemíku SiC jako druhé fáze a vytvořením kompozitního materiálu $\text{MeB}_2\text{-SiC}$ [18]. Zlepšení spočívá v tom, že díky oxidaci křemíku vzniká v pórech oxidu přechodového kovu směs oxidů B_2O_3 a SiO_2 , která je při teplotách nad 1200 °C stupňů na rozdíl od samotného B_2O_3 poměrně stabilní. Navíc se objevuje svrchní oxidová vrstva bohatá na SiO_2 , která efektivně zabraňuje difúzi atomů kyslíku do materiálu a tím zpomaluje proces oxidace. To je demonstrováno na

obrázku 2.1.3 pořízeném pomocí skenované elektronové mikroskopie po žíhání kompozitu $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ při 1350 °C. Je zde jasně patrná několik milimetrů tlustá svrchní vrstva SiO_2 vykazující hustou strukturu. Pod ní je pak pórovitá struktura HfB_2 , přičemž tyto póry jsou vyplněny směsí B_2O_3 a SiO_2 .



Obrázek 2.1.3 – Struktura oxidové vrstvy u kompozitu $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ po žíhání při 1350 °C.

Důležitá otázka zní, jaké má být zastoupení SiC v kompozitu $\text{MeB}_2\text{-SiC}$. Nesmíme totiž zapomenout na to, že dochází i k oxidaci uhlíku a vzniku CO , jehož vysoký tlak sytých par má, jak již bylo uvedeno, za následek nízkou oxidační odolnost karbidů přechodových kovů. Experimenty skutečně ukázaly, že příliš vysoké zastoupení SiC je z pohledu oxidační odolnosti spíše na škodu. Jako optimální se jeví situace, kdy je 80 % objemu tvořeno MeB_2 a zbylých 20 % SiC . V takovém případě se dokáže pozitivně projevit oxidace křemíku a vznik ochranné vrstvy bohaté na SiO_2 , nedojde však ještě k dramatickému zhoršení v důsledku přítomnosti uhlíku.

Pro oxidaci kompozitu $\text{MeB}_2\text{-SiC}$ byl rovněž vyvinut v roce 2012 kinetický model [19], který dále rozvíjí uvedený model pro oxidaci samotného MeB_2 uvedený v podkapitole 2.1.2. Tento model, předpovídající mimo jiné i závislost tloušťky vnější ochranné vrstvy SiO_2 na čase během žíhání při dané teplotě, dává velmi dobré výsledky v rozmezí teplot 1200 – 1800 °C. Nad teplotou 1800 °C je situace komplikovanější, protože dochází k výraznému poklesu viskozity a navíc k výrazné změně struktury oxidu přechodového kovu. To ve svém důsledku vede k snazší difúzi atomů kyslíku do materiálu a v důsledku toho k prudkému zrychlení procesu oxidace [14]. Cesta k dalšímu zvýšení oxidační odolnosti i nad teplotou 1800 °C bude pravděpodobně spočívat v přidání dalších látek tak, aby byla zvýšena viskozita a teplota tání u svrchní ochranné vrstvy SiO_2 a byla stabilizována struktura oxidu přechodového kovu. Podrobněji je tato problematika diskutována v práci [14].

Pozornost byla věnována rovněž možnosti dostávat křemík do materiálu nikoliv pomocí SiC, ale raději prostřednictvím disilicidů přechodových kovů, což vede ke vzniku kompozitů $\text{Me}_a\text{B}_2\text{-Me}_b\text{Si}_2$, kde Me_a a Me_b označují dva stejné či různé přechodové kovy. Tímto krokem by odpadl problém s možným negativním vlivem uhlíku z SiC na oxidační odolnost. Výzkumy v této oblasti přinášejí určité povzbudivé výsledky například pro kompozity $\text{HfB}_2\text{-TaSi}_2$ či $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$. Není však dosud jasné, zda se jedná o cestu ke zlepšení oxidační odolnosti ve srovnání s klasickým případem $\text{MeB}_2\text{-SiC}$ [9].

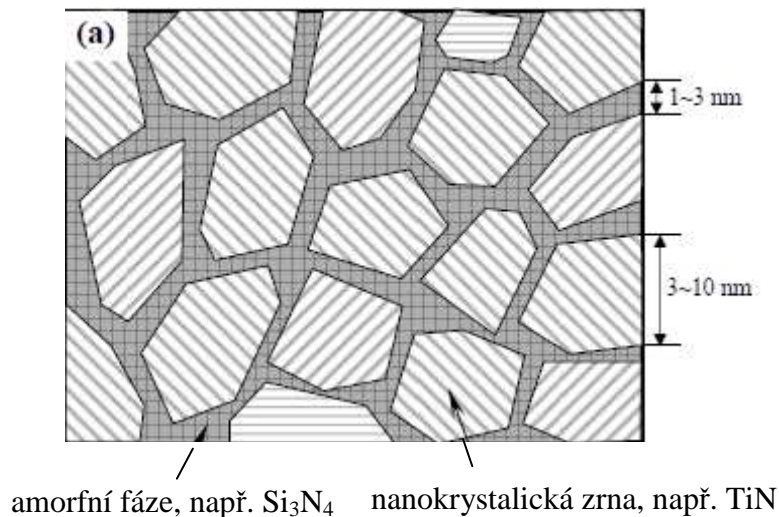
Pozornost byla věnována i přidávání třetí fáze do kompozitu $\text{MeB}_2\text{-SiC}$. Ukazuje se, že například přidáním BN jako třetí fáze je možné dále zvýšit oxidační odolnost, dochází však zároveň k prudkému zhoršení mechanických vlastností. Například u konfigurace obsahující 43 objemových procent ZrB_2 , 27 objemových procent SiC a 30 objemových procent BN bylo zvýšení oxidační odolnosti projevující se snížením celkové hmotnostní změny během žíhání do 1500 °C z 17 mg/cm² na 5 mg/cm² doprovázeno dramatickým snížením tvrdosti z 16 GPa na pouhých 5 GPa [20]. U konfigurace obsahující 46 objemových procent ZrB_2 , 24 objemových procent SiC a 30 objemových procent BN připravené autory studie [21] pak tvrdost byla dokonce pouze 3 GPa, ačkoliv zde byly zaznamenány dobré výsledky u dalších mechanických vlastností jako třeba lomové houževnatosti či meze pevnosti v ohybu.

V současné době probíhají další rozsáhlé výzkumy, jejichž cílem je najít cesty, jak dále zvýšit oxidační odolnost materiálů na bázi $\text{MeB}_2\text{-SiC}$ bez toho, aby došlo ke zhoršení dalších důležitých vlastností jako je tvrdost, popř. elektrická nebo tepelná vodivost. Z pohledu této disertační práce je však důležité, že výzkum v této oblasti se dosud prakticky bezvýhradně zaměřoval na objemové materiály připravené z prášků. Žádná pozornost nebyla věnována systematickému studiu oxidační odolnosti tenkovrstvých materiálů tohoto typu. Obrátme nyní pozornost právě k tomuto typu materiálů a zabývejme se nanokompozitními tenkými vrstvami na bázi nitridů a boridů přechodových kovů jako je titan, zirkonium či hafnium.

2.2. Nanokompozitní tenké vrstvy na bázi nitridů a boridů přechodových kovů

2.2.1. Struktura a unikátní vlastnosti nanokompozitních tenkých vrstev

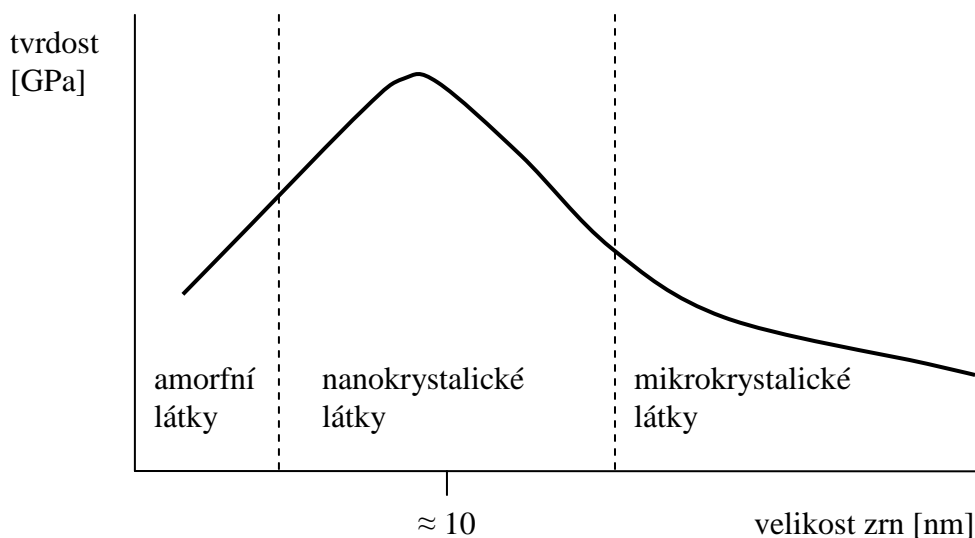
Až do 90. let 20. století byla v oblasti tenkovrstvých materiálů věnována pozornost především jednofázovým materiálům. Postupně se však ukázalo, že funkční vlastnosti tenkých vrstev je možné výrazně zlepšit v případě, že budou přítomny alespoň dvě fáze, přičemž rozměry odpovídající struktury budou v řádu jednotek až desítek nanometrů. Tak vznikl koncept nanokompozitní tenké vrstvy, na jehož rozvoji se významně podíleli například profesori Vepřek či Musil. Základní poznatky z oblasti tvrdých nanokompozitních tenkých vrstev jsou dobře shrnuty například v přehledových studiích [22] a [23], aplikacím v průmyslu je pak věnována např. studie [24].



Obrázek 2.2.1 – Schematické znázornění typického konceptu nanokompozitní vrstvy.
Převzato z [25].

V posledních letech byla různými metodami připravena celá řada nanokompozitních tenkých vrstev na bázi nitridů, boridů, karbidů, oxidů či silicidů. Struktura jednoho z nejtypičtějších a nejrozšířenějších typů těchto nanokompozitních vrstev je ilustrována na obrázku 2.2.1. Materiál obsahuje nanokrystalickou fázi s velikostí zrn do 10 nm, přičemž tato zrna jsou od sebe oddělena velmi tenkou amorfni fází. Tento koncept se uplatňuje například u tenkých vrstev Ti-Si-N, kde jsou nanokrystalická zrna TiN obklopena amorfni fází Si_3N_4 . Tvrdost tohoto materiálu je v případě optimálního množství křemíku (několik atomárních procent, aby amorfni fáze byla dostatečně tenká) mnohem vyšší (≈ 60 GPa) než u samotného nitridu titanu ($\approx 20-25$ GPa).

Obecně platí, že u nanokompozitních tenkých vrstev je možné dosáhnout vysoké tvrdosti (≥ 40 GPa) a zároveň udržet nízké tlakové pnutí ve vrstvách ($\leq 0,5$ GPa), jež je z hlediska praktických aplikací velmi žádoucí [26]. To je možné vysvětlit na základě tzv. Hall-Petchova zákona, podle něhož při velikosti zrn vyšší, než je určitá kritická hodnota, (zpravidla se uvádí zhruba 10 nm) dominují procesy mezi jednotlivými zrny a tvrdost je nepřímo úměrná odmocnině z velikosti zrn. Naopak při velikosti zrn menší, než je tato kritická hodnota, začínají převažovat vzhledem k rostoucímu podílu povrchu zrn vůči jejich objemu procesy na hranicích zrn, které vedou ke snížení tvrdosti. To je schematicky ilustrováno na obrázku 2.2.2.



Obrázek 2.2.2 – Schematické znázornění závislosti tvrdosti na velikosti zrn. Upraveno podle [26].

Výhodou nanokompozitních materiálů však rozhodně není pouze možnost dosáhnout vysoké tvrdosti při zachování nízkého tlakového pnutí. Vhodná kombinace vlastností různých fází umožňuje získat multifunkční materiály s dalšími důležitými vlastnostmi jako je například nízký koeficient tření, vysoká odolnost proti otěru či slibné elektrické či optické vlastnosti. Klíčem k úspěchu je přitom možnost kontrolovat prvkové a fázové složení materiálu tak, aby bylo možné optimalizovat požadované vlastnosti. Nanokompozitní tenkovrstvé materiály rovněž mohou vykazovat vyšší oxidační odolnost ve srovnání s jednofázovými materiály, což zvyšuje jejich využitelnost při vysokých teplotách. Například v námi zmíněném případě vrstev Ti-Si-N se ukazuje, že přidání několika procent křemíku vede nejen k výraznému zvýšení tvrdosti, ale i ke zlepšení oxidační odolnosti tohoto materiálu [27]. Rentgenovsky amorfní vrstvy Ti-Si-N s vysokým obsahem křemíku pak dosahují dokonce excelentní oxidační odolnosti při teplotách do 1300 °C, ačkoliv tvrdost zde již není v souladu s výše uvedeným tak vysoká, jako v případě těchto vrstev obsahujících nanokrystalická zrna optimální velikosti obklopená amorfní fází.

V posledním desetiletí je především u nanokompozitních vrstev věnována značná pozornost poměru tvrdosti a efektivního Youngova modulu H/E^* . Leyland a Matthews podrobně diskutovali význam tohoto poměru z hlediska jeho vlivu na ořezuvzdornost [28]. Na základě kombinace teoretických úvah a výsledků experimentů dospěli k výsledku, že poměr H/E^* má velký vliv na parametry jako je lomová houževnatost materiálu či deformace vedoucí k lomu. Tyto parametry následně významně ovlivňují ořezuvzdornost tenkovrstvého materiálu. Díky tomu je možné v řadě případů použít poměr H/E^* jako spolehlivý indikátor ořezuvzdornosti pro uvažovaný materiál.

Významná pozornost je věnována rovněž významu poměru H/E^* při predikci odolnosti vrstev vůči vzniku trhlin při ohybu a/nebo v důsledku indentace při vysoké zátěži. Musil a jeho spolupracovníci ukázali, že u poměrně širokého spektra nanokompozitních tenkovrstvých materiálů hodnota $H/E^* \geq 0,1$ odpovídá zvýšené odolnosti vůči vzniku trhlin [29-31]. Tato odolnost je však ovlivněna rovněž elastickou vratností W_e udávající podíl práce odpovídající vratné deformaci během indentace na celkové práci, a významnou roli zde hraje také hodnota ν ve vrstvách. Studie [32] však na základě teoretických úvah přinesla zjištění, že elastickou vratnost W_e je možné pokládat za prakticky přímo úměrnou poměru H/E^* . Tento poznatek se potvrdil i při srovnání s většinou experimentálně zjištěných údajů. Celkově se tak ukazuje, že poměr H/E^* je i přes značné množství otevřených otázek týkajících se fyzikálního pozadí jeho významu důležitým parametrem majícím určitou predikční schopnost ve vztahu k některým významným vlastnostem nanokompozitních tenkovrstvých materiálů.

Jak již bylo uvedeno, existuje značné množství nanokompozitních tenkovrstvých materiálů lišících se strukturou i vlastnostmi. Vzhledem k obsahové stránce této disertační práce se dále v přehledu literatury zaměříme především na materiály na bázi nitridů a boridů přechodových kovů IV.B skupiny, jež pro nás budou nejvýznamnější z hlediska diskuze vlastních experimentálních a teoretických výsledků uvedených v 5. kapitole.

2.2.2. Struktura a vlastnosti tenkých vrstev na bázi nitridů přechodových kovů

Tenkým vrstvám nitridů přechodových kovů IV.B skupiny je věnována v odborné literatuře značná pozornost již od 80. let 20. století. Z hlediska struktury jsou tyto nitridy zpravidla charakteristické plošně centrovanou kubickou krystalovou mřížkou. Díky kovalentní vazbě mezi atomy přechodového kovu a atomy dusíku se nitridy přechodových kovů vyznačují výbornými mechanickými vlastnostmi jako je především vysoká tvrdost [33]. Částečné zaplnění d orbitalů poté zajišťuje velmi vysokou elektrickou vodivost těchto materiálů [34] a díky vysoké odrazivosti v červené části viditelného spektra a v infračervené oblasti mají tyto materiály typickou zlatavou barvu. Nejvíce rozšířené jsou práce o nitridu titanu (TiN), který díky svým vlastnostem našel významné uplatnění i v průmyslu, kde se využívá při výrobě tvrdých otěruvzdorných povlaků apod. Podstatně menší pozornost byla věnována nitridu zirkonia ZrN. Ukazuje se přitom, že z hlediska některých vlastností dosahuje ZrN lepších výsledků ve srovnání s TiN. Byly například realizovány studie, které ukázaly, že ZrN má vyšší elektrickou vodivost [35,36] a vyšší odolnost proti korozi [37,38] ve srovnání s TiN, přičemž mechanické vlastnosti obou tenkovrstvých materiálů jsou srovnatelné. Ještě menší pozornost než u ZrN je věnována tenkým vrstvám nitridu hafnia HfN.

Je třeba připomenout, že vlastnosti nitridů přechodových kovů jsou značně citlivé na podíl počtu atomů přechodového kovu vůči počtu atomů dusíku, jinými slovy na stechiometrii materiálu. To potvrzuje například studie [39] zaměřená na vliv stechiometrie na strukturu a vlastnosti tenkých vrstev HfN_x , kde x se měnilo od 0,8 do 1,5. Z hlediska struktury dochází

v případě podstechiometrických vrstev s $x < 1$ ke vzniku vakancí, kdy v krystalové mřížce chybí atomy dusíku. Naopak, u nadstechiometrických vrstev s $1 < x < 1,2$, jsou nadbytečné atomy dusíku přítomny v krystalové mřížce jako intersticiální atomy. Pokud je x větší než 1,2, vzniká vedle krystalů HfN i amorfni fáze bohatá na atomy dusíku. Podobný vliv stechiometrie na strukturu byl pozorován i u vrstev TiN_x [40]. Z hlediska závislosti vlastností na stechiometrii bylo u HfN_x zjištěno, že jednoznačně nejvyšší elektrické vodivosti (měrný elektrický odpor pouze $14 \mu\Omega\text{cm}$) bylo dosaženo u zcela stechiometrických vrstev. Naopak z hlediska tvrdosti dosahovaly nejvyšší hodnoty (30 GPa) nadstechiometrické vrstvy s x blízkým hodnotě 1,3, zatímco u stechiometrických vrstev tvrdost nepřekročila 25 GPa. To je možné přisoudit vzniku amorfni fáze bohaté na dusík při takto vysokých hodnotách x a tudíž zvýšení tvrdosti v důsledku nanokompozitní struktury materiálu.

Slabou stránkou jednofázových tenkých vrstev nitridů přechodových kovů IV.B skupiny je jejich poměrně nízká oxidační odolnost (maximálně do $450 \text{ }^\circ\text{C}$), která znemožňuje využití těchto materiálů u aplikací vyžadujících vysoké teploty. Navíc se ukazuje, že velmi vysoké tvrdosti, dosažené v některých studiích u těchto tenkých vrstev, jsou často doprovázeny vysokým tlakovým pnutím vzniklým využitím výrazného záporného předpětí na substrátu a s tím spojenou vysokou energií dopadajících iontů. Tyto slabiny je možné eliminovat přidáním dalšího prvku do vrstev tohoto typu. To již ostatně bylo demonstrováno v podkapitole 2.2.1 pro nanokompozitní tenké vrstvy Ti-Si-N obsahující několik atomárních procent křemíku. Ty dosahovaly znatelně vyšší tvrdosti a vyšší oxidační odolnosti ve srovnání s jednofázovými vrstvami TiN. Obecně může přidání dalšího prvku do nitridu přechodového kovu vést k realizaci některého z následujících scénářů:

1) Vznikne nanokompozitní materiál tvořený dvěma různými fázemi. To se uplatňuje například u výše uvedeného případu vrstev Ti-Si-N, kdy jsou nanokrystalická zrna TiN obklopena amorfni fází Si_3N_4 . Při vhodném zastoupení nanokrystalické amorfni fáze dochází k výraznému zvýšení tvrdosti materiálu v souladu s mechanismem popsáným v podkapitole 2.2.1 pomocí Hall-Petchova zákona.

2) Atomy třetího prvku v krystalové mřížce nahrazují buď atomy dusíku, nebo atomy přechodového kovu a vzniká substituční tuhý roztok. Scénář s nahrazením atomu přechodového kovu se uplatňuje například u vrstev Ti-Al-N, kde jsou atomy titanu nahrazovány atomy hliníku a vzniká tuhý roztok $Ti_{1-x}Al_xN$ [41]. K nahrazení atomů dusíku pak dochází například u vrstev Zr-C-N, kde vzniká tuhý roztok ZrC_xN_{1-x} [42]. Vytvoření tuhého roztoku může vést za určitých okolností ke zvýšení tvrdosti ve srovnání se základním materiálem pomocí mechanismu, nazývaného v odborné literatuře „*solid solution hardening*“. Tento mechanismus úzce souvisí s rozdíly mezi mřížkovým parametrem původního materiálu a materiálu, který by vznikl nahrazením všech původních atomů novými atomy (tj. v případě Ti-Al-N jde o rozdíl v mřížkovém parametru u TiN a AlN^7) a s rozdíly mezi stříhovými moduly obou materiálů. Podrobný matematický popis udává tzv. Fleischerův model [43],

⁷ Podmínkou zde samozřejmě je, že oba materiály musí mít stejnou strukturu, což je u TiN a AlN zjevně splněno, protože oba materiály jsou charakterizovány plošně centrovanou kubickou mřížkou.

kteřý dobře vysvětluje například zvýšení tvrdosti u uvažovaného tuhého roztoku $Ti_{1-x}Al_xN$ [41].

3) Dochází ke zkombinování obou uvedených scénářů. Část atomů třetího prvku nahrazuje atomy dusíku nebo atomy přechodového kovu, čímž vzniká tuhý roztok. Část se jich však podílí na vytvoření nové fáze podle bodu 1. Vzniká tak nanokompozitní tenká vrstva, kde jedna fáze je tvořená krystalitami tuhého roztoku. Příkladem mohou být tenké vrstvy Ti-B-N, kde se v některých případech jedná o nanokompozitní materiál tvořený nanokrystalickými zrny tuhého roztoku TiB_xN_{1-x} a amorfní fází tvořenou v závislosti na konkrétním prvkovém složení především atomy bóru nebo nitridem bóru BN [44]. U těchto materiálů se mohou uplatnit oba výše uvedené mechanismy vedoucí ke zvýšení tvrdosti. Důležitým faktorem je však obsah amorfní fáze. V uvedeném případě se ukazuje, že jednoznačně nejvyšší tvrdosti 35 GPa je dosaženo pro vrstvu $Ti_{46}B_{18}N_{35}$ (uvedeno v atomárních procentech, zbylé jedno procento je tvořeno vodíkem, kyslíkem a uhlíkem), kde je amorfní fáze velmi tenká a je tvořena především atomy bóru. Naopak u vrstvy $Ti_{35}B_{14}N_{50}$, kde je amorfní fáze tvořena nitridem bóru a její zastoupení je podstatně větší, dochází již k výraznému snížení tvrdosti na 25 GPa.

To, který z uvedených typických scénářů bude realizován, závisí na celé řadě okolností. Určitou informaci nám mohou dát výpočty formovacích energií pro tuhé roztoky daného složení, které určují, zda daná struktura bude termodynamicky stabilní. Tyto výpočty rovněž umožňují stanovit některé vlastnosti těchto materiálů a byla jim u námi zmíněných nitridů přechodových kovů věnována určitá pozornost [45,46]. Je však třeba si uvědomit, že tenkovrstvé materiály jsou typicky připravovány výrazně nerovnovážnými procesy (jako je například magnetronové naprašování), u nichž mohou vzniknout v důsledku těžko popsatelných kinetických procesů i metastabilní stavy, které nejsou termodynamicky preferovány. I z tohoto důvodu je i pro známé prvkové složení značně náročné odhadnout, jaká struktura se po přidání dalšího prvku vytvoří, neboť to může výrazně záviset i na depozičních podmínkách. To se potvrzuje například u vrstev Ti-B-N, kde byla v různých studiích u vrstev velmi podobného prvkového složení pozorována značně odlišná struktura. Ve studii [44] byla v případě vrstvy $Ti_{46}B_{18}N_{35}$ pozorována výše popsaná struktura tvořená nanokrystalickými zrny tuhého roztoku TiB_xN_{1-x} a amorfní fází formovanou především atomy bóru. V případě studie [47] byl v rentgenogramu z hlediska prvkového složení téměř shodné vrstvy $Ti_{46}B_{16}N_{38}$ pozorován výrazný pík odpovídající hexagonálnímu titanu. I přes určitá omezení nám však mohou dát teoretické výpočty struktury a vlastností cenné informace, které mnohdy není možné získat experimentálně. Podrobněji se významu těchto výpočtů budeme věnovat v podkapitole 2.2.4. zaměřené na problematiku tuhých roztoků v systému Me-B-C-N.

Zatím jsme se zabývali situacemi, kdy je k základnímu binárnímu systému MeN přidán třetí prvek, v důsledku čehož dojde ke vzniku nanokompozitního materiálu a/nebo tuhého roztoku, což má významný vliv na vlastnosti materiálu. Především v posledních letech je však věnována pozornost i situacím, kdy se vedle přechodového kovu a dusíku ve vrstvách v signifikantním množství objevují hned dva nebo dokonce tři další prvky. Vznikají tak složitější multikomponentní systémy, u nichž mohou být kombinovány dokonce více než dvě

odlišné fáze. Díky tomu je možné docílit unikátní kombinace různých funkčních vlastností. Určitou nevýhodou je zde naopak značná složitost těchto systémů, jež v některých případech znemožňuje zcela rozkrýt roli jednotlivých prvků či fází v materiálu.

Z tenkovrstvých materiálů na bázi nitridů přechodových kovů byla v minulosti věnována pozornost např. systému Ti-B-C-N. Studie [48] přináší na základě kombinace poznatků, získaných užitím několika analytických technik (rentgenová difrakce, skenovací elektronová mikroskopie a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) zjištění, že vrstva $\text{Ti}_{29}\text{B}_{28}\text{C}_6\text{N}_{34}$ (uvedeno v atomárních procentech, zbylá 3 procenta jsou tvořena především kyslíkem a argonem) připravená reaktivním magnetronovým rozprašováním B_4C -Ti terče je z hlediska struktury nanokompozitním materiálem obsahujícím nanokrystalická zrna TiN a TiB_2 obklopená amorfni fází tvořenou především atomy uhlíku a dusíku. Tento materiál, jenž je tvořen hned třemi různými fázemi, dosahuje vysoké tvrdosti 35 GPa a je charakterizován rovněž velmi nízkým koeficientem otěru $0,7 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$.

Systémem Ti-B-C-N se zabývá i studie [49], jež přináší poznatek, že vrstva deponovaná magnetronovým rozprašováním TiB_2 -TiC terče ve směsi argonu a dusíku, kde parciální tlak dusíku je roven 20 % celkového tlaku, je tvořena směsí nanokrystalických zrn TiB_2 , TiN a TiC obklopených amorfni maticí tvořenou atomy bóru, uhlíku a dusíku⁸. Tato vrstva vykazuje tvrdost zhruba $H = 25 \text{ GPa}$, poměrně nízký koeficient tření $\mu = 0,39$ a zvýšenou otěruvzdornost ve srovnání s vrstvami deponovanými s nižším podílem dusíku ve směsi.

Pozornost byla věnována rovněž systému Ti-Si-C-N. Studie [50] ukazuje, že vrstva $\text{Ti}_{37}\text{Si}_{12}\text{C}_{27}\text{N}_{21}$ se 3 atomárními procenty kyslíku, připravená chemickou depozicí, je tvořena nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ obklopenými amorfni maticí tvořenou atomy křemíku, dusíku a kyslíku. Tato vrstva vykazuje vysokou tvrdost zhruba $H = 40 \text{ GPa}$, jež je znatelně vyšší ve srovnání s analogickým způsobem připravenými vrstvami TiN a TiSiN. Navíc dochází k výraznému zlepšení i její oxidační odolnosti při teplotách do $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uvedené příklady jasně ukazují, že multikomponentní nanokrystalické tenkovrstvé materiály na bázi nitridů přechodových kovů mohou být velmi perspektivní v několika ohledech. Nic na tom nemění ani určité těžkosti související s přítomností většího množství fází v těchto materiálech a obtížnějším určením vlivu jednotlivých fází na pozorované vlastnosti materiálu. V další podkapitole se zaměřím na materiály, jež jsou odvozeny od diboridů přechodových kovů⁹.

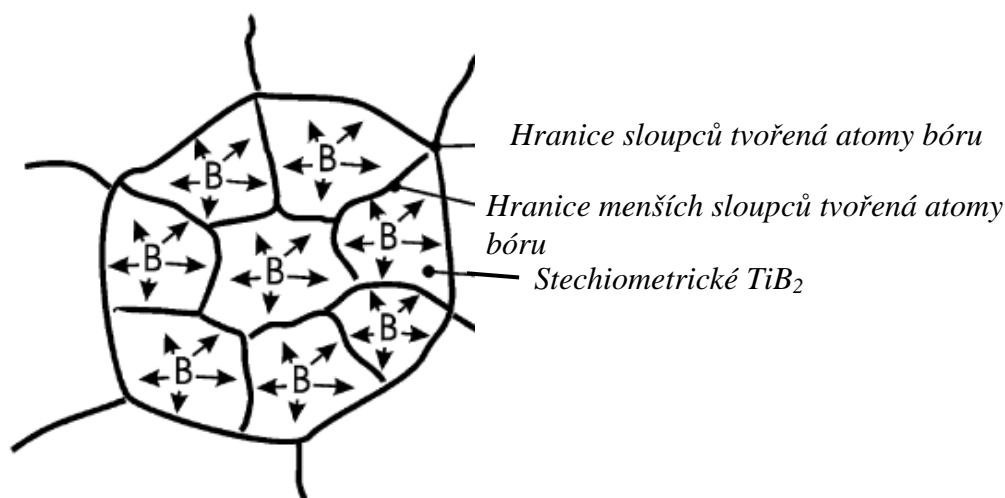
⁸ Prvkové složení této vrstvy není ve studii prezentováno.

⁹ Často dochází k situacím, kdy je v multikomponentním materiálu přítomna jak fáze odpovídající nitridu, tak i fáze odpovídající diboridu. Rozdělení jednotlivých diskutovaných materiálů do podkapitol 2.2.2. a 2.2.3. je v těchto případech založeno na tom, která z těchto fází se jeví jako významnější.

2.2.3. Struktura a vlastnosti tenkých vrstev na bázi diboridů přechodových kovů

Tenkým vrstvám diboridů přechodových kovů je díky jejich specifické struktuře (viz podkapitola 2.1.1) a zajímavým vlastnostem věnována značná pozornost, ačkoliv počet studií realizovaných na toto téma je nižší, než je tomu v případě předchozí podkapitoly diskutovaných nitridů. Rovněž aplikace v průmyslu zatím nejsou tak rozsáhlé. Je třeba říci, že v oblasti tenkých vrstev byly dosud studovány především mechanické a tribologické vlastnosti těchto materiálů, určitý počet studií byl věnován i jejich elektrickým vlastnostem. Naopak oxidační odolnost diboridů přechodových kovů a jejich vysokoteplotní chování dosud nebyly systematicky zkoumány, a to přesto, že u objemových materiálů tohoto typu je právě těmto tématům věnována značná pozornost a byly zde zjištěny velmi zajímavé poznatky (viz podkapitoly 2.1.2 a 2.1.3.).

Největší zájem vědců vzbuzuje diborid titanu. Ukazuje se, že struktura i vlastnosti tohoto materiálu výrazně závisí na stechiometrii TiB_x vrstev. Hned v několika studiích, provedených různými depozičními technikami a za různých podmínek, bylo pozorováno [51-55], že k velmi vysokým tvrdostem ≥ 40 GPa vede výrazně nadstechiometrické složení, kdy se x pohybuje kolem hodnoty 2,4. Vysoká tvrdost je zde z hlediska struktury doprovázena výraznou texturou ve směru (001). Naopak stechiometrické vrstvy s $x = 2$ vykazují typicky znatelně nižší tvrdost v rozmezí 20-25 GPa. Hlubší vysvětlení této skutečnosti přinesla studie z roku 2005 [56], která byla zaměřena na zjištění struktury nadstechiometrických $TiB_{2,4}$ vrstev pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM). Bylo zjištěno, že tyto vrstvy vykazují sloupcovou strukturu s průměrem sloupců kolem 20 nm. Tyto sloupce jsou obklopeny fází, tvořenou atomy bóru, a jsou dále složeny z menších sloupců o průměru zhruba 5 nm. Ty jsou od sebe odděleny velmi tenkou (zhruba 0,5 nm) fází, tvořenou atomy bóru. Schematicky je tato struktura znázorněna na obrázku 2.2.3.1. Tato specifická struktura zabraňuje formování dislokací a jejich šíření, v důsledku čehož dochází ke zvýšení tvrdosti [57].



Obrázek 2.2.3 – Schematické znázornění sloupcové struktury nadstoichiometrické vrstvy TiB_x . Upraveno podle [58].

Tenkým vrstvám diboridu zirkonia a diboridu hafnia byla v literatuře věnována o poznání menší pozornost než v případě diboridu titanu. Všechno však nasvědčuje tomu, že pro jejich strukturu a vlastnosti platí v podstatě shodná pravidla jako pro vrstvy TiB_x . Bylo zjištěno, že velmi vysoké tvrdosti 40 GPa a velmi vysoké elastické vratnosti 90 % dosahují výrazně nadstechiometrické vrstvy $\text{HfB}_{2,7}$ s výraznou (001) texturou [59]. Ačkoliv struktura těchto vrstev nebyla studována transmisí elektronovou mikroskopií, dá se předpokládat, že struktura bude podobná, jako u výše diskutovaných vrstev diboridu titanu. Tyto výsledky potvrzuje i studie [60] zaměřená na vliv depozičních parametrů (teploty substrátu a předpětí) na stechiometrii a následně vlastnosti vrstev HfB_x magnetronově naprašovaných z HfB_2 terče. Bylo zjištěno, že vrstvy připravené při vysoké teplotě substrátu 500 °C a záporném předpětí -50 V nebo při nevyhřívaném substrátu a kladném předpětí $U_s = +50$ V jsou výrazně nadstechiometrické ($\text{HfB}_{2,4}$) a vykazují výraznou (001) texturu a vysokou tvrdost v rozmezí 42-44 GPa. Naopak vrstvy připravené při teplotě substrátu 300 °C a s malým záporným předpětím $U_s = -25$ V jsou v podstatě stechiometrické, jejich (001) textura i celková krystalinita jsou výrazně potlačeny a tvrdost nepřesahuje 26 GPa. Konečně vrstvy připravené na nevyhřívaném substrátu s malým záporným předpětím $U_s = -50$ V jsou výrazně podstoichiometrické ($\text{HfB}_{1,7}$), rentgenovsky zcela amorfní a jejich tvrdost je pouhých 13 GPa. Studie tak jednoznačně demonstrovuje významný vliv depozičních podmínek na stechiometrii a následně na strukturu a vlastnosti vrstev HfB_x připravených magnetronovým naprašováním.

Podobně jako u nitridů, diskutovaných v předchozí kapitole, byla věnována značná pozornost tomu, jaký vliv na strukturu a vlastnosti tenkovrstvých materiálů na bázi diboridů bude mít přidání třetího prvku. V zásadě opět může dojít ke všem třem scénářům, uvedeným u nitridů (tj. vznik nanokompozitní tenké vrstvy, vznik tuhého roztoku a kombinace obou těchto možností). Studie [61] se zabývá vlivem obsahu kyslíku a dusíku na strukturu a vlastnosti Ti-B-O a Ti-B-N vrstev na bázi diboridu titanu připravených pomocí magnetronového rozprašování TiB_2 terče. Bylo zjištěno, že při toku kyslíku 1 sccm, jenž vedl ke vzniku vrstvy $\text{Ti}_{25}\text{B}_{57}\text{O}_{18}$, došlo ke vzniku nanokompozitního materiálu tvořeného nanokrystalickými zrny TiB_2 a amorfní fází obsahující atomy kyslíku a bóru. Tvrdost této vrstvy byla 23 GPa, což představovalo výrazný pokles oproti 34 GPa u vrstvy $\text{Ti}_{32}\text{B}_{68}$ neobsahující kyslík. Další zvyšování obsahu kyslíku ve vrstvách pak vedlo k setrvalému poklesu tvrdosti materiálu až na hodnotu 8 GPa v případě rentgenovsky zcela amorfní vrstvy $\text{Ti}_{23}\text{B}_8\text{O}_{69}$. Podobný trend spočívající nejprve ve vzniku nanokompozitního materiálu a následně ve vytvoření zcela amorfní vrstvy, a v postupném poklesu tvrdosti, byl pozorován i v případě přidávání dusíku vedoucího k formování Ti-B-N vrstev.

Zdá se tedy, že přidání menšího množství prvku jako je dusík či kyslík do tenkých vrstev diboridu přechodového kovu vede sice ke vzniku nanokompozitního materiálu, tvrdost tohoto materiálu je však znatelně nižší než tvrdost původní vrstvy obsahující pouze atomy přechodového kovu a bóru. Tento trend jednoznačně potvrzují i další studie zaměřené na problematiku Hf-B-N vrstev na bázi diboridu hafnia [62,63]. Je to pravděpodobně dáno tím, že množství amorfní fáze je zde příliš vysoké, nedochází k ideální interakci mezi

nanokrystalickými zrny a amorfni fází a tvrdost nanokompozitního materiálu je pak silně závislá na vlastnostech měkké amorfni fáze [64].

Zajímavé výsledky přinesla studie [65] zabývající se vlivem předpětí na substrátu U_s na strukturu a vlastnosti vrstev Ti-Si-B připravených dc a pulzním magnetronovým rozprašováním $Ti_{25}Si_{20}B_{55}$ terče. Bylo zjištěno, že zatímco u dc magnetronového naprašování byly nezávisle na užitém záporném předpětí, jež se měnilo v rozsahu $U_s = -50$ V až -150 V, získány rentgenovskými amorfni vrstvy Ti-Si-B s tvrdostí nepřekračující 20 GPa, u pulzního naprašování byl zaznamenán zásadní vliv velikosti předpětí na strukturu i vlastnosti vrstev. Zatímco v případě předpětí $U_s = -50$ V byly získány rentgenovskými amorfni vrstvy s tvrdostí zhruba 20 GPa, při použití předpětí $U_s = -150$ V již byl v difraktoqramu pozorován výrazný pík TiB_2 odpovídající orientaci (001) a tvrdost materiálu dosahovala hodnoty 37 GPa. Navíc byl u této vrstvy pozorován velmi vysoký poměr H/E^* , který dosáhl hodnoty 0,15. Zdá se tedy, že kombinace pulzního magnetronového naprašování a dostatečně vysokého záporného předpětí zvýšila energii dodanou do vrstev tak, že došlo ke krystalizaci diboridu titanu. Bohužel v práci není uvedeno prvkové složení vrstev a není zde ani objasněn vliv křemíku, kterého se ve vrstvě musí objevovat vzhledem ke složení terče nezanedbatelné množství a který se pravděpodobně vyskytuje v amorfni formě. I přes to uvedená studie naznačuje, že přidávání křemíku do materiálu na bázi diboridu přechodového kovu může být cesta umožňující přinejmenším udržet velmi vysokou tvrdost tohoto typu materiálu.

Stejně jako v případě nitridů je především v posledních letech věnována pozornost i situacím, kdy se vedle přechodového kovu a bóru objevují v materiálu i další dva nebo dokonce tři prvky. Vznikají tak složité multikomponentní systémy obsahující mnohdy větší množství odlišných fází. To umožňuje docílit kombinace různých funkčních vlastností.

Z těchto multikomponentních nanokompozitních systémů na bázi diboridu přechodového kovu byla věnována dosud největší pozornost tenkým vrstvám Ti-B-C-N [66-68]. Studie [66] je zaměřena na problematiku vlivu přidávání dusíku a depozičních parametrů na strukturu a vlastnosti vrstev Ti-B-C-N připravených na ocelovém substrátu magnetronovým rozprašováním TiB_2 a TiC terčů. Bylo zjištěno, že při použití záporného předpětí $U_s = -50$ V vzniká již při 5% podílu dusíku v plynné směsi nanokompozitní vrstva tvořená nanokrystalickými zrny TiC, TiB_2 a TiN obklopenými amorfni maticí. Obdobnou strukturu vykazují i vrstvy připravené při vyšším zastoupení dusíku ve směsi. Vzniká tak multifázový materiál, jehož vlastnosti jsou významně ovlivněny depozičními podmínkami a rovněž tím, zda je či není mezi ocelový substrát a vrstvu deponována tenká mezivrstva titanu. Při optimálním nastavení depozičních parametrů a využití mezivrstvy byly získány vrstvy Ti-B-C-N s velmi dobrou adhezí k substrátu, vysokou nanotvrdostí (až 38 GPa), poměrně nízkým tlakovým pnutím (1,4 GPa) a relativně vysokou oteruvzdorností. Studie naznačuje, že přidávání dusíku k vrstvám Ti-B-C je perspektivní cestou, jak získat nanokompozitní materiál se zajímavou kombinací vlastností.

To potvrzuje i obdobně zaměřená studie [67] zaměřující se přímo na vliv dusíku ve vrstvách na vlastnosti tenkovrstvých materiálů Ti-B-C-N připravených rozprašováním TiB_2 a

TiC terčů ve směsi dusíku a argonu s proměnným podílem dusíku. Pomocí několika různých technik (rentgenovská difrakce, fotoelektronová spektroskopie a transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením) bylo zjištěno, že pokud je podíl dusíku ve vrstvách menší než 8 atomárních procent, vzniká nanokompozitní materiál tvořený nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Ti(B,C)_2$ obklopenými amorfní fází obsahující převážně atomy uhlíku a dusíku. Tento materiál vykazuje velmi vysokou tvrdost (44-48 GPa), jež je však doprovázena poměrně špatnou adhezí a nízkou otěruvzdorností. To je způsobeno především nízkým podílem amorfní fáze. Pokud je podíl dusíku vyšší než 8 atomárních procent, vzniká nanokompozitní materiál tvořený nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Ti(B,C)_2$ a rovněž nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Ti(C,N)_2$. Tato zrna jsou obklopena amorfní fází, jež je tvořena atomy bóru, uhlíku a dusíku. Tvrdost těchto materiálů je kolem 40 GPa, dochází zde však k výraznému zlepšení adheze a odolnosti proti otěru. Poměrně vysokých hodnot (nad 0,1) dosahuje rovněž poměr H/E^* , jež může být významný z hlediska predikce různých vlastností materiálu (viz podkapitola 2.2.1). Pokud podíl dusíku ve vrstvách překročí 20 atomárních procent, začne dominovat amorfní fáze na bázi BN, což ve svém důsledku vede k výraznému poklesu tvrdosti až na 13 GPa a rovněž k znatelnému zhoršení otěruvzdornosti. Výsledky této studie tak jasně ukazují, že přidávání dusíku do tenkých vrstev Ti-B-C na bázi diboridu titanu je perspektivní cesta, jak změnit strukturu a zlepšit mechanické vlastnosti tohoto materiálu. Struktura i vlastnosti jsou však velmi citlivé na prvkové složení a přílišné zastoupení dusíku vede k dominanci amorfní fáze na bázi BN a následnému výraznému zhoršení většiny sledovaných vlastností.

Toto základní zjištění je zcela v souladu s poznatky prezentovanými ve studii [68], jež rovněž studuje vliv dusíku na strukturu a vlastnosti vrstev Ti-B-C-N připravených magnetronovým rozprašováním TiB_2 a TiC terčů ve směsi argonu a dusíku s proměnným podílem dusíku. Tato studie se navíc zabývá vlivem dusíku na hodnotu parametru H^3/E^{*2} , který je někdy v literatuře označován jako predikátor odolnosti proti plastické deformaci [69]. Ukazuje se, že nejvyšších hodnot je u tohoto parametru dosaženo pro vrstvy obsahující zhruba 10 atomárních procent dusíku. To nasvědčuje, že přidání dusíku do tenkých vrstev Ti-B-C na bázi diboridu titanu může vést rovněž ke zlepšení v této oblasti, což může mít za následek další rozšíření aplikačních možností takto zaměřených nanokompozitních materiálů.

Zajímavé poznatky z oblasti nanokompozitních materiálů na bázi diboridu titanu přináší studie [70] věnovaná tenkým vrstvám Ti-Si-B-N připravených magnetronovým rozprašováním Ti-Si-B terče v plynné směsi argonu a dusíku s proměnnou teplotou substrátu T_s a proměnným předpětím na substrátu U_s . Ukázalo se, že změny těchto depozičních parametrů měly za následek mírné změny v prvkovém složení získaných materiálů¹⁰, jež však významně ovlivnily jejich mechanické vlastnosti. Z hlediska struktury byly vrstvy pomocí rentgenovské difrakce a transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením charakterizovány jako nanokompozity tvořené nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Ti(B,N)_x$ obklopenými amorfní fází obsahující především atomy křemíku a částečně atomy

¹⁰ Zastoupení jednotlivých prvků bylo v závislosti na depozičních parametrech následující: Ti – 29-34 atomárních procent (at.%), Si – 6-8 at. %, B – 24-28 at.%, N – 26-36 at.%.

uhlíku a kyslíku¹¹. Klíčový význam pro vlastnosti materiálu měla stechiometrie zrn tuhého roztoku $Ti(B,N)_x$. Bylo zjištěno, že pro stechiometrické tenké vrstvy s x velmi blízkým hodnotě 2 byla dosažena velmi vysoká tvrdost až 70 GPa. Naopak pro vrstvy výrazně se odchylovající od této hodnoty směrem nahoru či dolů byla tvrdost podstatně menší a dosahovala v některých případech pouze hodnoty 20 GPa. Tato práce tak jednak naznačuje významnou roli přidávání křemíku do materiálů, založených na diboridu titanu, jednak ukazuje na to, že unikátní vlastnosti nanokompozitních materiálů mohou být velmi citlivé na relativně drobné změny prvkového složení vrstev a následně stechiometrie v nich vytvořených nanokrystalických zrn.

Studován byl rovněž multikomponentní systém Ti-Si-B-C založený na diboridu titanu [71]. Tenkovrstvé materiály byly získány nereaktivním rozprašováním Ti-Si-B-C terče, přičemž získaný materiál byl zkoumán z hlediska struktury i z hlediska různých mechanických vlastností jako je tvrdost, efektivní Youngův modul či lomová houževnatost. Pomocí rentgenovské difrakce a elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením bylo zjištěno, že materiál $Ti_{52}Si_{23}B_{11}C_{14}$ lze charakterizovat jako nanokompozit tvořený nanokrystalickými zrny TiB_2 a TiC obklopenými amorfni matricí, v níž hrály významnou roli především atomy titanu a křemíku. Uvedený tenkovrstvý materiál vykazoval vysokou tvrdost 45 GPa doprovázenou dobrou adhezí ke křemíkovým substrátům a poměrně vysokou lomovou houževnatostí, měřenou indentací s vysokou zátěží na základě metodologie popsané ve studii [72]. Opět se zde ukazuje možná pozitivní role křemíku u nanokompozitních materiálů založených na diboridu titanu.

V posledních letech byla určitá pozornost věnována i tenkovrstvým materiálům Ti-Si-B-C-N založeným na diboridu titanu a obsahujícím dokonce 5 základních prvků. Studie [25] je zaměřena na zkoumání vlivu přidávání křemíku do tenkovrstvého materiálu $Ti_{29}B_{52}C_8N_5$ (v atomárních procentech se 6 atomárními procenty kyslíku) na jeho strukturu a vlastnosti. Vrstvy byly připraveny pomocí magnetronového rozprašování TiB_2 a TiC terčů ve směsi argonu a dusíku. Jejich struktura poté byla studována pomocí rentgenovské difrakce a fotoelektronové spektroskopie. Bylo zjištěno, že přidání křemíku vede ke vzniku nanokompozitního materiálu tvořeného nanokrystalickými zrny tuhých roztoků $Ti(B,C,N)_2$ (hexagonální struktura odvozená od TiB_2) a $Ti(C,N)$ (krychlová struktura odvozená od TiN či TiC). Tato zrna jsou obklopena amorfni matricí, jež je tvořena hned několika různými fázemi, k nimž patří především $TiSi_2$, SiC a SiB_4 . Byl prokázán pozitivní vliv přidání určitého množství křemíku na tribologické vlastnosti vrstev, především pak na koeficient tření. Naopak přidávání křemíku vedlo k postupnému snižování tvrdosti materiálu, pravděpodobně díky rostoucímu vlivu amorfni fáze.

Složitému multikomponentnímu systému Ti-Si-B-C-N je věnována i studie [73] z roku 2013, která je zaměřena na zkoumání vlivu přidávání křemíku do tenkovrstvého materiálu $Ti-B-C-N$ ¹² na jeho strukturu a vlastnosti. Vrstvy byly připraveny pomocí magnetronového

¹¹ Zastoupení kyslíku se pohybovalo kolem 4 atomárních procent.

