



**FAKULTA
APLIKOVANÝCH VĚD
ZÁPADOČESKÉ
UNIVERZITY
V PLZNI**

Katedra fyziky

Reaktivní magnetronové naprašování vrstev Ti-Ni-N

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.

Autor práce:

Zuzana Čiperová

Plzeň 2014

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně pod vedením pana prof. Ing. Jindřicha Musila, DrSc. a odborným dohledem Ing. Richarda Jílka a uvedla veškerou použitou literaturu.

V Plzni dne 27. května 2014

.....

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce panu prof. Ing. Jindřichu Musilovi, DrSc. a Ing. Richardu Jílkovi za vlídné vedení, spolupráci, ochotu, trpělivost a především za cenné rady. Dále patří velký dík Ing. Jiřímu Rezkovi, PhD. za změření lineární drsnosti pomocí AFM a skvělé přípravě k této práci v předchozích letech studia, a Ing. Radomíru Čerstvému za provedení rentgenové analýzy. V neposlední řadě děkuji kolegyni Šárce Batkové za vzájemnou podporu a rodině a příteli nejen za stylistické korektury.

Abstrakt

Předmětem této práce bylo vytvoření tří tenkých vrstev Ti-Ni-N pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Byl zkoumán vliv parciálního tlaku dusíku na strukturu, depoziční rychlost, lineární drsnost a mechanické vlastnosti připravených vrstev. Vrstvy byly připraveny v DC režimu za použití dvou titan-niklových terčů. Vzdálenost terčů od substrátů byla nastavena na $d_{S-T} = 60$ mm, teplota na substrátu byla při všech depozicích $T_s = 500$ °C, proud na magnetronech byl nastaven na $I_d = 0,5$ A a substráty byly na plovoucím potenciálu. Proměnným parametrem byl parciální tlak dusíku p_{N_2} (postupně 0; 0,2 a 0,8 Pa).

Bylo zjištěno, že depoziční rychlost a_D s parciálním tlakem dusíku p_{N_2} klesá od 60 na $15,3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. RTG difrakce prokázala u vrstvy 1 ($p_{N_2} = 0$ Pa) přítomnost fáze hexagonálního α -Ti a méně výrazné reflexe fáze kubického Ti_2Ni . U vrstvy 2 ($p_{N_2} = 0,2$ Pa) se vedle hexagonální α -Ti fáze projevuje kubická Ti-N fáze, která byla detekována také u vrstvy 3 ($p_{N_2} = 0,8$ Pa). Velikosti lineární drsnosti R_a se pohybují u vrstev 1 a 3 mezi 6 a 7 nm, což odpovídá kovovému (vrstva 1) a keramickému povrchu (vrstva 3), u vrstvy 2 je $R_a = 31,6$ nm. Relativně vysoké hodnoty mechanických vlastností byly naměřeny pro vrstvu 3: tvrdost $H = 20,2$ GPa, efektivní Youngův modul pružnosti $E^* = 247,1$ GPa, elastická vratnost $W_e = 58,1$ %; vnitřní pnutí $\sigma = -0,03$ GPa.

Klíčová slova: Reaktivní magnetronové naprašování, Ti-Ni-N, mechanické vlastnosti

Abstract

Subject of the thesis was reactive magnetron sputtering of three Ti-Ni-N thin films. The work focuses on the influence of partial pressure of nitrogen on the deposition rate, the roughness and the mechanical properties of deposited thin films. The thin films were prepared in DC mode using two titanium-nickel targets. Distance between targets and substrates was $d_{S-T} = 60$ mm, temperature on substrate was $T_s = 500$ °C during every deposition, electrical current on the magnetrons was set on $I_d = 0,5$ A and the substrates were on floating potential. The variable parameter was partial pressure of nitrogen p_{N_2} (0; 0,2 and 0,8 Pa).

It was found out that the deposition rate a_D is decreasing with partial pressure of nitrogen p_{N_2} from 60 to 15,3 nm·min⁻¹. X-ray diffraction analysis revealed hexagonal α -Ti phase and less distinct phase of cubic Ti₂Ni in thin film 1 ($p_{N_2} = 0$ Pa). In thin film 2 ($p_{N_2} = 0,2$ Pa), there was revealed hexagonal α -Ti and cubic Ti-N, which was detected in thin film 3 ($p_{N_2} = 0,8$ Pa) also. Values of roughness R_a range between 6 and 7 nm for films 1 and 3, what does fit to metal (film 1) and ceramic surface (film 3), in film 2 $R_a = 31,6$ nm. Relatively high mechanical properties were measured for film 2: hardness $H = 20,2$ GPa, effective Young's modulus $E^* = 247,1$ GPa, elastic recovery $W_e = 58,1$ %, microstress $\sigma = -0,03$ GPa.

Keywords: Reactive magnetron sputtering, Ti-Ni-N, mechanical properties

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Depoziční procesy	2
2.1.1	Metoda CVD.....	2
2.1.2	Metoda PVD	2
2.1.3	Magnetronové naprašování.....	2
2.1.4	Reaktivní naprašování.....	3
2.1.4.1	Hysterezní efekt	3
2.1.4.2	Vznik mikrooblouků	5
2.1.4.3	Efekt mizení anody	5
2.2	Materiál na bázi Ti-N	5
2.2.1	Ti-N.....	6
2.2.2	Ti-C-N.....	6
2.2.3	Ti-Al-N	7
2.2.4	Ti-Si-N	8
2.2.5	Ti-Ni-N	9
3	Cíle bakalářské práce	11
4	Metody zpracování.....	12
4.1	Depoziční aparatura.....	12
4.2	Analýza tenkých vrstev	13
4.2.1	Měření tloušťky	13
4.2.2	Měření lineární drsnosti povrchu.....	14
4.2.3	Měření vnitřních pnutí	15
4.2.4	Měření mikrotvrdosti	16
4.2.5	Měření fázového složení – rentgenová difrakce.....	18
5	Výsledky a diskuze	20
5.1	Pracovní parametry depozic	20
5.2	Depoziční parametry vzorků	21
5.3	Tloušťky vrstev, depoziční rychlost	22
5.4	Fázové složení	22

5.5	Lineární drsnost povrchu	23
5.6	Mechanické vlastnosti	25
5.7	Vnitřní pnutí	28
6	Závěr	30
	Použitá literatura.....	32

1 Úvod

Již před 2 miliony let uměl předchůdce člověka – homo habilis, tedy člověk zručný, hrubě opracovat kamenné materiály a pomocí jednoduchých předmětů si opatřovat potravu a obydlí. S vývojem člověka se zlepšovaly také metody opracovávání a postupně i používané materiály. Po době kamenné, kdy člověk používal pazourky a naučil se vytvářet cihly ze sušené hlíny, následovala doba bronzová a doba železná. Lidé tedy již v pravěku uměli pracovat s kovy a jejich slitinami, snažili se zlepšovat vlastnosti materiálů, zajímala je například tvrdost a odolnost proti opotřebení.

Před 30 000 lety vyrobili lidé první keramiku z kostního popelu a mamutího tuku. Před 6 000 let Egypťané objevili jednoduché sklo ze slinutého křemene. Kolem roku 600 vyrobili Číňané první porcelán. Stejně tak postupoval vývoj nejen v oblasti kovových materiálů, ale také například plastů.

V moderní době byly empirické metody nahrazeny teoretickým výzkumem, který přináší obrovské pokroky. Velká pozornost je věnována tenkým vrstvám, které mohou významně ovlivňovat mechanické i fyzikální vlastnosti původních materiálů. Jedná se především o supertvrdost, vysokou otěruvzdornost, elasticitu, stabilitu za vysokých teplot, antiadhezi, optické a elektrické vlastnosti.

Tenké vrstvy nalézají uplatnění v širokém spektru oborů, nejen v průmyslu: strojírenství, jaderné energetice, elektrotechnice, ale také v lékařství (povlaky náhradních uměle vytvořených orgánů a jiných implantátů) nebo třeba v kosmonautice, nemluvě o spotřebních produktech užívaných v našem každodenním životě.

Tato práce se zabývá právě problematikou tenkých vrstev – způsobem jejich nanášení, tedy magnetronovým naprašováním, studiem materiálů na bázi Ti-N a dále pak analyzováním tří vytvořených vrstev Ti-Ni-N a diskuzí jejich vlastností.

2 Současný stav problematiky

Tato kapitola popisuje metody vytváření tenkých vrstev a dále charakteristiky některých materiálů na bázi Ti-N.

2.1 Depoziční procesy

Metody depozice tenkých vrstev se rozdělují na dva základní principy: chemická metoda CVD (Chemical Vapour Deposition) a fyzikální metoda PVD (Physical Vapour Deposition).

2.1.1 Metoda CVD

Metoda CVD spočívá v depozici atomů nebo molekul za vysokých teplot redukci, případně dekompozici par obsahujících chemické látky, které má materiál obsahovat. Redukce obvykle probíhá za účasti vodíku při zvýšené teplotě, dekompozice při tepelném rozkladu. [1]

Mezi výhody CVD metody se řadí především jednoduchost zařízení – není potřeba ultravysokého vakua ani velké depoziční rychlosti. Největší výhodou je, že u CVD metody je možné nanášet tenké vrstvy z více směrů najednou.

2.1.2 Metoda PVD

Při PVD metodě se pevná nebo kapalná forma materiálu přeměňuje na plynný stav, ve kterém kondenzuje na substrátu a vytváří požadovanou vrstvu. PVD je oproti CVD šetrnější k životnímu prostředí, protože se nepoužívá žádný nebezpečný materiál a při depozici se na rozdíl od CVD neuvolňují žádné toxické látky. Depozice probíhá za nižších teplot než u CVD, vzniklé vrstvy mají menší vnitřní pnutí. [2]

PVD depozice probíhají ve vakuu. Částice materiálu z terče, případně i z pracovního plynu, dopadají kolmo na substrát, kde vytváří požadovanou tenkou vrstvu. Díky nižším teplotám a vakuu mají atomy v prostoru mezi terčem a substrátem delší střední volné dráhy. Ve vakuovém prostředí se také redukuje plynová kontaminace během depozičního procesu a zvyšuje se tak čistota vytvořených vrstev. [3]

Výhodami PVD depozice jsou vysoká odolnost vrstev, nízký koeficient tření, možnost vytvořit velké množství kombinací vrstev a lepší říditelnost struktury vznikající vrstvy pomocí depozičních parametrů.

2.1.3 Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování se řadí mezi PVD techniky. Poprvé bylo použito J. S. Chapinem v 70. letech 20. století. [4]

Při naprašování je komora naplněna pracovním plynem. Mezi materiálem, který je rozprašován – terčem, a substrátem se nachází plazma. Na terči je záporné napětí, tudíž jsou kladné ionty pracovního plynu urychlovány elektrickým polem a dopadají na povrch terče. Odsud vyrážejí atomy materiálu. Ty projdou výbojem a dopadají na substrát, kde vytvářejí tenkou vrstvu.

Podle toho, jaký typ plynu se nachází v depoziční komoře, rozlišujeme naprašování nereaktivní (přítomen je pouze inertní plyn – Ar, Xe, Ne, Kr, He) a reaktivní, kde je do komory přiváděn reaktivní plyn.

2.1.4 Reaktivní naprašování

Nejčastěji používané reaktivní plyny jsou O_2 , N_2 , CO_2 , NH_3 . Pomocí vhodně zvolených terčů vznikají nejčastěji oxidy, nitridy a karbidy.

Principiálním omezením reaktivního naprašování je tzv. „otrávení terče“ – pokrývání terče reakčním produktem. V určitém okamžiku začne pokrývání terče reakčním produktem převládat nad odstraňováním reakčního produktu z terče. Na terči se se zvyšováním parciálního tlaku vytváří sloučenina, která má nižší rozprašovací výtěžek, a tedy i nižší depoziční rychlost a_D , a současně se snižuje také výbojové napětí U_d . Tak se mění poměr počtu atomů kovu k počtu atomů reaktivního plynu a tím i stechiometrie naprašované vrstvy.