¹² Prvkové složení materiálu není v tomto případě uvedeno.

rozprašování TiB_2 a TiC terčů ve směsi argonu a dusíku a jejich struktura poté byla systematicky studována pomocí rentgenovské difrakce, fotoelektronové spektroskopie, transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením a elektronové difrakce z vybrané oblasti. Základní výsledky jsou ve velmi dobré shodě s tím, co bylo zjištěno ve výše citované studii [25]. Vrstvy s křemíkem mohou být opět charakterizovány jako nanokompozity tvořené nanokrystalickými zrnky tuhého roztoku $\text{Ti}(\text{B,C,N})_2$ a $\text{Ti}(\text{C,N})$, vedle toho byla v tomto případě pozorována díky HRTEM a SAED i velmi malá nanokrystalická zrna TiSi_2 . Mimo to je přítomna amorfní matrice tvořená pravděpodobně několika různými fázemi. Z hlediska vlastností materiálu se opět potvrzuje postupný pokles tvrdosti s rostoucím zastoupením křemíku, jenž lze pravděpodobně zdůvodnit rostoucím vlivem amorfní fáze. Byl rovněž pozorován přechod od tlakového pnutí, pozorovaného u vrstev bez křemíku k pnutí tahovému, jež v případě materiálů s maximálním uvažovaným zastoupením křemíku (14 atomárních procent) dosahuje až hodnoty 2,6 GPa. Bylo zjištěno, že křemík má v tomto případě pozitivní vliv na snížení drsnosti vrstev. Průměrná drsnost, měřená pomocí mikroskopie atomárních sil, se snížila přidáním pouhých 5 atomárních procent křemíku z 1,2 nm na 0,2 nm.

Všechny v této podkapitole dosud diskutované multikomponentní tenkovrstvé materiály byly odvozeny od diboridu titanu.. Jejich analogy od zirkonia či hafnia nebyly uvedeny. Je to z toho důvodu, že s výjimkou studií [A1,A2], na nichž se autor této dizertace autorsky podílel a jejichž základní výsledky budou prezentovány v kapitole 2.4., neexistuje v literatuře žádná systematická studie, věnovaná této problematice. Určitá pozornost sice byla v minulosti věnována systému Zr-B-C-N [74-76], tyto materiály však byly vesměs amorfní a z hlediska jejich prvkového či fázového složení toho není mnoho známo. Bylo nicméně zjištěno, že z hlediska vlastností se tenkovrstvé materiály Zr-B-C-N jeví jako perspektivní v oblasti odolnosti proti tepelnému šoku a rovněž z hlediska jejich vlastností při zvýšených teplotách.

Výše uvedené poznatky z literatury naznačují, že nanokompozitní multifázové tenkovrstvé materiály na bázi diboridů přechodových kovů mají značný potenciál a mohou dosahovat velmi dobrých vlastností hned v několika ohledech. Výzkum v této oblasti je však teprve na počátku a dosavadní pokrok v této oblasti nedává odpovědi na řadu důležitých otázek. Jednou z nich je i problematika tvorby tuhých roztoků u diboridů a nitridů přechodových kovů, na kterou se zaměříme v následující podkapitole.

2.2.4. Problematika tuhých roztoků $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ a $\text{Me}(\text{C}_x\text{N}_y\text{B}_{2-x-y})$

Jak je patrné z předchozích podkapitol, součástí nanokompozitních materiálů na bázi nitridů či diboridů přechodových kovů jsou podle autorů příslušných studií poměrně často i nanokrystalická zrna substitučního tuhého roztoku jako například hexagonální $\text{Ti}(\text{B,C,N})_2$ či kubické $\text{Ti}(\text{C,N})$. Důležitá otázka je, jakým způsobem je vlastně možné odhalit existenci daného tuhého roztoku a za jakých podmínek může příslušný tuhý roztok vzniknout. Zajímavé je rovněž to, jaká je rozpustnost atomů třetího či čtvrtého prvku (například uhlíku či dusíku) v základním materiálu (například TiB_2), jinými slovy to, jaká část původních atomů může být nahrazena.

Je třeba říci, že v této oblasti zůstává řada nejasností a podrobnějším studiím problematiky tuhých roztoků dosud nebyla věnována velká pozornost. Existenci samotného tuhého roztoku je možné nejnázemně poznat posunutím odpovídajících píků v rentgenogramu z původních pozic, daných standardem¹³. Ke konkrétnímu kvantitativnímu určení je však nutné vědět, jak závisí příslušný mřížkový parametr (související dle Braggovy rovnice jednoznačně s polohou píků) na množství nahrazených atomů v rámci daného tuhého roztoku. Zde se otevírá velký prostor pro ab-initio výpočty, které mohou tuto informaci poskytnout. Tyto výpočty dávají rovněž informaci o tom, do jaké míry je nahrazování atomů a vznik tuhého roztoku termodynamicky preferováno a jaké by měl mít vzniklý tuhý roztok vlastnosti.

Z hlediska zaměření této disertační práce je nejvýznamnější to, do jaké míry se mohou rozpouštět atomy bóru a uhlíku v kubickém MeN (to má za následek vznik tuhého roztoku $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$) a jak může probíhat rozpuštění atomů uhlíku a dusíku v hexagonálním MeB_2 (to vede ke vzniku tuhého roztoku $\text{Me}(\text{C}_x\text{N}_y\text{B}_{2-x-y})$). Ačkoliv v experimentálních studiích se o těchto typech tuhých roztoků mluví poměrně často, teoretické zázemí je zde jen velmi malé.

Studie [77] využívá ab-initio výpočtů k určení mřížkového parametru materiálu $\text{Ti}_{50}\text{B}_{12,5}\text{N}_{37,5}$. Na základě získaných výsledků je pak doloženo, že experimentálně připravený tenkovrstvý materiál $\text{Ti}_{44}\text{B}_{17}\text{C}_{36}$ (v atomárních procentech se 3 atomárními procenty chlóru) tvoří tuhý roztok na bázi $\text{Ti}(\text{B}_x\text{N}_{1-x})$. Formovací energie získaná pomocí ab-initio výpočtů, není ve studii uvedena, experimentálně připravený materiál byl však vystaven žhání v inertní atmosféře do 1300 °C, jež vedlo k dekompozici tuhého roztoku a vzniku nanokrystalických zrn TiN a TiB_2 . Zároveň došlo k znatelnému snížení tvrdosti materiálu ze 42 GPa na 25 GPa, což autoři připisují právě rozpadu tuhého roztoku a s tím souvisejícímu potlačení zvýšení tvrdosti díky mechanismu *solid solution hardening* diskutovaného v podkapitole 2.2.2. Tyto výsledky naznačují, že tuhý roztok $\text{Ti}(\text{B}_x\text{N}_{1-x})$ pravděpodobně není pro x odpovídající příslušnému prvkovému složení termodynamicky preferován a nejspíše se tak jednalo o metastabilní stav vzniklý díky výrazně nerovnovážné povaze použité techniky přípravy vrstev, jíž bylo v tomto případě magnetronové naprašování.

Možnostem vzniku tuhého roztoku $\text{Ti}(\text{B}_x\text{N}_{1-x})$ se z teoretického hlediska věnuje i studie [46], kde byla užitím ab-initio výpočtů určována hodnota formovací energie pro případ, že $x = 0,4$. Bylo zjištěno, že vznik tohoto tuhého roztoku není z pohledu termodynamiky preferován. Jako energeticky podstatně výhodnější se jeví situace, kdy případné chybějící atomy dusíku nebudou nahrazeny atomy bóru a v důsledku toho se objeví fáze TiN_{1-x} . Autoři této studie uvádějí, že v souladu s jejich teoretickými výsledky je i většina experimentálních studií zaměřujících se na tenkovrstvé materiály Ti-B-N tohoto typu. Situace, kdy se objevuje tuhý roztok $\text{Ti}(\text{B}_x\text{N}_{1-x})$, jsou podle jejich zjištění, provedeného na základě studií [78-82], méně časté než situace, kdy chybějící atomy dusíku nejsou nijak nahrazeny.

¹³ Samozřejmě je třeba vzít do úvahy i jiné příčiny posunu jako je například vnitřní pnutí ve vrstvách.

Případnému vzniku tuhého roztoku $Ti(C_xN_{1-x})$ pak nebyla věnována z teoretického hlediska žádná pozornost, ačkoliv v experimentálních studiích je existence tohoto tuhého roztoku často brána téměř jako samozřejmost [83]. Totéž platí i pro všechny tuhé roztoky na bázi diboridů titanu, jež jsou rovněž často v experimentálních studiích popisovány. V oblasti tuhých roztoků na bázi nitridů či diboridů zirkonia či hafnia pak dokonce s výjimkou práce [A2], jíž se budeme podrobněji věnovat v podkapitole 2.4.3., neexistuje žádná studie, která by měla za úkol teoreticky zjistit, do jaké míry jsou tyto roztoky termodynamicky preferovány a jaké jsou jejich mřížkové parametry či vlastnosti.

Cílem této podkapitoly bylo poukázat na chybějící teoretické zázemí v oblasti tuhých roztoků nitridů a diboridů přechodových kovů. To má za následek, že experimentální stanovení těchto tuhých roztoků je nejisté a v některých případech značně hypotetické. Informace o strukturách obsahujících tyto tuhé roztoky¹⁴ je tak třeba brát poněkud s rezervou. Rozšíření současných znalostí o uvedené problematice bude jedním z cílů této disertační práce.

2.3. Problematika vnitřního pnutí v tenkých vrstvách

2.3.1. Základní poznatky z oblasti vnitřního pnutí a metod jeho měření

Vnitřní pnutí je jednou z klíčových vlastností tenkých vrstev, jež má v některých případech zásadní vliv na využitelnost těchto materiálů v praxi. Typickým příkladem mohou být např. tenké vrstvy kubického nitridu bóru¹⁵, jež jsou zajímavé díky své velmi vysoké tvrdosti $H \geq 60$ GPa. Bohužel se ukazuje, že depoziční parametry vedoucí k takto vysoké tvrdosti mají za následek rovněž vznik velkého tlakového pnutí ve vrstvách, jehož hodnota dosahuje až 20 GPa. V důsledku toho zatím nebylo možné připravit vrstvy s tloušťkou vyšší než řádově stovky nanometrů, což výrazně snižuje aplikační potenciál tohoto materiálu [84]. Zde je však nuto poznamenat, že v poslední době dochází k výraznému průlomu i v této oblasti¹⁶

V této podkapitole uvedeme základní poznatky týkající se problematiky vnitřního pnutí, jež lze definovat jako napětí (ve smyslu síla dělená plochou), které zůstává v materiálu bez toho, aby byl vystaven účinkům vnější síly. Jednotkou je zde 1 Pa. Vzhledem k hodnotám, jichž tato veličina typicky nabývá, se v oblasti fyziky tenkých vrstev zpravidla udává vnitřní pnutí v GPa. Vnitřní pnutí lze rozdělit podle několika různých kritérií. V první řadě jde o jeho účinek na materiál. Zde rozlišujeme:

¹⁴ Tyto struktury byly poměrně časté například ve studiích popisovaných v podkapitole 2.2.3.

¹⁵ Často se uvádí, že jde o druhý nejtvrděší materiál hned po diamantu.

¹⁶ Viz významné snížení tlakového pnutí při zachování vysoké tvrdosti díky přidání kyslíku, jež bude podrobněji diskutováno v podkapitole 2.3.4.

1) **Tlakové (kompresní) pnutí** – v případě tlakového pnutí má materiál tendenci se stlačovat, dochází ke snížení jeho objemu. Pokud je tlakové pnutí příliš vysoké, může u tenkých vrstev docházet zvláště při větších tloušťkách k oddělení materiálu od substrátu v důsledku tzv. *buckling efektu* [85]. Tlakovému pnutí odpovídají podle konvence záporné hodnoty vnitřního pnutí (tj. např. zápis $\sigma = -2$ GPa odpovídá tlakovému pnutí o velikosti 2 GPa). Pokud je však explicitně uvedeno, že jde o tlakové pnutí, je často prezentována pouze absolutní hodnota.

2) **tahové (tensilní) pnutí** – tento typ vede k roztažení či k natažení materiálu. V případě tenkých vrstev má tahové pnutí za následek to, že v případě vzniku trhlin se tyto trhliny snadno rozšiřují. Přítomnost tahového pnutí je z tohoto pohledu velmi negativní například z hlediska lomové houževnatosti materiálu [86]. Tahovému pnutí odpovídají podle konvence kladné hodnoty vnitřního pnutí.

V souladu s výše uvedeným je zpravidla snaha připravovat tenké vrstvy s poměrně malým tlakovým pnutím $\sigma \leq 2$ GPa tak, aby bylo možné vyhnout se oběma popisovaným negativním scénářům vedoucím ke zhoršení vlastností vrstev.

Dále je možné rozdělit vnitřní pnutí podle příčiny vzniku. Zde rozlišujeme:

1) **Vnitřní pnutí tepelné** – příčinou jeho vzniku je odlišný koeficient tepelné roztažnosti substrátu a na něm připravené tenké vrstvy, označuje se zpravidla jako σ_{th} . Je možné jej popsat vztahem $\sigma_{th} = E_a * (\alpha_s - \alpha_f) * (T - T_s)$, kde E_a je biaxiální Youngův modul pružnosti vrstvy, α_s a α_f jsou koeficienty teplotní roztažnosti vrstvy a substrátu, T_s je teplota substrátu při depozici a T je teplota, při níž je prováděno stanovení tepelného pnutí. Z uvedeného vztahu je patrné, že tento typ pnutí se výrazně projeví v případě velké rozdílnosti koeficientů tepelné roztažnosti substrátu a vrstvy a v případě, že substrát byl během přípravy vrstvy vyhříván.

2) **Vnitřní pnutí růstové (intrinziční)** – je způsobeno vznikem defektů během přípravy tenké vrstvy a velice úzce souvisí s energií dodanou do vrstev. Této souvislosti se budeme podrobněji věnovat v podkapitole 2.3.2. Růstové vnitřní pnutí se zpravidla označuje jako σ_i .

Celkové vnitřní pnutí v tenkých vrstvách je pak dáno součtem obou složek, platí tedy jednoduchý vztah $\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i$ ¹⁷.

Konečně je možné vnitřní pnutí dělit podle rozměrů, v nichž se projevuje. Zde je třeba rozlišit:

1) **Makropnutí** – projevuje se v rozměrech, podstatně převyšujících rozměry jednotlivých zrn, zpravidla jej lze charakterizovat jednou hodnotou pro materiál jako celek.

¹⁷ V některých studiích (např. [87]) je uvažováno ještě extrinziční vnitřní pnutí označované jako σ_e . To je způsobeno přítomností molekul v pórech u vrstev s nedostatečně hustou strukturou. Pro účely této práce není uvedený typ pnutí významný a nebudeme se jím proto zabývat.

2) **Mikropnutí** – projevuje se buď na úrovni mezi jednotlivými zrny v důsledku jejich anizotropie (jednofázové materiály), popř. různých vlastností různých fází (vícefázové materiály), nebo dokonce v rámci jednotlivých zrn v důsledku zde přítomných krystalografických defektů. V prvním případě se zpravidla mluví o 1. typu mikropnutí, ve druhém o 2. typu.

V rámci této disertační práce se mikropnutím vůbec zabývat nebudeme, tudíž pod pojem vnitřní pnutí budeme automaticky chápat makropnutí.

Na závěr této podkapitoly učiňme několik poznámek o tom, jakým způsobem je vlastně možné vnitřní pnutí měřit. Poměrně rozšířenou metodou je jeho stanovení na základě rentgenovské difrakce. Výhodou této techniky je, že umožňuje určovat jak makropnutí, tak i mikropnutí. Makropnutí je stanovováno na základě tzv. $\sin^2\psi$ metody z posuvu difračních píků. Nevýhodou je to, že posuv může být způsoben i jinými faktory, například v důsledku vzniku tuhého roztoku (viz podkapitola 2.2.4.). Z tohoto důvodu je nutné oddělit oba efekty například na základě analýzy tvaru příslušného píku. Mikropnutí v rámci jednotlivých zrn (2. typ mikropnutí) je pak popsáno rozšířením jednotlivých píků. Rovněž zde nastává problém s odlišením tohoto efektu, například od rozšíření v důsledku velikosti zrn apod. Řešením je opět podrobná analýza tvaru píku.

K nejčastěji používaným technikám určování makropnutí patří stanovení pomocí ohýbání substrátu bez vrstvy a s vrstvou a následné vyhodnocení na základě tzv. Stoneyho formule. Tato technika byla využita k určení makropnutí i v této práci, podrobněji její princip uvedeme v podkapitole 4.2.1. Existují i další techniky jako je třeba tzv. *hole drilling* založená na vrtání děr do materiálu. V oblasti tenkých vrstev je však nejčastěji využívána rentgenovská difrakce nebo určení na základě Stoneyho formule. V další podkapitole se zaměříme na to, jak souvisí vnitřní pnutí v tenkých vrstvách s energií dodanou do vrstvy během její přípravy.

2.3.2. Vliv energie dodané do vrstev na vnitřní pnutí

Řada vlastností tenkých vrstev, včetně námi uvažovaného vnitřního pnutí, významně závisí na tom, jaká energie je do vrstvy dodána během její přípravy. V zásadě je třeba rozlišit tři hlavní způsoby dodávání energie do vrstev:

1) **Dodávání energie v důsledku výhřevu substrátu během depozice** – díky výhřevu substrátu, na němž se tvoří tenká vrstva, se pochopitelně dostává do vrstev určitá energie. Tento efekt je však obtížné kvantifikovat, protože vedle samotné teploty substrátu závisí rovněž na konkrétní realizaci výhřevu, tepelné vodivosti substrátu a tepelné vodivosti vznikající vrstvy. Ukazuje se, že poměrně důležitým faktorem ovlivňujícím vnitřní pnutí vrstev je podíl teploty substrátu ku teplotě tání materiálu T_s/T_m . O významu tohoto podílu pojednáme dále.

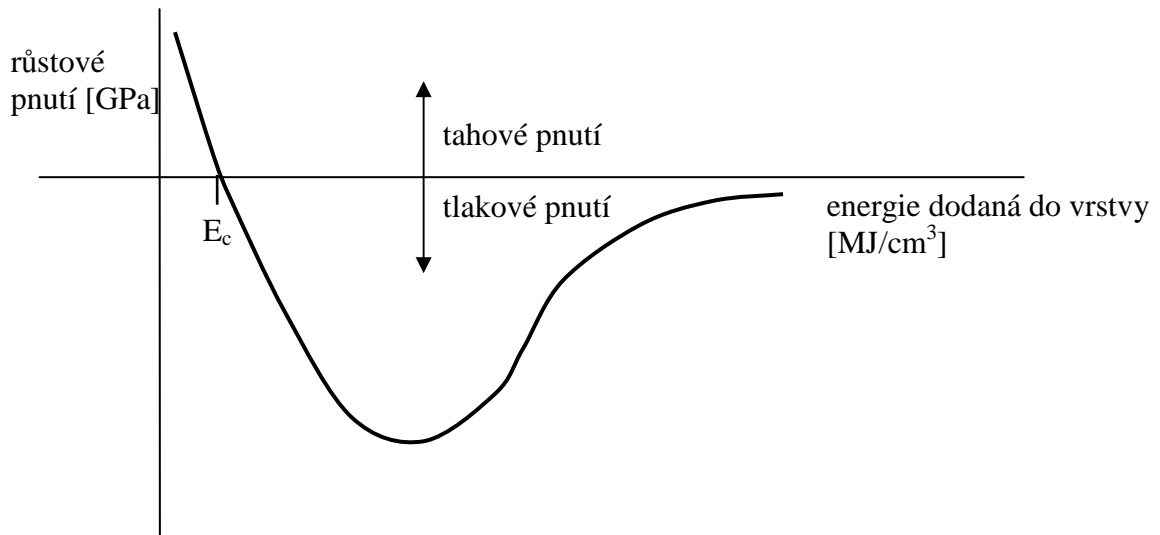
2) **Energie dodaná do vrstev v důsledku dopadů iontů (iontového bombardu)** – této složce energie, označované většinou E_i , je zpravidla věnována největší pozornost. Lze ji regulovat jednak přivedením případného (zpravidla záporného) předpětí U_s na substrát, jednak změnou iontového toku i_s na substrát a depoziční rychlosti a_d . Není těžké ukázat (viz například [26]), že tato energie je přímo úměrná předpětí a iontovému toku na substrát, nepřímo úměrná pak depoziční rychlosti. Platí tedy $E_i \sim U_s i_s / a_d$. Pochopitelně je zde i závislost na celkovém depozičním tlaku p_T , jehož vyšší hodnoty vedou vzhledem k častějším srážkám k poklesu energie dodané do vrstev.

3) **Energie dodaná do vrstev v důsledku dopadů neutrálních částic** – tato složka ve většině případů není příliš diskutována. Velkou roli však hraje především v případě magnetronového rozprašování prvků s vysokou atomovou hmotností. V takovém případě totiž může dojít k tzv. *peening efektu* a k výraznému zvýšení tlakového pnutí v tenkovrstvém materiálu. Tímto tématem se budeme podrobněji zabývat v podkapitole 2.3.3.

V některých případech může hrát roli i energie dodaná do vrstev v důsledku chemických reakcí během růstu tenkovrstvého materiálu (viz např. [26]), v této práci však nebudeme vzhledem k jejímu zaměření věnovat tomuto mechanismu pozornost.

K popisu závislosti růstového pnutí na energii dodané do vrstev v důsledku dopadů iontů a/nebo neutrálních atomů se používá hned několik různě sofistikovaných modelů. Model prezentovaný Windischmannem [88] v roce 1987 byl postupně vylepšen díky započtení dalších efektů Davisem v roce 1993 [89]. Konečně v roce 2005 byl prezentován skupinou z Univerzity v Sydney zpřesněný model [90], který dosahuje ve srovnání s experimentem lepších výsledků než model Davisův. Ačkoliv jednotlivé modely pracují s poněkud odlišnými předpoklady a dávají odlišné výsledky, shodují se v základním trendu, který je schematicky popsán na obrázku 2.3.1. Pokud je energie dodaná do vrstev nízká, vznikají tenké vrstvy vyznačující se nižší hustotou a vysokou koncentrací pórů. Jejich vnitřní pnutí je tahové. Jakmile je dosaženo určité kritické hodnoty energie dodané do vrstev E_c , dochází k přechodu z tahového k tlakovému pnutí. To v podstatě odpovídá přechodu ze zóny 1 do zóny T podle Thorntonova strukturního modelu. Další zvyšování této energie, související s densifikací vrstev, pak vede k nárůstu tlakového pnutí. Po překročení určité hodnoty však tlakové pnutí opět klesá, což lze vysvětlit prodloužením doby, po kterou trvá umístění atomu či iontu do rovnovážné polohy¹⁸, a s tím související větší možností nalezení pozice, v níž umístěný atom nebude přispívat ke zvyšování vnitřního pnutí. Podrobněji je tato závislost popsána a diskutována například ve studii [90].

¹⁸ tzv. *quench time*



Obrázek 2.3.1 – Schematické znázornění závislosti růstového pnutí na energii dodané do vrstev v důsledku dopadů částic. Upraveno podle [90].

Důležitou otázkou je pochopitelně i to, na čem závisí hodnota oné kritické energie E_c dodané do vrstev, při níž dochází k přechodu od tahového k tlakovému pnutí. Ukazuje se, že významnou roli zde může hrát výše zmíněný podíl T_s/T_m . Studie [91] zaměřená na přípravu tenkých vrstev na bázi nitridu titanu s nízkou (1930 K) a vysokou (3200 K) teplotou tání naznačuje, že vyšší hodnota T_s/T_m odpovídá podstatně vyšší hodnotě příslušné kritické energie E_c . Zdá se tak, že přechod k tlakovému pnutí vyžaduje u materiálů s vyšší teplotou tání dodání větší energie, než je tomu u materiálů, jejichž teplota tání je nízká.

Principiálně by tak mělo být možné u každého materiálu najít depoziční podmínky, za nichž je růstové pnutí blízké nule. Ukazuje se však, že tyto depoziční podmínky nemusí odpovídat, a velmi často skutečně neodpovídají, těm, za kterých je zároveň dosahováno optimálních vlastností vrstev. Typickým případem je již uvedený nitrid bóru BN – i u tohoto typu materiálu je možné připravit vrstvy se zanedbatelným vnitřním pnutím, tvrdost je však většinou poměrně nízká a ani další vlastnosti nejsou za této situace optimální. Častým úkolem, s nímž se při přípravě tenkých vrstev potýkáme, je tak snížit vnitřní pnutí bez toho, aby došlo k degradaci dalších funkčních vlastností, kvůli nimž je daný materiál atraktivní.

Jak již bylo uvedeno, energie do vrstev může být „přinášena“ jednak energetickými ionty, jednak však i neutrálními atomy. Pokud je přivedeno na substrát velké předpětí U_s a zároveň tok iontů na substrát i_s je dostatečný, bude dominantní složkou právě energie dodaná ionty. Naopak, pokud je depozice realizována na plovoucím substrátu a tok iontů je poměrně malý, bude se zvyšovat role energie dodané neutrálními atomy. Ta, na první pohled poněkud překvapivě, závisí dosti výrazně na hmotnosti rozprašovaných atomů. Podrobněji se na tuto závislost podíváme v následující podkapitole.

2.3.3. Peening efekt a jeho fyzikální podstata

Při přípravě tenkých vrstev na bázi nitridů přechodových kovů pomocí reaktivního magnetronového naprašování bylo zjištěno, že tlakové pnutí ve vrstvách při jinak stejných depozičních podmínkách výrazně roste s relativní atomovou hmotností A_r příslušného přechodového kovu. Zatímco v případě TiN ($A_{rTi} = 47,87$) bylo zaznamenáno dokonce tahové pnutí o hodnotě 0,2 GPa, u ZrN ($A_{rZr} = 91,24$) bylo již naměřeno velké tlakové pnutí o velikosti 3,2 GPa a u TaN ($A_{rTa} = 180,95$) bylo tlakové pnutí dokonce 5,2 GPa [92]. V této souvislosti se v odborné literatuře hovoří o tzv. atomovém *peening* efektu¹⁹, který lze chápat jako přechod od tahového k tlakovému pnutí v důsledku zvýšení relativní atomové hmotnosti rozprašovaných prvků a s tím souvisejících změn v energii neutrálních atomů dopadajících na substrát, jež budeme diskutovat dále. Podrobněji se atomovým *peening* efektem zabývá studie [93].

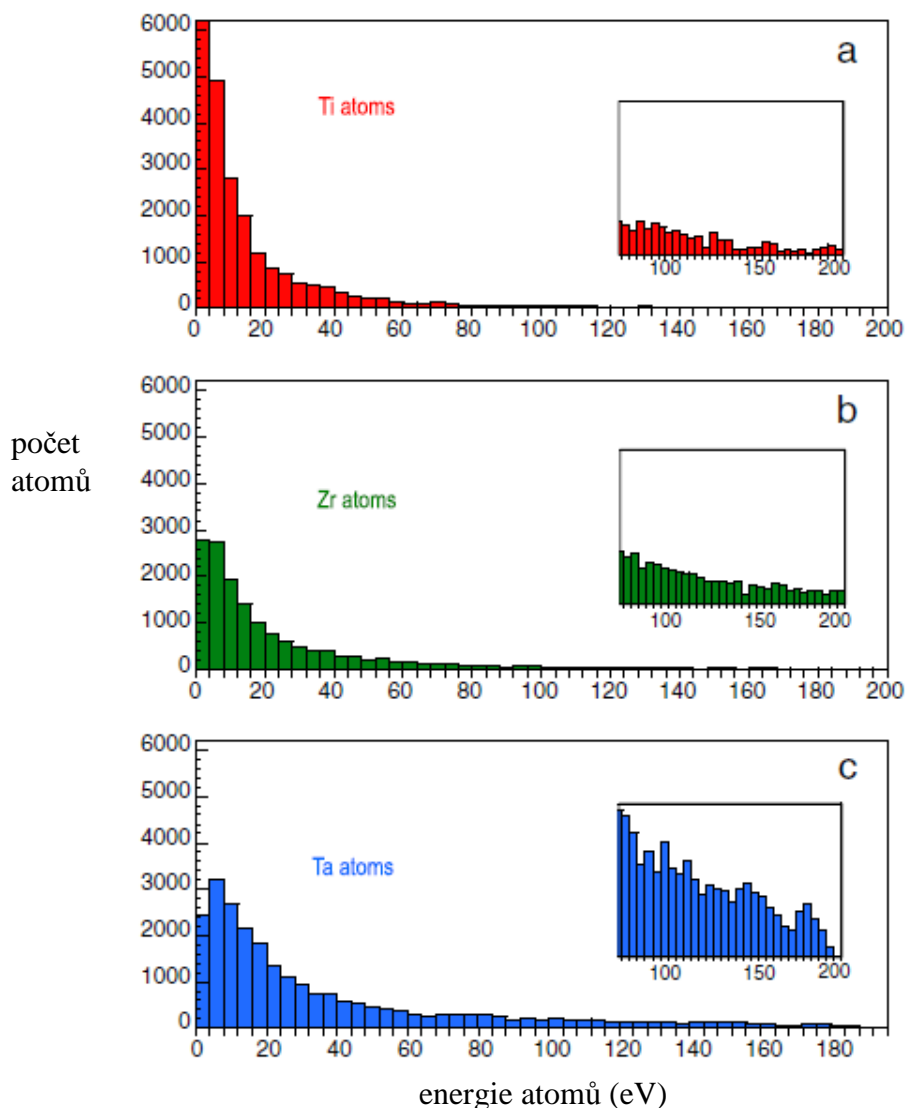
Uvedený výsledek byl v souladu s poznatky z předchozí podkapitoly vysvětlen vyšší energií atomů přechodového kovu vyražených z terče po dopadu iontů nereaktivního plynu a rovněž větším podílem od terče odražených atomů nereaktivního plynu pro případ vyšší relativní atomové hmotnosti. To vede ke zvýšení energie dodané do vrstev a následně k přechodu od tahového k tlakovému pnutí a jeho dalšímu zvyšování s pokračujícím růstem této energie. Tyto hypotézy byly potvrzeny pomocí Monte-Carlo simulací energetického rozdělení atomů, provedených pomocí kódů SRIM a SIMTRA v rámci studie [95]. Obrázek 2.3.2. ilustruje skutečnost, že zatímco u titanu je medián energie vyražených atomů pouze 8,3 eV, u zirkonia je to již 13,2 eV a u tantalu dokonce 20,1 eV²⁰. Navíc se ukazuje, že vysokoenergetický chvost rozdělení je podstatně výraznější u tantalu ve srovnání se zirkoniem a především s titanem. To je významné především vzhledem ke skutečnosti, že částice s dostatečně vysokou energií jsou schopny mnohem snáze způsobit defekty vedoucí ve svém důsledku ke zvýšení vnitřního pnutí [96]. Je možné říci, že právě přítomnost výraznějšího vysokoenergetického chvostu u těžších kovů je z hlediska vzniku pnutí pravděpodobně významnější efekt než samotné zvýšení průměrné energie vyražených atomů.

Simulace rovněž vedly k závěru, že podíl odražených atomů argonu dopadajících na terč jako ionty s energií 370 eV výrazně roste od titanu (pouze 2,6 %) přes zirkonium (13,1 %) až k tantalu (25,9 %). Jejich průměrná energie, se kterou jsou odraženy od terče, přitom rovněž výrazně roste od 8,5 eV u titanu přes 34 eV u zirkonia až na 76,7 eV u tantalu. V důsledku toho může rovněž u zirkonia a především tantalu snáze dojít k subplantaci atomů argonu do rostoucí vrstvy. Tato skutečnost, jež byla experimentálně pozorována ve studii [92], vede k dalšímu zvýšení vnitřního pnutí ve vrstvách.

¹⁹ Atomový peening efekt souvisí s klasickým shot peening efektem založeným na nastřelování vysokoenergetických částic s cílem zajistit přechod od tahového k tlakovému pnutí a následně tím zvýšit životnost materiálu jako je například ocel [94].

²⁰ Z hlediska zaměření této práce by bylo užitečnější srovnání titanu, zirkonia a hafnia jako přechodových kovů IV.B skupiny. Hafnium má však téměř stejnou relativní atomovou hmotnost jako tantal a je téměř jisté, že výsledky pro něj by se nijak podstatně nelišily od těch, jež jsou prezentovány právě pro tantal.

Kombinace všech popsaných efektů samozřejmě vede rovněž k výraznému růstu průměrné energie dodané do vrstev jedním dopadajícím atomem. Konkrétní hodnota závisí na depozičních parametrech, především pak na celkovém tlaku a vzdálenosti terče od substrátu. V případě tlaku $p_T = 0,2$ Pa a vzdálenosti terč-substrát $d_{s-t} = 18$ cm vzrostla tato energie z hodnoty 15,6 eV/at u titanu na hodnotu 31,9 eV/at u zirkonia a dále na 56,1 eV/at u tantalu.



Obrázek 2.3.2 – Rozdělení energií atomů a) titanu, b) zirkonia, c) tantalu vyražených z terče ionty argonu s energií 370 eV. Vnitřní část obrázku znázorňuje vysokoenergetický chvost rozdělení. Převzato z [95].

Depoziční rychlost je u všech tří nitridů v zásadě stejná, což je do určité míry dáno i velmi podobným rozprašovacím výtěžkem všech tří uvažovaných přechodových kovů. Uvedené výsledky tudíž jasně ukazují, proč při využití přechodového kovu s vyšší relativní atomovou hmotností znatelně roste energie dodaná do vrstev. Ačkoliv tyto závěry byly uvedeny pro nitridy přechodových kovů, není žádný důvod se domnívat, že v případě materiálů na bázi diboridů, jež jsou rovněž předmětem této disertační práce, bude situace významně odlišná.

V další podkapitole se budeme zabývat tím, jakým způsobem je možné docílit snížení příliš vysokého tlakového pnutí, vzniklého právě v důsledku výše popisovaného *peening* efektu. Zaměříme se především na vliv depozičních podmínek a přidávání dalšího prvku do zkoumaných tenkovrstvých materiálů.

2.3.4. Metody snižování tlakového pnutí změnou depozičních parametrů nebo změnou prvkového složení

Jak již bylo diskutováno v předchozích podkapitolách, v podstatě nejspolehlivější cestou, jak docílit snížení vysokého tlakového pnutí vzniklého například v důsledku *peening* efektu (nebo z důvodu vysoké energie dodané do vrstvy ionty v případě využití vysokého záporného předpětí na substrátu), je zvýšení depozičního tlaku p_T . To vede ke snížení střední volné dráhy částic, k častějším srážkám a v důsledku toho i ke snížení energie, s níž atomy dopadají na substrát. Tuto skutečnost potvrzuje větší množství studií. Například u magnetronově naprašovaných tenkých vrstev ZrB_2 připravených bez využití předpětí na substrátu (tj. na plovoucím potenciálu) byl při zvýšení tlaku z 0,5 Pa na 3 Pa zaznamenán pokles tlakového pnutí z 1,7 GPa na 0,4 GPa [97]. To odpovídá poklesu energie v důsledku častějších srážek a tudíž potlačení *peening* efektu, jež u zirkonia může hrát při nízkých tlacích značnou roli (viz výše citovaná studie [92]).

Závislost tlakového pnutí na tlaku výbojové směsi byla ve stejné studii zkoumána i u tenkých vrstev nitridu titanu, jež byly naprašovány se záporným předpětím na substrátu $U_s = -60$ V. V tomto případě byl pokles tlakového pnutí při zvýšení tlaku z 0,5 Pa na 3 Pa pouze malý, a to z 3 GPa na 2,5 GPa, což je stále poměrně vysoká hodnota. To lze vysvětlit tím, že tlakové pnutí zde je pravděpodobně způsobeno na rozdíl od předchozího případu především energetickými ionty urychlenými díky zápornému předpětí. U nich není vliv tlaku příliš významný, protože k jejich urychlení a tudíž zvýšení jejich energie dochází na velmi krátké vzdálenosti, kde jsou srážky, a s tím související pokles energie, nepravděpodobné. Uvedená studie tudíž ilustruje skutečnost, že snížení tlakového pnutí pomocí zvýšení celkového tlaku je dostatečně efektivní hlavně v případech, kdy toto pnutí je způsobeno energetickými neutrálními atomy v důsledku *peening* efektu.

Vlivu tlaku na vnitřní pnutí v magnetronově naprašovaných vrstvách HfB_2 je věnována i studie [98]. Ukazuje se, že zvýšení tlaku z 0,5 Pa na 2,1 Pa vede ke změně vnitřního pnutí ve vrstvách z poměrně vysokého tlakového pnutí 2,2 GPa až na malé tahové pnutí, jehož velikost je 0,2 GPa. Tento závěr je zcela v souladu s teoretickými předpoklady o přechodu z tlakového k tahovému pnutí při poklesu energie dodané do vrstev pod určitou kritickou hodnotu E_c (viz podkapitola 2.3.2.). Dodejme, že uvažované tenké vrstvy byly připraveny na substrátech na plovoucím potenciálu. Relativně vysoké tlakové pnutí při nízkých tlacích tak bylo způsobeno především energetickými neutrálními atomy.

Určitá pozornost byla v rámci studie [98] věnována i studiu vlivu výkonu na vnitřní pnutí. Bylo přitom zjištěno, že zvýšení výkonu z 300 W na 600 W vedlo k poměrně výraznému zvýšení tlakového pnutí z hodnoty 0,2 GPa až na hodnotu 2,3 GPa. Tuto skutečnost lze vysvětlit tak, že nižším výkonům odpovídá rovněž nižší absolutní hodnota napětí na terči, což vede k tomu, že dopadající ionty reaktivního plynu nemají tak vysokou energii. V důsledku toho se pravděpodobně snižuje i energie vyražených neutrálních atomů hafnia a energie od terče odražených atomů nereaktivního plynu. Navíc klesá stupeň ionizace výbojového plazmatu a tok iontů na substrát. Díky tomu dochází k poklesu energie dodané do vrstev směrem ke kritické hodnotě E_c a následnému snížení tlakového pnutí. Při vyšších výkonech naopak energie dodaná do vrstev a s ní související tlakové pnutí roste. Uvedený výsledek naznačuje, že v případě tlakového pnutí způsobeného *peening* efektem může být efektivní cestou k jeho redukci i snížení výkonu. Je samozřejmě otázka, zda snížení výkonu či zvýšení tlaku mající za následek potlačení tlakového pnutí nezpůsobí změny v prvkovém složení nebo struktuře připravených vrstev, jež budou mít za následek zhoršení dalších vlastností jako třeba tvrdosti či elektrické vodivosti. Výsledky studie [98] naznačují, že přinejmenším v případě elektrické vodivosti tenkých vrstev HfB₂ k této situaci dochází.

Bylo zjištěno, že vedle změny depozičních parametrů může mít velký vliv na vnitřní pnutí i změna prvkového složení, typicky pak přidání dalšího prvku, který dokáže znatelně snížit vysoké tlakové pnutí. To bylo pozorováno například u vrstev na bázi kubického nitridu bóru, kde přidání zhruba 5 atomárních procent kyslíku vedoucích ke vzniku tuhého roztoku B(N,O) vedlo ke snížení tlakového pnutí z extrémně vysoké hodnoty 30 GPa na stále ještě vysokou, ale již přijatelnější hodnotu 10 GPa [99]. Přitom byla zachována extrémně vysoká tvrdost materiálu $H \geq 60$ GPa. Tento zajímavý experimentální výsledek byl následně vysvětlen na základě ab-initio výpočtů provedených ve studii [100]. Zjednodušeně řečeno lze mechanismus snížení tlakového pnutí v tomto případě popsat následovně: Atomy kyslíku nahrazují část atomů dusíku v krystalové mřížce BN. Pokud je ion dusíku či bóru implantován v blízkosti atomu kyslíku, atomy si vymění místa. Atom kyslíku následně difunduje pryč, což by u atomů dusíku či bóru nemohlo nastat. V důsledku toho atom kyslíku zabrání vzniku defektu, který by jinak přispíval ke zvýšení tlakového pnutí v materiálu. Uveďme, že v minulosti byla snaha snižovat vysoké vnitřní pnutí v kubickém nitridu bóru i přidáním jiných prvků jako vodíku [101] či uhlíku [102]. Výsledný efekt však zdaleka nebyl tak pozitivní jako u kyslíku.

Již opakovaně byl v odborné literatuře popsán pozitivní vliv přidání křemíku na snížení vnitřního pnutí v různých amorfních tenkých vrstvách, jako je Ti-Si-N [103], DLC²¹ [104] či Si-B-C-N [105]. U všech těchto vrstev byl zaregistrován pokles tlakového pnutí bez toho, aby došlo k degradaci mechanických vlastností jako je tvrdost. Výsledky pozorované u Si-B-C-N vrstev v rámci experimentální studie [105] byly následně objasněny na základě ab-initio simulací realizovaných v rámci studie [106]. Pokles tlakového pnutí z 1,7 GPa na 0,8 GPa díky přítomnosti křemíku je vysvětlen tím, že tento prvek díky schopnosti tvořit dlouhé ohebné vazby dokáže potlačit negativní vliv do vrstev implantovaných argonových atomů. Bylo prokázáno, že v okolí těchto implantovaných atomů mají ostatní atomy tendenci tvořit

²¹ DLC = diamong-like carbon, jde o uhlíkové vrstvy, u kterých převažuje hybridizace odpovídající diamantu.

vazby právě s křemíkem. Díky ohebným křemíkovým vazbám jsou následně argonové atomy umístěny tak, aby nepřispívaly významně ke zvýšení pnutí.

Je otázka, zda toto vysvětlení zůstává v platnosti i pro ostatní situace, kdy byl pozorován pozitivní vliv křemíku na vnitřní pnutí, nebo zda zde může sehrát roli i jiný mechanismus, než je zmiňované „odstínění“ části pnutí vyvolané implantovanými argonovými atomy. Každopádně je možné říci, že křemík patří k prvkům, které jsou velmi perspektivní z hlediska možné redukce vnitřního pnutí u různých typů tenkovrstvých materiálů.

Na závěr této podkapitoly učiníme krátkou zmínku ještě o jedné technice vedoucí ke snižování vnitřního pnutí, která byla úspěšně testována v případě magnetronově naprašovaných tenkých vrstev HfN. Bylo zjištěno [107,108], že k redukci vysokého tlakového pnutí 5 GPa vzniklého v důsledku *peening* efektu může posloužit následné ostřelování vytvořené tenké vrstvy ionty zlata s velmi vysokou energií 1-5 MeV či ionty uhlíku s energií 100-150 keV. V prvním případě byl pozorován výrazný pokles tlakového pnutí na hodnotu 2 GPa, v případě druhém byla zaznamenána méně výrazná redukce na hodnotu 3,5 GPa. Uvedený pokles byl pravděpodobně způsoben transportem intersticiálních defektů, k němuž došlo bezprostředně po implantaci energetických iontů v jejich blízkosti během tzv. *thermal spike*. Snižování vnitřního pnutí však bylo v obou studiích doprovázeno určitým snížením tvrdosti z $H \approx 20$ GPa na $H \approx 15$ GPa v důsledku vytvoření mezivrstvy tvořené amorfním křemíkem a nacházející se v prostoru mezi krystalickým křemíkovým substrátem a samotnou vrstvou.

2.4. Tvrdé nanokrystalické vrstvy Zr-B-C-N s vysokou elektrickou vodivostí

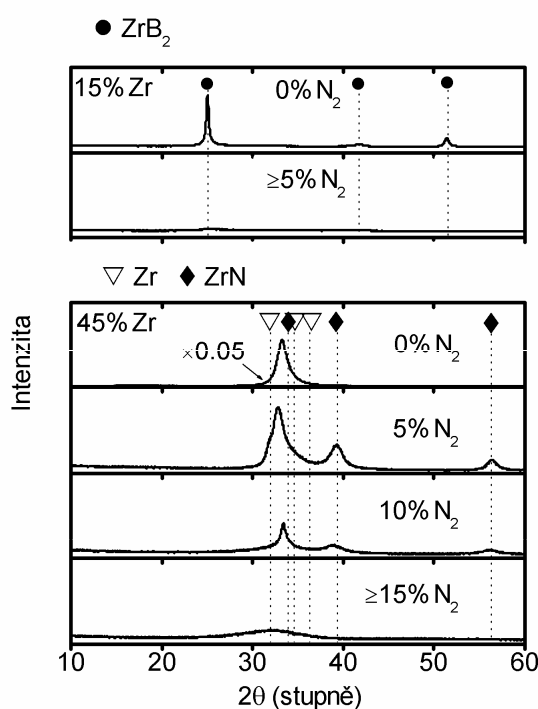
V této kapitole budou stručně prezentovány výsledky systematické studie zaměřené na studium prvkového složení, struktury a vlastností tenkých vrstev Zr-B-C-N a následné objasnění vybraných vlastností tohoto materiálu pomocí ab-initio výpočtů. Autor této disertační práce se významně podílel na dosažení uvedených výsledků a je rovněž spoluautorem článků [A1,A2], v nichž byly tyto výsledky prezentovány. Získané poznatky slouží jako určitý „odrazový můstek“ k dalším systematickým studiím, jejichž výsledky budou prezentovány v 5. kapitole této disertační práce.

2.4.1. Příprava, prvkové složení a struktura vrstev

Tenké vrstvy Zr-B-C-N byly připraveny pulzním magnetronovým rozprašováním terče B_4C ($127 \times 254 \text{ mm}^2$) překrytého proužky Zr. Tyto proužky pokrývaly 15 nebo 45 % erozní zóny terče. Rozprašování bylo realizováno ve směsi argonu a dusíku, přičemž podíl dusíku ve smyslu podílu jeho parciálního tlaku k celkovému tlaku, který byl konstantně 0,5 Pa, se měnil v rozmezí 0-50 %. Opakovací frekvence pulzního zdroje byla 10 kHz, přičemž doba trvání pulzu byla 85 μs , což odpovídá střídě 85 %. Tyto parametry byly zvoleny na základě

optimalizace s cílem udržet poměrně vysokou depoziční rychlost a zabránit průrazu dielektrické vrstvy tvořící se na terči. To by ve svém důsledku vedl ke zhoršení vlastností vrstev. Podrobněji bude tato problematika diskutována v podkapitole 4.1.3. Křemíkové a skleněné substráty byly na plovoucím potenciálu a byly vyhřívány pomocí infračerveného záření na teplotu 450 °C.

Vrstvy byly následně analyzovány z hlediska prvkového složení pomocí Rutherfordovy spektroskopie (RBS) a z hlediska struktury pomocí rentgenovské difrakce. Výsledky jsou podrobně prezentovány v článku [A1]. Zde uvedme pouze nejvýznamnější poznatky. Z horní části obrázku 2.4.1 je patrné, že vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ (v atomárních procentech s 1 at.% vodíku), jež byla připravena v čistě argonové atmosféře s 15 % zirkonia v erozní zóně terče, je charakterizována difrakčními píky odpovídajícími hexagonálnímu ZrB_2 . Přitom je zde patrná výrazná preferenční orientace (001), jež naznačuje existenci kolumnární struktury ve vrstvě (viz poznatky v literaturě o vrstvách na bázi diboridu titanu [56,67]). Přidání 5 % dusíku do plynné směsi vedoucí k vytvoření vrstvy $Zr_{14}B_{50}C_{13}N_{22}$ má za následek výrazný pokles intenzity difrakčních píků odpovídajících ZrB_2 a jejich rozšíření. To pravděpodobně odpovídá zmenšení velikosti zrn v materiálu. Navíc se v rentgenogramu objevuje velmi široký difrakční pík odpovídající vzniku amorfni fáze v materiálu. Uvedenou vrstvu tak lze charakterizovat jako nanokompozit tvořený nanokrystalickými zrny na bázi ZrB_2 a amorfni fází tvořenou pravděpodobně atomy bóru, uhlíku a dusíku. Tato charakterizace je zcela v souladu s poznatkami z literatury, jež se týkají analogických vrstev Ti-B-C-N [67]. Další zvyšování podílu dusíku v plynné směsi vede ke vzniku rentgenovsky zcela amorfni tenkých vrstev Zr-B-C-N.



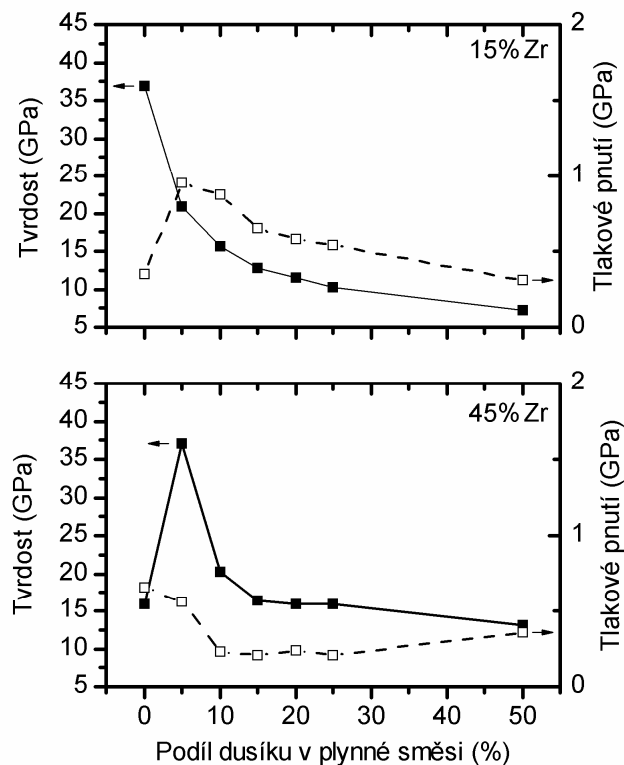
Obrázek 2.4.1 – difrakční obrazce tenkých vrstev Zr-B-C-N připravených s 15 % (horní část obrázku) nebo se 45 % (dolní část obrázku) zirkonia v erozní zóně terče. Označeny jsou hlavní difrakční píky ZrB_2 , Zr a ZrN.