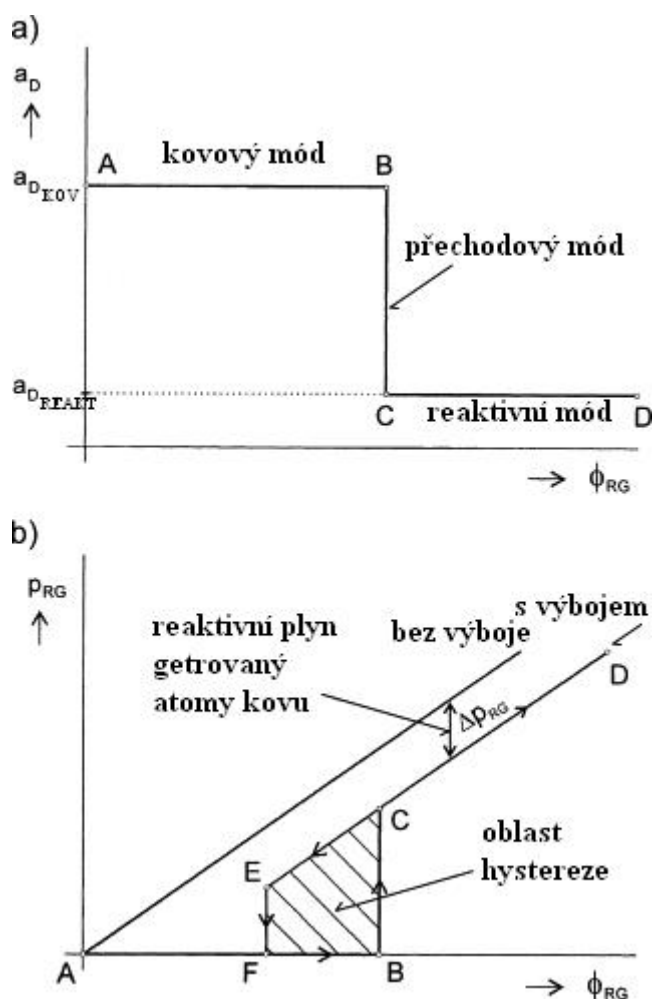
V následujících odstavcích jsou popsána hlavní omezení reaktivního naprašování.

2.1.4.1 Hysterezní efekt

Reaktivní naprašování se rozděluje do tří módů podle stupně pokrytí terče sloučeninou vytvářenou při depoziaci – kovový, přechodový a reaktivní (viz obrázek 2.1). V reaktivním módu je na rozdíl od kovového charakteristická nižší depoziční rychlost a_D – její hodnota závisí na reaktivním plynu a materiálu terče.

Při zvyšování průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} (interval A – B) zůstává pracovní tlak p_{RG} na konstantní hodnotě, což je způsobeno tím, že je všechen reaktivní plyn odčerpáván díky reakci s rozprašeným materiálem terče. Depoziční rychlost a_D má konstantní hodnotu a_{Dkov} , vznikající deponovaná vrstva je v této chvíli kovová, mluvíme tedy o tzv. kovovém módu.

Díky schopnosti rozprašovaného kovu vázat na sebe reaktivní plyn, dochází po dosažení kritického průtoku plynu ke skokovému nárůstu pracovního tlaku p_{RG} o hodnotu tlaku reaktivního plynu (interval B – C). Depoziční rychlost klesá, vytvářející se vrstva již není kovová, ale vzniká sloučenina – mluvíme o tzv. přechodovém módu.



Obrázek 2.1: a) Schematické znázornění závislosti depoziční rychlosti a_D na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} ; b) Schematické znázornění závislosti pracovního tlaku p_{RG} na průtoku reaktivního plynu ϕ_{RG} . [5]

Když na sebe kov přestane vázat reaktivní plyn (po překročení maximální getrovací kapacity), dochází k reakci reaktivního plynu s povrchem terče a nastává tzv. otrávení terče: na povrchu terče se u většiny oxidů vytvoří nevodivá vrstva. Obecně platí, že oxidy i nitridy mají několikanásobně menší rozprašovací výtěžek δ než materiál terče ($\delta_{oxid} < \delta_{nitrid} < \delta_{kov}$). Ten způsobí nárůst tlaku reaktivního plynu, protože v této chvíli není uvolněno dostatečné množství rozprašeného materiálu, který by ho vzájemnou reakcí odčerpával. Dojde-li k úplnému otrávení terče, depoziční rychlost se ustálí na konstantní hodnotě $a_{D_{REAKT}}$ a mluvíme o tzv. reaktivním módu (interval C – D).

Začneme-li po jeho dosažení snižovat průtok reaktivního plynu, začne se terč tzv. očišťovat – nevodivá vrstva se odprašuje z povrchu terče (interval D – E). Po jejím úplném odstranění přechází systém znovu do kovového módu (interval E – F).

Rozdíl mezi pracovním tlakem p_{RG} při výkonu na terč $P_d = 0$ (magnetron nepracuje) a $P_d > 0$ (reaktivní depozice) je způsoben getrováním reaktivního plynu rozprášenými kovovými atomy (viz obrázek 2.1 b).

Hystereze je nežádoucí jev, způsobuje nestabilitu systému při kritických průtocích ϕ_{RG} , snažíme se proto hysterezi eliminovat snahou o zúžení tzv. zakázaného intervalu, kde takřka není možné udržet pracovní bod. Možností eliminace hysterezního efektu je několik, například se dá použít systém s čerpací rychlostí vyšší než je daná kritická čerpací rychlost.

2.1.4.2 Vznik mikrooblouků

Pokud je reakční produkt nevodivý, vytváří se na terči nevodivé oblasti. Při naprašování pak ionty reaktivního plynu bombardují kovový povrch terče včetně nevodivých zón, kde se hromadí a přitahují elektrony z povrchu terče. Dochází ke vzniku kondenzátoru, který se nabíjí, dokud nedojde k vyhasnutí výboje – to v případě, kdy potenciál dielektrické vrstvy získá stejnou hodnotu jako potenciál plazmatu. K vybití kondenzátoru dojde také v případě, kdy potenciál dielektrické vrstvy překročí hodnotu průrazu dielektrika a dojde k lavinovému průrazu, při kterém vzniká mikrooblouk a lokálně roste teplota. Při něm se mohou z terče uvolňovat makročástice a způsobovat defekty ve vznikající vrstvě. [6]

2.1.4.3 Efekt mizení anody

Anoda je v depoziční komoře tvořena přímo kovovou stěnou komory. Při depozicích nevodivých sloučenin ale dochází k pokrytí povrchu depoziční komory dielektrickou vrstvou a anoda postupně mizí. Elektrony nemají kam být odváděny, impedance plazmatu se zvětšuje, tím se zvyšuje také napětí a objevuje se nehomogenita plazmatu. To může způsobovat nestabilitu v procesech – například nerovnoměrnou depoziční rychlost. [6-8]

Řešením tohoto problému může být například použití duálního magnetronu.