Jak je patrné ze spodní části obrázku 2.4.1, tenká vrstva $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$ připravená v čistě argonové atmosféře se 45 % zirkonia v erozní zóně terče je charakterizována jedním velmi intenzivním a rozšířeným píkem nacházejícím se na pozici $2\theta = 33,27^\circ$. S uvažováním polohy standardních difrakčních píků hexagonálního a kubického zirkonia se zdá, že pozorovaný pík může být připsán tuhému roztoku $Zr(B,C,N)$ [109]. Přidání 5% dusíku do plynné směsi vedoucí ke vzniku vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ má za následek významnou změnu struktury materiálu. Výrazný difrakční pík pozorovaný u vrstvy připravené v čistě argonové atmosféře a odpovídající tuhému roztoku $Zr(B,C,N)$ se znatelně zmenší a objevují se tři nové difrakční píky. Dva z nich, nacházející se na pozicích $2\theta = 39,33^\circ$ a $2\theta = 56,84^\circ$, velmi dobře odpovídají nanokrystalickému ZrN. Uvedený materiál lze tedy charakterizovat jako nanokompozit tvořený nanokrystalickými zrny ZrN a nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Zr(B,C,N)$ vzniklého nahrazením části atomů dusíku v krystalické mřížce ZrN atomy bóru a dusíku. Další přidávání dusíku do plynné směsi vede nejprve (pro 10 % N_2) k výraznému snížení intenzity difrakčních píků odpovídajícímu poklesu krystalinity vrstev a následně (od 15 % N_2 výše) ke vzniku rentgenovsky zcela amorfních vrstev.

Pozorovaná struktura tenkých vrstev Zr-B-C-N má zásadní vliv na jejich vlastnosti, jimž se budeme věnovat v následující podkapitole. Konkrétně se zaměříme na tvrdost měřenou mikroindentorem Fischerscope se zátěží 20-50 mN (viz podkapitola 4.2.5), vnitřní pnutí vyhodnocené užitím Stonyho formule na základě měření na profilometru Dektak (viz podkapitola 4.2.4), elektrickou vodivost měřenou čtyřbodovou metodou (viz podkapitola 4.2.7) a oxidační odolnost ve vzduchu zjišťovanou užitím termogravimetrie (viz podkapitola 4.2.9).

2.4.2. Nejvýznamnější funkční vlastnosti vrstev

V horní části obrázku 2.4.2. je ukázána závislost tvrdosti a tlakového pnutí tenkých vrstev Zr-B-C-N připravených s 15 % zirkonia v erozní zóně terče na podílu dusíku v plynné směsi. Je patrné, že vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ typu ZrB_2 (viz podkapitola 2.4.1), jež byla připravena v čistě argonové atmosféře, vykazuje velmi vysokou tvrdost 37 GPa a nízké tlakové pnutí 0,4 GPa. Uvedená tvrdost je znatelně vyšší ve srovnání se stechiometrickými vrstvami ZrB_2 , jež byly popsány v literatuře [110]. Tato vysoká tvrdost pravděpodobně souvisí s tím, že podíl obsahu bóru k zirkoniu je vyšší než 2, což bylo v literatuře shledáno jako významné z hlediska přípravy velmi tvrdých vrstev na bázi TiB_2 (viz podkapitola 2.2.3. a studie [56]). Přidání 5% dusíku do plynné směsi vedoucí k vytvoření nanokompozitní vrstvy $Zr_{14}B_{50}C_{13}N_{22}$ má za následek výrazný pokles tvrdosti na 21 GPa a růst tlakového pnutí na 0,9 GPa. To je pravděpodobně dáno přítomností významného množství amorfní fáze a existencí defektů na rozhraní nanokrystalické a amorfní fáze [111]. Další přidávání dusíku vede k systematickému snižování tvrdosti až na 7 GPa v důsledku rostoucího množství měkké amorfní fáze v materiálu.



Obrázek 2.4.2 – Tvrdość a tlakové pnutí vrstev Zr-B-C-N připravených s 15 % (horní část obrázku) nebo se 45 % (dolní část obrázku) zirkonia v erozní zóně terče.

V dolní části obrázku 2.4.2 je prezentována závislost tvrdosti a tlakového pnutí tenkých vrstev Zr-B-C-N připravených se 45 % zirkonia v erozní zóně terče na podílu dusíku v plynné směsi. Je zjevné, že vrstva $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$ připravená v čistě argonové atmosféře vykazuje poměrně nízkou tvrdost 16 GPa a tlakové pnutí 0,7 GPa. Přidání 5% dusíku do plynné směsi vedoucí k vytvoření nanokompozitní (viz podkapitola 2.4.1) vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ má za následek výrazné zvýšení tvrdosti na 37 GPa při nízkém tlakovém pnutí 0,6 GPa. Takto vysoká tvrdost může být vysvětlena krystalografickou koherencí na hranicích různých nanokrystalických zrn, jež má za následek zvýšení tvrdosti v důsledku procesů, popsaných podrobně v studii [112]. Další přidávání dusíku vede k postupnému snižování tvrdosti až na 13 GPa v důsledku rostoucího množství měkké amorfní fáze v materiálu.

Zkoumána byla rovněž elektrická vodivost tenkých vrstev Zr-B-C-N. Bylo zjištěno, že vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ typu ZrB_2 , jež byla připravena v čistě argonové atmosféře s 15 % zirkonia v erozní zóně terče, vykazuje vysokou elektrickou vodivost, když její měrný elektrický odpor byl $2,3 \times 10^{-6} \Omega m$. Vysoká elektrická vodivost materiálů typu ZrB_2 je dána přítomností kovové vazby v rovinách obsahujících atomy přechodového kovu (viz podkapitola 2.1.1). Přidání dusíku do vrstev Zr-B-C-N vede k postupnému poklesu elektrické vodivosti v důsledku rostoucího zastoupení nevodivé amorfní fáze v materiálu. Vrstva $Zr_{61}B_{27}C_6N_3$ připravená v čistě argonové atmosféře se 45 % Zr v erozní zóně terče vykazuje poměrně vysokou elektrickou vodivost, když její měrný elektrický odpor byl $2,2 \times 10^{-6} \Omega m$.

Přidání 5% dusíku do plynné směsi vedoucí ke vzniku nanokompozitní vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ pak má za následek překvapivý, ale plně reprodukovatelný, pokles měrného elektrického odporu na hodnotu $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$. Tento pokles měrného elektrického odporu může souviset s nárůstem hustoty vrstvy z $5,9 \text{ g/cm}^3$ na $6,2 \text{ g/cm}^3$, k němuž po přidání 5% dusíku do plynné směsi došlo, nebo s nanokompozitní strukturou materiálu, kdy hranice zrn mohou sloužit jako vodivostní kanály. Určitý vhléd do této problematiky přináší ab-initio výpočty elektronové struktury, o nichž se v krátkosti zmíníme v podkapitole 2.4.3. Další přidávání dusíku do plynné směsi vede i v případě 45% Zr v erozní zóně terče k postupnému poklesu elektrické vodivosti v důsledku rostoucího zastoupení nevodivé amorfní fáze v materiálu.

Pozornost byla věnována i testování oxidační odolnosti ve vzduchu do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ u vybraných tenkých vrstev Zr-B-C-N. Bylo zjištěno, že vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ typu ZrB_2 vykazuje vysokou oxidační odolnost do $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Poněkud horší výsledky byly zaznamenány u nanokompozitní vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$, u níž lze mluvit o vysoké oxidační odolnosti do $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Horší oxidační odolnost nanokompozitní vrstvy ve srovnání s vrstvou typu ZrB_2 pravděpodobně souvisí s vyšším zastoupením zirkonia v tomto materiálu a s tím související přítomností vazeb Zr-Zr. Tuto skutečnost ostatně potvrzují i ab-initio výpočty vazebné struktury, o nichž se zmíníme v následující podkapitole. Dále bylo zjištěno, že vrstvy Zr-B-C-N připravené s vysokým podílem dusíku ve směsi (25-50%) vykazují vysokou oxidační odolnost až do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a v tomto kritériu výrazně překonávají výše uvedené tenkovrstvé materiály. Je však třeba připomenout, že tyto vrstvy připravené s vysokým obsahem dusíku vykazují nízkou tvrdost kolem 15 GPa a jsou již prakticky nevodivé.

Celkově bylo zjištěno, že pulzní magnetronové naprašování se ukázalo jako vhodná technika umožňující přípravu kvalitních tenkých vrstev Zr-B-C-N. Vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ typu ZrB_2 vykazuje vysokou tvrdost 37 GPa doprovázenou nízkým tlakovým pnutím $0,4 \text{ GPa}$, vysokou elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor $2,3 \times 10^{-6} \Omega m$) a vysokou oxidační odolností do $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Nanokompozitní vrstva $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ vykazuje vysokou tvrdost 37 GPa doprovázenou nízkým tlakovým pnutím $0,6 \text{ GPa}$, ještě vyšší elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor pouze $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$) a vysokou oxidační odolností do $550 \text{ }^\circ\text{C}$. V následující podkapitole se zaměříme na ab-initio výpočty vazebné a elektronové struktury vybraných tenkých vrstev Zr-B-C-N, jež nám umožní proniknout hlouběji do toho, čemu vděčí tyto materiály za své zajímavé vlastnosti.

2.4.3. Ab-initio výpočty vazebné a elektronové struktury

S cílem lépe porozumět fyzice, skrývající se za výše popisovanými vlastnostmi vrstev Zr-B-C-N, byly provedeny ab-initio výpočty vazebné a elektronové struktury u 5 vybraných vzorků. Depoziční podmínky, využití k přípravě těchto vzorků, stejně jako jejich prvkové složení a základní vlastnosti, jsou uvedeny v tabulce 2.4.1.

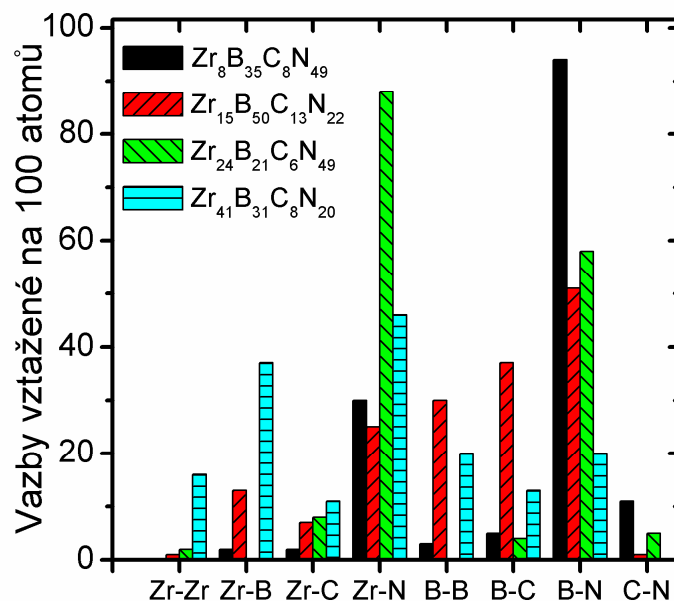
Tabulka 2.4.1 – Depoziční podmínky, prvkové složení a vybrané vlastnosti tenkých vrstev Zr-B-C-N, pro něž byly provedeny ab-initio výpočty elektronové a vazebné struktury.

Číslo vzorku	% Zr na terči	% N ₂ v plynné směsi	prvkové složení (v at.%, zanedbán obsah H, Ar a O)	tvrdost (GPa)	měrný elektrický odpor (Ωm)
1	15	5	Zr ₁₅ B ₅₀ C ₁₃ N ₂₂	21	2,9×10 ⁻⁶
2	15	20	Zr ₈ B ₃₅ C ₈ N ₄₉	13	1,2×10 ⁶
3	45	5	Zr ₄₁ B ₃₁ C ₈ N ₂₀	37	1,7×10 ⁻⁶
4	45	15	Zr ₂₄ B ₂₁ C ₆ N ₄₉	17	8,5×10 ³
5	45	20	Zr ₂₁ B ₂₀ C ₅ N ₅₄	16	4,6×10 ⁷

Všechny vzorky s výjimkou vzorku 3 jsou rentgenovskými amorfními, u vzorku 3 se jedná o nanokompozitní materiál (viz podkapitola 2.4.2). Protože molekulární dynamika, založená na teorii hustotního funkcionálu s užitím Car-Parinellova algoritmu, jež byla využita k výpočtům vazebné a elektronové struktury, neumožňuje provádět výpočty u jiných než amorfních látek, byl pro tyto účely vzorek 3 uvažován ve své metastabilní amorfní formě. Za účelem bližšího objasnění struktury vzorku 3 pak byly u tohoto vzorku provedeny výpočty formovacích energií a mřížkových parametrů pro různá složení kubického tuhého roztoku Zr(B_xC_yN_{1-x-y}). Tyto výpočty byly provedeny v mřížce obsahující 8 atomů pomocí PWscf algoritmu. Detailní popis metodologie užití při výpočtech je podán v článku [A2] a v referencích tam uvedených.

Z hlediska vazebné struktury byla zjišťována četnost výskytu jednotlivých vazeb u jednotlivých vzorků. Výsledky jsou prezentovány na obrázku 2.4.3, kde je uveden počet odpovídajících vazeb vztahovaných na 100 atomů daného materiálu. Nejsou uvedeny výsledky u vzorku 5, jež byly velmi podobné jako u vzorku 4, a statisticky zanedbatelné vazby C-C a N-N u všech vzorků. Vícenásobné vazby jsou započítány vícekrát, což je významné především u vazeb C-N, kde se zhruba ve stejném poměru objevují jednoduché, dvojnásobné i trojnásobné vazby. V ostatních případech se trojnásobné vazby nevyskytují vůbec a zastoupení dvojnásobných vazeb je menší než 15 % z celkového počtu. Vypočítaná vazebná statistika byla u nevodivých vzorků 2 a 4 experimentálně ověřena pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací FTIR a byla zjištěna kvalitativně dobrá shoda.

Výsledky vazebné statistiky ukazují, že z hlediska dosažení dostatečné elektrické vodivosti tenkých vrstev Zr-B-C-N je nutné docílit odpovídajícího zastoupení vazeb Zr-Zr nebo Zr-B. Naopak přítomnost vazeb C-N odpovídá složením vykazujícím nízkou elektrickou vodivost. Vazby Zr-N jsou významně zastoupeny u všech studovaných vzorků a samy o sobě nejsou zárukou vysoké elektrické vodivosti. Významnou roli v oblasti elektrické vodivosti hraje rovněž zastoupení kovových vazeb, což je do detailů diskutováno v článku [A2]. Z hlediska tvrdosti se zdá, že významnou roli hrají vazby B-N, jejichž výrazné zastoupení vede k nízkým tvrdostem materiálu.



Obrázek 2.4.3 – Vazebná statistika 4 vzorků Zr-B-C-N uvedená v počtu vazeb na 100 atomů. Vícenásobné vazby jsou započteny vícekrát.

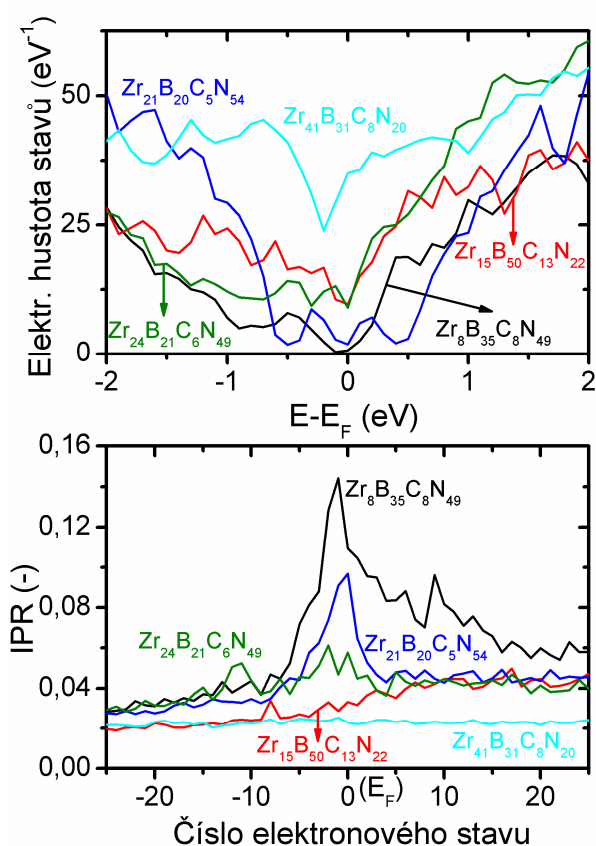
Pokud jde o elektronovou strukturu tenkých vrstev Zr-B-C-N, byla zkoumána elektronová hustota stavů jednotlivých vzorků a rovněž tzv. IPR (inverse participation ratio), jehož hodnoty v blízkosti Fermiho hladiny umožňují posoudit pohyblivost elektronů²². Výsledky jsou prezentovány na obrázku 2.4.4. Bylo prokázáno, že vzorek 3 (nanokompozitní materiál) se vyznačuje elektronovou strukturou typickou pro kovy s vysokou hustotou elektronových stavů v blízkosti Fermiho hladiny. Přímou u této hladiny se objevuje tzv. *pseudogap*, což je v souladu se smíšenou vazebnou strukturou (kovová + kovalentní) zjištěnou u tohoto materiálu²³. Zjištěná velmi vysoká elektrická vodivost (měrný elektrický odpor tohoto materiálu pouze $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) může souviset rovněž s velmi nízkou hodnotou IPR v blízkosti Fermiho hladiny, jež nasvědčuje, že pohyblivost elektronů v tomto materiálu je značně vysoká. Vzorky 2 a 5, vyznačující se měrným elektrickým odporem vyšším než $10^6 \Omega\text{m}$, vykazují v souladu s očekáváním v blízkosti Fermiho hladiny nízké hodnoty elektronové hustoty stavů a naopak vysoké hustoty IPR, svědčící o nízké pohyblivosti elektronů.

Zajímavá situace pak nastává u vzorků 1 a 4, které mají srovnatelnou hustotu elektronových stavů, výrazně se však liší elektrickou vodivostí (vzorek 2 má měrný elektrický odpor pouze $2,9 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, zatímco vzorek 5 dosahuje hodnoty $8,5 \times 10^3 \Omega\text{m}$). Tento zdánlivý rozpor je možné vysvětlit pomocí IPR, které dosahuje v blízkosti Fermiho hladiny u vzorku 2 znatelně nižších hodnot než u vzorku 5. Tím se ukazuje, že u materiálů Zr-B-C-N je

²² Vysoké hodnoty IPR poblíž Fermiho hladiny odpovídají nízké pohyblivosti elektronů.

²³ Podrobněji bylo o pseudogapu a jeho souvislostech s vazebnou strukturou pojednáno v podkapitole 2.1.1 u diboridů přechodových kovů.

z hlediska elektrické vodivosti velmi významná nejen hustota elektronových stavů, ale i elektronová pohyblivost, jíž lze odhadnout právě na základě parametru IPR.



Obrázek 2.4.4 – Hustota elektronových stavů (horní část obrázku) a IPR (dolní část obrázku) v okolí Fermiho energie.

Ab-initio výpočty přispěly rovněž k objasnění struktury vzorku 3. Připomeňme, že na rentgenogramu tohoto vzorku byly pozorovány 3 píky, z nichž 2 velmi dobře odpovídaly nanokrystalickému ZrN. Třetí byl však oproti standardu ZrN výrazně posunut směrem k menším úhlům. Otázka zní, zda tento pík lze na základě jeho polohy (určené mřížkovým parametrem) přisoudit tuhému roztoku $\text{Zr}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ a případně, jaké by bylo složení tohoto tuhého roztoku a jeho formovací energie ve srovnání s formovací energií, odpovídající segregaci dusíku, bóru a uhlíku a následnému vzniku ZrN, ZrB_2 a ZrC. Bylo zjištěno, že poloha příslušného píku velmi dobře odpovídá vypočtené poloze pro tuhý roztok $\text{Zr}(\text{B}_{0,5}\text{N}_{0,5})$ s tím, že součástí jeho krystalové mřížky je pravděpodobně určité množství uhlíku. Celkové složení tuhého roztoku by tak mohlo být blízké hodnotě $\text{Zr}([\text{B}_4\text{C}]_{0,5}\text{N}_{0,5})$. Navíc bylo jasně prokázáno, že právě přítomnost uhlíku snižuje formovací energii potřebnou k vytvoření příslušného tuhého roztoku a z hlediska termodynamiky tak usnadňuje vytvoření tohoto typu materiálu. Ab-initio výpočty tak ukazují, že materiál $\text{Zr}_{41}\text{B}_{31}\text{C}_8\text{N}_{20}$ vykazující vysokou tvrdost 37 GPa a velmi vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) lze chápat jako nanokompozit složený z nanokrystalických zrn ZrN a nanokrystalických zrn tuhého roztoku o složení přibližně $\text{Zr}([\text{B}_4\text{C}]_{0,5}\text{N}_{0,5})$.

3. Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce je věnována problematice přípravy multikomponentních nanokrystalických tenkovrstvých materiálů obsahujících přechodový kov IV.B skupiny pomocí pulzního magnetronového naprašování. Tyto materiály vyvolávají velký zájem především díky možnosti kombinovat prostřednictvím nanostrukturního designu výborné vlastnosti různých fází a tím získat multifunkční materiály s vysokým aplikačním potenciálem. Možnost stanovení depozičních parametrů, vedoucích k vytvoření vrstev s kontrolovaným prvkovým složením a strukturou, má klíčový význam pro přípravu materiálů s požadovanými vlastnostmi. Proto byla věnována zásadní pozornost nalezení korelací mezi depozičními podmínkami, prvkovým složením, strukturou a výslednými vlastnostmi vrstev.

Dílní cíle disertační práce byly stanoveny následovně:

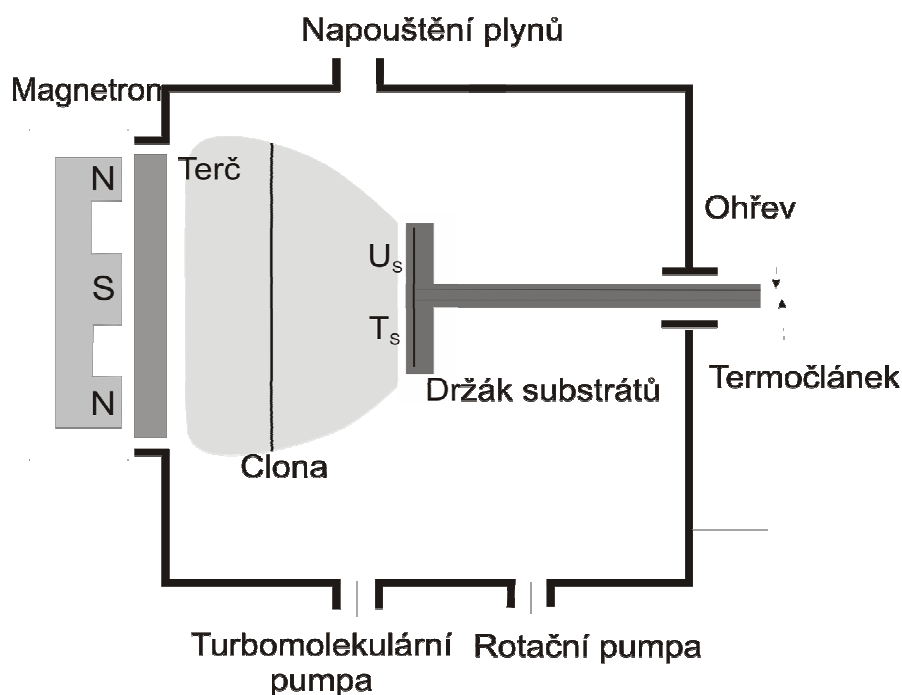
1. Prozkoumat vliv křemíku na prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev Zr-Si-B-C-N připravených pulzní reaktivní magnetronovou depozicí. Najít optimální obsah křemíku pro dosažení maximální oxidační odolnosti a otěruvzdornosti při současném udržení vysoké tvrdosti a nízkého tlakového pnutí ve vrstvách.
2. Prostudovat detailně strukturu a vlastnosti vrstev Hf-B-C odpovídajících typu HfB_2 , které budou připraveny pulzní magnetronovou depozicí. Snížit díky přidávání křemíku vysoké tlakové pnutí, jež je faktorem významně limitujícím využitelnost těchto vrstev. Prozkoumat vliv křemíku na prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev Hf-B-Si-C a optimalizovat zastoupení křemíku ve vrstvách tak, aby byly získány materiály s nízkým tlakovým pnutím, vysokou tvrdostí a dostatečně vysokou oxidační odolností.
3. Prostudovat vliv dusíku na prvkové složení, strukturu a vlastnosti vrstev Hf-B-Si-C-N připravených pulzní reaktivní magnetronovou depozicí s optimálním obsahem křemíku podle bodu 2. Pokusit se najít optimální složení vrstev vedoucí k dosažení velmi vysoké oxidační odolnosti ve vzduchu i při teplotách nad 1300 °C při současném udržení dostatečně vysoké tvrdosti materiálu.
4. Provést systematickou studii popisující vliv hafnia na strukturu a vlastnosti vrstev Hf-B-C-N připravených pulzní reaktivní magnetronovou depozicí. Najít optimální obsah hafnia vedoucí k vytvoření vrstev s vysokou tvrdostí, nízkým tlakovým pnutím a vysokou elektrickou vodivostí.
5. Kombinací experimentálních metod a ab-initio výpočtů struktury prozkoumat možnost tvorby tuhých roztoků na bázi $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ v závislosti na tom, zda Me označuje titan, zirkonium či hafnium. Porovnat strukturu a vlastnosti těchto materiálů. Pokusit se objasnit význam uhlíku pro vznik těchto tuhých roztoků.

4. Metody zpracování

4.1. Příprava vrstev

4.1.1. Depoziční systém pro přípravu tenkých vrstev ze systému Me-Si-B-C-N

Tenké vrstvy ze systému Me-Si-B-C-N byly připraveny pulzním magnetronovým naprašováním (viz podkapitola 4.1.2) užitím depoziční aparatury Balzers BAS 450 PM, která je umístěna v laboratoři UF 006 katedry fyziky Západočeské univerzity v Plzni. Depoziční systém (viz obr. 4.1.1) se skládá z vakuové komory, magnetronu, čerpacího systému, pulzního zdroje, držáku substrátů, systémů pro regulaci tlaku a složení výbojové směsi a řídicího systému.



Obrázek 4.1.1 – Schéma hlavní části depozičního systému využitého pro přípravu tenkých vrstev ze systému Me-Si-B-C-N.

Vakuová komora je válcového tvaru o průměru podstavy 445 mm a výšce 500 mm. Její objem je zhruba 75 litrů. Tato komora je čerpána systémem vývěv. K dosažení primárního vakua slouží rotační vývěva Alcatel 2033C2 s čerpací rychlostí $30 \text{ m}^3/\text{hod}$ a mezním tlakem 1 Pa. Vysoké vakuum je poté dosahováno pomocí turbomolekulární vývěvy Pfeiffer Vacuum TMH 1600 s čerpací rychlostí 1400 l/s pro dusík a mezním tlakem až 10^{-6} Pa. Její předčerpání je zajištěno membránovou vývěvou Pfeiffer Vacuum MVP 160-3 s čerpací rychlostí $10 \text{ m}^3/\text{hod}$ a mezním tlakem 200 Pa. Mezní tlak celého depozičního systému se pohybuje zhruba v řádu 10^{-3} Pa. Pro měření tlaku v komoře se od zhruba 1 Pa používají Piraniho měřky, pro

velmi nízké tlaky je užito měření pomocí ionizační měrky. Tlak během depozice je kontrolován velmi přesným kapacitronem MKS PR 2000.

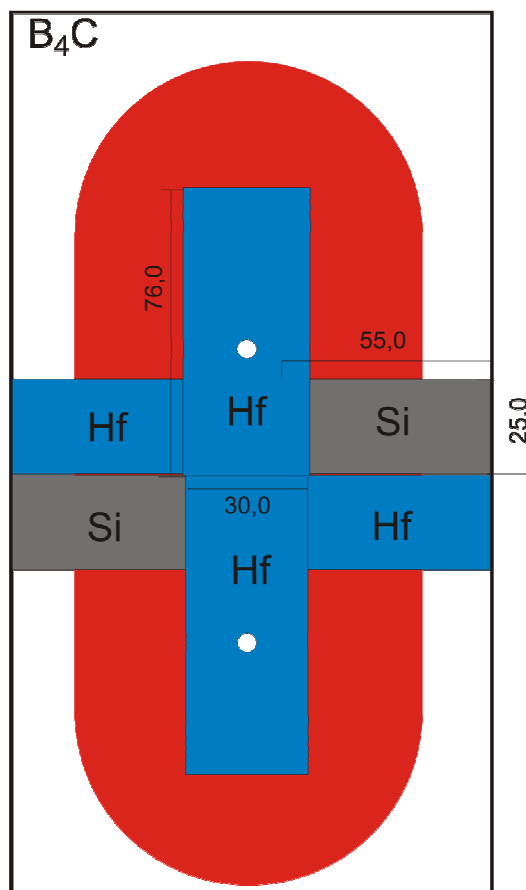
Výbojové plyny (tj. argon a dusík) jsou skladovány v tlakových lahvích a odtud následně přiváděny do vakuové komory. Průtoky těchto plynů jsou regulovány pomocí průtokoměrů MKS 1479A v kombinaci s řídicí jednotkou MKS 647C. Celkový tlak během depozice je udržován na přednastavené hodnotě užitím lamelárního ventilu, který umožňuje provést regulaci čerpací rychlosti turbomolekulární vývěvy. Požadované složení plynné směsi je udáno podílem parciálního tlaku dusíku na celkovém tlaku v době před depozicí²⁴ a je získáno na základě kalibrace odpovídajících průtoků argonu a dusíku.

Dále je využíván nevyvážený magnetron obdélníkového tvaru o rozměrech 127×254 mm². Terč, mající stejné rozměry jako magnetron, je nepřímou (přes měděnou desku) chlazen vodou a je na něj přiváděno pulzní dc napětí ze zdroje RÜBIG MP 120 o max. průměrném výkonu 50 kW (max. proud 120 A, max. napětí 1000 V). Doba trvání pulzu t_1 se může pohybovat v rozmezí $t_1 = 4 - 1000 \mu\text{s}$, doba vypnutí pulzu t_2 poté v rozmezí $t_2 = 10 - 1000 \mu\text{s}$. Celková perioda pulzu nemůže být menší než $T = 20 \mu\text{s}$, což odpovídá maximální opakovací frekvenci $f_{\text{max}} = 50 \text{ kHz}$. Výbojové charakteristiky magnetronu (tj. na ovládacím panelu nastavené výbojové napětí U_d a tomu odpovídající výbojový proud I_d) byly měřeny užitím proudové sondy T CPA300 a následně zpracovány pomocí speciálního programového vybavení²⁵ tak, aby bylo možné zjistit a zpracovat jejich časové závislosti, tzv. *waveformy*. Podrobněji je problematika pulzního magnetronového naprašování řešena v podkapitole 4.1.2.

Složený terč B₄C-Me-Si, jehož uspořádání pro případ 15 % Hf a 10 % Si v erozní zóně terče je patrné z obr. 4.1.2, je tvořen obdélníkovou deskou z vysoce čistého slinutého karbidu bóru B₄C o rozměrech 127×254×6 mm³. Tato deska je překryta destičkami přechodového kovu a destičkami křemíku typu P. Jejich rozměr je ve všech případech 55×25 mm², tloušťka je 3 mm. Na základě podrobného výpočtu bylo zjištěno, že každá z těchto destiček překrývá 5 % erozní zóny terče. Dále se ukázalo, že do erozní zóny terče zasahují i držáky destiček o rozměrech 76×30×3 mm³, jež jsou vyrobeny z přechodového kovu uplatňujícího se při dané depozici. Tyto držáky dohromady zakrývají rovněž 5 % erozní zóny terče. Ukazuje se tak, že k dosažení terče obsahujícího například 15 % Hf a 10 % Si je třeba využít vedle dvojice hafniových držáků rovněž 2 destičky hafnia a 2 destičky křemíku. Jednotlivé destičky poté byly umísťovány na terč tak, aby byla dosažena maximální symetrie vedoucí k dostatečné homogenitě připravených vrstev.

²⁴ Během depozice může samozřejmě dojít vzhledem ke spotřebě reaktivního plynu ke změně tohoto podílu. Určení uvedené změny však není předmětem této práce.

²⁵ Toto programové vybavení bylo vyvinuto na KFY ZČU a jeho autorem je Ing. Tomáš Tölg.



Obrázek 4.1.2 – Schéma uspořádání B_4C -Hf-Si terče pro případ 15 % Hf a 10 % Si. Rozměry destiček a držáků jsou uvedeny v milimetrech. Červeně je označena erozní zóna terče.

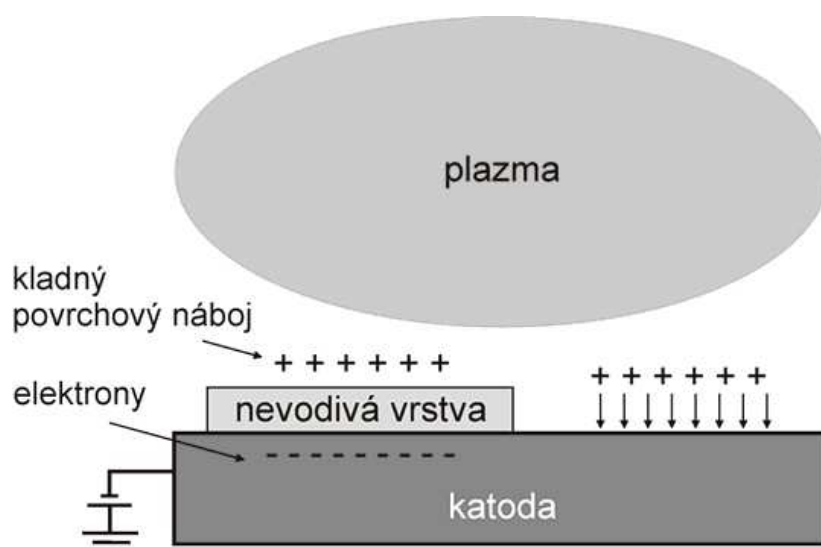
Naproti magnetronu se nachází držák substrátů kruhového tvaru o průměru 80 mm a celkové ploše zhruba 500 mm^2 . U tohoto držáku je možnost výhřevu substrátů pomocí infračerveného záření až do $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota byla měřena termočlánkem typu J (železo–konstantan), jenž byl připevněn na vnitřním povrchu držáku. Tato teplota je poté kalibrována pomocí termočlánků umístěných na vnější vyhřívané ploše držáku. Zpětnovazebním regulačním systémem je pak teplota držáku substrátů udržována (regulací výkonu zdroje topného systému) na požadované hodnotě.

Zkoumané tenké vrstvy ze systému Me-Si-B-C-N byly deponovány na substráty z monokrystalického křemíku Si (100) typu N o rozměrech $25 \times 25 \times 0,6 \text{ mm}^3$ (pro měření mechanických vlastností) a $5 \times 35 \times 0,381 \text{ mm}^3$ (pro měření pnutí ve vrstvách) a z laboratorního nebo křemenného skla $15 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (pro určení elektrické vodivosti). Dále byly užity křemíkové substráty o rozměrech $10 \times 10 \times 0,381 \text{ mm}^3$ pro měření oxidační odolnosti ve

vzduchu do teploty 1300 °C a substráty z karbidu křemíku o rozměrech 10×10×0,381 mm³ pro totéž měření až do teploty 1700 °C.

4.1.2. Pulzní magnetronové naprašování, jeho výhody a parametry

V minulosti byla k přípravě tenkých vrstev využívána především technika dc magnetronového naprašování. V přítomnosti reaktivního plynu však u této techniky dochází velmi často ke vzniku mikrooblouků na terči, jež mají za následek vznik procesních nestabilit, lokální natavování terče a následně vznik mikročástic, které jsou zabudovány do rostoucí vrstvy. To může vést k výraznému zhoršení především v oblasti morfologie povrchu vrstev. Tyto mikrooblouky se vyskytují v důsledku vzniku nevodivé vrstvy v částech terče, kde je slabší magnetické pole a nedochází zde tak k dostatečně intenzivnímu rozprašování kovu (na tzv. otrávené části terče). Mezi terčem na záporném potenciálu a kladným nábojem, akumulovaným na této nevodivé vrstvě, vzniká elektrické pole a po překročení dielektrické pevnosti nevodivé vrstvy dochází k průrazu a vzniku mikrooblouků. Uvedený efekt vytváření nevodivé vrstvy na terči při reaktivním dc magnetronovém naprašování je ilustrován na obrázku 4.1.3.

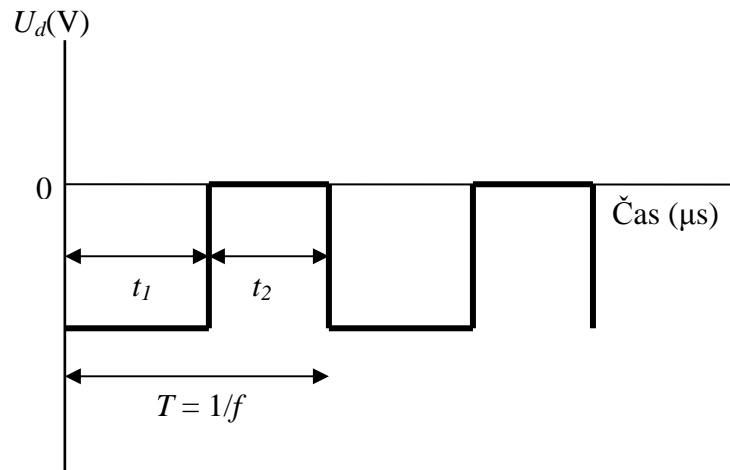


Obrázek 4.1.3 – Ilustrace vzniku nevodivé vrstvy na terči při dc magnetronovém naprašování. Převzato z [113].

Místo dc magnetronového naprašování je samozřejmě možné užít rf magnetronové naprašování, kde uvedený problém nenastává. Díky velmi rychlým změnám polarity se totiž náboj na nevodivé vrstvě odvede mnohem dříve, než by mohlo dojít k průrazu. Problémem je však vysoká cena rf zařízení a rovněž nízká depoziční rychlost, jíž je u této techniky dosahováno.

Řešení nabízí využití pulzního dc magnetronového naprašování. Pulzní výboj je určen parametry, které jsou vyznačeny na obrázku 4.1.4 udávajícím časovou závislost napětí na terči U_d . Během první části periody, t_1 , je na terči záporný potenciál. Ve druhé části periody, t_2 , je

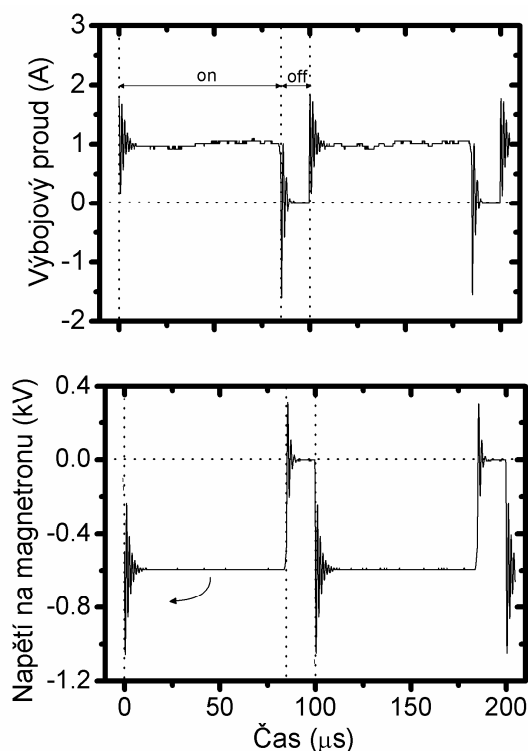
pulz přerušen a potenciál terče se dostává na nulu. Celkově určují hodnoty t_1 a t_2 periodu pulzu $T = t_1 + t_2$ a frekvenci $f = 1/T$. Poměr t_1/T je v zahraniční odborné literatuře zpravidla označován jako tzv. *duty cycle*, v českém jazyce se pro něj používá pojem střída.



Obrázek 4.1.4 – Schematické znázornění průběhu napětí na terči pro pulzní magnetronové naprašování. Upraveno podle [124].

Nyní zaměříme pozornost na to, jakým způsobem se v závislosti na čase mění skutečné napětí²⁶ na terči U_d a proud tekoucí na terč I_d . To udává výbojové charakteristiky (*waveform*), jejichž ukázka pro případ pulzního magnetronového naprašování vrstev Si-B-C-N z terče B₄C-Si se 75 % Si na terči v plynné směsi argonu a dusíku obsahující 50% podíl dusíku je uvedena na obrázku 4.1.5.

²⁶ Napětí zde chápeme jako rozdíl potenciálu terče a potenciálu země.



Obrázek 4.1.5 – Ukázka typického tvaru výbojových charakteristik pro případ pulzního dc magnetronového naprašování (situace s $t_1 = 85 \mu s$ a $t_2 = 15 \mu s$)

Je patrné, že průběh není přesně obdélníkový, protože po začátku jednotlivých fází pulzu dochází k překmitům. Zatímco překmity, patrné po začátku záporné části pulzu, způsobené přítomností parazitních kapacit a indukčností, nejsou z praktického hlediska příliš významné, zásadní roli hraje tzv. *overshoot*, což je překmit napětí do kladných hodnot (a tomu odpovídající překmit proudu do záporných hodnot) těsně po vypnutí pulzu. Během tohoto procesu dochází k velkému toku elektronů na terč, což má za následek velmi rychlé vybití nevodivé vrstvy na otrávené části terče a odstranění nebezpečí jejího průrazu. Překmit napětí do kladných hodnot navíc vede ke zvýšení potenciálu plazmatu v oblasti před terčem a s ním souvisejícím vznikem iontů s vysokou energií, jež následně dopadají na substrát. To významně zvyšuje energii dodanou do vrstev a následně zřetelně ovlivňuje jejich vlastnosti.

Celkově tedy můžeme říct, že ačkoliv je *overshoot* velmi krátký, jeho existence je významná a souvisí s důležitými výhodami pulzního magnetronového naprašování. Je díky němu totiž možné:

- Vybít rychle tokem elektronů kladný náboj koncentrovaný na nevodivé vrstvě na otrávené části terče a zabránit tak průrazu této vrstvy se všemi výše popsanými negativními důsledky.
- Po určitou krátkou dobu vystavit substrát toku vysokoenergetických iontů, což má za následek zpravidla zvýšení hustoty vrstev a zlepšení jejich vlastností. Zároveň však obvykle vzhledem ke krátké době trvání tohoto jevu nedochází k výraznému

zvýšení vnitřního pnutí ve vrstvách, jež je typické pro případ toku vysokoenergetických iontů dosaženého užitím záporného předpětí na substrátu

Tyto nesporné výhody pulzního magnetronového naprašování z něj dělají atraktivní techniku přípravy tenkých vrstev i z hlediska případného použití v průmyslu, kde je možnost deponovat vrstvy bez záporného předpětí (tj. na tzv. plovoucím potenciálu) velmi významná. Podrobněji jsou výhody pulzního magnetronového naprašování diskutovány například ve studiích [114,115].

Zásadní pozornost je třeba věnovat tomu, jakým způsobem nastavit parametry t_1 a t_2 tak, aby bylo možné maximálně využít výhod pulzního magnetronového naprašování. Zde jsou z hlediska našich studií významné následující dva požadavky:

- Doba t_1 musí být dostatečně krátká na to, aby během ní nedošlo k průrazu nevodivé vrstvy na otrávené části terče.
- Střída t_1/T by měla být dostatečně vysoká tak, aby bylo možné docílit depoziční rychlosti srovnatelné s dc magnetronovým naprašováním.

Při plnění prvního požadavku je možné uvažovat, že se nevodivá vrstva na otrávené části terče chová jako deskový kondenzátor. Následně lze postupem uvedeným např. v [116] odhadnout kritickou dobu trvání pulzu t_k , po jejímž uplynutí by došlo k průrazu nevodivé vrstvy, pomocí vztahu

$$t_k = \varepsilon_r \varepsilon_0 E_b / J_i, \quad (4.1.1)$$

kde ε_r je relativní permitivita nevodivé vrstvy, ε_0 je permitivita vakua, E_b je dielektrická pevnost nevodivé vrstvy a J_i je proudová hustota iontů na terč. K tomu, aby bylo možné provést prakticky výpočet t_k je samozřejmě třeba vědět, jaké nevodivé vrstvy se mohou pro danou situaci tvořit na terči. V našem případě rozprašování terče B₄C-Me-Si ve směsi argonu a dusíku bylo zjištěno, že z nevodivých vrstev, které by se mohly tvořit na terči, dosahují nejnižších hodnot t_k vrstvy Si₃N₄ a vrstvy BN. S uvážením proudu na terč o hodnotě 1 A, plochy terče 140 cm² a koeficientu sekundární elektronové emise nevodivé vrstvy 0,1 pak bylo možné provést při znalosti relativních permitivit a dielektrických pevností, zjištěných z [117] pro případ Si₃N₄, resp. z [118] pro případ BN, užitím rovnice (4.1.1) výpočet hodnot t_k . Bylo zjištěno, že v případě Si₃N₄ je tato hodnota $t_k = 1023 \mu\text{s}$, v případě kubického BN se pohybuje v rozmezí $t_k = 194 - 581 \mu\text{s}$, zatímco v případě hexagonálního BN dosahuje nejnižších hodnot v rozmezí $t_k = 70 - 210 \mu\text{s}$.

Na základě těchto odhadů a pečlivého experimentálního zkoumání byla nakonec stanovena hodnota $t_1 = 85 \mu\text{s}$, která se ukázala jako zcela vyhovující. Hodnota t_2 byla následně v souladu s cílem udržet dostatečnou depoziční rychlost nastavena na $t_2 = 15 \mu\text{s}$. Perioda pulzního magnetronového naprašování byla tudíž $T = 100 \mu\text{s}$, opakovací frekvence $f = 10 \text{ kHz}$ a střída dosáhla hodnoty $t_1/T = 0,85$. Na závěr této podkapitoly uvedme, že při určování parametrů pulzního magnetronového naprašování pro tuto disertační práci byly významně

využity naše poznatky získané během pulzní přípravy vrstev Si-B-C-N, které jsou popsány ve studiích [A3,113]. Další informace o výbojových charakteristikách při pulzním magnetronovém naprašování budou uvedeny na konkrétním příkladu vrstev Hf-B-Si-C v podkapitole 5.2.1.

4.1.3. Depoziční parametry využité při přípravě vrstev - přehled

Při depozici tenkých vrstev ze systému B₄C-Me-Si byly na základě zkušeností s předchozími výzkumy využity následující depoziční parametry:

- Terč (127×254 mm²): B₄C-Me(0-50%)-Si(0-50%)
- Plynná směs: Ar + N₂
- Tlak plynné směsi: 0,35 – 1,7 Pa²⁷
- Podíl dusíku v plynné směsi: 0 – 50 %
- Výkon v periodě během depozice: 500 – 700 W²⁸
- Opakovací frekvence: 10 kHz (tj. perioda pulzu 100 μs)
- Střída (*duty cycle*): 85%
- Substráty: Si(100) + sklo, popř. SiC
- Teplota držáku substrátů: 450 °C
- Předpětí přivedené na držák substrátů: plovoucí potenciál U_f ≈ -40V
- Vzdálenost terč-substrát: 100 mm

Z uvedeného přehledu je patrné, že některé depoziční charakteristiky byly stálé u všech prováděných experimentů, zatímco jiné se měnily v závislosti na zaměření konkrétní studie. Přesnější informace o nastavení depozičních parametrů pro jednotlivé typy experimentů budou proto uvedeny na odpovídajících místech 5. kapitoly této disertační práce.

4.2. Metody sloužící k charakterizaci vrstev

4.2.1. Prvkové složení vrstev

Prvkové složení vrstev bylo stanoveno užitím Rutherfordovy spektroskopie zpětně odražených iontů (*Rutherford backscattering spectroscopy* – RBS) a metody ERD (*Elastic recoil detection*). Při měření, prováděném v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži u Prahy²⁹, byl využit urychlovač Tandetron MC 4130. Metoda RBS umožnila stanovení obsahů přechodového kovu (zirkonia či hafnia), bóru, uhlíku, křemíku, dusíku, argonu a kyslíku. ERD následně umožnila stanovit obsah vodíku.