2.2 Materiál na bázi Ti-N

Součástí této práce je příprava tenkých vrstev Ti-Ni-N. Následující odstavce se zabývají stručnou charakteristikou jak objemových materiálů, tak tenkých vrstev Ti-N a jeho sloučenin, vzniklých přidáním dalších příměsí: Ti-C-N, Ti-Al-N, a dále tenkými vrstvami Ti-Si-N a Ti-Ni-N.

2.2.1 Ti-N

Sloučeniny nitridu titanu Ti-N mají zlatavou barvu, jsou bez zápachu, ve vodě jsou nerozpustné. Vykazují znaky kovalentní vazby Ti-Ti i znaky vazby kovové Ti-N. Mezi jejich významné vlastnosti řadíme velkou elektrickou vodivost (díky kovové vazbě) – udávají se hodnoty v rozmezí 30 - 70 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ - a velmi vysokou tvrdost, která roste s klesajícím tlakem. [9] Ti-N se dále vyznačuje křehkostí a za pokojové teploty dobrou tepelnou i chemickou stabilitou (díky kovalentní vazbě). Jsou to materiály velmi adhezivní a tažné. Součinitel tepelné vodivosti se pohybuje kolem 19,2 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. [10-12]

Přehled základních charakteristických vlastností je uveden v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Přehled charakteristických vlastností Ti-N [10-13]

Tvrdost H [GPa]	18 – 21
Youngův modul pružnosti E [GPa]	251
Součinitel tepelné roztažnosti α [K^{-1}]	$9,35 \cdot 10^{-6}$
Teplota oxidace T_{ox} [$^{\circ}\text{C}$]	550
Maximální pracovní teplota T_p [$^{\circ}\text{C}$]	600
Součinitel tření f [-]	0,65

Ti-N má výborné infračervené odrazivé vlastnosti, odráží se ve spektru podobném prvkům zlata, což způsobuje již zmíněnou nazlátlou barvu.

Tenké vrstvy sloučenin nitridu titanu zabraňují opotřebení materiálu a zlepšují odolnost proti korozi. Výhodou je dobrá elasticita a adheze. V obráběcím strojírenství se aplikují na vrtáky, frézy a vystružovací nástroje, ale používají se také na dekorativní povrchy a výrobu bižuterie. Protože jsou netoxické, využívají se v lékařství na povrchy skalpelových čepelí a některé typy lékařských implantátů. Uplatnění poměrně často nachází také v potravinářském průmyslu. Vzhledem k vysoké elektrické vodivosti se používají v polovodičových součástkách a díky biostabilitě také na elektrody v bioelektronických aplikacích i v biomedicině. Většinou se nanášejí vrstvy tenčí než 5 μm . Tlakové pnutí ve vrstvách Ti-N se pohybuje okolo 1 GPa. [13-18]

2.2.2 Ti-C-N

Sloučeniny Ti-C-N mají modrošedou barvu, oproti Ti-N vyšší tvrdost, abrazivní odolnost proti opotřebení, jsou velmi adhezivní a houževnaté. Vykazují vysokou tepelnou

vodivost a chemickou stabilitu, jsou netoxické. Kvůli nižší teplotě oxidace musí být při používání nižší i pracovní teplota. [13]

Přehled základních charakteristických vlastností je uveden v tabulce 2.2.

Tabulka 2.2: Přehled charakteristických vlastností Ti-C-N [13, 19, 20]

Tvrdość H [GPa]	20 - 40
Youngův modul pružnosti E [GPa]	230 - 400
Součinitel tepelné roztažnosti α [K^{-1}]	$8,5 - 9,1 \cdot 10^{-6}$
Teplota oxidace T_{ox} [$^{\circ}C$]	400
Součinitel tření f [-]	0,45

Tenké vrstvy Ti-C-N mají typickou neporézní strukturu. Oproti Ti-N nabízejí lepší odolnost proti opotřebení. Aplikují se na rozličné substráty, aniž by docházelo k nahromadění vrstvy na okrajích substrátu nebo jiným nežádoucím jevům. Materiál se používá jako povlaky na vrtáky, závity a vystružovací nástroje, dále na nástroje užívané na abrazivní řezání a obrábění. Životnost nářadí zvyšuje 3 - 10 krát. Díky své netoxicitě a biokompatibilitě se používá také na chirurgické nástroje a implantáty. Uplatnění nachází i v potravinářském průmyslu, kde se využívá na zařízení zpracovávající potraviny. [21]

2.2.3 Ti-Al-N

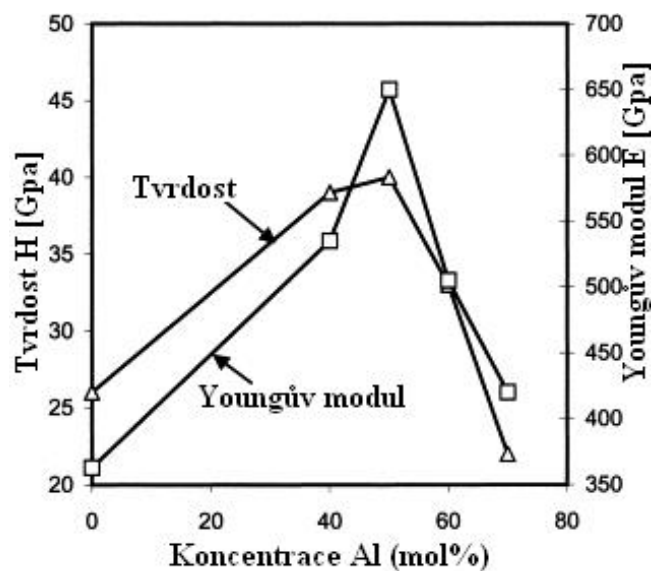
Pro Ti-Al-N je typický šedofialový kovový vzhled. Materiál má sice lepší mechanické vlastnosti než Ti-N (viz tabulka 2.3), ale co se týče použití, stejně jako Ti-C-N je méně univerzální. Ti-Al-N je také oproti Ti-N méně elektricky i tepelně vodivý (součinitel tepelné vodivosti λ pro atomární poměr Al/Ti 0,72 se udává $4,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Teplota oxidace je ale podstatně vyšší, což zvyšuje i maximální pracovní teplotu. [22]

V tabulce 2.3 jsou uvedeny základní charakteristické vlastnosti materiálu Ti-Al-N.

Tabulka 2.3: Přehled charakteristických vlastností Ti-Al-N [13, 22-25]

Tvrdość H [GPa]	25 - 40
Youngův modul pružnosti E [GPa]	378
Součinitel tepelné roztažnosti α [K^{-1}]	$7,5 \cdot 10^{-6}$
Teplota oxidace T_{ox} [$^{\circ}C$]	800
Součinitel tření f [-]	0,7

Tenké vrstvy Ti-Al-N se naprašují na širokou škálu substrátů (může být aplikován na většinu kovů, některé keramiky i plasty), na jejichž texturu dobře navazuje. Vytváří jedolitou strukturu bez nahromadění na okrajích, na povrchu vytváří Al_2O_3 , která zajišťuje tvrdost, malé tření a odolnost proti oxidaci. Zvyšuje odolnost proti korozi. Tvrdost se přidáním hliníku trochu zvyšuje a je závislá na jeho obsahu (viz obrázek 2.2), zvláště tvrdost při vysokých teplotách (proto se také Ti-Al-N využívá především ve vysokoteplotních prostředích). [22] Hliník v Ti-N zlepšuje adhezi mezi tenkou vrstvou a substrátem. [23]



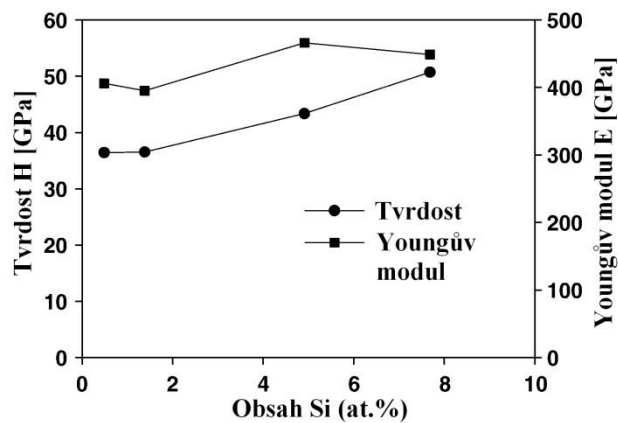
Obrázek 2.2: Závislost tvrdosti tenké vrstvy Ti-Al-N na obsahu Al. [23]

Tenké vrstvy Ti-Al-N mají uplatnění ve strojírenství, kde se používají na povlaky řezných nástrojů, nosných součástí, vrtáků na velmi pevnou ocel a čím dál častěji na vysokorychlostní obrábění. Uplatnění nacházejí také v lékařství, dále se aplikují na dekorativní povrchy. [13, 26]

2.2.4 Ti-Si-N

Přidáním křemíku k Ti-N se dá docílit větší než dvojnásobné tvrdosti oproti nitridu titanu (36 - 51 GPa). Youngův modul se pohybuje v rozmezí 406 – 449 GPa. Koeficient tření stejně jako výše uvedené mechanické vlastnosti v závislosti na obsahu křemíku roste, jeho hodnoty se pohybují mezi 0,6 – 0,9. [27, 28]

Závislost těchto vlastností tenkých vrstev Ti-Si-N na obsahu křemíku je znázorněna na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Závislost tvrdosti tenké vrstvy Ti-Si-N na obsahu Si. [28]

U nanokompozitních tenkých vrstev Ti-Si-N vzniká kromě krystalické fáze Ti-N amorfní fáze Si_3N_4 , která má keramickou povahu a vynikající mechanické vlastnosti. Vrstvy mají neporézní strukturu. Měrný elektrický odpor vrstev se pohybuje v rozmezí 9 – 47 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Tenké vrstvy vykazují velkou tepelnou odolnost (vhodnými depozičními parametry a poměrem Si/Ti se dá dosáhnout teploty oxidace $T_{\text{ox}} = 1480\text{ }^\circ\text{C}$). [29, 30]

Oproti čistým Ti-N vrstvám zajišťují povlaky Ti-Si-N větší odolnost proti plastické deformaci a díky nízkému koeficientu tření také větší odolnost proti opotřebení. [31] Ve vrstvách se objevuje tahové pnutí, jeho absolutní hodnota se zvětšuje se zvyšujícím se obsahem Ti: postupně se srážející nanokrystalická struktura Ti-N zapřičiňuje nárůst velikosti pnutí z přibližně -1 GPa (0 at. % Ti) až na -4 GPa (40 at. % Ti). [32]

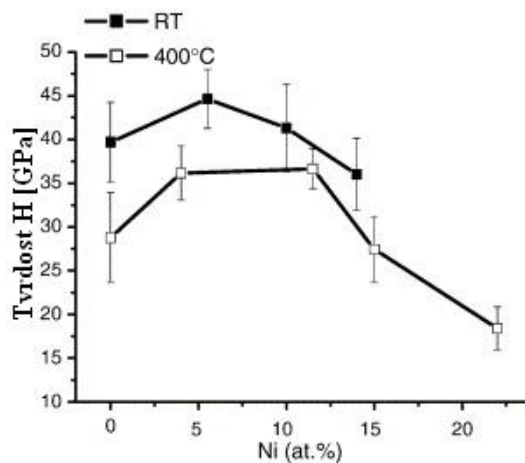
Tenké vrstvy Ti-Si-N se používají jako vysoce výkonné povlaky na vrtáky a frézy nebo jako tepelné ochranné povlaky. Uplatnění nacházejí také v biomedicíně – zejména na povrchy náhradních srdečních chlopní a kyčelních kloubů. [33]

2.2.5 Ti-Ni-N

Přidáním niklu se zvyšuje tažnost a houževnatost materiálu Ti-N.