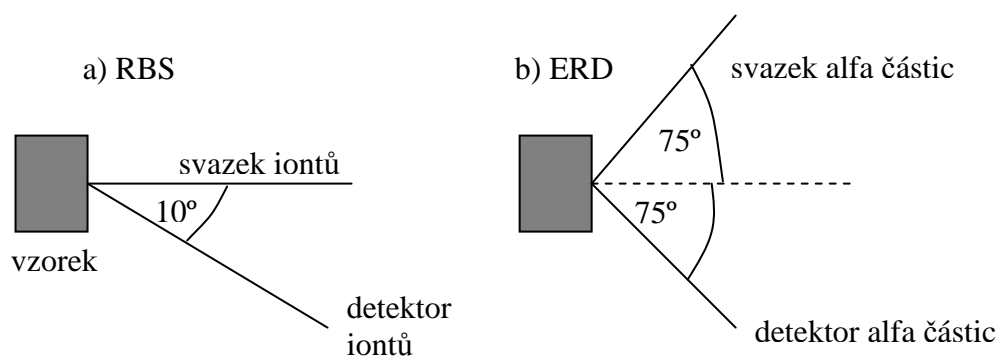
Analytická metoda RBS pracuje s pružným rozptylem energetických iontů (zpravidla protonů či alfa částic s energií desítky až desítky MeV) na atomech testovaného materiálu.

²⁷ Není-li uvedeno jinak, je jako standardní hodnota uvažováno 0,5 Pa.

²⁸ Není-li uvedeno jinak, je jako standardní hodnota uvažováno 500 W.

²⁹ Měření prováděli RNDr. Vratislav Peřina, CSc. a Mgr. Romana Mikšová

Na základě zákonů zachování energie a hybnosti je následně možné z vlastností odražených iontů stanovit hmotnost atomových jader vyskytujících se v zkoumaném materiálu. V případě, že k odrazu nedojde hned na povrchu vzorku, ztrácejí ionty energii, což umožňuje stanovit i hloubkový profil prvkového složení. Ve svém důsledku tak RBS dává informaci o prvkovém složení v závislosti na hloubce a následně i o hustotě materiálu. Metoda RBS však neumožňuje stanovit obsah vodíku, který se vyznačuje velmi lehkými jádry.



Obrázek 4.2.1 – Schematické uspořádání pro měření prvkového složení pomocí metod RBS (a) a ERD (b).

Energetické částice dopadaly v případě RBS na vzorek kolmo a po odrazu byly detekovány pod úhlem 10° , jak je naznačeno na obrázku 4.2.1(a). K oddělení jednotlivých zkoumaných prvků je nutné pro každý z nich použít jinou energii protonů. V některých případech (například pro stanovení kyslíku) je nutné použít alfa částice. Následně je třeba provést kompilace spekter získaných pro jednotlivé typy částic a jejich energie. Vyhodnocení se provádí pomocí software GISA [119] s užitím účinných průřezů uvedených v databázi IBANDL [120]. Toto vyhodnocení se vzhledem k poměrně velkému množství prvků neobejde bez jistých metodologických problémů, které je možné řešit způsobem popsáním ve studii [B12]. Zde jsou rovněž uvedeny podrobné informace týkající se způsobu stanovení jednotlivých prvků. Přesnost metody RBS je zpravidla zhruba 1 – 2 at.%. K jistým problémům dochází při určení prvkového složení u vrstev obsahujících hafnium vyznačujícím se značnou relativní atomovou hmotností. Bližší informace k tomuto tématu budou uvedeny v podkapitole 5.2.2.

Analytická metoda ERD využívá odraz alfa částic o energii 2,5 MeV dopadajících na vzorek pod úhlem 75° a jejich detekce po odrazu rovněž pod úhlem 75° (viz obr. 4.2.1(b)). Díky vyšší hmotnosti dopadajících částic a velkému úhlu je možné touto metodou detekovat i velmi lehká jádra vodíku. Výsledky z ERD jsou vyhodnoceny pomocí software SIMNRA [121], přesnost měření je zhruba 0,1 – 0,2 at.%.

4.2.2. Struktura a mikrostruktura vrstev

Struktura připravených tenkých vrstev byla studována užitím rentgenovské difrakce (*X-Ray Diffraction* – XRD) v laboratoři Katedry fyziky ZČU³⁰. Jedná se o nedestruktivní techniku založenou na pravidelném uspořádání atomů v krystalickém materiálu. Základním vztahem XRD je tzv. Braggova rovnice ve tvaru:

$$2d\sin\theta = k\lambda, \quad (4.2.1)$$

kde d je vzdálenost mezi dvěma rovinami, θ je úhel, který svírá rovina vzorku s dopadajícím paprskem, k je řád reflexe a λ je vlnová délka použitého rentgenového záření. Výsledkem měření je rentgenogram obsahující difrakční píky, z nichž lze při znalosti prvků nacházejících se v materiálu a s využitím příslušné rentgenografické databáze [122] stanovit, jaké krystalické fáze se ve vzorku vyskytují. Měření bylo provedeno na difraktometru PANalytical X'Pert PRO v Bragg–Brentanově uspořádání. Zdrojem rentgenového záření byla rentgenka Cu-K α (40 kV, 40 mA) a vlnová délka tohoto záření byla $\lambda = 0,154433$ nm. Záření Cu-K β bylo během měření odfiltrováno použitím niklového filtru. Pro samotné snímání rentgenového záření při rychlosti 0,02°/s byl použit polovodičový detektor X'Celerator. Výstupní data byla následně analyzována programovým balíkem HighScore Plus PANalytical.

Mikrostruktura vrstev byla zjišťována transmisí elektronovou mikroskopií s vysokým rozlišením (HRTEM) a elektronovou difrakcí z vybrané oblasti (SAED)³¹. K měření, realizovaném v příčném řezu, byl využit elektronový mikroskop Hitachi H-9500. Vzorky byly připraveny složitou procedurou zahrnující broušení, leštění a další komplexní procesy.

4.2.3. Ab-initio výpočty struktury vrstev

K získání informace o možnostech vzniku kubických tuhých roztoků Me(B_xC_yN_{1-x-y}) ve zkoumaných tenkovrstvých materiálech byly na katedře fyziky ZČU realizovány ab-initio výpočty³². V případě kubických tuhých roztoků byl využit program PWscf [123], v tomto případě pracující s periodickou kubickou buňkou obsahující 8 atomů. Atomová jádra a vnitřní elektronové slupky byly reprezentovány pseudopotenciály Vanderbiltova typu [124]. Pro valenční elektrony byly řešeny Kohn-Shamovy rovnice. Valenční funkce těchto elektronů byly rozvinuté v bázi rovinných vln s maximální energií 30 Ry. Pro vzorkování první Brillouinovy zóny byla využita Monkhorstova-Packova mřížka obsahující 6x6x6 (ve vybraných případech pro kontrolu až 12x12x12) bodů. Výstupem výpočtů byly - vedle formovací energie E_{form} pro daný tuhý roztok vzhledem k srovnávaným fázím³³ - rovněž objemový modul B a mřížková konstanta a_0 příslušných kubických tuhých roztoků. Uvedené

³⁰ Měření prováděl Ing. Radomír Čerstvý.

³¹ Měření byla realizována na University of Texas at Arlington ve skupině prof. Efstathiose Meletise.

³² Výpočty prováděl doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

³³ Tato formovací energie je dána rozdílem formovací energie tuhého roztoku a formovací energie srovnávaných fází. Například v případě tuhého roztoku ZrB_{0,5}N_{0,5} je vůči kubickému ZrN a hexagonálnímu ZrB₂ a Zr dána vztahem $E_{form} = E_{ZrB_{0,5}N_{0,5}} - 0,5E_{ZrN} - 0,25E_{ZrB_2} - 0,25E_{Zr}$. Koeficienty 0,5 a 0,25 jsou stanoveny na základě požadavku, aby se počty atomů jednotlivých prvků na levé a pravé straně rovnice rovnaly.

veličiny byly zjištěny fitováním pro nejméně 10 různých energií E spočítaných pro různé objemy na základě tzv. Birchovy stavové rovnice [125] ve tvaru

$$E-E_0 = 9/8BV_0((V_0/V)^{2/3}-1)^2 + 9/16B(B'-4)V_0((V_0/V)^{2/3}-1)^3 + \dots, \quad (4.2.2)$$

kde V a V_0 jsou objem a preferovaný objem odpovídající nejnižší energii E_0 a B' je derivace objemového modulu podle tlaku. Přesnost stanovených formovacích energií, zjištěná na základě testů konvergence vůči parametrům výpočtu, byla lepší než 2 meV na atom.

Připomeňme, že formovací energie tuhého roztoku větší než nula odpovídá tomu, že tento tuhý roztok není termodynamicky preferovaný vůči srovnávaným fázím. Hodnoty menší než nula svědčí o opaku. Při srovnání s experimentem je třeba vzít do úvahy skutečnost, že magnetronové naprašování je výrazně nerovnovážný proces a mohou při něm tudíž vzniknout i metastabilní tuhé roztoky, které nejsou termodynamicky preferovány. Navíc vzhledem ke skutečnosti, že kubická buňka, využitá při výpočtech, obsahovala omezený počet 8 atomů, jsou spočtené formovací energie tuhých roztoků horními odhady skutečných hodnot. Ve skutečnosti (v případě méně pravidelného rozložení atomů jednotlivých prvků) mohou být tyto hodnoty poněkud menší. Spočtené mřížkové konstanty však umožňují efektivně srovnat výsledky ab-initio výpočtů struktury s experimentálními výsledky z XRD. To dává možnost získat informaci o tom, zda je možné přisoudit pozorované difrakční píky tuhému roztoku a jaké je případně složení tohoto roztoku.

4.2.4. Tloušťka a vnitřní pnutí ve vrstvách

Pro stanovení tloušťky vrstev, která se u různých zkoumaných materiálů pohybovala v rozmezí zhruba 1 – 6 μm , a jejich vnitřního pnutí byl využit profilometr Dektak 8 Stylus Profiler od firmy Veeco. Měření zde probíhá mechanicky, když diamantový hrot zatížený určenou silou kopíruje profil zkoumaného vzorku po zvolené dráze. Hrot je spojen s jádrem LVDT (Linear Variable Differential Transformer), které na základě vertikální polohy vytvoří odpovídající signál. Celý systém je umístěn na stolku, u něhož je efektivně minimalizován vliv vibrací podlahy.

Stanovení tloušťky vrstvy je založeno na proměření profilu rozhraní vrstva–substrát vzniklého zakrytím části substrátu během depozice. Hodnoty vnitřního pnutí ve vrstvách byly vypočteny na základě průhybu křemíkového substrátu o rozměrech 35×5 mm před a po depozici vrstvy. Tento průhyb byl stanoven profilometrem. K výpočtu posloužila Stoneyho formule [126] ve tvaru

$$\sigma = E_s/(1-\nu_s)(d_s^2/d_f)(1/R_2-1/R_1), \quad (4.2.3)$$

kde E_s je Youngův modul substrátu, ν_s Poissonovo číslo substrátu, d_s je tloušťka substrátu (v našem případě typicky 380 nm), d_f je tloušťka vrstvy, R_1 je průhyb (poloměr křivosti) samotného substrátu a R_2 je průhyb substrátu s vrstvou. Větší hodnota R_1 než R_2 odpovídá

kladným hodnotám a tedy tahovému pnutí. Opačná situace záporným hodnotám a tudíž pnutí tlakovému (viz podkapitola 2.3.1).

4.2.5. Morfologie povrchu vrstev

Morfologie povrchu uvažovaných tenkých vrstev byla zkoumána pomocí mikroskopie atomárních sil (*Atomic force microscopy* – AFM). Jedná se o techniku používanou od roku 1986 k trojrozměrnému a velmi přesnému zobrazení povrchu materiálu. Základní součástí AFM je velmi ostrý hrot upevněný na ohebném nosníku. Existuje několik různých režimů, na nichž může AFM fungovat.

Jedním z nejtypičtějších je kontaktní režim s proměnným ohnutím nosníku, kdy se hrot pohybuje po povrchu vzorku a v důsledku toho dochází v závislosti na nerovnostech povrchu ke změnám v prohnutí nosníku. Tyto změny jsou následně detekovány pomocí laserového paprsku, který se odráží od prohnutého nosníku a poté dopadá na citlivý fotodetektor. Když dojde ke změně prohnutí nosníku, změní se i úhel dopadu svazku na nosník. V důsledku toho laserový paprsek dopadne do jiného místa fotodetektoru. Bude-li fotodetektor citlivý na místo dopadu svazku, může se z jeho výstupu určit ohnutí nosníku a následně lze (při známých vlastnostech nosníku) vyhodnotit změny na povrchu materiálu.

U drsných vzorků může při užití tohoto režimu dojít k poškození hrotu. Proto je u nich často upřednostňován kontaktní režim s konstantním ohnutím nosníku, kdy se v každém měřeném bodě srovná aktuální hodnota ohnutí s předem pevně nastavenou hodnotou. Jakmile se tyto hodnoty liší, nosník s hrotem se přiblíží nebo oddálí od vzorku o vzdálenost x tak, aby se hodnota prohnutí znovu shodovala s hodnotou, jež byla nastavena. Místo velikosti prohnutí nosníku měřené užitím laserového paprsku, se pak k sestavení obrazu využijí hodnoty stanovené pro jednotlivé body.

AFM je možné realizovat rovněž bezkontaktně, kdy mezi hrotem a povrchem není přímý mechanický kontakt a oba objekty na sebe působí pouze prostřednictvím van der Waalsovy síly. Tato síla je však velmi malá, a proto se AFM v uvedeném režimu zpravidla realizuje tak, že je příslušný nosník rozkmitáván. Velikost amplitudy kmitů je závislá na vzdálenosti hrotu a vzorku a je z ní tudíž možné provést příslušné vyhodnocení.

Po počítačovém vyhodnocení je u všech výše popsaných režimů možné sestavit 3D obraz povrchu ve zkoumané oblasti a následně stanovit různé veličiny týkající se drsnosti povrchu. Nejpoužívanější z nich je tzv. průměrná drsnost (*average roughness* – R_a), která je definována jako aritmetický průměr absolutních hodnot odchylek naměřených v jednotlivých bodech od průměrné hodnoty.

V našem případě³⁴ byl využit přístroj SmartSPM od firmy AIST-NT pracující v nekontaktním režimu s rozkmitáním nosníku. Amplituda kmitů nosníku byla v rozmezí 150 – 200 nm, jeho rezonanční frekvence poté 360 – 400 kHz. Pro analýzu naměřených dat a odstranění chyb, způsobených šumem, byl využit software Image analysing & processing od firmy AIST-NT. Měření bylo realizováno na oblasti o rozměrech $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Oblast byla vybrána tak, aby odpovídala tomu, co je typické pro vzorek jako celek a bylo tudíž možné zjištěné poznatky věrohodně použít k popisu zkoumané tenké vrstvy. Vedle sestavení 3D obrazu byla rovněž vypočítána průměrná drsnost R_a .

4.2.6. Mechanické vlastnosti vrstev

Indentační tvrdost materiálu H je zpravidla chápána jako odpor, který klade analyzovaný vzorek při vnikání cizího tělesa přesných geometrických rozměrů, tzv. indentoru. Pro měření tvrdosti tenkých vrstev se používají různé indentační metody jako třeba Vickersova, Berkovichova, Knappova či Rockwellova lišící se především tvarem indentoru. Určitá komplikace spočívá v tom, že hodnoty získané různými metodami není možné jednoduše srovnávat. V našem případě byla k určení tvrdosti využita hojně rozšířená metoda Vickersova založená na pronikání diamantového jehlanu o vrcholovém úhlu 136° do vrstvy.

Vedle tvrdosti H patří k významným mechanickým vlastnostem tenkých vrstev rovněž efektivní Youngův modul E^* , který je definován vztahem $E^* = E/(1-\nu^2)$, kde E je Youngův modul a ν Poissonovo číslo, a elastická vratnost W_e udávající v procentech podíl elastické složky deformační práce během procesu zatěžování a odlehčování. Všechny tyto veličiny byly měřeny pomocí ultramikroindentoru Fischerschope H-100B. Tento přístroj automaticky zaznamenává hloubku vtisku diamantového hrotu Vickersova typu během zvětšování zatěžovací síly až k přednastavenému maximu, jež může být maximálně 1 N, a během následného snižování této zátěže až k nule. Nastavit je možné rovněž dobu zatěžování a odlehčování, případně dobu, po kterou je nastavena maximální zátěž. Při nastavování maximální zátěže je nutné dodržet několik významných pravidel daných mimo jiné normou ISO:14577-1:2002 [127]:

1) Maximální hloubka vpichu nesmí překročit 10% tloušťky vrstvy; v opačném případě jsou změřené mechanické vlastnosti ovlivněny substrátem.

2) Maximální hloubka vpichu nesmí být nižší než třicetinásobek průměrné drsnosti vrstev, což prakticky znemožňuje korektně měřit drsnost u tenkých vrstev s velmi vysokou povrchovou drsností³⁵.

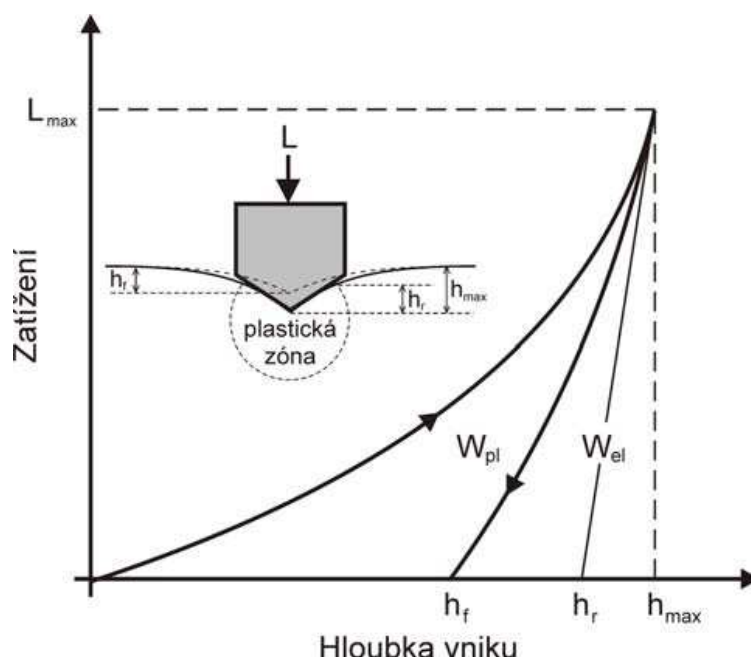
³⁴ Měření pomocí AFM realizoval Ing. Jiří Rezek.

³⁵ Všechny vrstvy popisované v této práci vykazovaly velmi nízkou povrchovou drsnost $R_a \leq 2$ nm. Díky tomu nenastával se splněním uvedeného požadavku problém.

3) Měření při nízkých zátěžích pod 10 mN vede i v případě splnění požadavků podle předchozích bodů k signifikantnímu nadhodnocení tvrdosti a elastické vratnosti vrstev.

Na základě podrobného zjišťování vlivu nastavené zátěže na získané hodnoty mechanických vlastností u všech typů námi zkoumaných vrstev jsme dospěli k poznatku, že korektní hodnoty tvrdosti je u vrstev popisovaných v této disertační práci možné získat pro hodnoty maximální zatěžovací síly v rozmezí 20 – 50 mN v závislosti na jejich tloušťce. Dále bylo zjištěno, že doba zatěžování a odlehčování, resp. doba, po kterou je nastavena maximální zátěž, prakticky nemá vliv na naměřené hodnoty. Při všech měřeních popsanych v této disertační práci tak byla nastavena doba zatěžování 20 sekund, doba trvání maximální zátěže 5 sekund a doba odlehčování 20 sekund. Vždy bylo provedeno 25 vpichů. Prezentované hodnoty jsou dány průměrováním obdrženyh výsledků. Směrodatná odchylka ani další statistické zpracování naměřenyh hodnot není v této disertační práci uvedeno, je však možné říci, že hodnota směrodatné odchylky není větší než 1-2 GPa.

Výsledné hodnoty mechanických vlastností pro jednotlivé vpichy byly získány na základě automatizované analýzy zatěžovacích a odlehčovacích křivek provedené v souladu s poznatkem ze studií [128,129]. Tvar uvedených křivek je patrný z obrázku 4.2.2.



Obrázek 4.2.2 – Zatěžovací, resp. odlehčovací křivka a schématické znázornění vnikání indentoru do materiálu při měření mikrotvrdosti. Převzato ze [113].

Mikrotvrdost tenkých vrstev je počítána dle vztahu

$$H = F_{max}/(24,5h_c^2), \quad (4.2.4)$$

kde F_{max} je přednastavená maximální zatěžovací síla a h_c je tzv. korigovaná hloubka vniku, která je v případě indentoru tvaru jehlanu definována jako

$$h_c = h_{max} - 0,75(h_{max} - h_r), \quad (4.2.5)$$

kde h_{max} je maximální hloubka vpichu a h_r pak tzv. plastická hloubka (průsečík tečny horní části odlehčovací křivky s osou x , viz. obr. 4.2.2).

Určení elastické vratnosti je založeno na následující úvaze: Celková plocha pod zatěžovací křivkou udává celkovou deformační práci W_i při měření. Tato práce má dvě složky, plastickou W_p a elastickou W_{el} . Plastická práce W_p je udána plochou ohraničenou zatěžovací a odlehčovací křivkou, elastickou práci W_{el} pak můžeme stanovit z plochy pod odlehčovací křivkou. Hodnota $W_e = (W_{el} / W_i)100$ [%] se pak nazývá elastická vratnost a její pomocí je možné vyjádřit elasticitu daného materiálu.

Z lineární části odlehčovací křivky, tedy ze směrnice tečny k horní části této křivky, je pak možno určit modifikovaný Youngův modul pružnosti E^* . Platí pro něj vztah:

$$E^* = \frac{E_r \cdot E_i}{E_i - E_r \cdot (1 - \nu_i^2)}, \quad (4.2.6)$$

kde E_i je modul indentoru, ν_i jeho Poissonův poměr (pro diamantový indentor je tato hodnota 0,07) a pro tzv. redukovaný modul indentačního kontaktu E_r platí vztah:

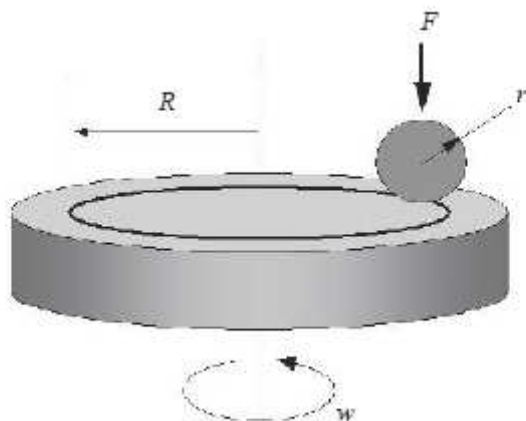
$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot C \cdot \sqrt{A_p}}, \quad (4.2.7)$$

kde A_p je plocha vytvořená vtiskem indentoru do materiálu a hodnota C odpovídá derivaci dh/dF na odlehčovací křivce v bodě maximálního zatížení.

Z výše uvedených veličin je pak samozřejmě možné bez problému stanovit poměry H/E^* resp. H^3/E^{*2} , jejichž významu byla věnována pozornost v 2. kapitole této práce.

4.2.7. Tribologické vlastnosti vrstev

Tribologickými vlastnostmi tenkých vrstev rozumíme koeficient tření μ a koeficient rychlosti otěru k . Bezrozměrný koeficient tření $\mu = F_t/F_n$ je definován jako podíl třecí síly F_t působící proti směru pohybu k normálové síle F_n . Koeficient rychlosti otěru $k = V/(Fl)$, kde V je úbytek materiálu při tribologickém testu, F zatěžovací síla a l dráha, se pak udává v jednotkách $m^3/(Nm)$ a popisuje, jaký objem vrstvy byl odstraněn při tribologickém testu, realizovaném na dráze 1 m se zatěžovací silou 1 N.



Obrázek 4.2.3 – Schéma tribologického testu v konfiguraci ball-on-disk. Převzato ze [130].

Ke zjištění tribologických vlastností zkoumaných tenkých vrstev byl využit tribometr CSM Instruments³⁶. Tento tribometr pracuje v konfiguraci ball-on-disk, kdy je na povrch vrstvy přesně stanovenou silou přitlačena kulička. Podložka se vzorkem následně rotuje zvolenou rychlostí a na rameni nesoucím kuličku je snímána třecí síla, z níž je automaticky vyhodnocována aktuální hodnota koeficientu tření. Po skončení tribologického testu byl poté užitím profilometru Dektak (viz podkapitola 4.2.4) změřen profil dráhy na 4 náhodně vybraných místech. Z profilu byl určen úbytek materiálu, který byl díky znalosti dráhy a zatěžovací síly následně přepočítán na koeficient rychlosti otěru. Je známo, že především hodnoty koeficientu tření mohou být výrazně závislé na vlhkosti vzduchu. Je tudíž nutné při tribologickém testu měřit a následně uvádět i tuto veličinu.

V našem případě byly použity následující parametry tribologického testu:

- Použitá kulička: WC (karbid wolframu) o průměru 6 mm
- Poloměr tribologické dráhy: 3 mm
- Délka dráhy: 500 m (tj. 26525 otáček)
- Zatěžovací síla: 2 N
- Rychlost rotace: 5 cm/s
- Relativní vlhkost: přibližně 30 %

Ve výsledkové části jsou uváděny vždy pouze stabilizované hodnoty koeficientu tření získané po dostatečně dlouhém čase.

4.2.8. Elektrické vlastnosti vrstev

³⁶ Měření prováděl Ing. Zbyněk Soukup, Ph.D.

Z elektrických vlastností vrstev byla zkoumána jejich elektrická vodivost (konduktivita), jež je označována písmenem γ a její jednotkou je siemens na metr [S/m]. Elektrická vodivost je chápána jako konstanta úměrnosti ve vzorci $j = \gamma E$, jenž je vyjádřením Ohmova zákona v diferenciálním tvaru a dává do souvislosti proudovou hustotu j s intenzitou elektrického pole E . Častěji než elektrická vodivost se uvádí tzv. měrný elektrický odpor (rezistivita), který je označován písmenem ρ a jeho jednotkou je ohmmetr (Ωm). Mezi oběma veličinami platí jednoduchý vztah $\gamma = 1/\rho$.

K měření měrného elektrického odporu zkoumaných tenkých vrstev byla použita klasická čtyřbodová metoda³⁷, jejíž princip byl poprvé popsán ve studii [131]. Metoda je založena na přiložení čtyř ostrých hrotů³⁸ kolmo k povrchu tenkovrstvého materiálu. Jako materiál hrotů je využit wolfram, který vykazuje dostatečně vysokou tvrdost. Vnější párem hrotů prochází přednastavený proud I ze stejnosměrného zdroje. Tento proud je měřen mikroampérmetrem. Na vnitřním páru hrotů je poté dostatečně citlivým voltmetrem určován rozdíl potenciálů U . Podrobněji je způsob měření popsán v [132].

Měrný elektrický odpor je pak pro tenkovrstvé materiály proměřované ve vzdálenosti alespoň 5 mm od okraje vzorku vypočítán pomocí následující poloempirické formule, která zohledňuje tloušťku vrstvy, teplotu a plošný rozměr vzorku:

$$\rho = (U/I)bCK_t \quad (4.2.8)$$

Zde b je tloušťka vrstvy, C korekční faktor závislý na plošném rozměru vzorku (v případě našich vzorků o rozměrech zhruba 20×20 mm nabýval hodnoty $C = 4,45$) a K_t je korekční faktor pro teplotu, který lze vyjádřit vztahem $K_t = 1 + 0,01(t-24)$, kde t je teplota ve stupních Celsia.

Měření bylo prováděno na skleněném substrátu a pro kontrolu rovněž na křemíkovém substrátu, přičemž mezi zjištěnými výsledky nebyl pozorován významný rozdíl. V případech, kdy vrstvy vykazovaly špatnou adhezi ke skleněnému substrátu, bylo měření prováděno pouze na křemíku. Vždy bylo realizováno několik měření při různém natočení vzorku, přičemž výsledná hodnota byla získána průměrováním výsledků těchto měření. Pomocí různého nastavení proudu I je možné provést při pečlivém nastavení všech parametrů spolehlivé měření pro materiály s měrným elektrickým odporem v rozmezí $10^{-6} - 10^7 \Omega\text{m}$. V tomto rozmezí chyba měření nepřekračuje 5 % z naměřené hodnoty. Při nižších či vyšších měrných elektrických odporech se chyba již výrazně zvětšuje a použití čtyřbodové metody se stává nevyhovujícím.

4.2.9. Optické vlastnosti vrstev

³⁷ Měření prováděl Ing. Pavel Mareš.

³⁸ Vzdálenost vedlejších hrotů je vždy 1,047 mm.

Optickými vlastnostmi pevných látek rozumíme především index lomu n a extinkční koeficient k ³⁹. Index lomu udává, kolikrát je v daném prostředí elektromagnetické záření pomalejší, než je tomu ve vakuu. Extinkční koeficient vystihuje transparentci materiálu, přičemž velmi nízké hodnoty odpovídají vysoké transparentci (tj. minimálnímu pohlcení záření látkou). Obě uvedené bezrozměrné veličiny jsou pochopitelně závislé na vlnové délce použitého záření, je tudíž nutné je uvádět buď jako funkci vlnové délky nebo jako hodnoty pro jednu konkrétní vlnovou délku.

Optické vlastnosti zkoumaných tenkých vrstev pro vlnovou délku použitého světla 550 nm byly zjišťovány pomocí spektroskopické elipsometrie s proměnným úhlem pomocí přístroje od firmy J.A.Woollam⁴⁰. Měření byla provedena pomocí odraženého paprsku pro úhly dopadu 65, 70 a 75°. Data byla zpracována užitím softwaru WVASE.

Optický model použitý k vyhodnocení dat byl závislý na tom, zda vrstva byla transparentní či nikoliv. V případě netransparentní vrstvy bylo užito modelování pomocí Lorentzových oscilátorů, pro případ transparentní vrstvy byla využita Cauchyova disperzní formule. Spektroskopická elipsometrie sloužila vedle určení indexu lomu a extinkčního koeficientu původní nežíhané vrstvy rovněž k popisu změn, které nastaly během žíhání ve vzduchu. V takovém případě se na povrchu vytváří svrchní vrstva obsahující kyslík⁴¹. Užití optického modelu, postaveného na stejných principech jako u nežíhané vrstvy (tj. Lorentzovy oscilátory v případě netransparence, Cauchyova disperzní formule u dobře transparentního materiálu), poté umožnilo stanovit (za předpokladu, že se optické vlastnosti neoxidované části vrstvy nezměnily) tloušťku povrchové vrstvy a rovněž její index lomu a extinkční koeficient. Spektroskopická elipsometrie nám tak dává důležitou informaci o vlivu žíhání ve vzduchu na materiál a vhodným způsobem tak doplňuje poznatky z termogravimetrie (viz podkapitola 4.2.10) a z rentgenovské difrakce provedené po žíhání.

4.2.10. Oxidační odolnost vrstev ve vzduchu

Oxidační odolnost uvažovaných tenkých vrstev ve vzduchu byla zkoumána pomocí termogravimetrie. Jedná se o techniku umožňující sledovat a následně analyzovat procesy spojené se změnou hmotnosti vzorku při kontinuální změně teploty (tzv. dynamická metoda) nebo v izotermickém režimu (tzv. statická metoda, která v našem případě nebyla využita) [133].

V případě dynamické metody se sleduje závislost aktuální hmotnosti na teplotě $m(T)$. Tato teplota T je zpravidla lineární funkcí času. Významnými parametry je rychlost ohřevu a výsledná teplota, na kterou je materiál zahříván. Výstupem měření je tzv. termogravimetrická

³⁹ Pod pojmem extinkční koeficient je zde chápána imaginární složka komplexního indexu lomu, pod pojmem index lomu jeho reálná složka. Extinkční koeficient zde není možné zaměnit s absorpčním koeficientem uváděným v cm^{-1} a vyskytujícím se například v Lambertově-Beerově zákoně.

⁴⁰ Měření prováděl doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

⁴¹ Tato vrstva může být v závislosti na okolnostech tvořena stechiometrickým oxidem, může mít však i kovový charakter pouze s malým obsahem kyslíku a velmi vysokým extinkčním koeficientem.

křivka udávající právě závislost změny hmotnosti na teplotě. V závislosti na okolnostech může docházet k poklesu hmotnosti, nebo naopak k jejímu nárůstu. Samozřejmě je možné i to, že v některých teplotních intervalech bude docházet k poklesu díky převaze procesů jej způsobujících, zatímco v jiné části převáží trendy vedoucí k nárůstu hmotnosti. Hlavní procesy, které ovlivňují změny hmotnosti, a je tudíž možné je pomocí termogravimetrie sledovat, jsou [134]:

- Procesy způsobující nárůst hmotnosti vzorku: adsorpce, absorpce a reakce vzorku s plynem.
- Procesy způsobující pokles hmotnosti vzorku: desorpce, dehydratace, sublimace, vypařování, dekompozice, reakce pevná látka – pevná látka a pevná látka – plyn.

Termogravimetrické analýzy vrstev uvažovaných v této disertační práci byly provedeny na vysokoteplotním symetrickém termogravimetru SETARAM TAG 2400. Teplotní rozsah přístroje ve vzduchu je 20 – 1750 °C, jeho hmotnostní rozlišení dosahuje 0,03 µg, maximální hmotnostní rozsah je ±200 mg. Symetrickým uspořádáním termogravimetru se eliminuje efekt vztlaku na vzorek od proudícího plynu při zvyšující se teplotě. Vzorek byl umístěn v otevřeném safírovém kelímku. Hmotnostní diference byla zjišťována vzhledem k prázdnému referenčnímu kelímku, který byl rovněž zahříván. Teplota byla měřena termočlánkem. Každý vzorek byl podroben jednomu měřicímu cyklu. Získané hmotnostní změny byly přepočítány a vztaheny na plochu 1 cm². Samotné změny hmotnosti vzorku jsou měřeny pomocí elektronických vah, jejichž funkce je podrobněji popsána například v [113].

Jako vzorky pro testy oxidační odolnosti byly v případě do 1300 °C použity vrstvy nadeponované z jedné strany na substrát, jímž byl oboustranně leštěný křemík o rozměrech 10×10×0,381 mm³. V případě testu do 1700 °C nebylo možné křemíkový substrát použít v důsledku poměrně nízké teploty tání Si (1414 °C). Proto byla vrstva připravena na substrát tvořený karbidem křemíku SiC, u něhož uvedený problém nenastává. Vzorky byly poté testovány v protékajícím syntetickém vzduchu (80 % N₂ + 20 % O₂) při atmosférickém tlaku a průtoku 1 l/hod. Ohřev z pokojové teploty na výslednou teplotu (tj. 1300 °C nebo 1700 °C) byl realizován stálou rychlostí 10 °C/min. Po dosažení cílové teploty bylo bez prodlevy zahájeno chlazení zkoumaného vzorku konstantní rychlostí 30 °C/min. Výsledná křivka zachycuje pouze změny hmotnosti při ohřevu vzorku, nikoliv případné další změny, k nimž dochází během jeho chlazení. Naměřená termogravimetrická křivka samotného substrátu Si nebo SiC o stejné ploše bez nadeponované vrstvy byla následně využita k eliminaci vlivu oxidace samotného substrátu na termogravimetrickou křivku vrstvy. Příslušné hodnoty tedy byly odečteny od odpovídající křivky vrstvy se substrátem tak, aby byl zaznamenán pouze vliv oxidace samotné vrstvy.

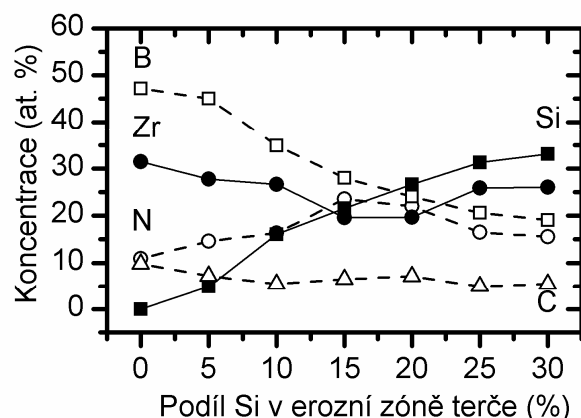
5. Výsledky a diskuze

5.1. Tvrdé nanokompozitní vrstvy Zr-Si-B-C-N se zvýšenou otěruvzdorností a oxidační odolností

V podkapitole 2.4 jsou uvedeny výsledky studie zaměřené na pulzní magnetronové naprašování vrstev Zr-B-C-N. V rámci této studie byla připravena vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$ s vysokou tvrdostí 37 GPa, nízkým tlakovým pnutím 0,4 GPa, vysokou elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor $2,2 \times 10^{-6} \Omega m$) a vysokou odolností proti oxidaci ve vzduchu do 650 °C. Tento tenkovrstvý materiál je vzhledem k jeho struktuře možné označit jako vrstvu typu ZrB_2 , přičemž poměr B/Zr je zde zdatelně větší než 2, což je pravděpodobně příčinou jeho vysoké tvrdosti díky přebytku bóru na hranicích sloupců (viz poznatky z podkapitoly 2.2.2). V literatuře lze najít informace o tom, že přidání křemíku do vrstev na bázi diboridů přechodových kovů má pozitivní vliv na jejich oxidační odolnost [10] a adhezi k průmyslově významným substrátům [135]. Dále se ukazuje, že optimalizace prvkového složení u vrstev Ti-Si-B-N umožňuje získat nanokompozitní materiály tvořené nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Ti(B,N)_2$ obklopenými amorfní maticí na bázi Si_3N_4 [70]. Tyto materiály vykazují velmi slibné mechanické a tribologické vlastnosti. K jejich získání je třeba docílit poměru obsahu prvků (B+N)/Ti velmi blízkého hodnotě 2, což znamená, že poměr B/Ti musí být menší než 2.

Tenké vrstvy Zr-Si-B-C-N byly připraveny pulzním magnetronovým rozprašováním složeného terče $B_4C-Zr-Si$. Podíl Zr v erozní zóně terče byl konstantně 25 % tak, aby byl dosažen poměr obsahů prvků B/Zr menší než 2. Podíl křemíku v erozní zóně terče (dále značen zkratkou $[Si_{target}]$) se měnil po 5 % v rozmezí 0-30 %. Vrstvy byly deponovány v plynné směsi argonu a dusíku o celkovém tlaku 0,5 Pa, přičemž podíl dusíku ve směsi byl konstantně 5 %. Všechny ostatní depoziční podmínky jsou patrné z přehledu v podkapitole 4.1.3. Hlavním cílem této studie bylo v souladu s výše uvedeným prozkoumat vliv $[Si_{target}]$ na prvkové složení, strukturu, mechanické, tribologické a elektrické vlastnosti vrstev. Pozornost byla věnována rovněž oxidační odolnosti materiálu. Jedná se o součást komplexního výzkumného programu zaměřeného na přípravu nových multifunkčních tenkovrstvých materiálů ze systému Zr-Si-B-C-N, jež by mohly být využity jako tvrdé ochranné vrstvy s vysokou odolností proti oxidaci a korozi při vysokých teplotách. Výsledky této studie o vrstvách Zr-Si-B-C-N jsou předmětem článku [A4] a byly prezentovány na mezinárodních konferencích v rámci publikací [B9, B13].

5.1.1. Prvkové složení



Obrázek 5.1.1 – Prvkové složení nežíhaných vrstev Zr-Si-B-C-N deponovaných s konstantním podílem 25 % Zr a proměnným podílem 0-30 % Si v erozní zóně terče a v plynné směsi argonu a dusíku s konstantním podílem dusíku 5 %.

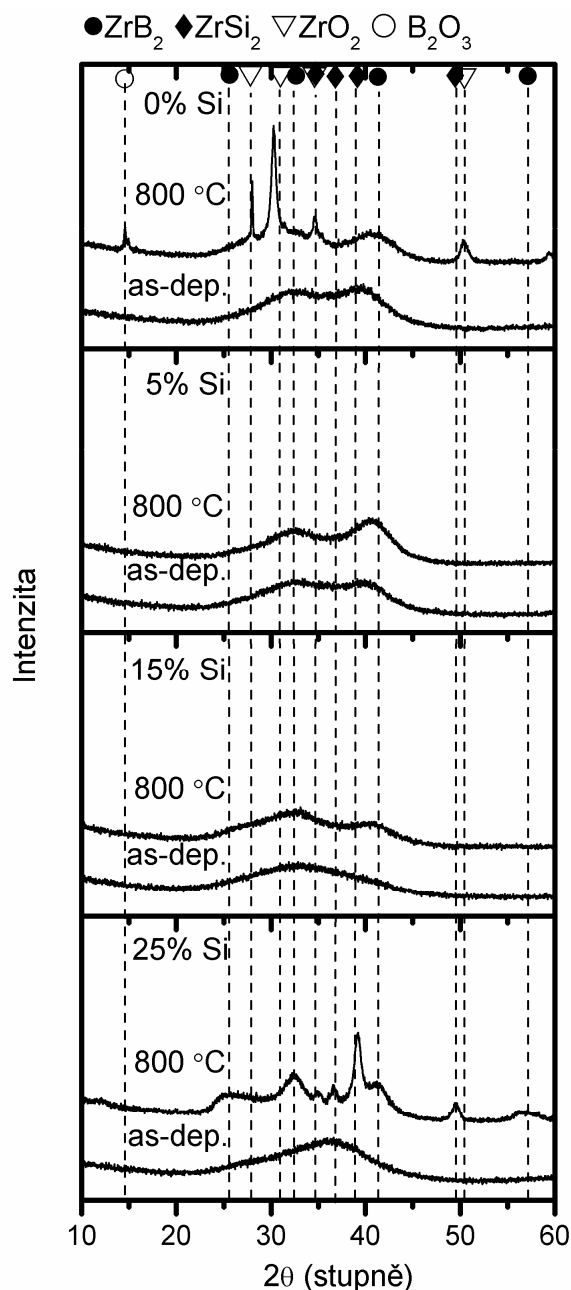
Na obrázku 5.1.1 je v atomových procentech (at. %) uvedeno prvkové složení nežíhaných vrstev Zr-Si-B-C-N. Je patrné, že rostoucí $[Si_{target}]$ až na hodnotu 30 % má za následek postupný nárůst obsahu křemíku ve vrstvách až na 33 at. %, jenž je doprovázen poklesem obsahu bóru ze 47 at. % v případě vrstvy bez křemíku na 19 at. % a uhlíku z 10 na 5 at. %. To je způsobeno především klesajícím podílem B_4C v erozní zóně terče ze 75 na 45 %. Obsah dusíku ve vrstvách nejprve roste z 11 na 22-23 at. % s rostoucím podílem $[Si_{target}]$ na 20 %, zatímco obsah zirkonia vykazuje v této oblasti pokles z 31 na 20 at. %. Další nárůst $[Si_{target}]$ z 20 na 30 % poté vede k nárůstu obsahu zirkonia ve vrstvách Zr-Si-B-C-N z 20 na 26 at.% a naopak k poklesu obsahu dusíku z 22 na 16 at.%. To je pravděpodobně způsobeno silnějším rozprašováním atomů Zr ze zirkoniových proužků, které jsou méně pokryty nitridem zirkonia v důsledku intenzivnější spotřeby dusíku během reaktivní magnetronové depozice s $[Si_{target}] > 20$ %. Toto vysvětlení je podpořeno znatelným nárůstem depoziční rychlosti z 1,3 $\mu\text{m/h}$ na 1,8 $\mu\text{m/h}$, jehož bylo dosaženo při zvýšení $[Si_{target}]$ z 20 na 30 %. Je třeba uvést, že součet obsahů zirkonia a dusíku ve vrstvách je prakticky nezávislý na obsahu křemíku a pohybuje se v úzkém rozmezí 41-43 at.%. Obsah vodíku v objemu vrstev se pohybuje v rozmezí 0,4-0,8 at.% a obsahy kyslíku a argonu jsou prakticky zanedbatelné.

5.1.2. Struktura

Na obrázku 5.1.2 jsou uvedeny difrakční obrazce 4 vybraných vrstev Zr-Si-B-C-N připravených při $[Si_{target}] = 0$ %, 5 %, 15 % a 25 %. V každém z případů je uveden obrazec nežíhané vrstvy a téže vrstvy po žíhání ve vzduchu do 800 °C (podrobnosti v podkapitole 5.1.6). Difrakční obrazce, odpovídající zbylým zkoumaným vrstvám Zr-Si-B-C-N, nepřinášejí žádnou kvalitativně novou informaci o závislosti struktury na obsahu křemíku, a proto nejsou na obrázku uvedeny. Poznamenejme, že difrakční obrazce získané po žíhání nám napomohly při identifikaci některých slabých a rozšířených difrakčních píků, které byly pozorovány v difrakčních obrazcích nežíhaných vrstev.

Z obrázku 5.1.2 je patrné, že nežíhaná vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ (prvkové složení uvedeno v at.% bez 0,7 at.% vodíku), jež byla připravena z terče B_4C -Zr bez křemíku, je charakterizována dvěma slabými a poměrně širokými difrakčními píky odpovídajícími nanokrystalickému ZrB_2 s hexagonální mřížkou (karta 34-0423 v referenci [122]). V difrakčním obrazci nebyly detekovány žádné píky odpovídající krystalickému ZrC, ZrN nebo BN. To nás vedlo k předpokladu, že atomy uhlíku a dusíku jsou přítomny v amorfnní fázi, nebo případně hrají roli intersticiálních či substitučních atomů v krystalové mřížce ZrB_2 . Na základě těchto úvah může být nežíhaná vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ charakterizována jako nanokompozitní materiál, v němž jsou nanokrystalická zrna ZrB_2 obklopena amorfnní maticí tvořenou pravděpodobně atomy zirkonia⁴², uhlíku a dusíku. To je ve velmi dobré shodě s nedávnými výsledky získanými skupinou z Colorado School of Mines a publikovanými ve studii [25]. Zde byl zkoumán vliv křemíku na strukturu vrstev Ti-Si-B-C-N. Vrstva $Ti_{29}B_{52}C_8N_5$, obsahující 6 at.% kyslíku, jež je analogická naší vrstvě $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ s 0,7 at.% vodíku, byla tvořena nanokrystalickými zrny $Ti(B,C,N)_2$ obklopenými amorfnní maticí obsahující několik fází včetně BN, CN_x , TiO_2 , and B_2O_3 . Informace o fázové struktuře těchto vrstev získané užitím rentgenovské difrakce a fotoelektronové spektroskopie byly podpořeny závěry z transmisní elektronové spektroskopie s vysokým rozlišením, jež byla realizována u podobných vrstev Ti-B-C-N [68].

⁴² Je třeba uvážit, že podíl B/Zr je zřetelně menší než 2.



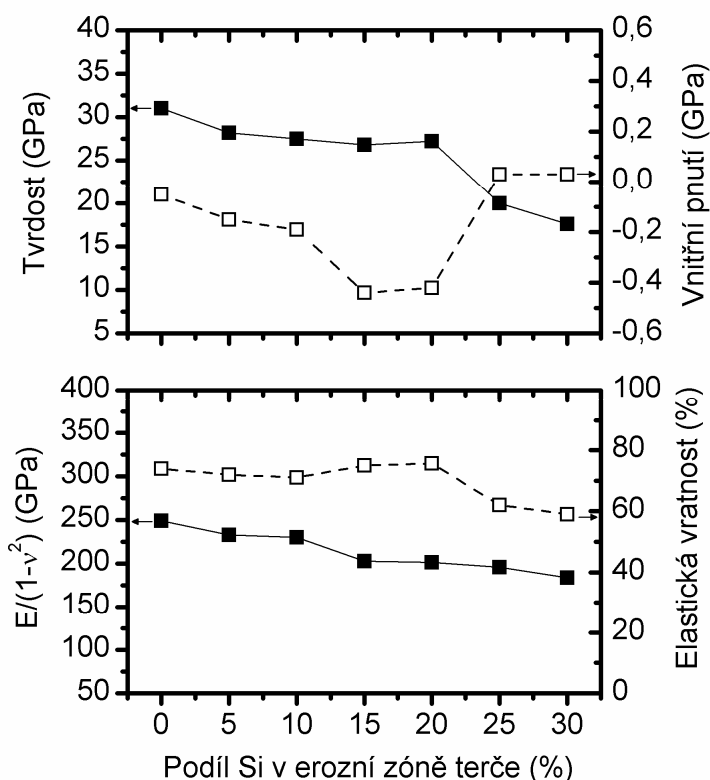
Obrázek 5.1.2 – Difrakční obrazce 4 vybraných vrstev Zr-Si-B-C-N připravených s proměnným podílem Si (0-25 %) v erozní zóně terče před (označení as-dep.) a po žíhání ve vzduchu do 800 °C. Vyznačeny jsou hlavní difrakční píky ZrB_2 , $ZrSi_2$, ZrO_2 a B_2O_3 .