Tenké vrstvy Ti-Ni-N, vykazující současně zvýšenou odolnost proti praskání v ohybu, velkou tvrdost a pevnost, se nazývají flexibilní povlaky a řadí se do nové třídy moderních tenkých vrstev. [34]

Tvrdość Ti-Ni-N je oproti Ti-N výrazně vyšší a závisí na obsahu niklu, což je pro pokojovou teplotu a pro teplotu 400 $^\circ\text{C}$ znázorněno na obrázku 2.4. Z grafu je patrné, že tvrdost vrstev je největší (až 45 GPa při pokojové teplotě), je-li obsah niklu cca 6 - 7 at. %, při větším podílu již tvrdost klesá.



Obrázek 2.4 : Tvrdość tenkých vrstev Ti-Ni-N v závislosti na obsahu Ni při pokojové teplotě (RT – z anglického room temperature) a při 400 °C. [35]

3 Cíle bakalářské práce

Cíle bakalářské práce jsou:

1. Prostudovat současnou problematiku vrstev na bázi Ti-N a jejich přípravy pomocí reaktivního magnetronového naprašování.
2. Seznámit se s depozičním magnetronovým systémem a vybranými analýzami vlastností připravených vrstev Ti-Ni-N.
3. Připravit tři Ti-Ni-N vrstvy magnetronovým naprašováním a proměřit jejich vlastnosti.

4 Metody zpracování

4.1 Depoziční aparatura

Depoziční systém se skládá z válcové komory z nerezové oceli a je vybaven dvěma pohyblivými magnetrony a polohovacím stolcem, který slouží jako držák substrátu. Vzdálenost substrátů od terčů se dá regulovat polohovacím stolcem a polohou magnetronů. Stolek může být vyhříván a může na něj být přivedeno záporné napětí, od komory je elektricky odizolován.

Magnetrony jsou od osy stolku odkloněny o 20° . Jsou v nevyvážené konfiguraci, magnetické pole je vytvářeno vnějšími Nd-Fe-B magnety. Magnetrony jsou přímo chlazeny vodou. Kruhové terče mají průměr 36 mm. Substrát lze zakrýt clonou (používá se při čištění terčů a při nastavování depozičních podmínek).

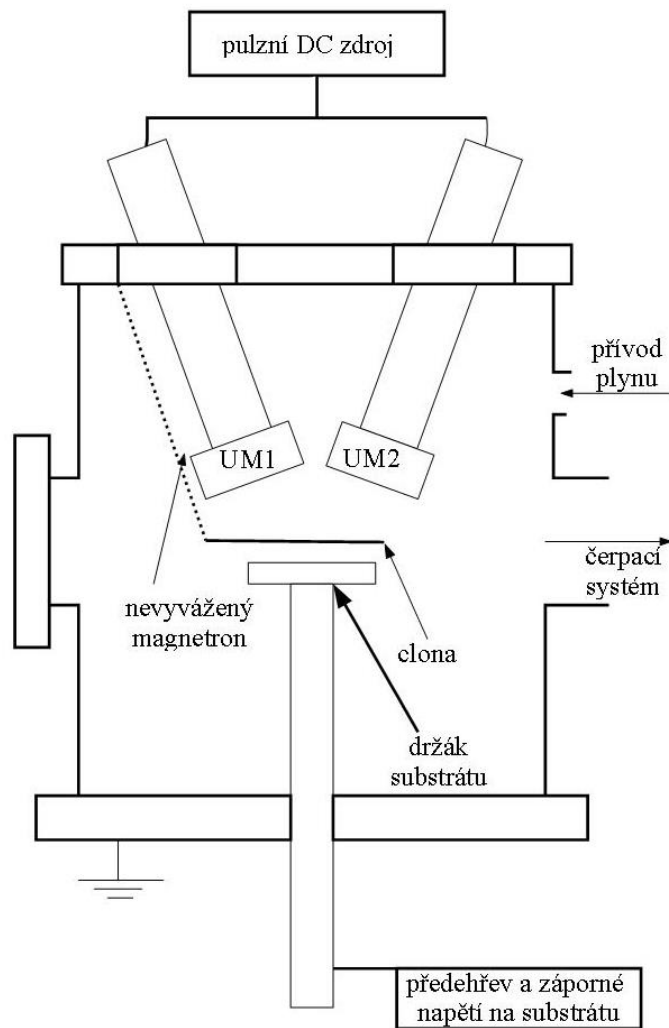
Magnetrony jsou připojeny k asymetrickému bipolárnímu zdroji Pinnacle Plus od firmy Advanced Energy. Tento zdroj umožňuje nezávisle řídit napětí v periodě U_d , výbojový proud v pulzu I_d nebo výkon dodaný na obou magnetronech v periodě P_d . Maximální nastavitelné hodnoty těchto veličin jsou: $U_d = 650$ V, $I_d = 7,7$ A a $P_d = 5$ kW. Frekvenci zdroje lze měnit v rozsahu 0 – 350 kHz. Pro každý z obou kanálů je možné nezávisle měnit délku pulzu. Zdroj může pracovat v asynchronním (oba magnetrony pracují nezávisle na sobě), synchronním nebo v duálním režimu.

Vzduch z depoziční komory je odčerpáván nejprve rotační vývěvou (16,7 l/s), po dosažení tlaku v komoře pod 10 Pa je další odčerpávání zajišťováno difúzní vývěvou (2000 l/s). Základní tlak v komoře dosahuje hodnot přibližně $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Hodnoty tlaku jsou odečítány na:

- dvou Piraniho měrkách, které se používají k měření tlaku předvakua (měří cca do 1 Pa),
- Penningově měrce, kterou používáme po zapnutí difúzní vývěvy (měření tlaků v rozmezí $10^{-2} - 10^{-4}$ Pa)
- a baratronu, což je kapacitní měrka, na které se odečítá pracovní tlak.

Průtoky plynů byly řízeny průtokoměrem MKS 647C, který je schopen řídit průtok čtyř plynů najednou.