Rostoucí obsah křemíku ve vrstvách Zr-Si-B-C-N má za následek pokles intenzity difrakčních píků odpovídajících ZrB_2 . To je v dobrém souladu s klesajícím obsahem Zr a B ve vrstvách (viz obr. 5.1.1) a s poznatky prezentovanými pro případ vrstev Ti-Si-B-C-N ve studii [25]. V případě vrstvy $Zr_{20}Si_{22}B_{28}C_6N_{23}$ s 0,7 at.% vodíku, jež byla připravena při $[Si_{target}] = 15 \%$, pak nebyly v difrakčním obrazci pozorovány žádné píky, což svědčí o rentgenovskými amorfni struktuře této vrstvy. Další nárůst obsahu křemíku ve vrstvách, jenž je doprovázen rovněž nárůstem obsahu zirkonia a poklesem obsahu bóru, poté vede k tomu, že se v difrakčním obrazci nežíhané vrstvy $Zr_{26}Si_{31}B_{21}C_5N_{16}$ s 0,8 at.% vodíku připravené při $[Si_{target}] = 25 \%$ objevuje slabý pík odpovídající nanokrystalickému $ZrSi_2$. Píky odpovídající

ZrB₂, ZrC, ZrN či BN nebyly v difrakčním obrazci detekovány, což nasvědčuje tomu, že atomy bóru, uhlíku a dusíku jsou přítomny v amorfnní fázi. Vrstva Zr₂₆Si₁₃₁B₂₁C₅N₁₆ tak může být charakterizována jako nanokompozitní materiál, v němž jsou nanokrystalická zrna ZrSi₂ obklopena amorfnní maticí tvořenou především atomy B, C a N.

5.1.3. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

Se změnou prvkového složení a struktury vrstev se mění i jejich funkční vlastnosti. Závislosti tvrdosti, vnitřního pnutí, efektivního Youngova modulu a elastické vratnosti nežíhaných vrstev Zr-Si-B-C-N na [Si_{target}] jsou uvedeny na obrázku 5.1.3.



Obrázek 5.1.3 – Tvrdost a vnitřní pnutí (horní část), resp. efektivní Youngův modul $E/(1-\nu^2)$ a elastická vratnost (dolní část) stejných vrstev Zr-Si-B-C-N jako na obrázku 5.1.1.

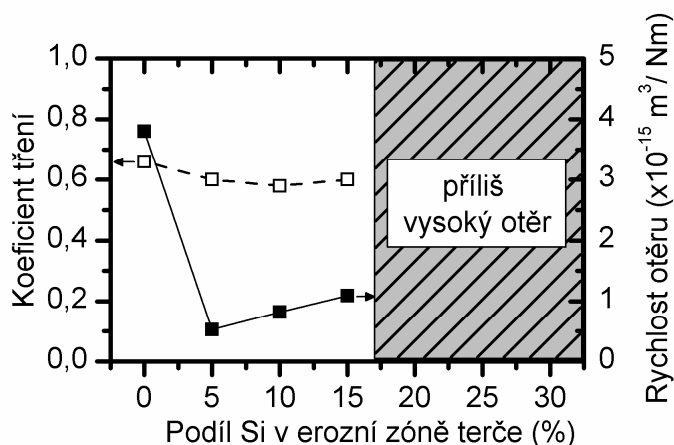
V horní části tohoto obrázku je vidět, že nanokompozitní vrstva Zr₃₁B₄₇C₁₀N₁₁ bez křemíku vykazuje vysokou tvrdost 31 GPa doprovázenou velmi nízkým tlakovým pnutím 0,1 GPa. Poznamenejme, že ztatečně větší hodnoty tlakového pnutí jsou v literatuře uváděny pro vrstvy ZrB₂ bez dalších prvků [110]. Rostoucí obsah křemíku ve vrstvách Zr-Si-B-C-N až na hodnotu 27 at.% vede k pouze velmi pomalu klesající tvrdosti na 27 GPa a mírně rostoucímu tlakovému pnutí na 0,5 GPa. Další nárůst obsahu křemíku ve vrstvách nad 30 at.% dosažený při [Si_{target}] > 20 % má pak za následek významnou změnu tvrdosti a tlakového pnutí vrstev Zr-Si-B-C-N. Tvrdost poměrně prudce klesá až na 17 GPa v případě vrstvy připravené při [Si_{target}] = 30 %, zatímco vnitřní pnutí prochází přechodem z tlakového do tahového. Toto tahové pnutí poté nepřekračuje hodnotu 0,1 GPa. Uvedená závislost dobře koreluje se

změnami prvkového složení vrstev (nárůst obsahu zirkonia a pokles obsahu dusíku, viz. obr. 5.1.1) a se změnami jejich struktury (vznik nanokrystalických zrn $ZrSi_2$, viz obr. 5.1.2). Je třeba uvést, že tvrdost i vnitřní pnutí těchto vrstev Zr-Si-B-C-N jsou velmi podobné tvrdosti a vnitřnímu pnutí, jež bylo pozorováno u vrstev Zr-Si-N, u nichž převažovala fáze $ZrSi_2$. Tyto vrstvy, popisované ve studii [136], vykazovaly tvrdost v rozmezí 17-20 GPa a tahové pnutí 0,1-0,3 GPa.

Z dolní části obrázku 5.1.3 je patrné, že vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez křemíku vykazuje nejvyšší efektivní Youngův modul 250 GPa a elastickou vratnost 75 %. Rostoucí obsah křemíku ve vrstvách až na hodnotu 27 at.% vede k poklesu efektivního Youngova modulu na 200 GPa, zatímco elastická vratnost zůstává v podstatě neměnná v rozmezí 70-75 %. Další nárůst obsahu křemíku ve vrstvách nad 30 at.% dosažený při $[Si_{target}] > 20 \%$ má pak za následek prudký pokles elastické vratnosti na zhruba 60 % při pouze mírně klesajícím efektivním Youngově modulu na 185 GPa.

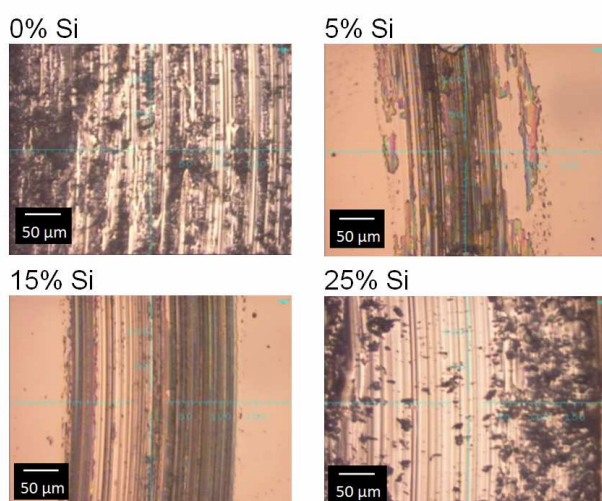
5.1.4. Tribologické vlastnosti

Z obrázku 5.1.4 je patrné, že vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez křemíku vykazuje stabilizovaný koeficient tření 0,66 a zároveň je charakterizována poměrně vysokým koeficientem rychlosti otěru $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Zvýšení $[Si_{target}]$ na 5 % vedoucí k vytvoření vrstvy $Zr_{28}Si_5B_{45}C_7N_{14}$ s 0,6 at.% vodíku má za následek výrazný pokles koeficientu rychlosti otěru na hodnotu $5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ a mírné snížení koeficientu tření na zhruba 0,6. Pozorovaný vliv křemíku na tribologické vlastnosti je pravděpodobně způsoben křemíkem vyvolanými tribochemickými reakcemi během tribologického testu. Při těchto procesech reagují fáze obsahující křemík (např. Si_3N_4) s kyslíkem a vodou obsaženou ve vlhkém vzduchu, přičemž dochází ke vzniku oxidu křemíku SiO_2 či hydroxidu křemíku $Si(OH)_4$. Tyto sloučeniny následně hrají roli samomazné vrstvy [137]. Podobný vliv křemíku na tribologické vlastnosti byl pozorován i dalšími autory v rámci studií o vrstvách Ti-Si-B-C-N [25] a o vrstvách Ti-Si-Al-N [138].



Obrázek 5.1.4 – Stabilizované hodnoty koeficientu tření a rychlosti otěru stejných vrstev Zr-Si-B-C-N jako na obrázku 5.1.1.

Další nárůst obsahu křemíku ve vrstvách vedl nejprve k postupnému mírnému vzrůstu koeficientu rychlosti otěru na $1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ při prakticky konstantním koeficientu tření. Významná změna byla poté pozorována u vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{27}\text{B}_{24}\text{C}_7\text{N}_{22}$ s 0,4 at.% vodíku připravené při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 20 \%$. U této vrstvy dochází k prudkému nárůstu koeficientu rychlosti otěru, který následně není možné přesně stanovit v důsledku toho, že kulička užitá při tribologickém testu pronikla až do substrátu. Mechanické vlastnosti této vrstvy přitom byly prakticky shodné jako v případě vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{22}\text{B}_{28}\text{C}_6\text{N}_{23}$ připravené při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 15\%$, jež přitom vykazovala poměrně vysokou odolnost proti otěru. Velmi podobná je rovněž struktura obou vrstev zjištěná pomocí rentgenovské difrakce XRD (difrakční obrazec vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{27}\text{B}_{24}\text{C}_7\text{N}_{22}$ není uveden na obrázku 5.1.2). Je tedy zjevné, že zcela odlišné tribologické vlastnosti obou vrstev není možné vysvětlit na základě jejich struktury či mechanických vlastností, jak je v obdobných případech často zvykem. Namísto toho se zdá, že hlavní roli zde mohou hrát podíly obsahů prvků Si/N a Si/B, které přesahují hodnotu 1 v případě vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{27}\text{B}_{24}\text{C}_7\text{N}_{22}$, zatímco u vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{22}\text{B}_{28}\text{C}_6\text{N}_{23}$ se pohybují pod touto hodnotou. Změna uvedených podílů má pravděpodobně za následek významný posun ve vazebné struktuře materiálu, jenž ve svém důsledku vede k prudkým změnám v odolnosti proti otěru.

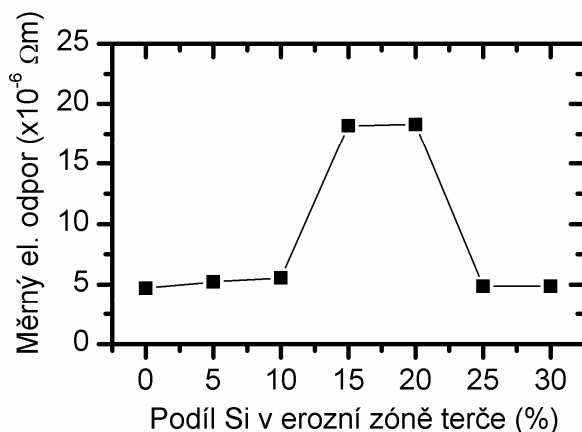


Obrázek 5.1.5 – Obrázky dráhy po tribologickém testu provedeném s kuličkou z wolframu karbidu při zatěžovací síle 2 N a délce tribologické dráhy 500 m. Vrstvy byly připraveny při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 0 \%$, 5 %, 15 % a 25 %.

Na obrázku 5.1.5 jsou uvedeny detaily tribologických drah vrstev, jejichž difrakční obrazce byly prezentovány na obrázku 5.1.2. Je jasně patrné, že oblast kolem tribologické dráhy v případě vrstvy $\text{Zr}_{31}\text{B}_{47}\text{C}_{10}\text{N}_{11}$ bez křemíku a s poměrně vysokým koeficientem rychlosti otěru $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ vykazuje poměrně značnou drsnost a je pokryta malými kousky materiálu vrstvy. Na druhé straně, tribologická dráha v případě vrstvy $\text{Zr}_{28}\text{Si}_5\text{B}_{45}\text{C}_7\text{N}_{14}$ vykazující nízký koeficient rychlosti otěru $5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ je poměrně hladká a její šířka je znatelně menší. Korelace mezi hodnotami koeficientu rychlosti otěru (viz obr. 5.1.4) a vzhledem tribologické dráhy a oblasti v jejím okolí je patrná i pro zbylé dvě uvažované vrstvy. V případě vrstvy $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{22}\text{B}_{28}\text{C}_6\text{N}_{23}$ s koeficientem rychlosti otěru $1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ je tato dráha poměrně hladká, ale o něco širší než v případě vrstvy s nejvyšší zjištěnou

otěruvzdorností. U vrstvy $Zr_{26}Si_{31}B_{21}C_5N_{16}$ pak došlo k prodření až na substrát, přičemž kousky zničené vrstvy jsou rozptýleny podél tribologické dráhy.

5.1.5. Elektrická vodivost



Obrázek 5.1.6 – Měrný elektrický odpor stejných vrstev Zr-Si-B-C-N jako na obrázku 5.1.1.

Na obrázku 5.1.6 je uvedena závislost měrného elektrického odporu vrstev Zr-Si-B-C-N na $[Si_{target}]$. Je vidět, že pro všechny uvažované vrstvy s výjimkou vrstev $Zr_{20}Si_{22}B_{28}C_6N_{23}$ a $Zr_{20}Si_{27}B_{24}C_7N_{22}$ připravených při $[Si_{target}] = 15 \%$, resp. $[Si_{target}] = 20 \%$ byla dosažena vysoká elektrická vodivost (měrný elektrický odpor přibližně $5 \times 10^{-6} \Omega m$). Naopak, uvedené dvě vrstvy vykazují znatelně nižší elektrickou vodivost, když jejich měrný elektrický odpor dosahuje hodnoty zhruba $18 \times 10^{-6} \Omega m$. Tento prudký pokles elektrické vodivosti (nárůst měrného elektrického odporu) je zapříčiněn především výrazným poklesem poměru obsahů prvků Zr/N. U obou uvedených vrstev s nízkou elektrickou vodivostí je tento poměr znatelně nižší než 1, zatímco u všech ostatních vrstev tuto hodnotu jasně překračuje. Pokles elektrické vodivosti s poklesem poměru Zr/N pod hodnotu 1 je v dobrém souladu s výsledky získanými v případě vrstev ZrN_x studovaných v [139]. Na rozdíl od zjištění v případě vrstev Zr-Si-N [140], kde elektrická vodivost silně závisela na obsahu křemíku, v našem případě vrstvy s nízkým (< 20 at.%) a vysokým (> 30 at.%) obsahem Si vykazují prakticky shodnou elektrickou vodivost.

5.1.6. Oxidační odolnost ve vzduchu

Na základě poznatků uvedených v předchozích částech kapitoly 5.1, byly pro testování oxidační odolnosti ve vzduchu do teploty $800 \text{ }^\circ\text{C}$ vybrány následující vrstvy s odpovídající strukturou a vlastnostmi:

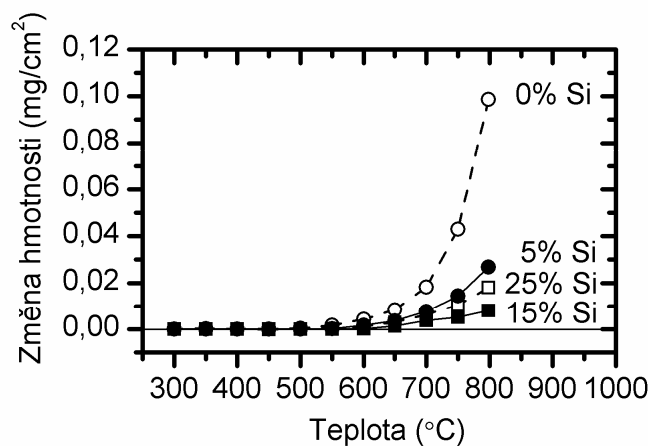
1) Vrstva $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez křemíku, jež vykazovala nejvyšší tvrdost (31 GPa) a nejnižší měrný elektrický odpor ($4.8 \times 10^{-6} \Omega m$).

2) Tvrdá (29 GPa) nanokompozitní vrstva $Zr_{28}Si_5B_{45}C_7N_{14}$ s nejnižším koeficientem rychlosti otěru $5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$.

3) Tvrdá (27 GPa) amorfnní vrstva $Zr_{20}Si_{22}B_{28}C_6N_{23}$ s vysokým měrným elektrickým odporem ($18 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$).

4) Nanokompozitní vrstva $Zr_{26}Si_{31}B_{21}C_5N_{16}$ s nízkým elektrickým odporem $5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.

Termogravimetrické křivky těchto čtyř vrstev jsou znázorněny na obrázku 5.1.7. Difrakční obrazce těchto vrstev získané po žíhání do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou uvedeny na obrázku 5.1.2.



Obrázek 5.1.7 – Termogravimetrická analýza stejných vrstev jako na obrázku 5.1.2 při ohřevu ve vzduchu do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Z obrázku 5.1.7 je patrné, že oxidace vrstvy $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez křemíku začínala při $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a celkový nárůst hmotnosti vrstvy po žíhání do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ byl zhruba $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Tento nárůst je pravděpodobně způsoben oxidací především zirkonia a bóru a vedl ke vzniku oxidové vrstvy, jejíž tloušťka byla pomocí spektroskopické elipsometrie stanovena na 750 nm . Pozorovaná hodnota indexu lomu při vlnové délce 550 nm ($n_{550} = 1,84$) a následná analýza pomocí rentgenovské difrakce (viz obr. 5.1.2) nasvědčují tomu, že tato oxidová vrstva je složena především z krystalického ZrO_2 a krystalického B_2O_3 . Vyloučit nelze rovněž přítomnost amorfnních oxidů bóru.

Nárůst obsahu křemíku ve vrstvách Zr-Si-B-C-N vede k podstatnému zvýšení jejich oxidační odolnosti ve srovnání s vrstvou $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ bez křemíku. Oxidace nanokompozitní vrstvy $Zr_{28}Si_5B_{45}C_7N_{14}$ připravené při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 5 \%$ začíná při $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a celkový nárůst její hmotnosti po žíhání do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ je menší než $0,03 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Oxidová vrstva vzniklá během žíhání dosahuje tloušťky 250 nm a je pravděpodobně tvořena směsí amorfnních (viz obr. 5.1.2) oxidů zirkonia, bóru a křemíku. Amorfnní vrstva $Zr_{20}Si_{22}B_{28}C_6N_{23}$ připravená při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 15 \%$ dosahuje ještě vyšší oxidační odolnosti ve vzduchu, když proces oxidace u ní začíná při $650 \text{ }^\circ\text{C}$ a celkový nárůst hmotnosti vrstvy po žíhání je menší než $0,01 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Amorfnní oxidová vrstva vzniklá během žíhání nepřesahuje tloušťku 70 nm a je opět tvořena směsí

amorfních oxidů zirkonia, bóru a křemíku. Uvedený pozitivní vliv rostoucího obsahu křemíku na oxidační odolnost těchto vrstev Zr-Si-B-C-N může být vysvětlen růstem obsahu dusíku ve vrstvách (viz obr. 5.1.1), jenž má za následek rostoucí zastoupení amorfní fáze Si_3N_4 . Její pozitivní vliv na oxidační odolnost vrstev Zr-Si-N byl popsán v literatuře [136,141].

Nanokompozitní vrstva $\text{Zr}_{26}\text{Si}_{31}\text{B}_{21}\text{C}_5\text{N}_{16}$ připravená při $[\text{Si}_{\text{target}}] = 25\%$ vykazuje nižší oxidační odolnost ve srovnání s amorfní vrstvou $\text{Zr}_{20}\text{Si}_{22}\text{B}_{28}\text{C}_6\text{N}_{23}$. Proces oxidace začíná již při $600\text{ }^\circ\text{C}$ a celkový nárůst hmotnosti po žíhání dosahuje hodnoty zhruba $0,02\text{ mg/cm}^2$. Toto zhoršení oxidační odolnosti může být vysvětleno vznikem nanokrystalických zrn ZrSi_2 a poklesem obsahu dusíku ve vrstvě. Je známo, že oba tyto faktory negativně ovlivňují oxidační odolnost vrstev Zr-Si-N [136]. Povrchová vrstva o tloušťce 85 nm , která vznikla během žíhání, není na rozdíl od předchozích případů oxidována, ale jedná se v podstatě o vrstvu kovového typu s poměrně vysokým indexem lomu $n_{550} = 2,15$ a vysokým extinkčním koeficientem $k_{550} = 0,43$. Rentgenovská difrakce, provedená u této vrstvy po žíhání, naznačuje možnost, že tato povrchová vrstva je tvořena krystalickými zrnky ZrSi_2 a ZrB_2 , jež jsou obklopena amorfní maticí tvořenou pravděpodobně atomy zirkonia, křemíku, bóru a kyslíku.

5.2. Tvrdé multifunkční vrstvy Hf-B-Si-C s nízkým tlakovým pnutím

Z přehledu literatury v podkapitole 2.2.3 vyplývá, že tenkovrstvé materiály na bázi diboridů přechodových kovů vykazují zajímavé vlastnosti jako je vysoká tvrdost či vysoká elektrická vodivost. Potvrzuje to i vrstva $\text{Zr}_{25}\text{B}_{57}\text{C}_{14}\text{N}_3$ typu ZrB_2 s vysokou tvrdostí 37 GPa , nízkým tlakovým pnutím $0,4\text{ GPa}$, vysokou elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor $2,2 \times 10^{-6}\ \Omega\text{m}$) a vysokou odolností proti oxidaci ve vzduchu do $650\text{ }^\circ\text{C}$, jež byla připravena pulzním magnetronovým naprašováním a popsána v podkapitole 2.4.

Je známo, že materiály na bázi diboridu hafnia vykazují vyšší oxidační odolnost [10] a vyšší tepelnou vodivost [5] než odpovídající materiály na bázi diboridu zirkonia či titanu. Na druhé straně, tenké vrstvy HfB_2 jsou podstatně častěji než jejich analogy s titanem či zirkoniem charakterizovány vysokým tlakovým pnutím, jež vede ke zhoršení adheze k substrátům a nemožnosti připravit tyto vrstvy s dostatečnou tloušťkou. Příčinou je příliš vysoká atomová hmotnost hafnia a s tím související peening efekt, což bylo jasně demonstrováno v podkapitole 2.3.3. Ke snížení příliš vysokého tlakového pnutí lze využít více metod založených na změně depozičních parametrů, jež byly podrobně popsány v podkapitole 2.3.4. Poměrně často však tato změna depozičních parametrů vede vedle potlačení tlakového pnutí i ke zhoršení funkčních vlastností vrstev, což je pochopitelně nežádoucí. To se ostatně potvrdilo i v našem výzkumu, kdy zvyšování tlaku a snižování výkonu sice vedlo k potlačení vysokého tlakového pnutí, ale způsobilo rovněž nežádoucí pokles tvrdosti a elektrické vodivosti. Jako alternativní cesta, umožňující v některých případech snížit vysoké tlakové pnutí bez zhoršení dalších vlastností, se jeví přidávání dalšího

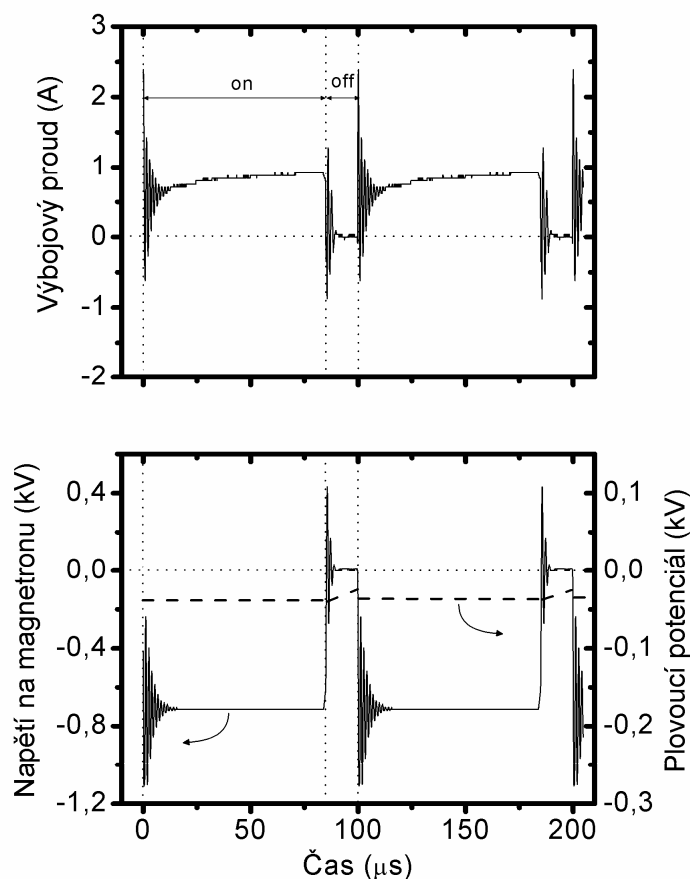
prvku. Z tohoto hlediska byla pozorována pozitivní role křemíku u amorfních vrstev různých typů [103-105]⁴³.

Tenké vrstvy Hf-B-Si-C byly připraveny pulzním magnetronovým rozprašováním složeného terče B₄C-Hf-Si. Podíl Hf v erozní zóně terče byl konstantně 15 %. Podíl křemíku v erozní zóně terče (dále jej budeme pro jednoduchost označovat zkratkou [Si_{target}]) se měnil v rozmezí 0-50 %. Vrstvy byly deponovány v čistém argonu o tlaku 0,5 Pa. Všechny ostatní depoziční podmínky jsou patrné z přehledu v podkapitole 4.1.3. Byl zkoumán vliv [Si_{target}] na prvkové složení, strukturu, mechanické a elektrické vlastnosti. Hlavním cílem této studie bylo v souladu s výše uvedeným zjistit, zda přidání křemíku vede ke snížení velkého tlakového pnutí bez zhoršení dalších funkčních vlastností. Pozornost byla věnována rovněž poměrně vysoké oxidační odolnosti vrstev a struktuře vrstev po žíhání. Jedná se o součást komplexního výzkumného programu zaměřeného na přípravu nových multifunkčních tenkovrstvých materiálů ze systému Hf-Si-B-C-N, jež by mohly být využity jako tvrdé ochranné vrstvy s vysokou odolností proti oxidaci a korozi při vysokých teplotách. Výsledky této studie o vrstvách Hf-B-Si-C jsou předmětem článku [A5].

5.2.1. Výbojové charakteristiky

Z obrázku 5.2.1 je patrný časový vývoj napětí na magnetronu, výbojového proudu a plovoucího potenciálu na substrátu během pulzního magnetronového naprašování vrstev Hf-B-C připravených ze složeného terče B₄C-Hf bez křemíku v jeho erozní zóně. Nárůst [Si_{target}] z 0 na 50 % měl za následek pokles napětí na magnetronu zhruba o 10 % při konstantním výkonu na terči 500 W v periodě. Vzhledem k tomu, že naším cílem bylo připravit všechny vrstvy ze systému Hf-B-Si-C-N za stejných depozičních podmínek (viz podkapitola 5.3), rozhodli jsme se nastavit dobu trvání záporného napěťového pulzu na 85 μs a opakovací frekvenci na 10 kHz, což odpovídá poměrně vysoké hodnotě střídy 85 %. Připomeňme, že v souladu s poznatkami z podkapitoly 4.1.3 je doba trvání pulzu 85 μs dostatečně krátká na to, aby nedošlo ke vzniku oblouků na nevodivé vrstvě vytvořené na složeném terči B₄C-Hf-Si během reaktivního magnetronového naprašování vrstev Hf-B-Si-C-N realizovaného ve směsi argonu a dusíku (viz poznatky uvedené v referenci [A3]).

⁴³ Podrobněji je role křemíku řešena v podkapitole 2.3.4.



Obrázek 5.2.1. – Časový vývoj napětí na magnetronu, výbojového proudu a plovoucího potenciálu na substrátu během pulzního magnetronového naprašování vrstev Hf-B-C s 15% podílem Hf v erozní zóně terče B_4C -Hf v čistém argonu.

Jak je vidět z obrázku 5.2.1, velmi krátký překmit napětí do kladných hodnot⁴⁴ (až na 400 V⁴⁵), spojený s odpovídajícím velkým tokem elektronů z plazmatu na terč (viz záporné hodnoty výbojového proudu) nastává bezprostředně po skončení záporného napěťového pulzu. Vysoký kladný potenciál terče vede k prudkému zvýšení potenciálu plazmatu až nad hodnotu 400 V v celém depozičním systému [142-144]. V důsledku toho jsou rostoucí vrstvy v této velmi krátké části periody vystaveny bombardu iontů s vysokou energií, neboť plovoucí potenciál substrátu, dosahující v našem zařízení standardně hodnoty -40 V, zůstává i v této době záporný (viz obr. 5.2.1). Jak již bylo uvedeno v podkapitole 4.1.2, velký tok elektronů na terč po skončení záporného napěťového pulzu vede k velmi rychlému vybití náboje akumulovaného na nevodivých částech terče během tohoto pulzu při reaktivním magnetronovém naprašování. Oscilace výbojového proudu nastávající v počáteční fázi záporného napěťového pulzu jsou vlastně oscilující kapacitní proudy ve zdroji napětí, jež jsou

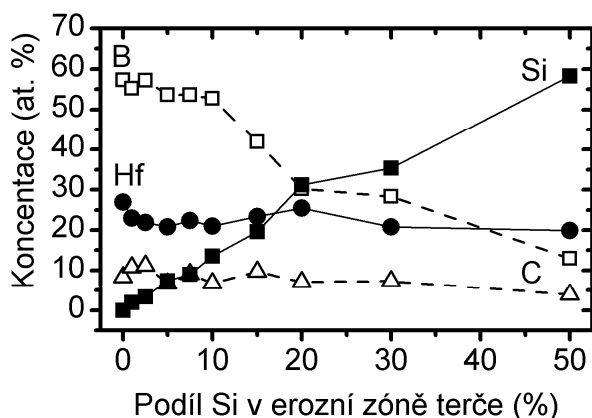
⁴⁴ tzv. *overshoot* diskutovaný již v podkapitole 4.1.2.

⁴⁵ Připomeňme, že v případě vrstev Si-B-C-N (viz obrázek 4.1.3.3) byla tato hodnota poněkud nižší, zhruba 300 V.

doprovázeny oscilacemi napětí na magnetronu. Příčinou těchto oscilací je rychlá změna napětí na počátku pulzu.

5.2.2. Prvkové složení

Z obrázku 5.2.2 je patrná závislost prvkového složení vrstev Hf-B-Si-C na hodnotě $[Si_{target}]$. Složení bylo určeno pomocí metody RBS, která již byla popsána v podkapitole 4.2.1. Přesnost měření je v tomto případě negativně ovlivněna přítomností hafnia, u něhož dochází při analýze vrstev k složitějším typům srážek, jež následně ztěžují interpretaci získaných spekter. I přesto je možné říci, že u základních prvků (Hf, B, Si, C) byla dosažena přesnost v rozmezí 1-3 at.%. Ve vrstvách byly rovněž registrovány atomy Zr (v důsledku kontaminace hafnia na terči zirkoniem), H, O a Ar, přičemž jejich maximální obsah je po řadě 0,5, 1, 2 a 5 at.%.

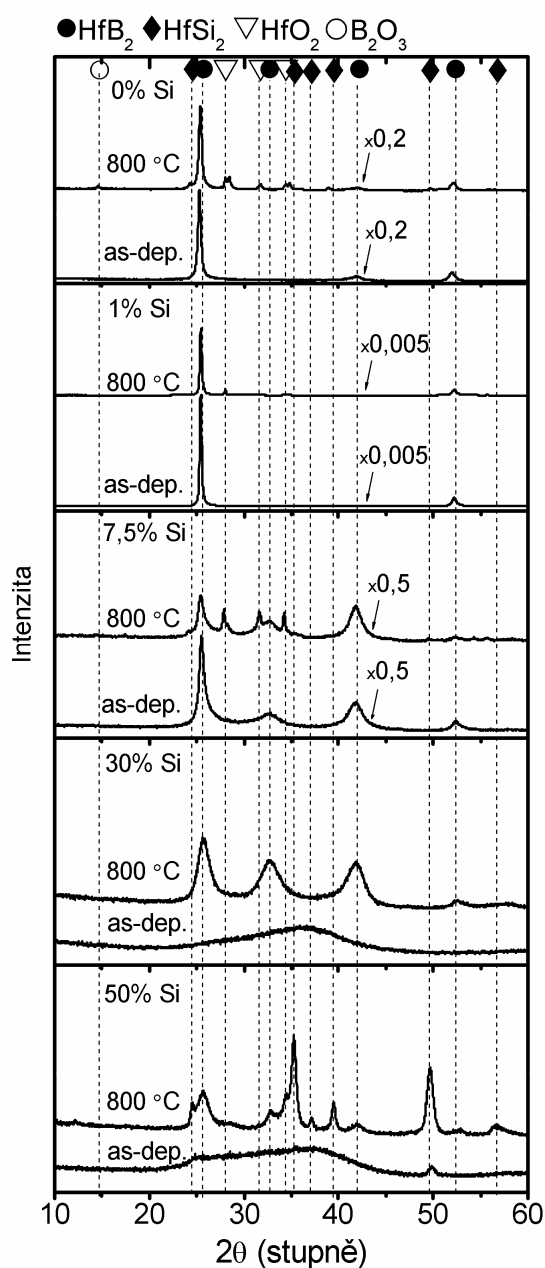


Obrázek 5.2.2 – Prvkové složení nežíhaných vrstev Hf-B-Si-C připravených v čistém argonu rozprašováním složeného terče B_4C -Hf-Si s konstantním 15% podílem Hf a proměnným (0-50%) podílem Si v erozní zóně terče.

Je patrné, že pro $[Si_{target}] \leq 10\%$ jsou změny v obsahu B (mezi 21 a 27 at.%), C (mezi 7 a 11 at.%) a Hf (mezi 21 a 27 at.%) na hranici chyby měření. Podstatné změny v mikrostruktuře, které budou v tomto rozmezí $[Si_{target}]$ popsány v podkapitole 5.2.3, tak musí být způsobeny především monotónním růstem obsahu Si ve vrstvách z 0 na 14 at.%. Pro $[Si_{target}] > 10\%$ je poté pozorován výrazný růst obsahu Si až na 58 at.%, jenž je kompenzován poklesem obsahu B na 13 at.% a pravděpodobně také poklesem obsahu C na 4 at.%. To je v souladu se skutečností, že křemíkové proužky postupně překrývají plochu B_4C terče.

5.2.3. Struktura a mikrostruktura

Na obrázku 5.2.3 jsou uvedeny difrakční obrazce pěti vybraných nežíhaných vrstev Hf-B-Si-C připravených při $[Si_{target}] = 0, 1, 7,5, 30$ a 50% . Dále jsou zde prezentovány difrakční obrazce těchto vrstev, získané po žíhání ve vzduchu do $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (detailní diskuze vlivu žíhání na strukturu je provedena v podkapitole 5.2.7). Difrakční obrazce odpovídající zbylým zkoumaným vrstvám Hf-B-Si-C nepřinášejí žádnou kvalitativně novou informaci o závislosti struktury na obsahu křemíku, a proto nejsou na obrázku 5.2.3 uvedeny. Na obrázku 5.2.4 jsou pro srovnání uvedeny výsledky zkoumání mikrostruktury těchto vrstev (s výjimkou vrstvy připravené při $[Si_{target}] = 50 \%$), které bylo provedeno pomocí transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením.

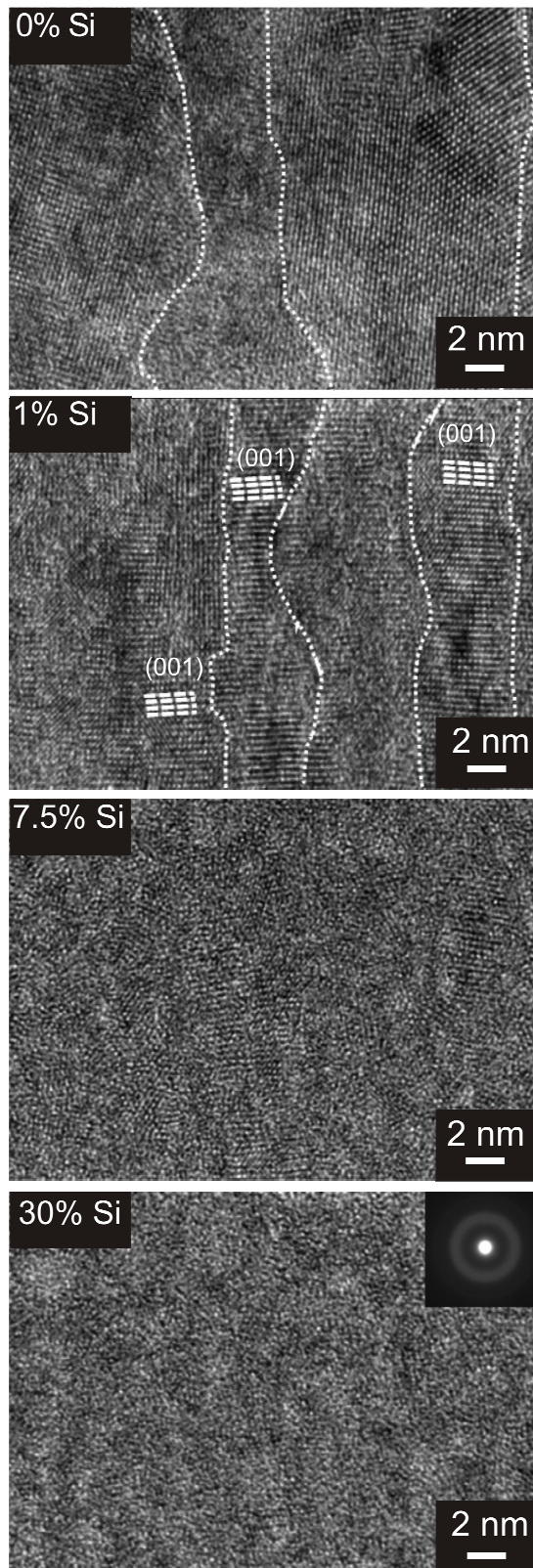


Obrázek 5.2.3 – Difrakční obrazce 5 vybraných vrstev Hf-B-Si-C připravených s proměnným $[Si_{target}] = 0-50 \%$ před (označení as-dep.) a po žíhání ve vzduchu do $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyznačeny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 , $HfSi_2$, HfO_2 a B_2O_3 .

Z obrázku 5.2.3 je patrné, že vrstva Hf-B-C bez křemíku je charakterizována sadou difrakčních píků, odpovídajících krystalické struktury HfB_2 s hexagonální mřížkou (karta 38-1398 v referenci [122]) a zjevnou preferenční orientací (001). Poloha difrakčního píku odpovídající orientaci (001) je podle [122] udána hodnotou $2\theta = 25,61^\circ$. Difrakční píky odpovídající orientacím (001) a (002) (hodnota dle [122] je $2\theta = 52,61^\circ$) jsou posunuty směrem k menším úhlům díky vysokému tlakovému pnutí ve vrstvě, které dosahuje hodnoty 4,9 GPa (viz obr. 5.2.6). Na druhé straně, signifikantní posun k nižším úhlům nebyl zaznamenán u slabého difrakčního píku odpovídajícího HfB_2 s orientací (101), jehož poloha je podle [122] udána hodnotou $2\theta = 42,14^\circ$. Znatelná (001) textura pozorovaná u vrstvy Hf-B-C nás vedla k hypotéze, že se v této vrstvě vyvinula kolumnární struktura. Tato hypotéza byla jednoznačně potvrzena pomocí HRTEM (viz obr. 5.2.4), jež prokázalo, že uvedená vrstva je tvořena nanosloupci, jejichž průměr je zhruba 5-10 nm a výška 50-60 nm⁴⁶. Bylo nicméně zjištěno, že směr [001] je rovnoběžný se směrem růstu vrstvy pouze u některých nanosloupců. Většina z nich vykazuje úhel mezi směrem [001] a směrem růstu vrstvy kolem 30° . Hraniční oblasti mezi nanosloupci jsou pravděpodobně tvořeny především atomy bóru⁴⁷ a atomy uhlíku.

⁴⁶ Výška sloupce není z obrázku 5.2.4 patrná.

⁴⁷ Podíl B/Hf je větší než 2 (viz obr. 5.2.1).



Obrázek 5.2.4 – Snímky mikrostruktury pořízené v příčném řezu 4 vrstev připravených při $[Si_{target}] = 0-30\%$ pomocí HRTEM. Hranice nanosloupců u vrstev připravených při $[Si_{target}] = 0-1\%$ jsou označeny bílými tečkovanými čarami. V případě $[Si_{target}] = 1\%$ je ukázána silná textura vrstvy, v případě $[Si_{target}] = 30\%$ je pak ve výřezu uveden difrakční obrazec získaný pomocí SAED a potvrzující amorfni strukturu vrstvy.

Zvýšení $[Si_{\text{target}}]$ z 0 na 1% má za následek výrazný nárůst intenzity difrakčních píků HfB_2 odpovídajících orientacím (001) a (002). Tyto difrakční píky se navíc posouvají do poloh udaných v [122], což je možné vysvětlit výrazným poklesem tlakového pnutí ve vrstvě ve srovnání s výše diskutovanou vrstvou Hf-B-C bez křemíku (viz obr. 5.2.6). Pozorovaný výrazný nárůst intenzit uvedených difrakčních píků je způsoben vysoce texturovanou nanokolumnární strukturou ve směru [001], jenž je na rozdíl od případu vrstvy bez křemíku rovnoběžný se směrem růstu vrstvy. Byly pozorovány nanosloupce o průměru menším než 5 nm mající výšku ~20-30 nm⁴⁸, tj. užší a nižší než v případě vrstvy připravené při $[Si_{\text{target}}] = 0$ %. Tyto nanosloupce jsou odděleny jasně patrnou amorfni fází. Podobná samoorganizovaná nanokolumnární struktura byla registrována pomocí HRTEM u nadstoichiometrických vrstev $TiB_{2,4}$ popisovaných v [56]. Uvedený, křemíkem vyvolaný přechod k vysoce texturované nanokolumnární vrstvě, není dosud objasněn a bude předmětem dalšího zkoumání.

Nárůst $[Si_{\text{target}}]$ na 7,5 % vede k významné změně ve struktuře a především mikrostruktuře vrstev Hf-B-Si-C. Intenzita difrakčních píků odpovídajících HfB_2 klesá a odpovídající snímek mikrostruktury získaný pomocí HRTEM a uvedený na obrázku 5.2.4 jasně ukazuje, že tato vrstva Hf-B-Si-C již nevykazuje kolumnární strukturu. Namísto toho je složena z prakticky izotropně rozložených nanozrn HfB_2 majících průměr ~2-5 nm, jež jsou obklopena amorfni fází. Množství této amorfni fáze je přitom zdatelně vyšší než v případě vrstvy připravené s $[Si_{\text{target}}] = 1$ %. Podobný vliv křemíku na strukturu a mikrostrukturu byl pozorován ve studii [145].

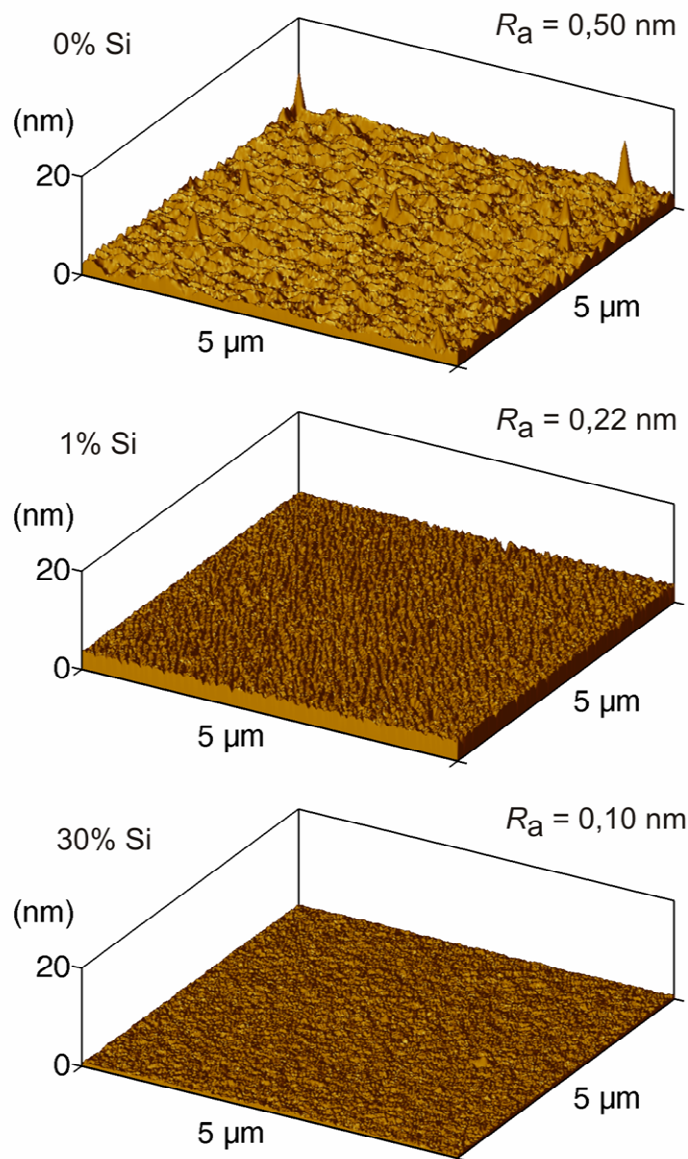
Další nárůst $[Si_{\text{target}}]$ na 30 % pak vede k výrazné amorfizaci materiálu (viz obr. 5.2.3). Tento výsledek byl potvrzen analýzami provedenými pomocí HRTEM a SAED, které jasně ukazují, že odpovídající vrstva Hf-B-Si-C vykazuje jednoznačně amorfni strukturu bez známek jakéhokoliv uspořádání na dlouhou vzdálenost. Nejvyšší uvažovaný $[Si_{\text{target}}] = 50\%$ má poté za následek to, že se v difrakčním obrazci objevují slabé difrakční píky odpovídající nanokrystalickému $HfSi_2$. Tato nanokrystalická zrna jsou pravděpodobně obklopena amorfni maticí tvořenou především atomy Si, B a C.

5.2.4. Morfologie povrchu

Na obrázku 5.2.5 jsou uvedeny typické obrázky vysoce kvalitních povrchů tří vybraných vrstev Hf-B-Si-C připravených při $[Si_{\text{target}}] = 0, 1$ a 30%. Tyto obrázky byly získány mikroskopií atomárních sil (AFM) a jasně ukazují, že povrchy vrstev jsou bez defektů. Vrstva Hf-B-C bez křemíku vykazuje nízkou průměrnou drsnost povrchu $R_a = 0,5$ nm. Malé nehomogenity pozorované na povrchu vrstvy mohou souviset s různou orientací nanosloupců diskutovanou v podkapitole 5.2.3. Přidání křemíku do vrstev vede k dalšímu snížení průměrné povrchové drsnosti na hodnotu $R_a = 0,22$ nm v případě vysoce texturované nanokolumnární vrstvy Hf-B-Si-C připravené při $[Si_{\text{target}}] = 1\%$ a dokonce na velmi nízkou hodnotu $R_a = 0,10$

⁴⁸ Výška sloupce není z obrázku 5.2.4 patrná.

nm v případě zcela amorfní vrstvy Hf-B-Si-C připravené při $[Si_{target}] = 30\%$. Podobný pokles R_a v důsledku přidávání křemíku byl pozorován v případě vrstev Ti-Si-B-C-N zkoumaných ve studii [73].

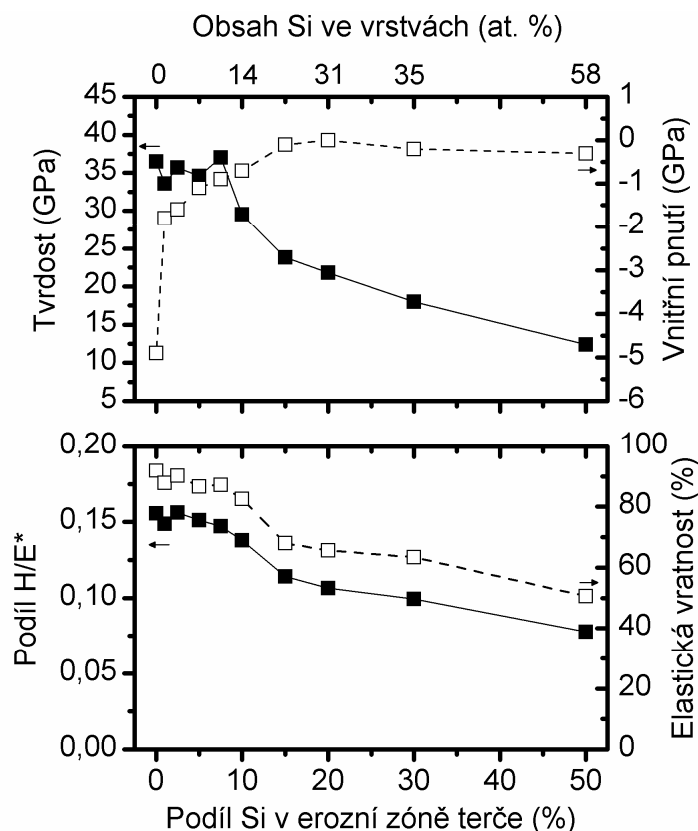


Obrázek 5.2.5 – Morfologie povrchu 3 nežíhaných vrstev Hf-B-Si-C připravených s různým $[Si_{target}] = 0-30\%$. Udány jsou rovněž odpovídající hodnoty průměrné drsnosti povrchu R_a .

5.2.5. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

V horní části obrázku 5.2.6 je uvedena závislost tvrdosti a vnitřního pnutí na hodnotě $[Si_{target}]$. Je patrné, že vrstva Hf-B-C bez křemíku vykazuje vysokou tvrdost 37 GPa, jež je však doprovázena vysokým tlakovým pnutím 4,9 GPa. Vysoká tvrdost materiálu je ovlivněna jeho vysokou odolností vůči formování dislokací v důsledku malého průměru nanosloupců HfB_2 a díky přítomnosti tenkých amorfních hraničních oblastí, které efektivně brání šíření

těchto dislokací. Kohezní síla hraničních oblastí, které mají obvykle nejmenší odolnost vůči narušení během procesu indentace [146], je navíc zvýšena přítomností atomů bóru a uhlíku účinně bránících klouzání hranic jednotlivých zrn. Uvedené efekty pak společně vysvětlují vysokou tvrdost vrstev Hf-B-C podobným způsobem jako v případě nadstechiometrických vrstev $TiB_{2,4}$ [56].



Obrázek 5.2.6 – Tvrdost a vnitřní pnutí (horní část), resp. podíl H/E^* , kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul, a elastická vratnost (dolní část) stejných vrstev Hf-B-Si-C jako na obrázku 5.2.2

Popisovaná vrstva Hf-B-C odpovídající typu HfB_2 je charakterizována mnohem vyšším tlakovým pnutím (4,9 GPa), než vrstva $Zr_{25}B_{57}C_{14}N_3$, odpovídající typu ZrB_2 , jež byla připravena za stejných depozičních podmínek včetně stejného podílu přechodového kovu v erozní zóně terče. Tato vrstva vykazovala tlakové pnutí pouze 0,4 GPa, přičemž její struktura i tvrdost (37 GPa) byla stejná [A1]. Podstatně vyšší tlakové pnutí v případě materiálu obsahujícího hafnium může být vysvětleno vyšší energií dodanou do vrstev argonovými atomy odraženými od rozprašovaného terče a rovněž vyšší energií rozprášených hafniových atomů. Příslušný mechanismus byl podrobně diskutován v teoretické části práce v podkapitolách 2.3.2 a 2.3.3. K ilustraci efektu energie dodané odraženými atomy argonu uveďme, že za předpokladu centrální a pružné srážky dopadajícího atomu argonu a nehybného atomu přechodového kovu na terči je možné užitím zákonů zachování mechanické energie a hybnosti odvodit, že podíl energie odraženého a dopadajícího atomu argonu je pouze 0,15 v případě, že na terči je zirkonium, zatímco dosahuje vysoké hodnoty 0,40 v případě, že na terči je hafnium vyznačující se zřetelně vyšší relativní atomovou hmotností.

Navíc je třeba připomenout, že při pulzním magnetronovém naprašování je energie dodaná do vrstev, mající významný vliv na hodnotu vnitřního pnutí (viz podkapitola 2.3.2), navýšena ionty urychlenými nezávisle na jejich hmotnosti během velmi krátkých překmitů napětí do kladných hodnot (až na 400 V), k nimž dochází bezprostředně po skončení záporných napěťových pulzů (viz obr. 5.2.1).

Zvýšení $[Si_{target}]$ z 0 % na 1 % vede k významnému poklesu tlakového pnutí z 4,9 GPa na 1,8 GPa, jež je spojeno pouze s mírným poklesem tvrdosti z 37 na 34 GPa. Pokud budeme uvažovat krystalickou část vrstvy (tj. nikoliv amorfni hraniční oblasti), může být pozorovaná relaxace tlakového pnutí vysvětlena skutečností, že přidání křemíku má za následek zmenšení velikosti nanosloupců. V důsledku toho mohou intersticiální atomy (tj. buď přímo implantované atomy argonu, jichž se ve vrstvách nachází až 5 at.%, nebo atomy bóru a uhlíku implantované do intersticiálních poloh nepřímo pomocí tzv. *knock-on* mechanismu), jež jsou pravděpodobně přímou příčinou vysokého tlakového pnutí, snáze difundovat do amorfni hraničních oblastí. Z hlediska amorfni části vrstvy je důležitá schopnost křemíku tvořit delší a ohebnější vazby, než je tomu u bóru, uhlíku či dusíku. Díky tomu umožňuje křemík potlačit vysoké tlakové pnutí způsobené implantovanými atomy argonu, což bylo experimentálně pozorováno a následně vysvětleno pomocí ab-initio výpočtů v případě amorfni vrstev Si-B-C-N [105,106]. Nicméně je třeba zdůraznit, že přesný mechanismus snížení tlakového pnutí u vrstev Hf-B-Si-C v důsledku přidání křemíku není zcela objasněn a je nutné v této oblasti realizovat další výzkum.

Zvyšování $[Si_{target}]$ na 7,5 % má za následek udržení vysoké tvrdosti v rozmezí 34-37 GPa a postupný pokles tlakového pnutí až na hodnotu 0,9 GPa. Vysoká tvrdost nanokompozitní vrstvy Hf-B-Si-C připravené při $[Si_{target}] = 7,5\%$ je pravděpodobně způsobena skutečností, že malá nanokrystalická zrna HfB_2 jsou oddělena tenkou amorfni fází mající vysokou kohezní sílu. Podobný mechanismus se uplatňuje v případě tvrdých vrstev Ti-Si-N popsanych v referencích [145,147]. Nárůst $[Si_{target}]$ nad hodnotu 7,5 % poté vede k postupnému poklesu tvrdosti vrstev vzhledem k rostoucímu podílu amorfni fáze v materiálu.

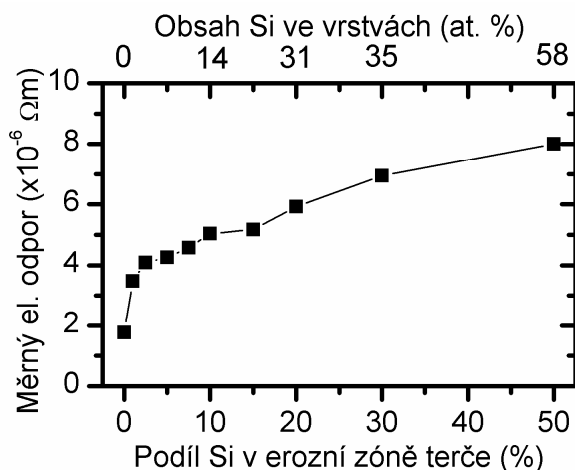
Spodní část obrázku 5.2.6 ukazuje závislost podílu H/E^* a elastické vratnosti vrstev na $[Si_{target}]$. Je zjevné, že vrstvy Hf-B-Si-C odpovídající typu HfB_2 a připravené při $[Si_{target}] \leq 7,5\%$ vykazují neobvykle vysokou elastickou vratnost kolem 90 % a podíl H/E^* kolem 0,15. Takto vysoké hodnoty podílu H/E^* naznačují, že vrstvy Hf-B-Si-C se mohou vyznačovat tím, že i poměrně značné deformace u nich budou probíhat elasticky⁴⁹ [28]. V literatuře byla věnována pozornost rovněž souvislostem mezi vysokou hodnotou H/E^* a odolností vůči vzniku trhlin [29-31]. Hodnoty H/E^* kolem 0,15 byly navíc vyhodnoceny jako optimální z hlediska odolnosti proti erozi vyvolané ostřelováním částicemi daných vlastností [148]. Je třeba vzít do úvahy, že supertvrde vrstvy typu TiB_2 , popsane v literatuře vykazují elastickou tvrdost nejvýše 82 % a podíl H/E^* u nich nepřevyšuje hodnotu 0,15 [54,149]. Další nárůst $[Si_{target}]$ vede v našem případě k postupnému poklesu hodnot elastické vratnosti a poměru

⁴⁹ Vykazují vysoký tzv. *elastic strain to failure*.

H/E* až na 51 %, resp. 0,08 v případě vrstvy Hf-B-Si-C připravené s $[Si_{target}] = 50$ %. Podobná závislost elastické vratnosti a poměru H/E* na obsahu křemíku byla zjištěna v případě vrstev Ti-Si-B-C-N [73].

5.2.6. Elektrická vodivost

Na obrázku 5.2.7 je uvedena závislost měrného elektrického odporu měřeného za pokojové teploty na hodnotě $[Si_{target}]$. Velmi vysoká elektrická vodivost (měrný elektrický odpor $1,8 \times 10^{-6} \Omega m$) byla dosažena pro vrstvu Hf-B-C bez křemíku. Tento měrný elektrický odpor je dokonce menší než v případě “čistých” vrstev HfB_2 , kde byly zaznamenány hodnoty $2,3-3,0 \times 10^{-6} \Omega m$ [150], resp. $4,4 \times 10^{-6} \Omega m - 14,1 \times 10^{-4} \Omega m$ [151]. Takto vysoká elektrická vodivost naší vrstvy Hf-B-C může být vysvětlena její hustou mikrostrukturou a kovovou vazbou v rovinách obsahujících hafniové atomy (viz podkapitola 2.1.1) u nanosloupců HfB_2 , jež není podstatně narušena velmi tenkými hraničními oblastmi mezi jednotlivými nanosloupci.



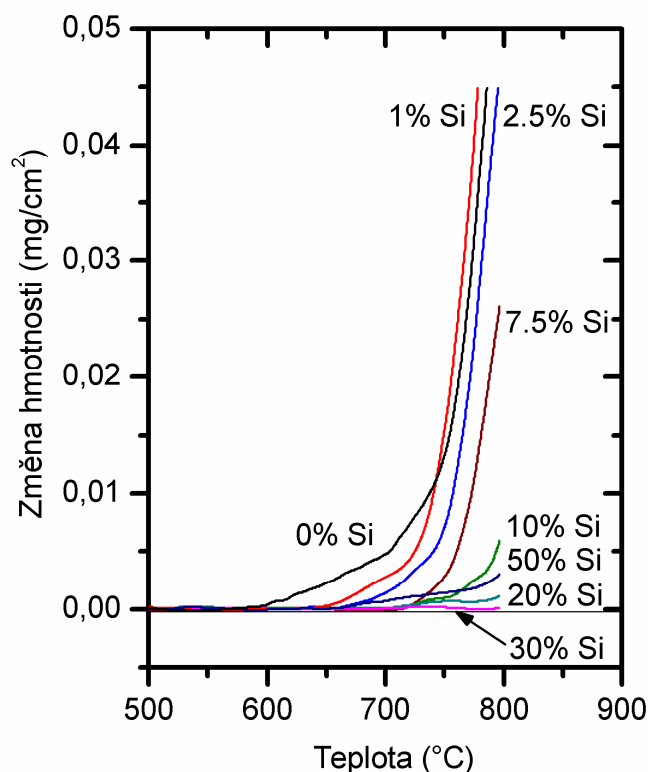
Obrázek 5.2.7 – Měrný elektrický odpor stejných vrstev Hf-B-Si-C jako na obrázku 5.2.2.

Postupný nárůst $[Si_{target}]$ má za následek monotónně klesající elektrickou vodivost vrstev Hf-B-Si-C. To může být vysvětleno rostoucím objemem amorfni fáze (viz obr. 5.2.3 a 5.2.4) při vyšším obsahu křemíku (viz obr. 5.2.2) v materiálu. Na druhé straně, i vrstva Hf-B-Si-C připravená s $[Si_{target}] = 50$ % vykazuje měrný elektrický odpor $8 \times 10^{-6} \Omega m$, což je poměrně nízká hodnota pro tento typ materiálů.

5.2.7. Oxidační odolnost ve vzduchu

Na obrázku 5.2.8 jsou uvedeny termogravimetrické křivky pro 8 vrstev Hf-B-Si-C připravených při $[Si_{target}] = 0-50\%$ a žíhaných v syntetickém vzduchu do teploty 800 °C. Z obrázku je patrné, že oxidace vrstvy Hf-B-C bez křemíku začíná při 600 °C a celkový nárůst hmotnosti po žíhání je podstatně větší než $0,05 \text{ mg/cm}^2$. Nárůst hmotnosti vrstvy je způsoben oxidací bóru a hafnia mající za následek vznik povrchové oxidové vrstvy tvořené směsí

krystalického B_2O_3 a krystalického HfO_2 (viz obr. 5.2.3). Tloušťka oxidové vrstvy je zhruba 1100 nm a její index lomu při vlnové délce 550 nm je $n_{550} = 1,45$. Tato hodnota indexu lomu je blízká hodnotě uváděné pro objemové B_2O_3 ($n_{550} < 1,5$), což naznačuje, že HfO_2 ($n_{550} \sim 2.1$) je v oxidové vrstvě minoritní fází. To je v dobrém souladu s prvkovým složením vrstev (viz obr. 5.2.2).



Obrázek 5.2.8 – Termogravimetrická analýza vrstev připravených s proměnným $[Si_{target}] = 0-50\%$ při ohřevu v syntetickém vzduchu do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a rychlosti ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nárůst obsahu křemíku ve vrstvách Hf-B-Si-C vede k zvýšení jejich odolnosti vůči oxidaci ve srovnání s vrstvou Hf-B-C bez křemíku. V případě vrstev připravených při malých $[Si_{target}] = 1$ a $2,5\%$ je jejich celková změna hmotnosti řádově stejná jako v případě vrstvy Hf-B-C bez křemíku. Oxidace těchto vrstev však začíná při vyšších teplotách ($640\text{ }^{\circ}\text{C}$, resp. $660\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nanokompozitní vrstva Hf-B-Si-C připravená při $[Si_{target}] = 7,5\%$ vykazuje podstatně větší oxidační odolnost charakterizovanou počátkem oxidace při $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a celkovou změnou hmotnosti po žhání menší než $0,03\text{ mg}/\text{cm}^2$. Oxidová vrstva vytvořená na povrchu vrstvy má tloušťku přibližně 280 nm a index lomu $n_{550} = 1,55$. Jedinou krystalickou oxidovou fází, detekovanou rentgenovskou difrakcí, je HfO_2 (obr. 5.2.3). Pozorovaná hodnota indexu lomu však naznačuje, že ve vrstvách se nachází i amorfni B_2O_3 a určité malé množství amorfniho SiO_2 . Uvedené efekty se projevují ještě výrazněji u vrstvy, připravené při $[Si_{target}] = 10\%$. Oxidace v tomto případě začíná při stejné teplotě jako u vrstvy připravené při $[Si_{target}] = 7,5\%$, tloušťka oxidové vrstvy vytvořené během žhání však dále klesá na hodnotu 130 nm a n_{550} znatelně roste na 1,69.

Další zvýšení obsahu křemíku ve vrstvách Hf-B-Si-C při $[Si_{target}] = 20-30 \%$ má za následek opětovné zvýšení oxidační odolnosti připravených materiálů. Zcela amorfní vrstva Hf-B-Si-C připravená při $[Si_{target}] = 30 \%$ vykazuje obzvláště vysokou odolnost proti oxidaci, když po žíhání nebyla ve vzduchu zaznamenána žádná měřitelná změna hmotnosti. Elipsometrická měření provedená u vrstev připravených při $[Si_{target}] \geq 20 \%$ ukázala, že složení povrchových vrstev vytvořených během oxidace je výrazně odlišné od stoichiometrických oxidů a jedná se spíše o vrstvy kovového typu. Jejich extinkční koeficient k_{550} měřený při vlnové délce 550 nm je větší než 0,97 ve srovnání s $k_{550} \leq 0,05$ u oxidových vrstev vytvořených po žíhání materiálů připravených při $[Si_{target}] \leq 10 \%$. Následná analýza, provedená pomocí rentgenovské difrakce, neukázala přítomnost krystalického oxidu v žíhaných vrstvách, jež byly připraveny při $[Si_{target}] = 20-30\%$ (viz obr. 5.2.3).

Je patrné, že oxidační odolnost vrstvy připravené při vysokém $[Si_{target}] = 50 \%$ je menší ve srovnání s tím, co bylo dosaženo při optimální hodnotě $[Si_{target}] = 30 \%$. Na druhé straně, získané výsledky jsou lepší než v případě vrstvy připravené při $[Si_{target}] = 10 \%$, když oxidace začíná při teplotě 650 °C a celková změna hmotnosti po žíhání je znatelně menší než 0,005 mg/cm². Změna chování při oxidaci pozorovaná u vrstvy připravené při $[Si_{target}] = 50 \%$, může být vysvětlena tím, že během žíhání vznikají nanokrystalická zrna HfSi₂. Určitou roli může hrát také přítomností volného křemíku ve vrstvě. Dá se totiž očekávat, že oxidační odolnost HfSi₂ může být odlišná od HfB₂ a volný křemík ve vrstvách může snadno oxidovat. Podobné chování bylo pozorováno rovněž v naší studii o vrstvách Zr-Si-B-C-N prezentované v kapitole 5.1.

5.3. Vrstvy Hf-B-Si-C-N s vysokou oxidační odolností do 1500 °C a vysokou optickou propustností

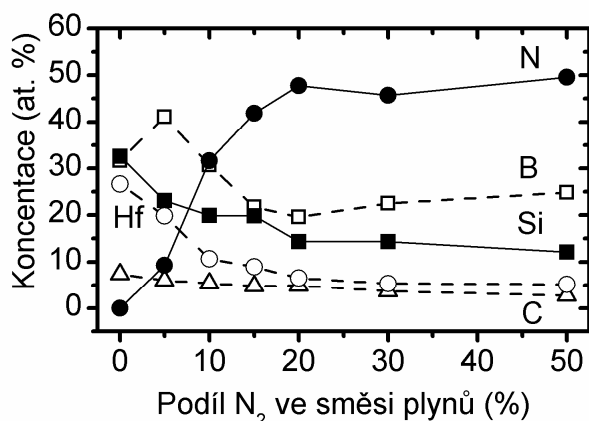
Jak bylo uvedeno v podkapitole 5.2, vrstvy Hf-B-Si-C s dostatečně vysokým obsahem křemíku vykazují relativně vysokou oxidační odolnost do 800 °C a dobrou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor v řádu 10⁻⁶ Ωm). Pro vrstvy s takto vysokou elektrickou vodivostí je uvedená oxidační odolnost velmi dobrý výsledek. Z hlediska vysokoteplotních aplikací, jako jsou např. senzory pro novou generaci motorů nadzvukových letadel, jsou však vyžadovány tenkovrstvé materiály, které jsou odolné proti oxidaci i při teplotách výrazně převyšujících 1000 °C. Z literatury [20,21] je známo, že přidání dusíku do objemových materiálů MeB₂-SiC má za následek výrazné zvýšení jejich oxidační odolnosti. Toto zvýšení oxidační odolnosti je bohužel u práškových materiálů doprovázeno v souladu s poznatky z podkapitoly 2.1.3 výrazným zhoršením mechanických vlastností v důsledku přítomnosti fáze BN. Přirozená otázka je, zda podobný problém s dramatickým zhoršením mechanických vlastností bude v důsledku přidání dusíku existovat i u tenkovrstvých materiálů, připravených magnetronovým naprašováním, kde je vazebná struktura podstatně složitější a nedá se zpravidla mluvit o signifikantním podílu fáze BN.

Tenké vrstvy Hf-B-Si-C-N byly připraveny pulzním magnetronovým rozprašováním složeného terče B₄C-Hf-Si. Podíl Hf v erozní zóně terče byl konstantně 15 %, podíl Si byl

udržován na stálé hodnotě 20 %. Vrstvy byly deponovány ve směsi argonu a dusíku, přičemž proměnným parametrem byl podíl dusíku, který se měnil v rozmezí 0-50 %. Celkový tlak plynné směsi byl konstantně 0,5 Pa. Všechny ostatní depoziční podmínky jsou patrné z přehledu v podkapitole 4.1.3. Byl zkoumán vliv podílu dusíku v plynné směsi na prvkové složení, strukturu, mechanické, tribologické, optické a elektrické vlastnosti. Zvláštní pozornost byla věnována oxidační odolnosti připravených materiálů. Hlavním cílem této studie bylo v souladu s výše uvedeným zjistit, zda je možné zvyšováním obsahu dusíku zajistit zvýšení oxidační odolnosti vrstev při vysokých teplotách nad 1000 °C bez toho, aby došlo k degradaci mechanických vlastností. Jedná se o součást komplexního výzkumného programu na Katedřefyziky ZČU v Plzni zaměřeného na přípravu nových multifunkčních tenkovrstvých materiálů ze systému Hf-Si-B-C-N, jež by mohly být využity jako tvrdé ochranné vrstvy s vysokou odolností proti oxidaci a korozi při vysokých teplotách.

5.3.1. Prvkové složení

Z obrázku 5.3.1 je patrná závislost prvkového složení vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu dusíku ve směsi plynů. Přesnost měření je stejně jako u vrstev Hf-B-Si-C diskutovaných v podkapitole 5.2 negativně ovlivněna přítomností hafnia, u něhož dochází při analýze vrstev k složitějším typům srážek, jež následně ztěžují interpretaci získaných spekter. Je možné říci, že u základních prvků (Hf, B, Si, C,N) byla dosažena přesnost v rozmezí 1-3 at.%. Ve vrstvách byly rovněž registrovány atomy Zr (v důsledku kontaminace hafnia na terči zirkoniem), Ar, O a H, přičemž jejich maximální obsah je po řadě 0,5, 1, 3 a 4 at.%. Obsahy těchto prvků nejsou uvedeny na obrázku 5.3.1.



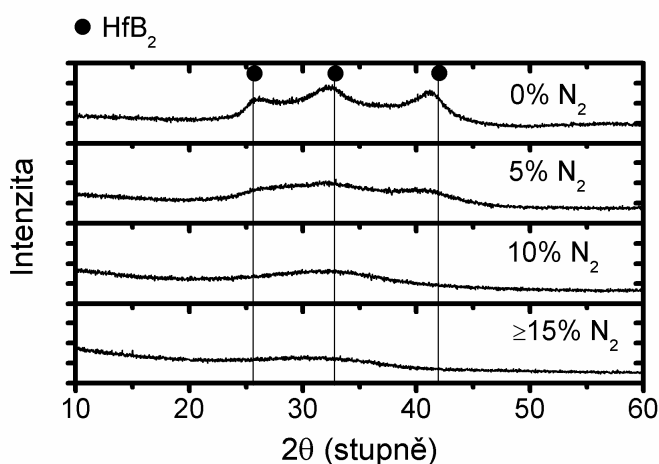
Obrázek 5.3.1 – Prvkové složení nežíhaných vrstev Hf-B-Si-C-N připravených ve směsi argonu a dusíku s proměnným podílem dusíku(0-50%) rozprašováním složeného terče B₄C-Hf-Si s konstantním 15% podílem Hf a 20% podílem Si v erozní zóně terče

Je vidět, že zvyšování podílu dusíku ve směsi z 0 na 50 % má za následek postupný nárůst obsahu dusíku v připravených vrstvách z 0 na 50 at.%. Tento nárůst je doprovázen poklesem obsahu hafnia z 27 na 5 at.%, křemíku ze 33 na 12 at.% a uhlíku ze 7 na 3 at.%. U bóru je pozorovaná závislost složitější, když nejprve dochází se zvýšením podílu dusíku ve směsi na 5 % k nárůstu jeho obsahu ve vrstvách ze 32 na 41 at.%. Tento nárůst je při dalším zvyšování

podílu dusíku ve směsi vystřídán poklesem až na hodnotu 20 at.% zaznamenanou při 20 % zastoupení dusíku ve směsi. Další zvyšování podílu dusíku ve směsi vede opět k mírnému nárůstu obsahu bóru na 25 at. %. Tento nárůst je však vzhledem k výše uvedené přesnosti na hranici chyby měření. Prvotní nárůst obsahu bóru ve vrstvách může souviset se změnou mechanismu rozprašování při přechodu od nereaktivní k reaktivní depozici a bude předmětem dalšího zkoumání pomocí hmotnostní spektrometrie a dalších metod.

5.3.2. Struktura

Na obrázku 5.3.2 jsou uvedeny difrakční obrazce vrstev Hf-B-Si-C-N připravených při proměnném podílu dusíku v plynné směsi. Je patrné, že vrstva, jež byla připravena při $[Si_{target}] = 20\%$ v čistém argonu, je charakterizována trojicí málo intenzivních a značně rozšířených difrakčních píků odpovídajících nanokrystalickému HfB_2 s hexagonální mřížkou (karta 38-1398 v referenci [122]). S uvážením poznatků o mikrostruktuře vrstev Hf-B-Si-C, uvedených v podkapitole 5.2.3⁵⁰, můžeme říci, že vrstva je tvořena nanokrystalickými zrny o velikosti nejvýše 1-2 nm, která jsou obklopena značným množstvím amorfnní fáze. Přidání 5 % dusíku do plynné směsi vedlo k dalšímu snížení intenzity difrakčních píků odpovídajících HfB_2 , což odpovídá opětovnému úbytku krystalické fáze na úkor fáze amorfnní. Vrstvy získané při 10 a více % dusíku v plynné směsi, jsou pak již rentgenovskvy zcela amorfnní.



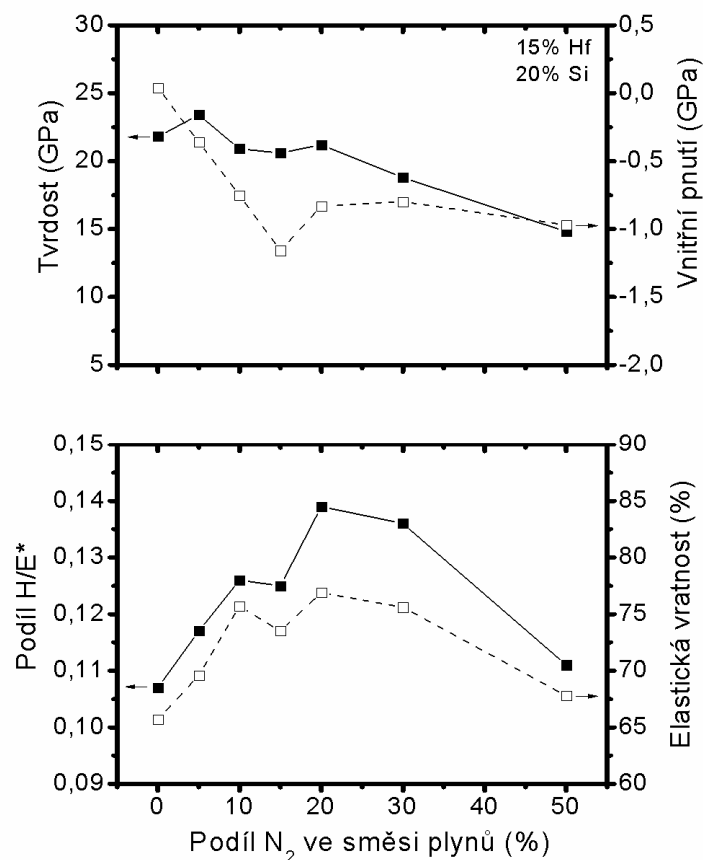
Obrázek 5.3.2 – Difrakční obrazce nežíhaných vrstev Hf-B-Si-C-N připravených s proměnným podílem dusíku v plynné směsi. Vyznačeny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 .

5.3.3. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

V horní části obrázku 5.3.3 jsou uvedeny závislosti tvrdosti a vnitřního pnutí vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu dusíku v plynné směsi. Je zjevné, že vrstva Hf-B-Si-C připravená v čistém

⁵⁰ Připomeňme, že vrstva připravená při $[Si_{target}] = 7,5\%$ obsahovala nanokrystalická zrna o velikosti do 5 nm, zatímco vrstva připravená při $[Si_{target}] = 30\%$ již byla zcela amorfnní.

argonu je charakterizována poměrně vysokou tvrdostí 22 GPa a nízkým tahovým pnutím 0,1 GPa. Přidání 5 % N₂ do plynné směsi, vedoucí k vytvoření vrstvy Hf-B-Si-C-N obsahující 9 at.% dusíku (viz obr. 5.3.1) má za následek mírné zvýšení tvrdosti na 24 GPa a přechod od tahovému k tlakovému pnutí, jež dosahuje hodnoty 0,3 GPa. Další zvyšování podílu dusíku v plynné směsi má poté za následek postupný pokles tvrdosti materiálu až na hodnotu 15 GPa, jež byla zaznamenána u vrstvy připravené s 50% podílem N₂ ve směsi. Uvedený trend je v souladu s poznatky zjištěnými u vrstev Ti-B-C-N, kde byla nejvyšší tvrdost zaznamenána v případě materiálu obsahujícího 10 at.% dusíku, zatímco při vyšších koncentracích tohoto prvku již došlo k jejímu znatelnému poklesu [68]. Tlakové pnutí dosahuje maximální hodnoty 1,2 GPa v případě vrstvy připravené s 15% podílem N₂, zatímco pro vyšší zastoupení dusíku dochází k jeho ustálení na hodnotách 0,8 – 0,9 GPa.



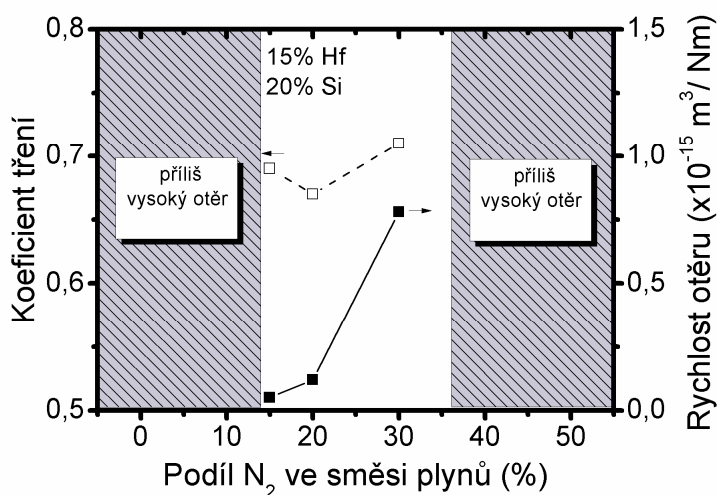
Obrázek 5.3.3 – Tvrdost a vnitřní pnutí (horní část), resp. podíl H/E^* , kde H je tvrdost a E^* je efektivní Youngův modul, a elastická vratnost (dolní část) stejných vrstev Hf-B-Si-C-N jako na obrázku 5.3.1.

V dolní části obrázku 5.3.3 jsou uvedeny závislosti podílu H/E^* a elastické vratnosti vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu dusíku v plynné směsi. V případě vrstvy Hf-B-Si-C připravené v čistém argonu, je dosaženo elastické vratnosti 65 % a podílu H/E^* zhruba 0,11. Zvyšování podílu dusíku ve směsi plynů až na 20 % vedlo k postupnému nárůstu elastické vratnosti až na hodnotu 77 %, jež je doprovázeno růstem podílu H/E^* až na poměrně vysokou hodnotu 0,14.

Další růst podílu dusíku v plynné směsi na 50 % pak naopak měl za následek pokles elastické vratnosti na hodnotu 68 % a podílu H/E^* na zhruba 0,11. Podobný trend závislosti podílu H/E^* na obsahu dusíku byl pozorován u vrstev Ti-B-C-N, kde však nejvyšší zaznamenaná hodnota uvedeného podílu nepřekročila hodnotu 0,11 [67].

5.3.4. Tribologické vlastnosti

Na obrázku 5.3.4 jsou uvedeny závislosti stabilizované hodnoty koeficientu tření a koeficientu rychlosti otěru vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu dusíku v plynné směsi. Je patrné, že vrstvy připravené s nulovým nebo malým podílem dusíku se vyznačují značně vysokým koeficientem rychlosti otěru mající za následek to, že se vrstva během tribologického testu prodřela až na substrát. To následně znemožnilo dostatečně přesné stanovení odpovídajících hodnot. K významné změně dochází u vrstvy připravené při 15% podílu dusíku v plynné směsi. Tato vrstva je charakterizována poměrně vysokým koeficientem tření 0,69 a velmi malou rychlostí otěru dosahující hodnoty $0,05 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$.

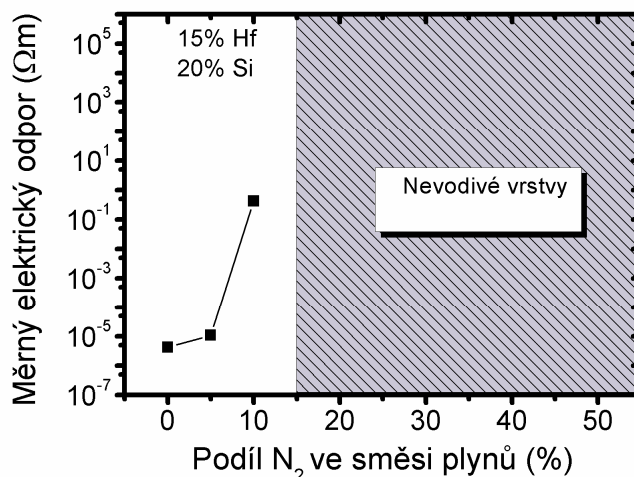


Obrázek 5.3.4 – Stabilizované hodnoty koeficientu tření a rychlosti otěru stejných vrstev Hf-B-Si-C-N jako na obrázku 5.3.1.

Je třeba uvést, že tato hodnota může být do určité míry ovlivněna přítomností ostrůvků v tribologické dráze vzniklých v důsledku úbytku materiálu z kuličky. Velikost tohoto efektu není bohužel možné jednoznačně vyčíslit. Je však možné říci, že uvedená vrstva dosahuje za daných podmínek poměrně vysoké odolnosti vůči otěru. Zvýšení podílu dusíku ve směsi na 20, resp. 30 % vede ke zvýšení koeficientu rychlosti otěru na $0,12 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$, resp. $0,78 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ při prakticky konstantním koeficientu tření v rozmezí 0,67 – 0,69. I přesto je možné říci, že i tyto vrstvy se vyznačují poměrně vysokou odolností vůči otěru při daném nastavení tribologického testu. Naopak vrstva připravená s 50 % podílem dusíku ve směsi vykazuje velmi nízkou odolnost proti otěru a odpovídající hodnoty není možné z důvodů již uvedených v této podkapitole vyhodnotit. Příčiny uvedených významných změn tribologických vlastností v závislosti na podílu dusíku ve směsi plynů je třeba pravděpodobně hledat ve vazebné struktuře materiálů a budou předmětem dalšího systematického zkoumání.

5.3.5. Elektrická vodivost a optické vlastnosti

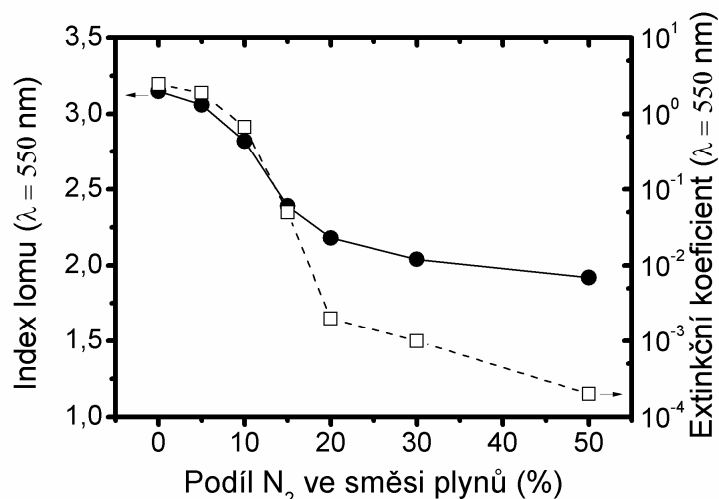
Na obrázku 5.3.5 je uvedena závislost měrného elektrického odporu vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu dusíku v plynné směsi. Vrstva Hf-B-Si-C připravená v čistém argonu vykazuje poměrně vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Přidávání dusíku do plynné směsi vedoucí k rostoucímu podílu amorfnní fáze ve vrstvách má za následek postupný pokles elektrické vodivosti. Rentgenovsky zcela amorfnní vrstva připravená s 10% podílem dusíku v plynné směsi a obsahující 32 at.% tohoto prvku vykazuje již poměrně vysoký měrný elektrický odpor $6 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$. Další nárůst obsahu dusíku ve vrstvách pak má za následek vznik rentgenovsky zcela amorfnních materiálů Hf-B-Si-C-N, u nichž je již měrný elektrický odpor natolik vysoký, že jej není možné stanovit pomocí čtyřbodové metody užití v této práci. Můžeme tak říci, že při vysokých obsazích dusíku ve vrstvách získáváme prakticky nevodivé tenkovrstvé materiály. To je v souladu s poznatky zjištěnými o vlivu dusíku na elektrickou vodivost vrstev Zr-B-C-N, jež byly uvedeny v kapitole 2.4 a ve studiích [A1,A2].



Obrázek 5.3.5 – Měrný elektrický odpor stejných vrstev Hf-B-Si-C-N jako na obrázku 5.3.1.

Na obrázku 5.3.6 je uvedena závislost indexu lomu n_{550} a extinkčního koeficientu k_{550} , měřených při vlnové délce 550 nm, u vrstev Hf-B-Si-C-N na podílu dusíku ve směsi plynů. Vrstva Hf-B-Si-C připravená v čistém argonu vykazuje vysoký index lomu $n_{550} = 3,15$ a vysoký extinkční koeficient $k_{550} = 2,45$. To je v dobrém souladu s vysokou elektrickou vodivostí tohoto materiálu. Přidávání dusíku do plynné směsi, vedoucí k nárůstu jeho obsahu ve vrstvách, má za následek (v souladu s trendem popsáním u elektrické vodivosti) monotónní a výrazný pokles extinkčního koeficientu doprovázený rovněž monotónním poklesem indexu lomu. Vrstva připravená s 20% podílem dusíku v plynné směsi je již charakterizována nízkým extinkčním koeficientem $k_{550} = 0,002$, jenž je doprovázen stále poměrně vysokým indexem lomu $n_{550} = 2,18$. Je třeba uvážit, že takto nízký koeficient extinkce odpovídá například pro vrstvu o tloušťce 1 μm , zcela zanedbatelné absorpci záření ve srovnání s tím, kolik záření se od vrstvy zcela nezávisle na hodnotě extinkčního

koeficientu odráží. Připomeňme, že vrstvy Si-B-C-N připravené pulzním magnetronovým rozprašováním terče B_4C-Si ve směsi argonu a dusíku, které vykázaly velmi vysokou odolnost proti oxidaci do 1600 °C, byly charakterizovány nižším indexem lomu $n_{550} = 1,92$, přičemž jejich extinkční koeficient byl $k_{550} = 3 \times 10^{-4}$ [A3]. Další nárůst podílu dusíku ve směsi až na 50 % vede k poklesu indexu lomu vrstev Hf-B-Si-C-N na hodnotu $n_{550} = 1,92$ a rovněž ke snížení jejich extinkčního koeficientu na $k_{550} = 2 \times 10^{-4}$. Index lomu u všech zkoumaných vrstev Hf-B-Si-C-N převyšuje typické hodnoty udávané pro Si_3N_4 (1,88 dle [152]) a BN (1,58 dle [153]), jež se pravděpodobně zásadně podílejí na fázovém složení vrstev připravených s vyšším obsahem dusíku.



Obrázek 5.3.6 – Index lomu a extinkční koeficient při vlnové délce 550 nm u stejných vrstev Hf-B-Si-C-N jako na obrázku 5.3.1.

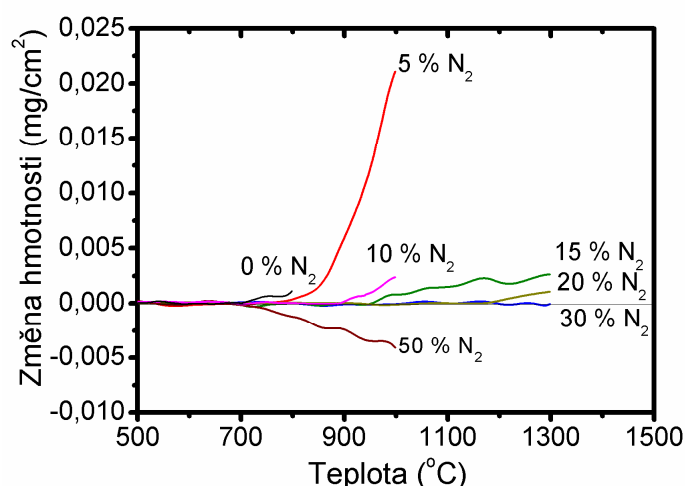
5.3.6. Oxidační odolnost ve vzduchu

Na obrázku 5.3.7 jsou uvedeny termogravimetrické křivky pro 7 vrstev Hf-B-Si-C-N připravených s proměnným podílem dusíku v plyné směsi v rozmezí 0-50 % a žíhaných v syntetickém vzduchu do teplot 800-1300 °C. Z obrázku je patrné, že oxidace vrstvy Hf-B-Si-C bez dusíku začíná zhruba při 700 °C a celkový nárůst hmotnosti po žíhání do 800°C je menší než 0,002 mg/cm². Nárůst hmotnosti vrstvy je způsoben pravděpodobně oxidací bóru, hafnia a křemíku a je spojen s vytvořením povrchové vrstvy, jejíž tloušťka je zhruba 50 nm. Tato povrchová vrstva vykazuje velmi vysoký index lomu při vlnové délce 550 nm $n_{550} = 2,45$ a rovněž značný extinkční koeficient při této vlnové délce $k_{550} = 1,34$. Uvedené hodnoty jasně ukazují, že se jedná o povrchovou vrstvu kovové povahy, jež obsahuje jen malé množství kyslíku.

Přidání dusíku do plyné směsi májící za následek vytvoření vrstev Hf-B-Si-C-N (viz obr. 5.3.1) vede k výraznému zlepšení oxidační odolnosti. U vrstvy připravené s 5 % dusíku ve směsi začíná oxidace při 800 °C. V případě vrstvy připravené s 10 % dusíku ve směsi se počátek oxidace posouvá dokonce až na 900 °C. Po žíhání těchto vrstev do 1000 °C vznikla povrchová vrstva, jejíž tloušťka je v prvním případě 210 nm a ve druhém pak již pouze 70 nm,

což rovněž svědčí o lepší oxidační odolnosti vrstvy s větším obsahem dusíku. Následná analýza pomocí elipsometrie a rentgenovské difrakce ukázala, že tato povrchová vrstva je velmi pravděpodobně tvořena směsí krystalického HfO_2 a amorfních SiO_2 a B_2O_3 .

Zvýšení podílu dusíku v plynné směsi na 15 % vede k dalšímu zlepšení oxidační odolnosti, když proces oxidace začíná při 950 °C a nárůst hmotnosti po žíhání do poměrně vysoké teploty 1300 °C je menší než 0,005 mg/cm². Na povrchu vzniká povrchová vrstva o tloušťce zhruba 130 nm, přičemž její optické vlastnosti ($n_{550} = 1,58$ a $k_{550} = 0,12$) nasvědčují tomu, že je tvořena podstechiometrickými oxidy. Vrstva připravená s 20 % dusíku v plynné směsi pak vykazuje ještě lepší oxidační odolnost, když proces oxidace začíná při teplotě 1200 °C a celková hmotnostní změna po žíhání do teploty 1300 °C nepřesahuje hodnotu 0,002 mg/cm². Povrchová vrstva má tloušťku 200 nm a její optické vlastnosti ($n_{550} = 1,65$ a $k_{550} = 0,04$) ukazují, že je tvořena oxidy, které jsou ve srovnání s předchozím případem podstatně blíže stechiometrii. Rentgenovská difrakce následně prokázala, že jediným krystalickým oxidem v této povrchové vrstvě je HfO_2 , zatímco SiO_2 a B_2O_3 zde jsou přítomny v amorfní podobě.



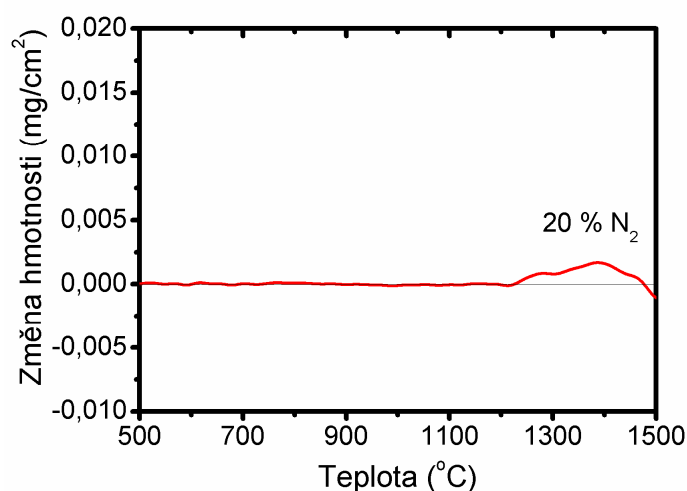
Obrázek 5.3.7 – Termogravimetrická analýza vrstev, připravených s proměnným podílem dusíku ve směsi plynů 0-50 % při ohřevu v syntetickém vzduchu a rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Nejlepší oxidační odolnost byla jednoznačně zaznamenána u vrstvy připravené s 30 % dusíku v plynné směsi. V tomto případě nebyla po žíhání do 1300 °C pozorována žádná hmotnostní změna. Na povrchu byla i přesto detekována povrchová vrstva, jejíž tloušťka je zhruba 220 nm. Elipsometrická měření a rentgenovská difrakce podobně jako v případě 20 % dusíku ve směsi ukazují, že tato vrstva je tvořena směsí krystalického HfO_2 a amorfních SiO_2 a B_2O_3 , když tyto oxidy jsou blízké stechiometrickým. To znamená, že během žíhání ve vzduchu dochází k oxidaci a s tím souvisejícímu nárůstu hmotnosti vrstvy. Tento nárůst je však velmi přesně kompenzován poklesem, který souvisí pravděpodobně s uvolňováním “přebytečného” dusíku z materiálu.

Zvýšení podílu dusíku v plynné směsi na 50 % vedlo ke zhoršení oxidační odolnosti, když již po překročení teploty 700 °C byl zaznamenán pokles hmotnosti vrstvy. Ten byl pravděpodobně zapříčiněn výrazným úbytkem “přebytečného“ dusíku z vrstvy, přičemž tento proces výrazně převážil nad růstem oxidové vrstvy, ke kterému ve větší míře docházelo až při teplotách výrazně vyšších než 700 °C. Z tohoto důvodu lze říci, že příliš vysoký obsah dusíku ve vrstvách Hf-B-Si-C-N má za následek zhoršení jejich oxidační odolnosti.

Jak již bylo diskutováno v podkapitole 2.1, materiály na bázi Hf-B-Si-C-(N) by měly být perspektivní především díky poměrně pomalé oxidaci při velmi vysokých teplotách, která je způsobena dvojitou ochrannou oxidovou vrstvou tvořenou HfO₂ a SiO₂. Z tohoto důvodu je třeba věnovat značnou pozornost právě mechanismu oxidace těchto materiálů i při teplotách nad 1300 °C. To bude předmětem dalšího systematického zkoumání v laboratořích Katedry fyziky ZČU v Plzni.

Jako jeden z úvodních kroků tohoto zkoumání je na obrázku 5.3.8 uvedena termogravimetrická křivka vrstvy připravené s 20 % N₂ v plynné směsi pro případ žíhání v syntetickém vzduchu do 1500 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min. Je zjevné, že v souladu s tím, co bylo uvedeno v přechozích odstavcích, začíná proces oxidace pomalým nárůstem hmotnosti při zhruba 1200 °C. Tento nárůst je při zhruba 1400 °C vystřídán pomalým poklesem. To značí, že procesy mající za následek úbytek hmotnosti začínají při takto vysokých teplotách převažovat nad procesy vedoucími naopak ke zvýšení hmotnosti. Celková hmotnostní změna však během procesu žíhání v žádném okamžiku ani zdaleka nepřekračuje velmi malou hranici 0,005 mg/cm².



Obrázek 5.3.8 – Termogravimetrická analýza vrstvy připravené s 20 % podílem dusíku ve směsi plynů při ohřevu v syntetickém vzduchu do 1500 °C a rychlosti ohřevu 10 °C/min.

Popsaný přechod od nárůstu hmotnosti k jejímu poklesu pravděpodobně souvisí se skutečností, že při teplotách nad 1300 °C začne docházet k významnému uvolňování nestabilního B₂O₃ z povrchové vrstvy. Tomuto vysvětlení nahrává i pozorované zvýšení indexu lomu při vlnové délce 550 nm, který je u povrchové oxidové vrstvy po žíhání do 1300

°C pouze $n_{550} = 1,58$, zatímco po žíhání do 1500 °C dosahuje již hodnoty $n_{550} = 1,67$ ⁵¹. Povrchová vrstva dosahovala po žíhání do 1500 °C tloušťky 560 nm. Pro srovnání uvedme, že u Si-B-C-N žíhaného do ještě vyšší teploty 1700 °C vznikala povrchová oxidová vrstva o tloušťce zhruba 2500 nm⁵² [154]. To dává naději, že proces oxidace by u vrstev Hf-B-Si-C-N mohl být při takto vysokých teplotách přinejmenším srovnatelně pomalý jako u mimořádně odolných vrstev Si-B-C-N. Chování vrstev Hf-B-Si-C-N v oxidizující atmosféře při teplotách nad 1500 °C bude předmětem dalšího zkoumání.

5.4. Tvrdé nanokompozitní vrstvy Hf-B-C-N s vysokou elektrickou vodivostí

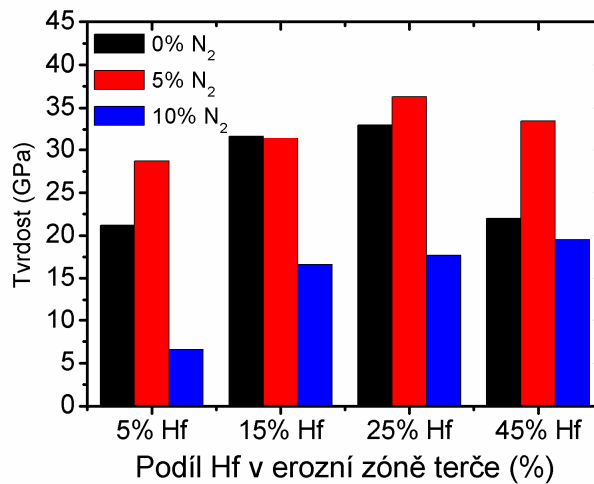
V podkapitole 2.4 jsme informovali o struktuře a vlastnostech nanokompozitní vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$, která byla připravena pulzním magnetronovým rozprašováním terče B_4C -Zr se 45% podílem zirkonia v erozní zóně terče v plynné směsi argonu a dusíku s 5% podílem N_2 . Je zajímavé, že přidání pouhých 5 % dusíku do plynné směsi (mající za následek zvýšení obsahu dusíku ve vrstvách na 20 at.%) vedlo k prudkému zvýšení tvrdosti z 16 GPa na 37 GPa a k překvapivému, ale plně reprodukovatelnému, poklesu měrného elektrického odporu z $2,2 \times 10^{-6} \Omega m$ na $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$. Další zvýšení podílu dusíku v plynné směsi na 10 % pak mělo za následek znatelný pokles tvrdosti na 21 GPa a zvýšení měrného elektrického odporu na $5,7 \times 10^{-5} \Omega m$.

Tento výsledek ukazuje, že přidání určitého (nikoliv příliš velkého) množství dusíku do materiálu obsahujícího přechodový kov, bór a uhlík může vést ke vzniku specifické struktury a s tím souvisejícímu výraznému zlepšení funkčních vlastností materiálu. Během systematického studia tenkých vrstev Hf-B-C-N, které bylo motivováno zjištěnými výbornými vlastnostmi u tenkovrstvých materiálů obsahujících hafnium jež byly popsány v předchozích kapitolách, bylo zjištěno, že uvedený trend se potvrzuje nejen v případě poměrně vysokého 45% podílu Hf v erozní zóně terče, ale i pro znatelně nižší podíly tohoto přechodového kovu. To ilustruje obrázek 5.4.1, z něhož je jasně patrné, že vrstvy připravené s 5 % N_2 v plynné směsi vykazují vyšší tvrdost ve srovnání s vrstvami připravenými v čistém argonu či ve směsi obsahující 10% podíl N_2 v případě 5 %, 25 % i 45 % Hf v erozní zóně. V případě 15 % Hf je pak tato tvrdost prakticky stejná v případě vrstvy připravené v čistém argonu. Rovněž z hlediska elektrické vodivosti dochází v některých případech s přidáním 5 % dusíku do plynné směsi k překvapivému snížení měrného elektrického odporu oproti vrstvám připraveným v čistém argonu. V případě 25% podílu Hf v erozní zóně terče jde o pokles

⁵¹ Připomeňme, že B_2O_3 dosahuje ze všech uvažovaných oxidů jednoznačně nejnižšího indexu lomu (přibližně 1,45) při vlnové délce 550 nm [154], jeho vymizení z povrchové vrstvy by tak mělo odpovídat zvýšení jejího indexu lomu.

⁵² Pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že tato povrchová vrstva je tvořena dvěma subvrstvami, z nichž první obsahuje nanokrystaly BN, zatímco druhá nikoliv. Podrobnosti jsou uvedeny ve [155].

z $3,6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ na $3,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, pro 45% Hf pak nastává daleko výraznější pokles z $3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ na $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.



Obrázek 5.4.1. – Srovnání tvrdostí vrstev Hf-B-C-N připravených s 5%, 15%, 25% a 45% podílem Hf v erozní zóně v plynné směsi argonu a dusík, obsahující 0-10% podíl dusíku.

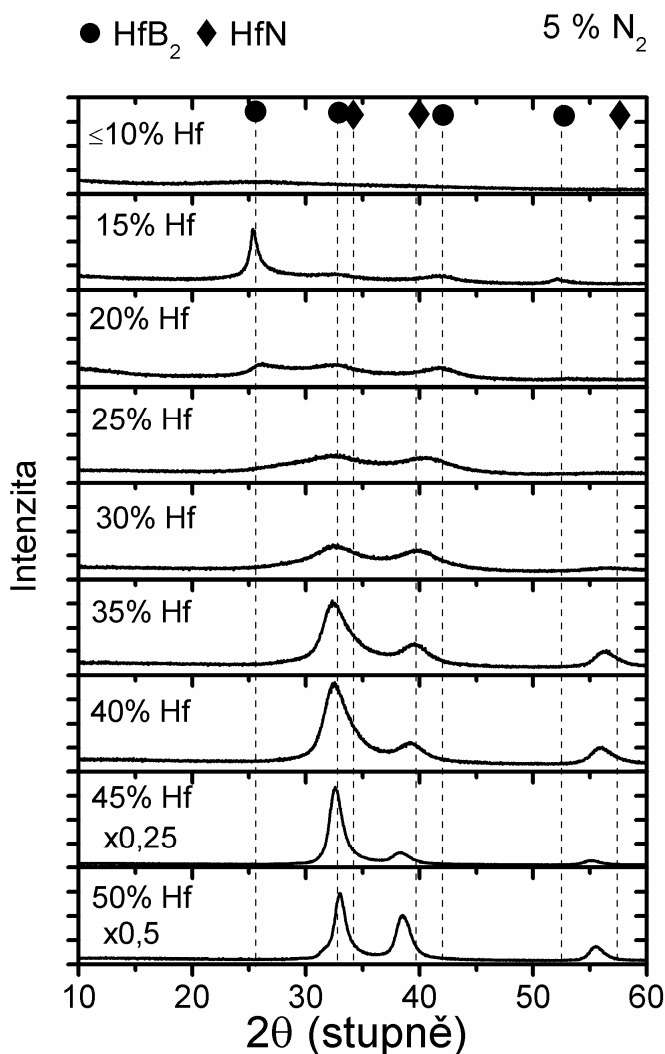
Tyto poznatky nás vedly k realizaci systematické studie zkoumající vliv podílu hafnia v erozní zóně terče (dále jej budeme pro jednoduchost označovat $[\text{Hf}_{\text{target}}]$) na strukturu, mechanické a elektrické vlastnosti při konstantním 5% podílu N₂ ve směsi dusíku a argonu. Vrstvy byly připraveny pulzním magnetronovým rozprašováním terče B₄C-Hf s proměnným $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 0-50 \%$. Celkový tlak plynné směsi byl konstantně 1,2 Pa⁵³. Ostatní depoziční parametry jsou uvedeny v přehledu v podkapitole 4.1.3.

5.4.1. Struktura

Na obrázku 5.4.2 jsou uvedeny difrakční obrazce vrstev Hf-B-C-N připravených s proměnným $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 0-50 \%$ v erozní zóně terče. Je zjevné, že vrstvy připravené při $[\text{Hf}_{\text{target}}] \leq 10 \%$ vykazují rentgenovsky amorfni strukturu. V případě vrstvy, která byla získána depozicí při $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 15 \%$, jsou patrné tři difrakční píky odpovídající vzhledem ke své šířce a poloze nanokrystalickému HfB₂. Jednoznačně největší intenzitu má přitom pík odpovídající orientaci (001) a nacházející se na pozici $2\theta = 25,31^\circ$. Jedná se o pozůstatek přednostní orientace (001) a jí odpovídající kolumnární struktury, která byla popsána v podkapitole 5.2 u vrstvy Hf-B-C připravené rovněž při $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 15 \%$, ale v čistě argonové atmosféře. Pozorovaný difrakční obrazec diskutované vrstvy je velmi podobný jako u vrstvy Hf-B-Si-C připravené s $[\text{Si}_{\text{target}}] = 7,5 \%$ a charakterizované pomocí rentgenovské difrakce a transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením v podkapitole 5.2. V uvedeném případě se jednalo o nanokompozitní materiál tvořený zrny HfB₂ o rozměru nejvýše 5 nm, jež

⁵³ Je třeba uvážit, celkový tlak 0,5 Pa (viz předchozí kapitoly) by v případě vrstev v vysokým podílem Hf na terči měl za následek extrémně vysoké tlakové pnutí v důsledku silného peening efektu. Vyšší celkový tlak umožňuje toto pnutí v souladu s poznatkami z kapitoly 2.3 efektivně snížit.

byla obklopena amorfnní matricí tvořenou především atomy bóru, uhlíku a křemíku. Zdá se tedy, že přidávání určitého množství dusíku do vrstvy Hf-B-C odpovídající typu HfB_2 má podobně jako v případě přidávání křemíku za následek postupný přechod od kolumnární struktury k nanokompozitnímu materiálu.



Obrázek 5.4.2 – Difrakční obrazce vrstev Hf-B-C-N připravených s proměnným podílem Hf (0-50 %) v erozní zóně terče. Vyznačeny jsou hlavní difrakční píky HfB_2 a HfN.

Další zvyšování $[\text{Hf}_{\text{target}}]$ má za následek pokles intenzity pozorovaných difrakčních píků a následně vede k tomu, že se v difrakčním obrazci objevují i píky, které nelze připsat struktuře HfB_2 . To je poprvé jasně patrné v případě vrstvy připravené s $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 25 \%$, která je charakterizována dvěma slabými a výrazně rozšířenými píky. Druhý z nich, nacházející se na pozici $2\theta = 40,61^\circ$, je přitom vzhledem ke své poloze vůči standardům pravděpodobně složen ze dvou částí odpovídajících hexagonálnímu HfB_2 a kubickému HfN. U vrstvy připravené s $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 25 \%$ tak můžeme mluvit o nanokompozitním materiálu skládajícím se z pravděpodobně velmi malých (maximálně několik nm) zrn HfB_2 a HfN, jež jsou obklopena velkým množstvím amorfnní fáze tvořené především atomy bóru, uhlíku a dusíku. Obdobná charakterizace je v zásadě možná i pro případ vrstvy připravené s $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 30 \%$, kde se

pravděpodobně poněkud mění poměr mezi oběma uvažovanými nanokrystalickými fázemi ve prospěch HfN.

Zvýšení $[Hf_{\text{target}}]$ na 35 % vede k tomu, že se v difrakčním obrazci objevuje poměrně výrazně rozšířený a asymetrický pík na pozici $2\theta = 32,25^\circ$ doprovázený slabšími píky na pozicích $2\theta = 39,45^\circ$ a $2\theta = 56,47^\circ$. První z těchto slabších píků velmi dobře odpovídá svoji polohou a rozšířením nanokrystalickému kubickému HfN orientace (200), druhý je oproti standardu kubického HfN orientace (220) výrazně posunut směrem k nižším úhlům (tj. podle Braggovy rovnice k vyššímu mřížkovému parametru). To naznačuje, v souladu s poznatkami pro vrstvy Zr-B-C-N uvedenými v článku [A2], že zde vzniká tuhý roztok $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$. Nejsložitější je interpretace píku na pozici $2\theta = 32,25^\circ$. Jeho poloha a tvar nasvědčují tomu, že je pravděpodobně složen z části odpovídající hexagonálnímu HfB_2 a z části, kterou lze připsat opět tuhému roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$. Tomu napovídá výrazný posun k nižším úhlům vůči standardu HfN orientace (111). Nelze však s jistotou vyloučit ani to, že je z části tvořen dalšími fázemi jako je "čistý" Hf. Celkově lze vrstvu připravenou při $[Hf_{\text{target}}] = 35\%$ charakterizovat jako složitý nanokompozitní materiál tvořený nanokrystalickými zrny HfN a tuhého roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$, nanokrystalickými zrny HfB_2 a nezanedbatelným množstvím amorfni fáze formované především atomy bóru, uhlíku a dusíku. Tato charakterizace je v souladu s poznatkami o formování tuhých roztoků $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$, jež budeme diskutovat v podkapitole 5.5 i v souladu s poznatkami o, do určité míry, analogických vrstvách Zr-B-C-N. K spolehlivému určení struktury bude však nutné provést podrobnější charakterizaci pomocí pokročilejších analytických technik typu transmisní elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením.

Pokračující růst $[Hf_{\text{target}}]$ má za následek změny v polohách a tvarech trojice difrakčních píků popsaných v přechodím odstavci. Prostřední z nich se posouvá z hodnoty $2\theta = 39,45^\circ$ směrem k nižším úhlům, což značí, že se zde původní "čistý" nanokrystalický HfN orientace (200) mění na nanokrystalický tuhý roztok $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$. Posun od standardní polohy směrem k nižším úhlům je patrný i u píku odpovídajícího tuhému roztoku založenému na HfN orientace (220), jehož původní poloha byla $2\theta = 56,47^\circ$. To by, v souladu s teoretickými poznatkami podrobně diskutovanými v kapitole 5.5, odpovídalo většímu podílu rozpuštěných atomů bóru a uhlíku v původní mřížce HfN. Nejvýraznější pík odvozený od HfN orientace (111) pak postupně ztrácí svoji asymetrickou povahu, což by mohlo souviset s postupným zánikem části odpovídající HfB_2 a posílením části odpovídající tuhému roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$. V souladu s těmito úvahami lze vrstvu připravenou s $[Hf_{\text{target}}] = 45\%$ na terči, chápat opět jako nanokompozitní materiál tvořený zrny tuhého roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$ obklopenými amorfni maticí. Je zajímavé, že na rozdíl od analogické vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ připravené s 45% podílem Zr na terči zde dochází k posuvu od standardů MeN odpovídajících vzniku tuhého roztoku u všech difrakčních píků, nikoliv pouze u jednoho z nich⁵⁴. V podkapitole 5.5 bude tento rozdíl v chování zirkonia a hafnia objasněn na základě ab-initio výpočtů.

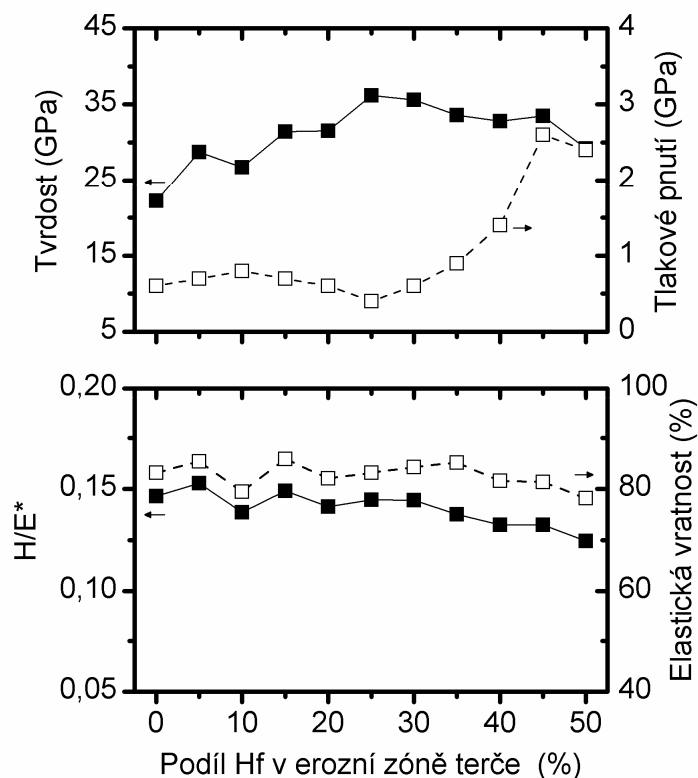
⁵⁴ Viz diskuze na konci podkapitoly 2.4.3 a v článku [A2].

V podstatě stejnou strukturu, pouze s výraznější intenzitou píku odpovídajícího tuhému roztoku založeném na kubickém HfN orientace (200), vykazuje rovněž vrstva připravená s $[Hf_{\text{target}}] = 50 \%$. Je třeba vzít do úvahy, že u vrstev deponovaných při $[Hf_{\text{target}}] \geq 40 \%$ je poloha difrakčních píků částečně ovlivněna rovněž nezanedbatelným tlakovým pnutím ve vrstvách vznikajícím v důsledku peening efektu a dosahujícího hodnot až 2,6 GPa (viz podkapitola 5.4.2). Podrobný výpočet založený na znalosti Youngova modulu HfN v jednotlivých směrech z článku [45] a Hookově zákonu nicméně ukázal, že výrazné posuvy proti standardům odpovídající zvětšení mřížkového parametru o 3-5 % není možné přisoudit pouze vnitřnímu pnutí. To může způsobit posuv maximálně o zhruba 0,5 %. Zde provedená charakterizace vrstev Hf-B-C-N s proměnným $[Hf_{\text{target}}]$ je v zásadě v dobrém souladu s tím, co bylo zjištěno u vrstev Ti-B-N s různým prvkovým složením v rámci studie [155]. Přesto by bylo vhodné strukturu těchto značně složitých nanokompozitních vrstev prozkoumat užitím dalších odpovídajících analytických metod. Tomu bude věnována pozornost v následujícím období.

5.4.2. Mechanické vlastnosti a vnitřní pnutí

V horní části obrázku 5.4.2 je uvedena závislost tvrdosti a tlakového pnutí vrstev Hf-B-C-N na $[Hf_{\text{target}}]$, jenž se měnil v rozmezí 0-50 %. Je vidět, že přidání pouhých 5 % hafnia na terč vede ke znatelnému zvýšení tvrdosti ve srovnání s vrstvou B-C-N připravenou čistě z terče B_4C , a to z 22 na 29 GPa. Obě vrstvy přitom vykazují rentgenovsky zcela amorfni strukturu. Další nárůst tvrdosti je pozorován u vrstvy připravené s $[Hf_{\text{target}}] = 15 \%$, kdy se v materiálu objevují nanokrystalická zrna HfB_2 (viz obrázek 5.4.2). Tato vrstva dosahuje tvrdosti 32 GPa, což je dáno především její nanokompozitní povahou. Nejvyšší pozorovaná tvrdost v této studii 36 GPa byla zaznamenána u vrstev připravených s $[Hf_{\text{target}}] = 25-30 \%$. To může souviset především s přítomností dvou typů krystalických zrn (HfN a HfB_2) a zároveň amorfni fáze, jež tato zrna obklopuje. Poněkud nižší, ale stále velmi vysoké tvrdosti kolem 33 GPa jsou pak zaznamenány u vrstev připravených s $[Hf_{\text{target}}] \geq 35 \%$, u nichž se výrazně projevuje přítomnost tuhého roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$. Připomeňme, že velmi vysoká tvrdost 37 GPa byla zaznamenána u nanokompozitní vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ připravené s 45% podílem Zr na terči⁵⁵ a tvořené nanokrystalickými zrny ZrN a tuhého roztoku $Zr(B_xC_yN_{1-x-y})$. Poněkud nižší tvrdost námi uvažovaných analogických materiálů s hafniem lze vysvětlit tím, že zde je vzhledem k lepší rozpustnosti bóru a uhlíku v HfN ve srovnání se ZrN (podrobněji podkapitola 5.5) a s tím související absencí „čistých“ zrn HfN potlačena krystalografická koherence na hranicích různých nanokrystalických zrn. Ta je pokládána za jednu z příčin velmi vysoké tvrdosti vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ [A1]. I přes to je tvrdost stále značně vysoká, a to pravděpodobně díky mechanismu „*solid solution hardening*“ diskutovanému v podkapitole 2.2.2 nebo díky nanokompozitní povaze (krystaly tuhého roztoku + amorfni fáze) materiálu.

⁵⁵ Vzhledem ke shodě všech ostatních depozičních parametrů a srovnatelnému rozprašovacímu výtěžku Hf a Zr lze říci, že se jedná o materiál analogický tomu, jenž byl získán v námi studovaném případě se 45% Hf na terči.



Obrázek 5.4.3. – Tvrdość a vnitřní pnutí (horní část), resp. podíl tvrdości a efektivního Youngova modulu H/E^* a elastická vratnost (dolní část) stejných vrstev Hf-B-C-N jako na obrázku 5.4.2.

Z hlediska tlakového pnutí je patrné, že vrstvy Hf-B-C-N připravené s $[Hf_{\text{target}}] \leq 35 \%$, vykazují tlakové pnutí nižší než 1 GPa. Je to dáno především poměrně vysokým celkovým tlakem 1,2 Pa, jenž má za následek snížení energie dodané do vrstvy a potlačení peening efektu silně se projevujícího u některých vrstev popisovaných v podkapitole 5.2. Při vysokém $[Hf_{\text{target}}] \geq 40 \%$ je však množství energetických rozprášených atomů tohoto přechodového kovu a atomů argonu odražených s poměrně vysokou energií od hafniových destiček na terči tak vysoké, že ani uvedený zvýšený tlak nedokáže zabránit výraznému nárůstu energie dodané do vrstev a následnému zvýšení tlakového pnutí. V důsledku toho roste tlakové pnutí až na hodnotu 2,6 GPa, jež byla pozorována u vrstvy připravené s $[Hf_{\text{target}}] = 45 \%$ ⁵⁶. Mírný pokles na 2,4 GPa u vrstvy deponované při $[Hf_{\text{target}}] = 50 \%$ je pak dán částečnou relaxací pnutí v důsledku tzv. *buckling efektu* (viz podkapitola 2.3.1).

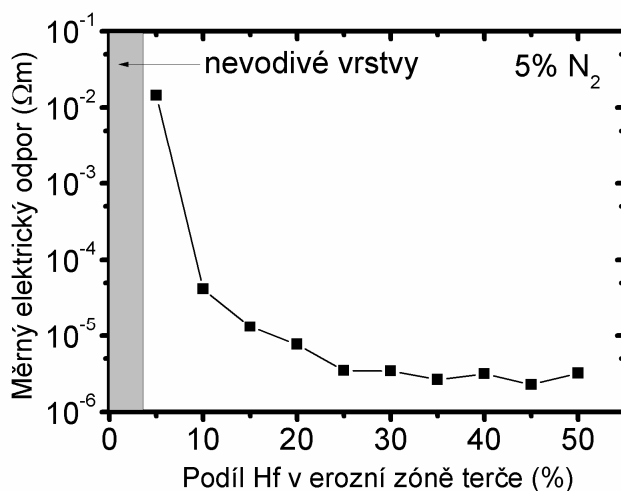
V dolní části obrázku 5.4.2 je uvedena závislost elastické vratnosti na $[Hf_{\text{target}}]$. Je zjevné, že všechny uvažované vrstvy vykazují nezávisle na hodnotě tvrdości vysokou elastickou vratnost v poměrně úzkém rozmezí 78 – 85 %. Není zde přitom patrná závislost na podílu Hf na terči. Podíl tvrdości a modifikovaného Youngova modulu H/E^* prakticky kopíruje trend pozorovaný u elastické vratnosti, což je v dobrém souladu s poznatky uvedenými

⁵⁶ V podkapitole 5.5 ukážeme, že dalším zvýšením tlaku při depozici je možné i u této vrstvy výrazně snížit tlakové pnutí při zachování struktury a funkčních vlastností – při nárůstu tlaku na 1,7 Pa totiž klesá tlakové pnutí na 0,1 GPa.

v podkapitole 2.2.1 této disertační práce. Uvedený podíl dosahuje vysokých hodnot 0,125 – 0,152, což by mohlo nasvědčovat vysoké odolnosti proti vzniku trhlin u sledovaných vrstev.

5.4.3. Elektrická vodivost

Na obrázku 5.4.4 je uvedena závislost měrného elektrického odporu vrstev Hf-B-C-N na $[Hf_{target}]$. V případě vrstvy připravené z čistého terče B_4C nebylo možné měrný elektrický odpor stanovit užitím čtyřbodové metody, neboť příslušná hodnota je větší než $10^8 \Omega m$. Zvýšení $[Hf_{target}]$ na pouhých 5 % vedlo k prudkému poklesu měrného elektrického odporu příslušné amorfnní vrstvy na hodnotu $1,44 \times 10^{-2} \Omega m$. Pokles měrného elektrického odporu odpovídající rostoucí elektrické vodivosti vrstev pokračoval i s dalším nárůstem $[Hf_{target}]$. U nanokompozitní vrstvy typu HfB_2 připravené s $[Hf_{target}] = 15 \%$ byla již zaznamenána hodnota $7,7 \times 10^{-6} \Omega m$. Zvýšení $[Hf_{target}]$ na 25% vedoucí ke vzniku složité nanokompozitní struktury pak má za následek pokles měrného elektrického odporu na $3,4 \times 10^{-6} \Omega m$.



Obrázek 5.4.4 – Měrný elektrický odpor stejných vrstev Hf-B-C-N jako na obrázku 5.4.2.

Pozorovaná vysoká elektrická vodivost nanokompozitních vrstev může být dána tím, že hranice zrn mohou sloužit jako vodivostní kanály. Nejnižší elektrická vodivost $2,3 \times 10^{-6} \Omega m$ byla zaznamenána u vrstvy připravené s $[Hf_{target}] = 45 \%$, která je tvořena nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$ obklopenými amorfnní maticí. I přesto je zde elektrická vodivost o něco nižší, než tomu bylo v případě vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ připravené se 45 % Zr na terči, u níž byla pozorována velmi nízká hodnota měrného elektrického odporu $1,7 \times 10^{-6} \Omega m$. To může souviset s nižší hodnotou elektronové hustoty stavů u HfN ve srovnání se ZrN v blízkosti Fermiho energie pozorovanou ve studii [156]. Připomeňme, že vysoká elektronová hustota stavů v blízkosti Fermiho energie byla u vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ zjištěna i pomocí ab-initio výpočtů popsaných v článku [A2] a stručněji v podkapitole 2.4.3. této práce.

5.5. Možnosti tvorby tuhých roztoků $Me(B_xC_yN_{1-x-y})$: experimentální a ab-initio studie

V podkapitolách 2.4.1 a 2.4.3 byla diskutována struktura tenké vrstvy $Zr_{41}B_{30}C_8N_{20}$ s 1 at.% vodíku, jež byla připravena pulzním magnetronovým rozprašováním terče B_4C při 45 % Zr v jeho erozní zóně ve směsi argonu a dusíku s 5% podílem N_2 . Kombinací experimentálního studia (rentgenovská difrakce) a ab-initio výpočtů bylo prokázáno, že se jedná o nanokompozitní materiál tvořený nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Zr(B_xC_yN_{1-x-y})$ a nanokrystalickými zrny „čistého“ ZrN. V podkapitole 5.4.1 byla diskutována struktura analogické vrstvy Hf-B-C-N připravené s 45 % Hf v erozní zóně terče opět ve směsi argonu a dusíku s 5% podílem N_2 . Užitím rentgenovské difrakce bylo prokázáno, že se jedná o nanokrystalický materiál tvořený zrny tuhého roztoku $Hf(B_xC_yN_{1-x-y})$, přítomnost „čistého“ HfN nebyla na rozdíl od případu se zirkoniem zjištěna.

Některé teoretické studie [46]⁵⁷ naznačují, že z hlediska termodynamiky je energeticky poměrně nevýhodná tvorba tuhých roztoků $Ti(B_xN_{1-x})$. Jako energeticky výhodnější se přitom jeví situace, kdy případné chybějící atomy dusíku nebudou nahrazeny atomy bóru a v důsledku toho se objeví fáze TiN_{1-x} . Vliv uhlíku a tedy případná tvorba tuhých roztoků $Ti(B_xC_yN_{1-x-y})$ zde nebyla diskutována. Tyto úvahy nás vedou k otázce, zda je možné říci, že mezi titanem, zirkoniem a hafniem jako přechodovými kovy IV. B skupiny lišícími se především atomovou hmotností a poloměrem (resp. velikostí atomových orbitalů) existuje rozdíl v tom, jak ochotně tvoří tuhé roztoky na bázi $Me(B_xC_yN_{1-x-y})$.

S cílem zodpovědět tuto otázku jsme pulzním magnetronovým rozprašováním terče B_4C -Me s 45 % Me v erozní zóně terče v plynné směsi argonu a dusíku s 5 % podílem N_2 připravili tenké vrstvy Me-B-C-N. Depoziční parametry byly nastaveny tak, aby ve všech případech byly získány vrstvy s malým tlakovým pnutím (viz obr. 5.5.3), jež by významně neovlivňovalo polohu difrakčních píků (viz obr. 5.5.1). Celkový tlak byl v případě Ti 0,35 Pa, v případě Zr 0,5 Pa, zatímco u Hf bylo nutné využít podstatně vyšší tlak 1,7 Pa⁵⁸. Výkon na terči byl v případě Ti 700 W, u Zr a Hf poté 500 W⁵⁹. Ostatní depoziční parametry využitě při přípravě vrstev jsou uvedeny v podkapitole 4.1.3. Hlavním úkolem bylo zjistit závislost struktury, mechanických a elektrických vlastností na tom, zda jako přechodový kov využíváme titan, zirkonium nebo hafnium. Vedle experimentálního studia připravených vrstev byly realizovány rovněž ab-initio výpočty provedené v souladu s metodologií popsanou v podkapitole 4.2.3.

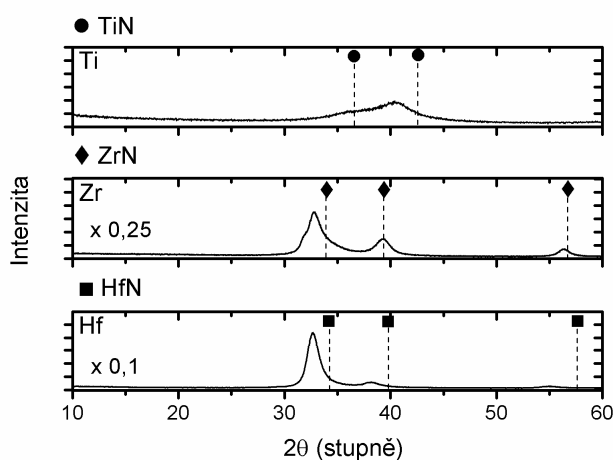
⁵⁷ Viz diskuze v podkapitole 2.2.4.

⁵⁸ U hafnia je vzhledem k jeho vysoké atomové hmotnosti a peening efektu (viz podkapitola 2.3.3) třeba snížit energii dodanou do vrstev a tlakové pnutí užitím vyššího tlaku plynné směsi.

⁵⁹ Systematickým zkoumáním bylo zjištěno, že u titanu nestačí samotné snížení tlaku k dostatečnému navýšení energie dodané do vrstev tak, aby došlo k přechodu z tahového do tlakového pnutí. Bylo tudíž nutné přistoupit i ke zvýšení výkonu na terči.

5.5.1. Experimentální studium struktury

Z obrázku 5.5.1 je patrné, že v případě vrstvy připravené při 45 % Ti v erozní zóně terče byla získána struktura, která je velmi blízká amorfní. Velmi slabý, výrazně rozšířený a asymetrický⁶⁰ difrakční pík na pozici $2\theta = 40,31^\circ$ sice naznačuje existenci jistého minimálního množství krystalické fáze, její podíl je však prakticky zanedbatelný. Pravděpodobně se jedná o pík odpovídající kubickému TiN s orientací (200) (teoretická poloha $2\theta = 42,53^\circ$ dle [122]), jenž je posunut v důsledku přítomnosti bóru nebo uhlíku v krystalické mřížce. Částečně zde může být zastoupeno i kubické TiN s orientací (111) (teoretická poloha $2\theta = 36,61^\circ$ dle [122]).



Obrázek 5.5.1 – Difrakční obrazce vrstev Me-B-C-N připravených při 45 % Me v erozní zóně terče v závislosti na tom, zda Me je Ti, Zr či Hf. Vyznačeny jsou hlavní difrakční píky TiN, ZrN a HfN.

Vrstva Zr-B-C-N připravená při 45 % Zr v erozní zóně terče je charakterizována trojicí jasně patrných difrakčních píků nacházejících se na pozicích $2\theta = 32,84^\circ$, $39,40^\circ$ a $56,83^\circ$. Druhý a třetí z těchto difrakčních píků se nacházejí velmi blízko pozic odpovídajících standardům ZrN s orientací (200) (teoretická poloha $2\theta = 39,33^\circ$ dle [122]), resp. (220) (teoretická poloha $2\theta = 56,53^\circ$ dle [122]). Naopak, nejintenzivnější difrakční pík je výrazně posunut vůči teoretické hodnotě $2\theta = 33,89^\circ$ odpovídající standardu ZrN s orientací (111) směrem k menším úhlům. Pokud přepočteme posuvy difrakčních úhlů pomocí Braggovy rovnice na změny mřížkové konstanty, zjistíme, že u difrakčních píků odpovídajících orientacím (200) a (220) je příslušná odchylka menší než 0,5 %, zatímco u difrakčního píku odpovídajícího orientaci (111) je zaznamenána výrazná odchylka 3,1 %. To nás při uvážení poměrně značného rozšíření difrakčních píků vede k předpokladu, že příslušná vrstva je nanokompozit tvořený nanokrystalickými zrny „čistého“ ZrN s orientacemi (200) a (220) a nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $Zr(B_xC_yN_{1-x-y})$ s orientací (111), přičemž přítomnost atomů bóru a uhlíku v krystalické mřížce ZrN má za následek zvětšení mřížkové konstanty o

⁶⁰ Asymetrie naznačuje, že se jedná o složení dvou různých velmi slabých a výrazně rozšířených difrakčních píků

3,1 %. Tato skutečnost byla diskutována i na základě výsledků ab-initio výpočtů v podkapitole 2.4.3 a ve studii [A2].

Vrstva Hf-B-C-N připravená při 45 % Hf v erozní zóně terče je stejně jako v případě Zr charakterizována trojicí jasně patrných difrakčních píků nacházejících se na pozicích $2\theta = 32,69^\circ$, $38,17^\circ$ a $54,75^\circ$. Všechny tyto difrakční píky jsou velmi výrazně posunuty k nižším úhlům oproti standardům HfN s orientacemi po řadě (111) (teoretická poloha $2\theta = 34,30^\circ$ dle [122]), (200) (teoretická poloha $2\theta = 39,83^\circ$) a (220) (teoretická poloha $2\theta = 57,56^\circ$ dle [122]). Podrobnější zkoumání přitom ukázalo, že uvedené píky nemohou odpovídat jiné struktuře než právě HfN, u něhož došlo k výraznému posuvu v důsledku přítomnosti atomů bóru a uhlíku. Pokud přepočteme posuvy difrakčních úhlů pomocí Braggovy rovnice na změny mřížkové konstanty, zjistíme, že u difrakčních píků odpovídajících orientacím (200), (220) a (111) jsou příslušné odchylky po řadě 4,7 %, 4,1 % a 4,7 %. Na základě toho můžeme s uvažováním značného rozšíření difrakčních píků usoudit, že námi uvažovaná vrstva je tvořena nanokrystalickými zrny $\text{Hf}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$. V další podkapitole dáme poznatky získané pomocí rentgenovské difrakce do souvislosti s výsledky ab-initio výpočtů struktury.

5.5.2. Ab-initio výpočty struktury

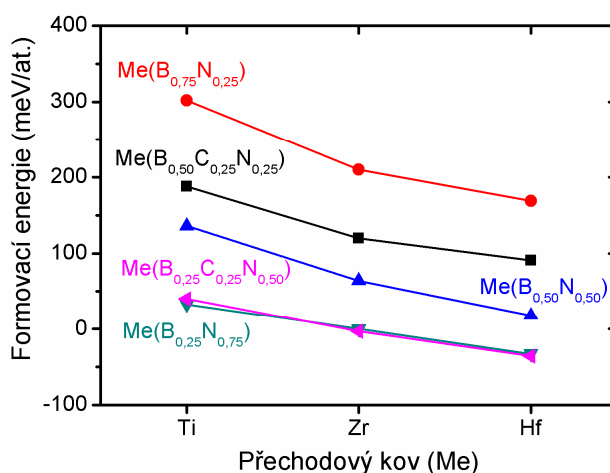
Ve snaze objasnit experimentálně pozorované zásadní rozdíly ve struktuře vrstev Me-B-C-N připravených s 45 % Me na terči v závislosti na tom, zda přechodovým kovem je Ti, Zr či Hf, byly realizovány ab-initio výpočty struktury tuhých roztoků $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$. Pomocí těchto výpočtů provedených v souladu s metodologií popsanou v podkapitole 4.2.3 byly zjištěny především formovací energie příslušných tuhých roztoků ve srovnání s případem, kdy by byly přítomny kubické fáze MeN a MeC, resp. hexagonální fáze MeB_2 . Dále byly určeny rovněž změny mřížkové konstanty vůči kubickému MeN, což umožňuje dát do souvislosti výsledky výpočtů s poznatky zjištěnými pomocí rentgenovské difrakce v předchozí podkapitole.

Tabulka 5.5.1 – Vypočtené formovací energie a změny mřížkových parametrů pro tuhé roztoky $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ různých složení pro $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$.

	Titan	Zirkonium	Hafnium
<i>složení tuhého roztoku</i>	<i>formovací energie v eV/at. (zvětšení mřížkového parametru vůči TiN)</i>	<i>formovací energie v eV/at. (zvětšení mřížkového parametru vůči ZrN)</i>	<i>formovací energie v eV/at. (zvětšení mřížkového parametru vůči HfN)</i>
$\text{Me}(\text{B}_{0,25}\text{N}_{0,75})$	0,033 (1,3 %)	0,000 (1,5 %)	-0,033 (1,5 %)
$\text{Me}(\text{B}_{0,50}\text{N}_{0,50})$	0,136 (2,8 %)	0,064 (3,0 %)	0,018 (3,1 %)
$\text{Me}(\text{B}_{0,75}\text{N}_{0,25})$	0,302 (4,6 %)	0,210 (4,8 %)	0,169 (4,8 %)
$\text{Me}(\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,25}\text{N}_{0,50})$	0,040 (1,8 %)	-0,003 (2,1 %)	-0,036 (2,1 %)
$\text{Me}(\text{B}_{0,50}\text{C}_{0,25}\text{N}_{0,25})$	0,188 (3,4 %)	0,120 (3,7 %)	0,091 (3,7 %)
$\text{Me}(\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,50}\text{N}_{0,25})$	0,070 (2,4 %)	0,033 (2,7 %)	0,011 (2,8 %)

$\text{Me}(\text{C}_{0,25}\text{N}_{0,75})$	-0,022 (0,5 %)	-0,030 (0,6 %)	-0,031 (0,6 %)
$\text{Me}(\text{C}_{0,50}\text{N}_{0,50})$	-0,045 (0,9 %)	-0,050 (1,2 %)	-0,069 (1,2 %)

Základní poznatky zjištěné pomocí ab-initio výpočtů jsou uvedeny v tabulce 5.5.1. Na první pohled je patrné, že formovací energie pro případ tvorby tuhých roztoků obsahujících bór nebo uhlík klesají od titanu přes zirkonium k hafniu. Tato skutečnost je pro lepší představu ilustrována pro vybraná složení tuhých roztoků na obrázku 5.5.2. Znamená to, že z hlediska termodynamiky se tuhý roztok $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ daného složení bude nejnáze tvořit v případě, že $\text{Me} = \text{Hf}$. Naopak nejhůře bude tento roztok vznikat v případě, že $\text{Me} = \text{Ti}$. Navíc je zjevné, že pro některá, z našeho pohledu významná složení tohoto tuhého roztoku (především pak pro případ $\text{Me}(\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,25}\text{N}_{0,50})$) dochází k přechodu od kladných hodnot formovací energie (odpovídajících tomu, že daná struktura není termodynamicky preferována) přes nulu do hodnot záporných (jež značí, že struktura termodynamicky preferována je).



Obrázek 5.5.2 – Formovací energie pro různá složení tuhého roztoku $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ v závislosti na tom, zda Me označuje titan, zirkonium či hafnium.

Výsledky ab-initio výpočtů jsou z tohoto pohledu v dobrém souladu s experimentálními výsledky (viz obr. 5.5.1). V případě titanu se tuhý roztok $\text{Ti}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ vůbec nevytvořil, resp. se vytvořil v zanedbatelném množství⁶¹, protože pro dané obsahy bóru a uhlíku je to energeticky velmi nevýhodné. V důsledku omezené pohyblivosti atomů však nedošlo ani k separaci jednotlivých krystalických fází a namísto toho vznikla rentgenovsky amorfni struktura. Podobná situace byla zaznamenána u vrstev Ti-Si-N s obsahem Si vyšším než 10 at.% [157]. Pro zirkonium je formovací energie tuhého roztoku nižší (tj. příhodnější). Její hodnota však přesto neodpovídá tomu, že by vznikl pouze tento tuhý roztok. V důsledku toho se vytváří nanokompozitní vrstva tvořená nanokrystalickými zrny tuhého roztoku $\text{Zr}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ a „čistého“ ZrN. U hafnia je pak preference pro tvorbu tuhého roztoku ještě zřetelně výraznější, což vede k tomu, že se vytvoří pouze nanokrystalická zrna $\text{Hf}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$, zatímco „čisté“ HfN je zcela potlačeno.

⁶¹ Viz. velmi slabý difrakční pík pozorovaný v případě vrstvy Ti-B-C-N a diskutovaný v podkapitole 5.5.1.

Pozornost je třeba věnovat rovněž přítomnosti uhlíku ve vrstvách a jeho vlivu na tvorbu příslušných tuhých roztoků. Výsledky uvedené v tabulce 5.5.1 naznačují, že uhlík nahrazuje dusík v krystalické mřížce MeN znatelně snáze, než je tomu u bóru. Z tohoto pohledu je možné říct, že uhlík tvorbě tuhých roztoků z termodynamického hlediska napomáhá. Z hlediska kinetiky je navíc významné, že při vytvoření tuhého roztoku $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ se nemusí atomy bóru a uhlíku, na rozdíl od případu, kdy vznikne MeN a MeC, vzájemně segregovat. Z tohoto hlediska je možné usoudit, že vytvoření tuhého roztoku na bázi MeN, v němž je x procent atomů dusíku nahrazeno atomy bóru nebo uhlíku je o poznání reálnější v případě, kdy bude přítomen uhlík, než v případě, že bychom uvažovali „pouze“ tuhý roztok $\text{Me}(\text{B}_x\text{N}_{1-x})$, jemuž byla dosud v literatuře na rozdíl od případů s uhlíkem věnována především pozornost [46,77]. Přítomnost uhlíku ve vrstvách Me-B-C-N je tudíž z hlediska tvorby tuhých roztoků daného typu jednoznačným pozitivem.

V poslední části této podkapitoly se zaměříme na to, do jaké míry jsou změny mřížkových parametrů popsané na základě rentgenovské difrakce v souladu s vypočtenými změnami pro daný typ tuhého roztoku. V případě zirkonia bylo zaznamenáno u orientace (111) zvětšení mřížkové konstanty o 3,1 % ve srovnání se standardem ZrN. Z tabulky 5.5.1 je patrné, že tato hodnota by odpovídala zhruba vytvoření tuhého roztoku $\text{Zr}(\text{B}_{0,5}\text{N}_{0,5})$, kde bylo vypočteno zvětšení o 3,0 %. Pro tento typ tuhého roztoku byla určena kladná formovací energie 64 meV/at. Je však třeba uvážit, že v tuhém roztoku bude jistě přítomno i určité množství uhlíku, přičemž v prvním přiblížení můžeme předpokládat, že jeho zastoupení bude podobné jako na terči, kde je poměr B/C = 4. Přítomnost uhlíku povede v souladu s výše uvedenými poznatky ke snížení formovací energie (například v případě složení $\text{Zr}(\text{B}_{0,25}\text{C}_{0,25}\text{N}_{0,50})$ je již záporná). Navíc je třeba uvážit, že magnetronové naprašování je výrazně nerovnovážený proces a mohou při něm snadno vzniknout i metastabilní struktury, které z hlediska termodynamiky nejsou preferovány. Na základě toho můžeme předpokládat, že zrna tuhého roztoku u vrstvy připravené s 45 % Zr v erozní zóně terče mají složení přibližně $\text{Zr}([\text{B}_4\text{C}]_{0,50}\text{N}_{0,50})$.

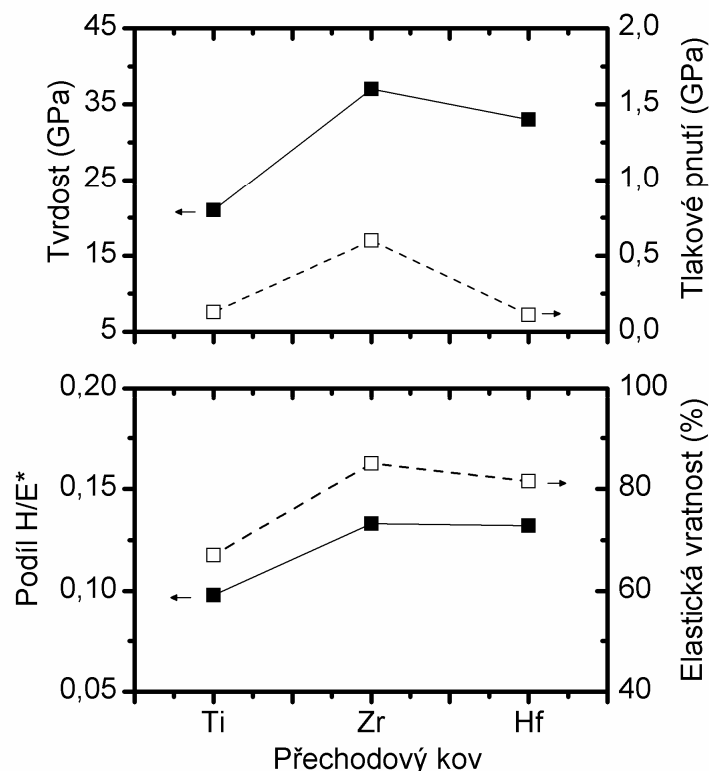
Ještě zajímavější situace nastává v případě vrstvy připravené s 45 % Hf v erozní zóně terče. Zde jsou zvětšení mřížkového parametru určená na základě rentgenovské difrakce v rozmezí 4,1 – 4,7 %, což jsou ještě větší hodnoty než u zirkonia. V souladu s poznatkami z tabulky 5.5.1 by to odpovídalo složení tuhého roztoku $\text{Hf}(\text{B}_{0,75}\text{N}_{0,25})$, kde byla vypočtena hodnota 4,8 %. Vypočtená formovací energie tohoto tuhého roztoku je 169 meV/at., což už je poměrně značně vysoká hodnota napovídající tomu, že vznik uvedeného roztoku rozhodně nebude termodynamicky preferován. Je však třeba uvážit, že energie prudce narůstá až mezi složeními $\text{Hf}(\text{B}_{0,50}\text{N}_{0,50})$ a $\text{Hf}(\text{B}_{0,75}\text{N}_{0,25})$, tj. mírně vyšší obsah N ji může výrazně snížit, a že přítomnost uhlíku tuto hodnotu opět dále sníží (stejně jako mírně sníží hodnotu odpovídající nárůstu mřížkového parametru⁶²). Při uvážení výrazně nerovnovážené povahy magnetronového naprašování můžeme proto očekávat, že zrna tuhého roztoku u vrstvy připravené s 45 % Hf v erozní zóně terče mají složení přibližně $\text{Hf}([\text{B}_4\text{C}]_{0,75}\text{N}_{0,25})$.

⁶² Například v případě tuhého roztoku $\text{Hf}(\text{B}_{0,50}\text{C}_{0,25}\text{N}_{0,25})$ je příslušná formovací energie 91 meV/at. a zvětšení mřížkového parametru činí "pouze" 3,7 % (konzistentně se skutečností, že naměřené zvětšení mřížkového parametru bylo přece jen nižší než 4,8% odpovídající tuhému roztoku $\text{Hf}(\text{B}_{0,75}\text{N}_{0,25})$ bez uhlíku).

Celkově je možné říci, že výsledky získané pomocí ab-initio výpočtů do značné míry objasňují významné rozdíly ve struktuře (a jak uvidíme v následujících podkapitolách i ve vlastnostech) vrstev Me-B-C-N v závislosti na tom, zda Me je titan, zirkonium či hafnium. Určitá nejasnost zůstává v určení přesného složení zrn tuhého roztoku $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$, který se tvoří v případě, že $\text{Me} = \text{Zr}$ a $\text{Me} = \text{Hf}$.

5.5.3. Porovnání tvrdosti a vnitřního pnutí

Z obrázku 5.5.3 je patrné srovnání tvrdosti a vnitřního pnutí vrstev Me-B-C-N připravených při 45 % Me v erozní zóně terče v závislosti na tom, zda Me označuje titan, zirkonium či hafnium. Všechny vrstvy vykazují nízké tlakové pnutí nepřekračující hodnotu 0,6 GPa, což je dáno úpravou depozičních parametrů tak, aby byly dosaženy právě tyto hodnoty neovlivňující významně polohu difrakčních píků (viz poznámka na počátku kapitoly 5.5). Významné rozdíly jsou však zaznamenány pro tvrdost vrstev. Je patrné, že vrstva s titanem vykazuje poměrně nízkou tvrdost 21 GPa, zatímco vrstvy se zirkoniem a hafniem se vyznačují znatelně vyššími tvrdostmi 37, resp. 33 GPa. Nízkou hodnotu tvrdosti u vrstvy s titanem je možné vysvětlit prakticky amorfni strukturou této vrstvy, u níž se v souladu s poznatkami z předchozí podkapitoly nemohl vzhledem k vysoké formovací energii vytvořit tuhý roztok $\text{Ti}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$. Naopak vysoká tvrdost vrstvy se zirkoniem je dána její nanokompozitní strukturou a je pravděpodobně rovněž ovlivněna krystalografickou koherencí na hranicích různých nanokrystalických zrn [A1]. U vrstvy s hafniem již ke krystalografické koherenci pravděpodobně nedochází vzhledem k absenci zrn čistého HfN. Poměrně vysoká tvrdost této vrstvy může souviset s mechanismem “*solid solution hardening*” diskutovaném v podkapitole 2.2.2 a s pravděpodobnou nanokompozitní (krystaly tuhého roztoku + amorfni fáze) povahou materiálu.



Obrázek 5.5.3 – Tvrdość a vnitřní pnutí (horní část), resp. podíl H/E^* , kde H je tvrdość a E^* je efektivní Youngův modul, a elastická vratnost (dolní část) vrstev Me-B-C-N připravených při 45 % Me v erozní zóně terče v závislosti na tom, zda Me je Ti, Zr či Hf.

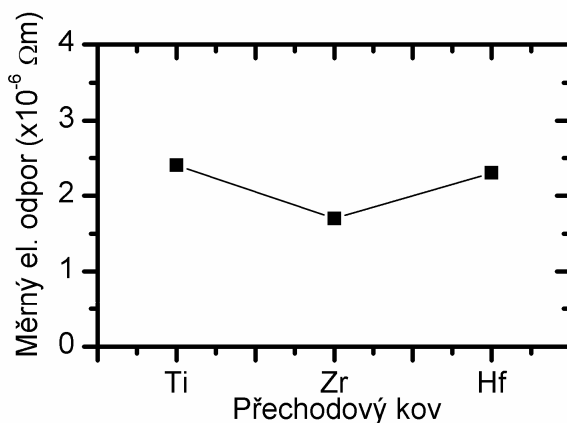
V dolní části obrázku je uvedena závislost podílu H/E^* a elastické vratnosti vrstev Me-B-C-N na tom, zda Me = Ti, Zr či Hf. Je patrné, že vrstva s titanem vykazuje poměrně nízkou elastickou vratnost 67 % a podíl H/E^* nižší než 0,10. Tyto poměrně nízké hodnoty jsou pravděpodobně, podobně jako u tvrdości, dány její amorfni strukturou. Naopak vrstvy se zirkoniem a hafniem vykazují elastickou vratnost vyšší než 80 % (85 % v případě Zr a 82 % v případě Hf) a vysoký podíl $H/E^* \approx 0,13$. To naznačuje, že u těchto vrstev by mohly i poměrně značné deformace probíhat elasticky [28] a mohla by zde být rovněž dosažena vysoká odolnost vůči vzniku trhlin[29].

Celkově lze říci, že existují značné rozdíly v mechanických vlastnostech vrstev Me-B-C-N v závislosti na tom, zda Me označuje titan, zirkonium či hafnium. V další podkapitole zjistíme, zda podobné rozdíly je možné zjistit i u elektrické vodivosti těchto materiálů.

5.5.4. Porovnání elektrické vodivosti

Na obrázku 5.5.4 je uvedena závislost měrného elektrického odporu vrstev Me-B-C-N na tom, zda Me označuje titan, zirkonium či hafnium. Na první pohled je patrné, že rozdíly v elektrické vodivosti vrstev nejsou tak výrazné jako tomu bylo například u tvrdości

diskutované v předchozí kapitole. I rentgenovsky amorfni vrstva s titanem vykazuje značně vysokou elektrickou vodivost, když její měrný elektrický odpor dosahuje hodnoty $2,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. To je pro srovnání hodnota pouze zhruba pětkrát větší, než je hodnota zpravidla udávaná pro objemový titan ($4,4 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$). Nanokompozitní vrstva se zirkoniem dosahuje ještě vyšší elektrické vodivosti, když odpovídající hodnota měrného elektrického odporu je $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Konečně vrstva s hafniem se z hlediska elektrické vodivosti blíží vlastnostem vrstvy s titanem, když její měrný elektrický odpor je $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$.



Obrázek 5.5.4 – Měrný elektrický odpor vrstev Me-B-C-N připravených při 45 % Me v erozní zóně terče v závislosti na tom, zda Me je Ti, Zr či Hf.

Takto nízké hodnoty měrného elektrického odporu svědčí o tom, že uvažované vrstvy vykazují hustou mikrostrukturu bez defektů. Rozdíly mezi jednotlivými kovy zde nejsou zdaleka tak výrazné jako u struktury či mechanických vlastností vrstev Me-B-C-N.

6. Závěr

Výsledky uvedené v předchozích podkapitolách jasně ukazují, že pulzní dc magnetronové rozprašování terče B_4C -Me-(Si) v čistém argonu či ve směsi argonu a dusíku realizované při opakovací frekvenci pulzů 10 kHz s dobou trvání pulzu 85 μs je vhodnou technikou k přípravě multikomponentních nanokrystalických vrstev obsahujících přechodový kov IV. B skupiny. Tyto tenkovrstvé materiály v závislosti na konkrétním prvkovém složení a struktuře vykazují vlastnosti jako je vysoká tvrdost, nízké tlakové pnutí, vysoká elektrická vodivost, vysoká oxidační odolnost či vysoká odolnost proti otěru.

Dílní cíle disertační práce vytyčené ve 3. kapitole byly splněny s následujícími výsledky:

1. Nárůst podílu křemíku v erozní zóně terče B_4C -Si až na hodnotu $[Si_{target}] = 15 \%$ vede ke vzniku vrstev Zr-Si-B-C-N s výrazně zvýšenou otěruvzdorností a oxidační odolností ve srovnání s tvrdou (31 GPa) vrstvou $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ vykazující koeficient rychlosti otěru $4 \times 10^{-15} m^3/Nm$ a celkový nárůst hmotnosti po žíhání ve vzduchu do 800 °C zhruba 0,1 mg/cm². Nejnižší hodnota koeficientu rychlosti otěru $5 \times 10^{-16} m^3/Nm$ byla zaznamenána u tvrdé (29 GPa) vrstvy $Zr_{28}Si_5B_{45}C_7N_{14}$ připravené s $[Si_{target}] = 5 \%$. Nejvyšší odolnost proti oxidaci (nárůst hmotnosti menší než 0,01 mg/cm² po žíhání do 800 °C) byla zaznamenána u tvrdé (27 GPa) vrstvy $Zr_{20}Si_{22}B_{28}C_6N_{23}$ připravené s $[Si_{target}] = 15 \%$. Prezentované výsledky ukazují, že přidávání křemíku může být efektivní cesta, jak zlepšit vybrané funkční vlastnosti u multikomponentních tenkovrstvých materiálů obsahujících přechodový kov a další prvky jako je bór, uhlík či dusík.

2. Obsah křemíku má zásadní vliv na strukturu materiálu Hf-B-Si-C a jeho vlastnosti. Vrstvy Hf-B-C bez křemíku jsou charakterizovány především přítomností nanokolumnární fáze HfB_2 a vykazují vysokou tvrdost 37 GPa doprovázenou vysokým tlakovým pnutím 4,9 GPa a vysokou elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor $1,8 \times 10^{-6} \Omega m$). Nárůst $[Si_{target}]$ na 1 % má za následek vytvoření vrstev Hf-B-Si-C, u kterých je nanokolumnární fáze HfB_2 silně texturována, a jež vykazují téměř stejně vysokou tvrdost 34 GPa a podstatně nižší tlakové pnutí 1,8 GPa. Další nárůst $[Si_{target}]$ na 7,5 % vede k zániku kolumnární struktury a vzniku nanokompozitních vrstev Hf-B-Si-C tvořených téměř izotropně rozloženými nanokrystalickými zrny HfB_2 obklopenými amorfnní maticí. Tyto vrstvy vykazují vysokou tvrdost 37 GPa, nízké tlakové pnutí 0,9 GPa a zvýšenou oxidační odolnost ve vzduchu do 800 °C (změna hmotnosti po žíhání je menší než 0,03 mg/cm²). U všech vrstev typu HfB_2 byl pozorován poměrně vysoký podíl H/E* kolem 0,15 naznačující, že i poměrně značné deformace u těchto materiálů budou probíhat elasticky. Nejvyšší oxidační odolnost ve vzduchu (prakticky nulová změna hmotnosti po žíhání do 800 °C) byla dosažena pro plně amorfnní vrstvy připravené při $[Si_{target}] = 30\%$. Výsledky naznačují, že vrstvy Hf-B-Si-C mohou být užity jako nová skupina tvrdých a elektricky vodivých ochranných povlaků vykazujících vysokou oxidační odolnost při zvýšených teplotách.

3. Přidání dusíku do vrstev Hf-B-Si-C připravených rozprašováním terče B_4C -Hf-Si s konstantním $[Hf_{target}] = 15 \%$ a $[Si_{target}] = 20 \%$ vede k významnému zlepšení oxidační

odolnosti získaných vrstev Hf-B-Si-C-N. Zatímco u vrstvy Hf-B-Si-C bez dusíku vykazující tvrdost 22 GPa, vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $6 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) doprovázenou vysokým extinkčním koeficientem při vlnové délce 550 nm $k_{550} = 2,45$ začíná oxidace již při 700 °C, podobně tvrdá (20 GPa) vrstva Hf-B-Si-C-N připravená s 20 % dusíku ve směsi plynů vykazuje podstatně větší oxidační odolnost, když proces oxidace začíná až při 1200 °C a hmotnostní změna po žhání do 1500 °C je výrazně menší než 0,01 mg/cm². Uvedená vrstva se navíc vyznačuje velmi vysokou optickou propustností, když její extinkční koeficient je $k_{550} = 0,002$. Tvrdá (19 GPa) vrstva Hf-B-Si-C-N připravená s 30 % dusíku pak vykazuje dokonce nulovou změnu hmotnosti po žhání do 1300 °C a velmi vysokou optickou propustnost, když její extinkční koeficient je $k_{550} = 0,001$. Stanovení přesného mechanismu oxidace uvedených materiálů při vysokých teplotách bude předmětem dalších systematických studií. Prezentované výsledky však jednoznačně ukazují, že vrstvy Hf-B-Si-C-N s vysokým obsahem dusíku jsou perspektivní materiály v oblasti tvrdých, opticky propustných ochranných povlaků s vysokou oxidační odolností při vysokých teplotách.

4. Struktura i vlastnosti připravených vrstev Hf-B-C-N významně závisí na $[\text{Hf}_{\text{target}}]$. Pro nízké podíly $[\text{Hf}_{\text{target}}] \leq 10\%$ byly získány rentgenovsky amorfni vrstvy s tvrdostí v rozmezí 22-29 GPa a poměrně nízkou elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor v řádu $10^{-4} \Omega\text{m}$ a vyšší). Nárůst $[\text{Hf}_{\text{target}}]$ na 15% měl za následek vznik struktury typu HfB_2 , nárůst tvrdosti na 31 GPa a zvýšení elektrické vodivosti (měrný elektrický odpor poklesl na $7,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Další zvyšování $[\text{Hf}_{\text{target}}]$ na 25 % vedlo ke vzniku složité nanokompozitní struktury a k dosažení vysoké tvrdosti 36 GPa doprovázené vysokou elektrickou vodivostí (měrný elektrický odpor $3,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Při ještě vyšších $[\text{Hf}_{\text{target}}]$ pak začala hrát roli přítomnost zrn tuhého roztoku $\text{Hf}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$. Tvrdost se udržovala na vysokých hodnotách ≈ 33 GPa a elektrická vodivost dosáhla nejnižší hodnoty (měrný elektrický odpor $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$) při $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 45\%$. Prezentované výsledky naznačují, že je možné připravit tenkovrstvé materiály na bázi diboridů nebo nitridů přechodových kovů mající vysokou tvrdost a vysokou elektrickou vodivost pro značně široké rozpětí obsahu přechodového kovu v těchto vrstvách. To může být významné z hlediska stability procesu při případné průmyslové přípravě těchto materiálů.

5. Struktura i vlastnosti vrstev Me-B-C-N, kde Me = Ti, Zr nebo Hf, připravených pulzním magnetronovým rozprašováním terče $\text{B}_4\text{C-Me}$ při 45 % Me v jeho erozní zóně ve směsi argonu a dusíku s 5% podílem dusíku výrazně závisí na tom, zda přechodovým kovem je titan, zirkonium či hafnium. V případě titanu vzniká rentgenovsky amorfni vrstva Ti-B-C-N vykazující poměrně nízkou tvrdost 21 GPa při zanedbatelném tlakovém pnutí 0,1 GPa a vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $2,4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Podrobnější úvahy založené na ab-initio výpočtech ukazují, že vznik amorfni struktury je dán energetickou nevýhodností vytvoření tuhého roztoku $\text{Ti}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ a omezenou pohyblivostí atomů mající za následek to, že se nevytvoří ani separované krystalické fáze TiN, TiC či TiB_2 . V případě zirkonia se vytvoří nanokompozitní vrstva Zr-B-C-N tvořená nanokrystalickými zrny tuhého roztoku o složení přibližně $\text{Zr}(\text{B}_4\text{C})_{0,50}\text{N}_{0,50}$ a nanokrystalickými zrny ZrN. Tato vrstva vykazuje vysokou tvrdost 37 GPa při nízkém tlakovém pnutí 0,6 GPa a vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $1,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). V případě hafnia se vytvoří vrstva Hf-B-C-N tvořená nanokrystalickými zrny tuhého roztoku o složení přibližně

Hf([B₄C]_{0,75}N_{0,25}) vykazující vysokou tvrdost 33 GPa při zanedbatelném tlakovém pnutí 0,1 GPa a vysokou elektrickou vodivost (měrný elektrický odpor $2,3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$). Zjištěná struktura vrstev Zr-B-C-N a Hf-B-C-N je v dobrém souladu s výsledky ab-initio výpočtů, které jasně ukazují, že ochota přechodových kovů IV.B skupiny tvořit tuhé roztoky $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ výrazně roste od titanu přes zirkonium k hafniu. Tyto výpočty zároveň ukazují na významnou roli uhlíku ve vrstvách, přičemž je možné říci, že uhlík tvorbu tuhých roztoků usnadňuje. Prezentované výsledky pak jasně ukazují, že existují významné rozdíly ve struktuře a vlastnostech analogických vrstev založených na nitrídech jednotlivých přechodových kovů IV. B skupiny, a proto obecně není možné poznatky získané pro jeden z těchto kovů zobecnit i na ostatní.

Seznam použité literatury

- [1] J.W. Lawson, C.W. Bauslicher, M.S. Daw, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 3494.
- [2] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Askamani, *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 045115.
- [3] X. Zhang, X. Luo, J. Han, J. Li, W. Han, *Comput. Mat. Sci.*, 44 (2008) 411.
- [4] S. M. Sichkar, V. N. Antonov, V. P. Antropov, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 064305.
- [5] J.W. Lawson, C.W. Bauslicher, M.S. Daw, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 083507.
- [6] W.G. Fahrenholz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1347.
- [7] G.B. Raju, B. Basu, A.K. Suri, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 28 (2010) 174.
- [8] R. Königshofer, S. Fürnsinn, P. Steinkellner, W. Lengauer, R. Haas, K. Rabitsch, M. Scheerer, *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.* 23 (2005) 350.
- [9] W.G. Fahrenholtz, I.E. Hilmas, *Int. Mat. Rev.* 57 (2012) 61.
- [10] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887.
- [11] M. Weinmann, J. Schuhmacher, H. Kummer, S. Prinz, J. Peng, H. J. Seifert, M. Christ, K. Müller, J. Bill, F. Aldinger, *Chem. Mater.* 12, 623 (2000).
- [12] J. Vlček, Š. Potocký, J. Čížek, J. Houška, M. Kormunda, P. Zeman, V. Peřina, J. Zemek, Y. Setsuhara, S. Konuma, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 1513.
- [13] J. Kalaš, R. Vernhes, S. Hřeben, J. Vlček, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Thin Solid Films* 518 (2009) 174.
- [14] C. M. Carney, *J. Mater. Sci* 44 (2009) 5673.
- [15] E. Opila, S. Levine, J. Lorincz, *J. Mater. Sci* 39 (2004) 5969.
- [16] E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, M. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort, F. Guittierrez-Mora, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5939.
- [17] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans, *Act. Mater.* 55 (2007) 5999.
- [18] E.V. Clougherty, R.L. Pober and L. Kaufman, *Trans. Met. Soc.AIME* 242 (1968) 1077.
- [19] T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, M. K. Cinibulk, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 338.
- [20] H. Wu, W Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2005) 1035.
- [21] W.W. Wu, W.L. Xiao, M. Estili, G.-J. Zhang, Y. Sakka, *Script. Mater.* 68 (2013) 889.

- [22] J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322.
- [23] P.H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Prog. Mat. Sci. 51 (2006) 1032.
- [24] S. Veprek, M. J.G. Veprek-Heijman, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5063.
- [25] I-W. Park, B. Mishra, K.H. Kim, J.J. Moore (2007), Materials Science Forum 539-543, p. 173-180.
- [26] J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by pulsed magnetron sputtering, kapitola 10 v Nanostructured hard coatings (2005), Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York.
- [27] P. Steyer, D. Pilloud, J.F. Pierson, J.-P. Millet, M. Charnay, B. Stauder, P. Jacquot, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4158.
- [28] A. Leyland, A. Matthews, Wear 246 (2000) 1.
- [29] J. Blazek, J. Musil, P. Stupka, R. Cerstvy, J. Houska, Appl. Surf. Sci. 258 (2011) 1762.
- [30] J. Musil, J. Sklenka, R. Cerstvy, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 2105.
- [31] J.Musil, M.Meissner, R. Jilek, T. Tolg, R. Cerstvy, Surf. Coat. Technol. 206 (2012) 4230.
- [32] Y. Bao, L. Liu, Y. Zhou. Act. Mater. 53 (2005) 4857.
- [33] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, J. M. Wills, Phys. Rev. B 54 (1996) 1673.
- [34] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 63 (2001) 155106.
- [35] U.K. Wiiala, I.M. Penttinen, A.S. Korhonen, Surf. Coat. Technol. 41 (1990) 191.
- [36] L. van Leaven, M.N. Alias, R. Brown, Surf. Coat. Technol. 53 (1992) 25.
- [37] L.E. Toth, in: Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971, p. 188.
- [38] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, Surf. Coat. Technol. 66 (1994) 318.
- [39] H.-S. Seo, T.-Y. Lee, I. Petrov, J. E. Greene, J. Appl. Phys. 97 (2005) 083521.
- [40] C.-S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov, and J. E. Greene, J. Appl. Phys. 93 (2003) 6025.
- [41] Z.-J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen, Thin Solid Films 468 (2004) 161.
- [42] Y.U. Lihua, M.A Bingyang , X.U Junhua, Act. Metall. Sinica 48 (2012) 469.

- [43] R.L. Fleischer, *Acta Metall.* 11 (1963) 203.
- [44] J. Neidhardt, Z. Czigany, B. Sartory, R. Tessedri, M. O'Sullivan, Ch. Mitterer, *Act. Mater.* 54 (2006) 2897.
- [45] V. Petrman, J. Houska, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 7642.
- [46] R.F. Zhang, S.H. Sheng, S. Veprek, *Act. Mater.* 56 (2008) 4440.
- [47] Y.H. Lu, Z.-J. Liu, Y.G. Shen, *Act. Mater.* 54 (2006) 2897.
- [48] W. Tillmann, G. Bejarano, F. Hoffmann, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 1520.
- [49] D. Zhong, E. Sutter, J.J. Moore, G.G.W. Mustoe, E.A. Levashov, J. Disam, *Thin Solid Films* 398 (2001) 320.
- [50] I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut, *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 133.
- [51] M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, and S. Hogmark, *Thin Solid Films* 401 (2001) 179.
- [52] P. Losbichler, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 567.
- [53] C. Mitterer, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 279.
- [54] F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* 174 (2003) 744.
- [55] R. Wiedemann, H. Oettel, *Surf. Eng.* 14 (1998) 299.
- [56] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene, I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 131909.
- [57] A. E. Romanov, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 125.
- [58] P.H. Mayrhofer, H. Clemens, C. Mitterer, *Z. Metallk.* 96 (2005) 468.
- [59] S.N. Dub, A. A. Goncharov, S. S. Ponomarev, V. B. Filippov, G. N. Tolmacheva, A. V. Agulov, *J. Superhard. Mater.* 33 (2011) 151.
- [60] A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, *Phys. Met. Metallogr.* 114 (2013) 95.
- [61] J.F. Pierson, V. Chapusot, A. Billard, M. Alnot, Ph. Bauer, *Surf. Coat. Technol.* 151 (2002) 526.
- [62] S. Jayaraman, J.E. Gerbi, Y. Yang, D.Y. Kim, A. Chatterjee, P. Bellon, G.S. Girolami, J.P. Chevalier, J.R. Abelson, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6629.

- [63] W. Herr, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, K.-H. Kloos, *Mater. Wiss. Werkstofftech.* 25 (1994)175.
- [64] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2001) 146.
- [65] M. Audronis, A. Leyland, A. Matthews, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) S687.
- [66] D. Zhong, E. Sutter, J.J. Moore, G.G. Mustoe, E.A. Levashov, J. Disam, *Thin Solid Films* 398–399 (2001) 320.
- [67] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, *Act. Mater.* 58 (2010) 1554.
- [68] I-W. Park, K.H. Kim, A.O. Kunrath, D. Zhong, J.J. Moore, A. A Voevodin, E.A. Levashov, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 508.
- [69] J. Musil, M. Jirout, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5148.
- [70] D.V. Shtansky, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, J.J. Moore, *J. Mater. Synth. Process.* 7 (1999) 187.
- [71] S.K. Mishra, A.S. Bhattacharyya, P. Mahato, L.C. Pathak, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 19.
- [72] G. M. Pharr, *Mater. Sci. Eng. A* 253 (1998) 251.
- [73] J. Jang, E. An, I-W. Park, D.-G. Nam, I. Jo, J. Lin, J. J. Moore, K.H. Kim, I. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31 (2013) 061401.
- [74] K.T. Rie, C. Pfohl, S.H. Lee, C.S. Kang, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 232.
- [75] K.T. Rie, A. Gebauer, J. Wohle, *Surf. Coat. Technol.* 74–75 (1995) 362.
- [76] J.S. You, C.S. Kang, S.H. Lee, C. Pfohl, K.T. Rie, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 230.
- [77] P.H. Mayrhofer, M. Stoiber, C. Mitterer, *Script. Mater.* 53 (2005) 241.
- [78] C. Mitterer, P. Rödhammer, H. Störi, F. Jeglitsch, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2646.
- [79] C. Pfohl, K.T. Rie, *Surf. Coat. Technol* 116-119 (1999) 911.
- [80] C. Pfohl, A. Gebauer-Teichmann, K.T. Rie, *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 347.
- [81] H. Karner, J. Laimer, H. Störi, P. Rödhammer, *Surf. Coat. Technol.* 39-40 (1989) 293.
- [82] P. Losbichler, C. Mitterer, P.N. Gibson PN, W. Gissler, F. Hofer, P. Warbichler, *Surf. Coat. Technol.* 94-95 (1997)297.
- [83] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Exner, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 519.

- [84] P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, *Mat. Sci. Eng. R. Rep.* 21 (1997) 47.
- [85] H. Mei, Y. Pank, S.H. Im, R. Huang, *Proceedings of 11 th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2008* dostupné na www.ae.utexas.edu/~ruihuang/papers/IEEE2008b.pdf (citováno dne 21.8.2013).
- [86] L. Zhang, H. Yang, X. Pang, K. Gao, A.A. Volinsky, *Surf. Coat. Technol.* 224 (2013) 120.
- [87] Y. Pauleau, *Vacuum* 61 (2001) 175.
- [88] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 1800.
- [89] C.A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30.
- [90] M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4345.
- [91] J. Musil, V. Poulek, V. Valvoda, J. Kužel, A.R. Jehn, M.E. Baumgärtner, *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 484.
- [92] G. Abadias, L.E. Koutsokeras, Ph. Guerin, P. Patsalas, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1532.
- [93] H. Windischmann, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 17 (1992) 547.
- [94] Q. Feng, Ch. Jiang, Z. Xu, L. Xie, V. Ji, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 140.
- [95] G. Abadias, L.E. Koutsokeras, A. Siozios, P. Patsalas, *Thin Solid Films* 538 (2013) 56.
- [96] G. Abadias, Y.Y. Tse, Ph. Guerin, V. Pelosin, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 113519.
- [97] M. Guziewicz, A. Piotrowska, E. Kaminska, K. Golaszewska, A. Turos, E. Mizera, A. Winiarski, J. Szade, *Solid State Electr.* 43 (1999) 1055.
- [98] D.S. Wu, M.L. Lee, T.Y. Lin, R.H. Homg, *Mater. Chem. Phys.* 45 (1996) 463.
- [99] S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stuber, J. Ye, C. Ziebert, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6465.
- [100] J. Houška, S. Ulrich, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2541.
- [101] H.-S. Kim, J.-K. Park, W.-S. Lee, Y.-J. Baik, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7871.
- [102] S. Ulrich, A. Kratzsch, H. Leiste, M. Stüber, P. Schloßmacher, H. Holleck, J. Binder, D. Schild, S. Westermeyer, P. Becker, H. Oechsner, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 742.
- [103] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J.P. Riviere, E. Schäffer, G. Kleer, M. Bodmann, *Thin Solid Films* 402 (2002) 195.
- [104] M. Ban, T. Hasegawa, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2002) 1.

- [105] J. Houška, J. Vlček, Š. Potocký, V. Peřina, *Diam. Rel. Mater.* 16 (2007) 29.
- [106] J. Houška, O. Warschkow, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, J. Vlček, Š. Potocký, J. *Phys.: Condens. Matter.* 19 (2006) 196228.
- [107] R. Nowak, Y. Miyagawa, C.L. Li, S. Nakao, S. Maruno, S. Miyagawa, *Mater. Lett.* 33 (1997) 31.
- [108] R. Nowak, F. Yoshida, Y. Miyagawa, S. Miyagawa, *Nucl. Instrum. Met. Phys. Res. B* 148 (1999) 232.
- [109] C.J. Lu, Z.Q. Li, *J. Alloys Compd.* 461 (2008) 216.
- [110] J.V. Rau, D. Ferro, M.B. Falcone, A. Generosi, V. Rossi Albertini, A. Latini, R. Teghil, S.M. Barinov, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 504.
- [111] Y.H. Lu, Y.G. Shen, K.Y. Li, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1228.
- [112] D. Rafaja, C. Wüstefeld, M. Dopita, M. Růžička, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, M. Šíma, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9476.
- [113] P. Calta, Reaktivní depozice vrstev Si-B-C-N pomocí kontinuálních a pulzních magnetronových výbojů, *Disertační práce ZČU* (2011).
- [114] P. J. Kelly, C. F. Beevers, P. S. Henderson, R. D. Arnell, J. W. Bradley, H. Bäcker, *Surf. Coat. Technol.* 174 - 175 (2003) 795.
- [115] P. S. Henderson, P. J. Kelly, R. D. Arnell, H. Bäcker, J. W. Bradley, *Surf. Coat. Technol.* 174 - 175 (2003) 779.
- [116] I. Safi, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 203.
- [117] <http://www.siliconfareast.com/sio2si3n4.htm> (citováno dne 30. 8. 2013).
- [118] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond> (citováno dne 30. 8. 2013).
- [119] J. Saarilahti, E. Rauhala, *Nucl. Instrum. Method Phys. Res. B* 64 (1992) 734.
- [120] <http://ibaserver.physics.isu.edu/sigmabase> (citováno dne 27. 8. 2013).
- [121] M. Mayer (1998) SIMNRA, User's Guide. Forschungszentrum Julich, Institute for Plasma Physics, Germany.
- [122] International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Database Sets 1–47, Pennsylvania, U.S.A., 1997.
- [123] A.A. Mostofi, J.R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* 178 (2008) 685.

- [124] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6796.
- [125] F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [126] J. Gunnars, U. Wiklund, *Mater. Sci. Eng. A* 336 (2002) 7.
- [127] Metallic materials- instrumented indentation test for hardness and materials parameters, ISO14577-1 (2002).
- [128] A. C. Fischer–Cripps, P. Karvanková, S. Vepřek, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5645.
- [129] A. R. Franco, G. Pintaúde, A. Sinatora, C. E. Pinedo, A. P. Tschiptschin, *Mater. Research* 7 (2004) 483.
- [130] N. Randall, *Overview of Mechanical Testing Standards* (2002), Peseux, ISBN 0-387-95394-9.
- [131] L. B. Valdes, *Proceedings of the IRE* 42 (1954) 420.
- [132] T. Tölg a kol. *Fyzikální praktikum* (2002), ZČU, Plzeň.
- [133] http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza (citováno dne 30. 8. 2013).
- [134] <http://www.anasys.co.uk> (citováno dne 30. 8. 2013).
- [135] D.V. Shtansky, A.N. Sheveiko, M.I. Petrzhik, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashov, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 208.
- [136] J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Takai, *Thin Solid Films* 478 (2005) 238.
- [137] J. Xu, K. Kato, T. Hirayama, *Wear* 205 (1997) 55.
- [138] G.S. Kim, B.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn, *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 128.
- [139] C.-P. Liu, H-G. Yang, *Thin Solid Films* 444 (2003) 11.
- [140] C.S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjinés, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 15 (2007) 173.
- [141] J. Musil, J. Vlček, P. Zeman, *Adv. Appl. Ceram.* 107 (2008) 148.
- [142] J. Vlček, A.D. Pajdarová, J. Musil, *Contrib. Plasma Phys.* 44 (2004) 426.
- [143] J.W. Bradley, T. Welzel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 093001.
- [144] J. Šícha, O. Novák, J. Vlček, P. Kudláček, *Plasma Process. Polym.* 8 (2011) 191.
- [145] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 108-109 (1998) 241.
- [146] J. Schiotz, F. D. Di Tolla, K. W. Jacobsen, *Nature* 391 (1998) 561.

- [147] S. Vepřek, S. Reiprich, *Thin Solid Films* 268 (1995) 64.
- [148] S. Hassani, M. Bielavski, W. Beres, L. Martinu, M. Balazinski, J.E. Klemberg-Sapieha, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 204.
- [149] M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, S. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš, *Vacuum* 82 (2008) 278.
- [150] D.S. Wu, M.S. Lee, T.Y. Lin, R.S. Horng, *Mater. Chem. Phys.* 45 (1996) 163.
- [151] Y. Yang, S. Jayaraman, B. Sperling, D. Y. Kim, G. S. Gorilami, *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (2007) 200.
- [152] R. Vernhes, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 063308.
- [153] X. Zhang, J. Deng, Q. Yao, X. Wang, G. Chen, D. He, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1220.
- [154] J. He, M. Zhang, J. Jiang, J. Vlček, P. Zeman, P. Steidl, E. I. Meletis, *Thin Solid Films* 542 (2013) 167.
- [155] P.H. Mayrhofer, H. Willman, C. Mitterer, *Thin Solid Films* 440 (2003) 174.
- [156] J. Wang, Z.Q. Chang, C.M. Li, F. Wang, Y. Zhong (2012), *Advanced Materials Research*, 415-417, p. 1451-1456.
- [157] R. F. Zhang, S. Veprek, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 174105.

Přehled prací disertanta

A) články v impaktovaných časopisech

[A1] J. Vlček, P. Steidl, J. Kohout, R. Čerstvý, P. Zeman, Š. Prokšová, V. Peřina, Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 215 (2013) 186.

[A2] J. Houška, J. Kohout, J. Vlček, Effect of N and Zr content on structure, electronic structure and properties of ZrBCN materials: an ab-initio study, *Thin Solid Films* 542 (2013) 225.

[A3] J. Vlček, P. Calta, P. Steidl, P. Zeman, R. Čerstvý, J. Houška, J. Kohout, Pulsed reactive magnetron sputtering of high-temperature Si-B-C-N films with high optical transparency, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 34.

[A4] J. Kohout, P. Mareš, J. Vlček, R. Čerstvý, P. Zeman, Z. Soukup, J. Houška, V. Peřina, Hard nanocomposite Zr-Si-B-C-N films with enhanced wear resistance and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering, předloženo k publikaci v časopisu *Journal of Vacuum Science and Technology A* (2013).

[A5] J. Kohout, J. Vlček, J. Houška, P. Mareš, R. Čerstvý, P. Zeman, M. Zhang, J. Juang, E. I. Meletis, Š. Zuzjaková, Hard multifunctional Hf-B-Si-C films prepared by pulsed magnetron sputtering, přijato k publikaci v časopisu *Surface and Coatings Technology* (2013).

B) příspěvky na konferencích

[B1] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, Vliv dusíku na strukturu a vlastnosti tvrdých vrstev Zr-B-C-(N) připravených pulzní magnetronovou depozicí, *Vrstvy a povlaky 2011*, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika (oral).

[B2] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, Hard nanocrystalline Zr-B-C-(N) films prepared by pulsed magnetron sputtering, 10th International Conference on Reactive Sputter Deposition, 2011, Linköping, Švédsko (poster).

[B3] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films prepared by pulsed magnetron sputtering, 39th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 2012, San Diego, USA (oral).

[B4] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films prepared by pulsed magnetron sputtering, Potential and applications of thin ceramic and metal coatings 2012, Plzeň, Česká republika (oral).

[B5] J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, P. Zeman, Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2012, Garmisch-Partenkirchen, Německo (oral).

[B6] P. Zeman, Š. Prokšová, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, Effect of Si and N addition on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr-B-C films, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2012, Garmisch-Partenkirchen, Německo (oral).

[B7] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, High-rate reactive deposition of stoichiometric zirconium dioxide films using high-power impulse magnetron sputtering, 11th International Conference on Reactive Sputter Deposition, 2012, Ghent, Belgie (oral).

[B8] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, High-rate reactive deposition of stoichiometric zirconium dioxide films using high-power impulse magnetron sputtering, 56th Annual SVC Conference, 2013, Providence, USA (oral).

[B9] J. Kohout, P. Mareš, J. Vlček, R. Čerstvý, Z. Soukup, Š. Prokšová, Hard Zr-Si-B-C-N films with enhanced wear resistance and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering, EMRS-2013 Spring Meeting, 2013, Strasbourg, Francie (poster).

[B10] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, EMRS-2013 Spring Meeting, 2013, Strasbourg, Francie (poster).

[B11] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, T. Kozák, J. Kohout, Reactive high-power impulse magnetron sputtering of optically transparent zirconium dioxide films, 4th International Conference on Fundamentals and Industrial Applications of HIPIMS, 2013, Braunschweig, Německo (oral).

[B12] V. Peřina, V. Havránek, R. Mikšová, J. Kohout, P. Steidl, J. Vlček, R. Čerstvý, Ion beam analysis of hard nanocrystalline Zr-B-C-N films prepared by pulsed magnetron sputtering, SAPP XIX: 19th Symposium on Application of Plasma Processes, 2013, Vrátna, Slovensko (poster + článek ve sborníku).

[B13] P. Mareš, J. Kohout, J. Vlček, R. Čerstvý, Z. Soukup, Š. Prokšová, Multifunctional Zr-Si-B-C-N films with enhanced wear and oxidation resistance prepared by pulsed magnetron sputtering, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 2013, Sevilla, Španělsko (oral).

[B14] Š. Prokšová, P. Zeman, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, Effect of Si and N on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr-Si-B-C-N films, 4th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference, 2013, Pardubice, Česká republika (oral).

[B15] Š. Prokšová, P. Zeman, J. Kohout, P. Mareš, R. Čerstvý, J. Vlček, Effect of Si and N on oxidation resistance of magnetron sputtered Zr-Si-B-C-N films, 19th International Vacuum Congress, 2013, Paříž, Francie (oral).

Seznam vybraných použitých zkratk a symbolů

Me.....	přechodový kov IV. B skupiny (tj. titan, zirkonium nebo hafnium)
H	indentační tvrdost
E^*	efektivní Youngův modul (tj. $E^* = E/(1-\nu^2)$, kde E je Youngův modul a ν je Poissonův poměr)
W_e	elastická vratnost
μ	stabilizovaný koeficient tření
k	koeficient rychlosti otěru
σ	vnitřní pnutí ve vrstvách (ve smyslu makropnutí)
σ_{th}	tepelná složka vnitřního pnutí
σ_i	růstová složka vnitřního pnutí
T_s	teplota substrátu během depozice
U_s	předpětí na substrátu během depozice
E_i	energie dodaná do vrstev v důsledku dopadu iontů
a_d	depoziční rychlost
p_T	celkový tlak
d_{s-t}	vzdálenost terč-substrát
A_r	relativní atomová hmotnost
T_m	teplota tavení materiálu
U_d	výbojové napětí
I_d	výbojový proud
f	opakovací frekvence pulsu
t_1	doba trvání pulsu při pulzním magnetronovém naprašování
t_2	doba vypnutí pulsu při pulzním magnetronovém naprašování

n_{550}index lomu (reálná část) při vlnové délce 550 nm
 k_{550} extinkční koeficient při vlnové délce 550 nm
[Hf_{target}].....podíl hafnia v erozní zóně terče
[Si_{target}].....podíl křemíku v erozní zóně terče
XRD.....rentgenovská difrakce (*X-ray diffraction*)
XPS..... rentgenová fotoelektronová spektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*)
HRTEM..... transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (*high-resolution transmission electron microscopy*)
AFM.....mikroskopie atomárních sil (*atomic force microscopy*)
SAED.....elektronová difrakce z vybrané oblasti (*selected-area electron diffraction*)

Resumé (česky)

Tato disertační práce se zabývá problematikou nanokrystalických multikomponentních vrstev založených především na nitridech a diboridech přechodových kovů IV. B skupiny. Uvedené vrstvy byly připraveny technikou pulzního magnetronového naprašování. Vývoj v oblasti tohoto typu tenkovrstvých materiálů vedl v posledním desetiletí k výraznému zlepšení vlastností jako je tvrdost, odolnost proti otěru či oxidační odolnost, ve srovnání s klasickými jednofázovými vrstvami. Pochopení toho, jakým způsobem se utváří struktura (především, jaký je vzájemný poměr nanokrystalické a amorfni fáze) během depozice takto komplexních materiálů je klíčem k přípravě vrstev s požadovanými vlastnostmi. Z tohoto důvodu byla v této práci věnována hlavní pozornost nalezení korelací mezi depozičními parametry, prvkovým složením připravených vrstev, jejich strukturou a následně vlastnostmi.

Po provedení přehledu literatury a zhodnocení současného stavu problematiky ve druhé kapitole, je v kapitole třetí definováno pět dílčích cílů této disertační práce. Následně je ve čtvrté kapitole podrobně popsána metodologie provedených experimentů, analýz a teoretických výpočtů. Zároveň je zde jasně demonstrováno, že pulzní dc magnetronové rozprašování terče B_4C -Me-(Si) v čistém argonu či ve směsi argonu a dusíku realizované při opakovací frekvenci pulzů 10 kHz s dobou trvání pulzu 85 μs je vhodnou technikou k přípravě multikomponentních nanokrystalických vrstev obsahujících přechodový kov IV. B skupiny na substrátu nacházející se na plovoucím potenciálu.

Hlavní pátá kapitola předložené práce sestává z pěti vzájemně souvisejících studií, které dávají odpovědi na otázky související s dílčími cíli práce stanovenými ve třetí kapitole.

V první studii je ukázáno, že nárůst podíl u křemíku v erozní zóně terče B_4C -Si až na hodnotu $[Si_{target}] = 15 \%$ vede ke vzniku vrstev Zr-Si-B-C-N se srovnatelnou tvrdostí (27 – 30 GPa), výrazně zvýšenou oteruvzdorností (koeficient rychlosti otěru $\leq 1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) a oxidační odolností (nárůst hmotnosti menší než $0,01 \text{ mg}/\text{cm}^2$) ve srovnání s tvrdou (31 GPa) vrstvou $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ vykazující koeficient rychlosti otěru $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ a odpovídající nárůst hmotnosti po žíhání zhruba $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

Ve druhé studii bylo zjištěno, že obsah křemíku má zásadní vliv na strukturu materiálu Hf-B-Si-C a jeho vlastnosti. Vrstvy Hf-B-C bez křemíku připravené rozprašováním terče B_4C -Hf s $[Hf_{target}] = 15 \%$ jsou charakterizovány především přítomností nanokolumnární fáze HfB_2 a vykazují vysokou tvrdost 37 GPa doprovázenou vysokým tlakovým pnutím 4,9 GPa. Nárůst $[Si_{target}]$ na 1 % má za následek vytvoření vrstev Hf-B-Si-C, u kterých je nanokolumnární fáze HfB_2 silně texturována a jež vykazují téměř stejně vysokou tvrdost 34 GPa a podstatně nižší tlakové pnutí 1,8 GPa. Další nárůst $[Si_{target}]$ na 7,5 % vede k zániku kolumnární struktury a vzniku nanokompozitních vrstev Hf-B-Si-C tvořených téměř izotropně rozloženými nanokrystalickými zrny HfB_2 obklopenými amorfni maticí. Tyto vrstvy vykazují vysokou tvrdost 37 GPa, nízké tlakové pnutí 0,9 GPa a zvýšenou oxidační odolnost ve vzduchu do 800 °C. Prezentované výsledky naznačují, že vrstvy Hf-B-Si-C by mohly být užity jako tvrdé a elektricky vodivé ochranné povlaky s vysokou oxidační odolností při zvýšených teplotách.

Ve třetí studii jsme dospěli k poznatku, že přidání odpovídajícího množství dusíku do plynné směsi během rozprašování terče B_4C -Hf-Si s $[Hf_{target}] = 15 \%$ a $[Si_{target}] = 20 \%$ má za následek vznik tvrdých (20 GPa) vrstev Hf-B-Si-C-N s vysokou optickou propustností (extinkční koeficient při vlnové délce 550 nm $k_{550} = 0,002$) a velmi vysokou oxidační

odolností (změna hmotnosti podstatně menší než $0,01 \text{ mg/cm}^2$ po žíhání do $1500 \text{ }^\circ\text{C}$) při velmi vysokých teplotách. K objasnění mechanismu oxidace při vysokých teplotách je třeba realizovat další systematický výzkum, nicméně presentované výsledky jasně dokazují, že vrstvy Hf-B-Si-C-N jsou perspektivními kandidáty v oblasti tvrdých ochranných povlaků s vysokou odolností proti oxidaci a proti korozi při vysokých teplotách.

Ve čtvrté studii bylo zjištěno, že je možné připravit tvrdé ($33 - 36 \text{ GPa}$) a vysoce elektricky vodivé (měrný elektrický odpor $2,3 \times 10^{-6} - 3,5 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$) nanokompozitní vrstvy Hf-B-C-N užitím pulzního magnetronového rozprašování terče $\text{B}_4\text{C-Hf}$ v poměrně širokém rozsahu $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 25 - 45 \text{ } \%$ a při konstantním 5% podílu dusíku v plynné směsi. Uvedené vrstvy vykazují složitou nanokompozitní strukturu, jejíž zkoumání bude předmětem dalšího výzkumu užitím pokročilých analytických metod a ab-initio výpočtů.

Konečně pátá prezentovaná studie byla zaměřena na systematické zkoumání tvorby tuhých roztoků založených na MeN v materiálech Me-B-C-N (Me = Ti, Zr, Hf) pomocí kombinace experimentálních a výpočetních ab-initio metod. Byly zaznamenány, a následně vysvětleny, významné rozdíly v chování jednotlivých přechodových kovů. Konkrétně bylo zjištěno, že v případě hafnia vznikají tuhé roztoky $\text{Hf}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ podstatně snáze ve srovnání se zirkoniem, nebo dokonce titanem. Získané poznatky byly využity při objasnění struktury a vlastností vrstev Me-B-C-N připravených s 45 % Me v erozní zóně terče $\text{B}_4\text{C-Me}$ a při 5% podílu dusíku ve směsi plynů.

Resumé (anglicky)

This Ph.D. thesis deals with nanocrystalline multicomponent films based predominantly on nitrides and diborides of transition metals and prepared by pulsed magnetron sputtering. The development of films of these types over the past decade has resulted in considerable improvements of their properties such as hardness, wear resistance or oxidation resistance in comparison to conventional single-phase films. The understanding and control of preferred nanometer-scale multicomponents, including selected nanocrystalline and amorphous phases, during the deposition of such complex materials, are the key to the fabrication of films with tailored properties. Thus, the main attention was devoted to find the correlations between process parameters, elemental composition, structure and properties of the materials formed.

After the literature overview and discussion of current status of knowledge provided in the second chapter, five particular aims of the thesis are defined in the third chapter. In the fourth chapter, methodology of the experiments, analyses and calculations is systematically described and it is clearly demonstrated that a pulsed reactive dc magnetron co-sputtering of a single B_4C -Me-Si target in an argon-nitrogen gas mixture or pure argon at a repetition frequency of pulses of 10 kHz with a fixed voltage pulse length of 85 μs , i.e. at a duty cycle of 85 %, is a suitable technique for a reproducible deposition of nanocrystalline multicomponent films onto substrates at a floating potential.

The main fifth chapter of the thesis consists of five mutually coupled studies which give answers to the questions related to the aims of the thesis defined in the third chapter.

Firstly, it is showed that an increase of the Si fraction up to 15% in the target erosion area of the B_4C -Zr-Si target at a fixed 25% Zr fraction resulted in a formation of the Zr-Si-B-C-N films with comparable hardness (27 – 30 GPa), significantly enhanced wear resistance (wear rate of $\leq 1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$) and oxidation resistance in air (mass gain lower than 0.01 mg/cm^2 after annealing in air up to 800 °C) compared to the related hard (31 GPa) Si-free $Zr_{31}B_{47}C_{10}N_{11}$ film with a wear rate of $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$ and corresponding mass gain of 0.1 mg/cm^2 after the annealing.

Secondly, it was found that the Si content has a significant effect on structure and properties of the Hf-B-Si-C films. The Si-free Hf-B-C films prepared using a B_4C -Hf target with a 15% Hf fraction in the target erosion area are dominated by a nanocolumnar HfB_2 phase and exhibit a high hardness of 37 GPa at a high compressive stress of 4.9 GPa. An increase of $[Si_{\text{target}}]$ to 1% results in a formation of Hf-B-Si-C films, in which the nanocolumnar HfB_2 phase is highly textured and which exhibit almost equally high hardness of 34 GPa accompanied by a lower compressive stress of 1.8 GPa. A further increase of $[Si_{\text{target}}]$ to 7.5% breaks up the columnar structure and leads to a formation of nanocomposite Hf-B-Si-C films consisting of almost isotropically distributed HfB_2 nanocrystals embedded in an amorphous matrix and exhibiting a high hardness of 37 GPa at a low compressive stress of 0.9 GPa and enhanced oxidation resistance in air to 800 °C. The presented results suggest that the Hf-B-Si-C films might be used as a new class of hard and electrically conductive protective coatings with a high oxidation resistance at elevated temperatures.

Thirdly, it is showed that an addition of the appropriate amount of nitrogen to the gas mixture (20 % nitrogen fraction in the gas mixture) during sputtering of B_4C -Hf-Si target with $[Hf_{\text{target}}] = 15 \%$ and $[Si_{\text{target}}] = 20 \%$ resulted in a formation of hard (20 GPa), optically transparent (extinction coefficient at wavelength of 550 nm $k_{550} = 0.002$) Hf-B-Si-C-N

materials with a very high oxidation resistance (mass change significantly lower than 0.01 mg/cm^2 after annealing in air up to $1500 \text{ }^\circ\text{C}$) at very high temperatures. A further systematical investigation of the oxidation mechanism is needed but the presented results clearly show that the Hf-B-Si-C-N films are a possible candidate to be used as hard protective coatings with a high oxidation and corrosion resistance at high temperatures.

Fourthly, it is showed that it is possible to prepare hard ($33 - 36 \text{ GPa}$) and highly electrically conductive (electrical resistivity of $2,3 \times 10^{-6} - 3,5 \times 10^{-6} \text{ } \Omega\text{m}$) nanocomposite Hf-B-C-N films using a pulsed magnetron sputtering of the B_4C -Hf target in a relatively wide range of $[\text{Hf}_{\text{target}}] = 25 - 45 \%$ and a constant 5% nitrogen fraction in the gas mixture. The films exhibit a complicated nanocomposite structure which should be subject of the next research using advanced analytical methods and ab-initio calculations.

Finally, a formation of the MeN-based solid solutions in Me-B-C-N materials (Me = Ti, Zr, Hf) is systematically investigated using experimental and ab-initio methods. Significant differences between the behavior of these transition metals were observed and explained. Particularly, it was clearly shown that hafnium can form $\text{Me}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_{1-x-y})$ solid solutions much easily than zirconium or even titanium. The obtained results were used to explain structure and properties of Me-B-C-N films prepared at a 45 % Me fraction in the B_4C -Me target erosion area and a 5% nitrogen fraction in the gas mixture.