Schéma depoziční aparatury je znázorněno na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Schéma depoziční aparatury.

4.2 Analýza tenkých vrstev

4.2.1 Měření tloušťky

Tloušťka tenkých vrstev se stanovuje pomocí počítačem řízeného elektromechanického profilometru Dektak 8 od firmy Veeco Metrology Group s vertikálním rozlišením od 1 Å. Měřícím prvkem je diamantový hrot, který se pohybuje určitou přitlačnou silou po povrchu vzorku a na základě vertikální polohy hrotu převodní jednotka vytváří odpovídající signál. Profilometr je umístěný na „plovoucím“ stolku, který minimalizuje vliv vibrací a otřesů podlahy.

Rozsah profilometru Dektak 8 je 6,5 μm - 1 mm a vertikální rozlišení je 0,1 nm. [36]

Při depozici je vždy část substrátu zakryta, čímž vzniká na vzorku schod, ze kterého je odečítána tloušťka vrstvy h . Z tloušťky h a doby depozice t_D se počítá depoziční rychlost a_D [$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$] podle vzorce:

$$a_D = \frac{h}{t_D}. \quad (1)$$

4.2.2 Měření lineární drsnosti povrchu

Mikrogeometrie povrchu (tedy nerovnost, drsnost) se kvalifikuje na základě porovnání se standardními povrchy, které mají známou, definovanou drsnost. Toto porovnání provádíme různými metodami – hmatem, vizuálně, lupou či jinými jednoduchými optickými pomůckami.

K popisu mikrogeometrie povrchu se nejčastěji využívá střední aritmetická úchylka, která se značí R_a . Tato veličina má statistický charakter, což je pro měření mikrogeometrie nejvýhodnější, protože chceme-li naměřit co nejpřesnější hodnoty, měříme nejčastěji na malém úseku a s velkým zvětšením – rozpoznáváme tedy velice jemné strukturní detaily, ale statistická významnost takového měření není příliš velká.

Střední aritmetická úchylka se uvádí nejčastěji v mikrometrech a platí:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx, \quad (2)$$

kde l je délka skenu ve směru osy x , na které se vyhodnocuje profil, $Z(x)$ je vertikální vzdálenost naměřeného profilu povrchu od střední čáry profilu v poloze x . [37]

Lineární drsnost vzorků je možné měřit pomocí profilometru Dektak 8 stejně jako tloušťku tenkých vrstev, v této práci bylo pro toto měření použito přesnější metody AFM.

Mikroskopie atomárních sil AFM (z anglického Atomic Force Microscopy) je mikroskopická technika, která se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Jedná se o mikroskopii skenující sondou. Ta se pohybuje velmi blízko vzorku (do vzdálenosti 10 nm), což dovoluje dosáhnout lepšího rozlišení než u optických mikroskopů. Metoda AFM se dá využít i k atomární manipulaci a spektroskopii sil.

AFM využívá síly, které působí mezi atomy hroty a vzorku. Hrot, který interakci snímá, je upevněn kolmo na tenkém pružném nosníku. Velikost ohybu tohoto nosníku pak poskytuje informaci o velikosti interakce.

Měření může probíhat ve dvou režimech – kontaktním a bezkontaktním. Bezkontaktní mód je častěji používaný, protože je přesnější a na rozdíl od kontaktního režimu při něm nehrozí poškození vzorku, byl použit i při analýze drsnosti vrstev Ti-Ni-N. Hrot je rozkmitán

v okolí své rezonanční frekvence, s amplitudou volenou tak, aby nedošlo ke kontaktu se vzorkem. Změny amplitudy, fáze a frekvence kmitání poskytují informace o povrchu. [38]

Skenování se provádí v pravidelném rastru, tedy polohy hrotu vytváří síť bodů (zpravidla čtvercovou). Měření se zpravidla provádí několikrát, pro různé velikosti skenu.

Měření probíhalo na mikroskopu SmartSPM od firmy AIST-NT.

4.2.3 Měření vnitřních pnutí

Vnitřní pnutí se v tenkovrstevných materiálech může vyskytovat z následujících příčin:

- vlivem neshody mřížkových parametrů u epitaxního růstu,
- fázovými transformacemi a chemickými reakcemi,
- rozdílnými koeficienty teplotní roztažnosti substrátu a deponovaného povlaku.

U tenkých vrstev se objevuje zbytkové pnutí buď tahové (konkávní tvar - kladné hodnoty), nebo tlakové (konvexní tvar - záporné hodnoty). Vysoká pnutí mohou nepříznivě ovlivnit rostoucí vrstvu – mohou způsobit její zhoršenou adhezi k substrátu, v krajním případě její úplné odloupení. V některých případech ale může tlakové pnutí zabránit tvorbě a růstu povrchových trhlin. Vnitřní pnutí také ovlivňuje tvrdost tenkých vrstev – zatímco tahová pnutí tvrdost zvyšují, tlaková pnutí tvrdost vrstev snižují.

Měření vnitřních pnutí probíhalo opět na profilometru Dektak 8. Byly použity vzorky o velikosti 30 x 5 mm. Pro co nejlepší přesnost měření by měla být délka skenu minimálně 70 % délky vzorku – pro naše měření byla zvolena délka skenu $L = 20$ mm. Dektak 8 vytvoří graf vnitřního pnutí. Vnitřní pnutí lze určit ze Stoneyho formule [39]:

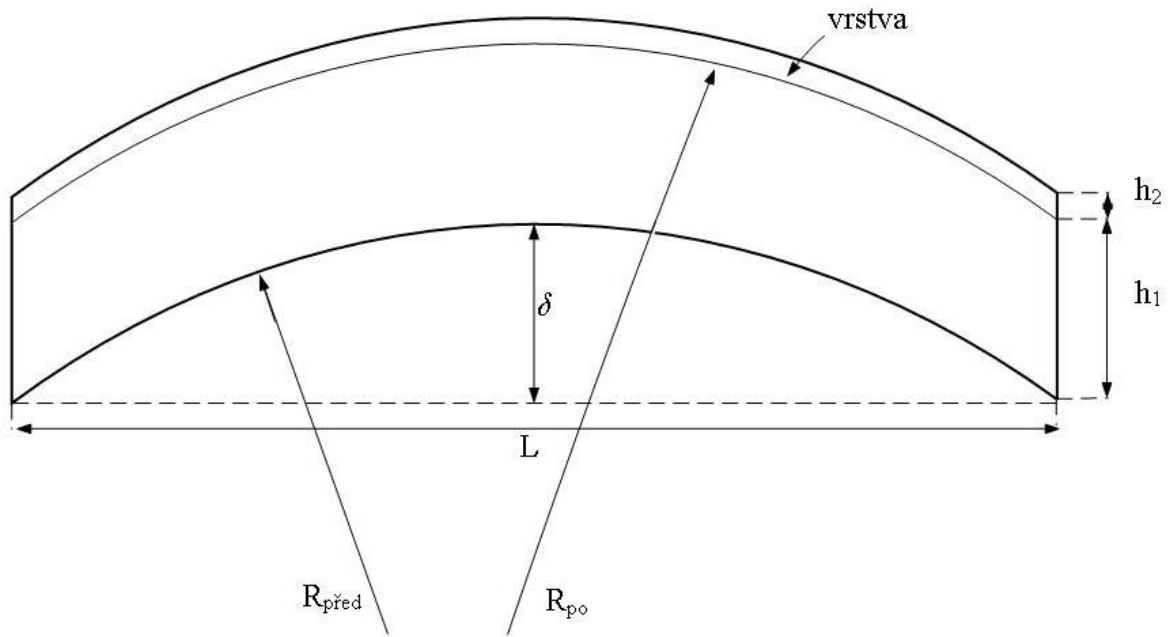
$$\sigma = \frac{E_s h_s^2}{6 h_v R (1 - \nu_s)}, \quad (3)$$

kde E_s je Youngův modul substrátu, h_s tloušťka substrátu, ν_s Poissonovo číslo substrátu, h_v je tloušťka vrstvy a R je poloměr křivosti vzorku. Poloměr křivosti závisí na průhybu vzorku δ a za předpokladu, že $\delta \ll R$, platí následující vztah:

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

kde L je délka skenu.

Znázornění průhybu materiálu způsobeného vnitřním pnutím je zobrazeno na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Průhyb materiálu způsobený vnitřním pnutím.

Pro přesnou hodnotu poloměru křivosti R musíme započítat průhyb substrátu před depozicí:

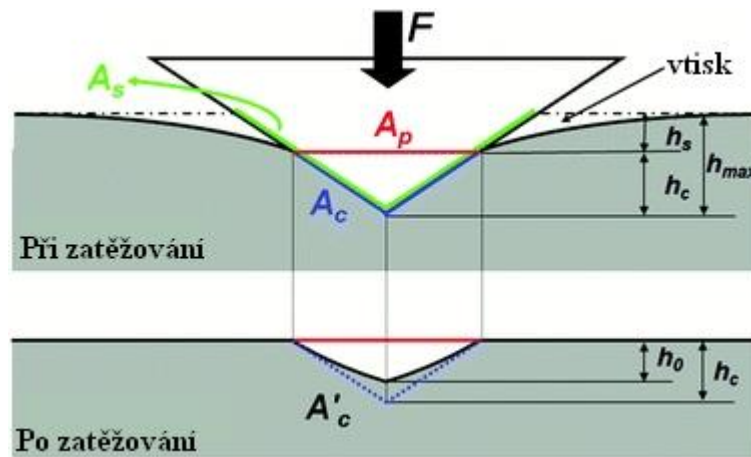
$$R = \frac{R_{\text{před}} \cdot R_{\text{po}}}{R_{\text{před}} - R_{\text{po}}}, \quad (5)$$

kde $R_{\text{před}}$ je poloměr křivosti substrátu před depozicí a R_{po} poloměr křivosti vzorku po depozici.

4.2.4 Měření mikrotvrdosti

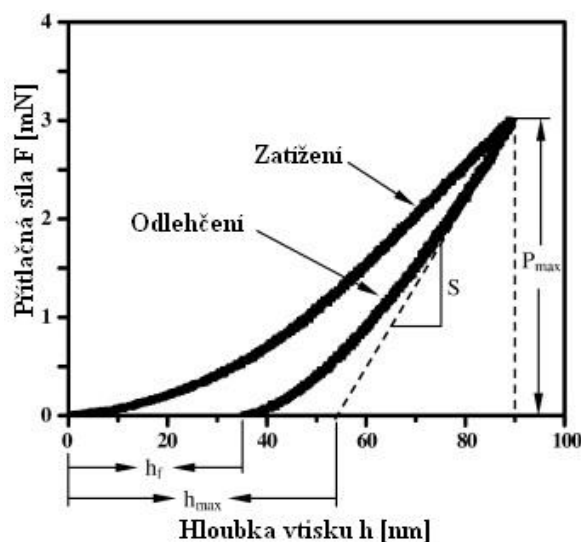
Tvrdot je mechanická vlastnost materiálu, vyjadřující odpor proti vnikání (zkušebního) tělesa do povrchu. Zkoušky tvrdosti rozdělujeme na zkoušky vnikací, vrypové a odrazové, případně podle působící síly na statické a dynamické. Nejčastěji používané jsou zkoušky vnikací - Vickers, Rockwell, Brinell. Zkoušení spočívá v tom, že vnikací tělíčko (indentor) je vtlačeno určitou vnikací silou do povrchu materiálu a poté je měřena hloubka vtisku. V případě tenkých vrstev se používá vhodně zvolená malá zátěžná síla - měříme mikrotvrdost tenkých vrstev, aby se zároveň s tvrdostí tenkých vrstev neměřila také tvrdost substrátu.

Schéma indentace podle Vickerse je znázorněna na obrázku 4.3.



Obrázek 4.3: Schéma indentace podle Vickerse. [40]

Mikrotvrдость se stanovuje pomocí mikrotvrdoměru Fischerscope H100, který používá Vickersovu metodu – do povrchu tenké vrstvy se vtlačuje diamantový hrot tvaru čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° . Fischerscope H100 umožňuje proměřit celou zatěžovací resp. odlehčovací křivku (závislost hloubky vpichu na zatěžovací síle – viz obrázek 4.4) a určit tzv. univerzální tvrdost H . Dále automaticky provádí korekci na nedokonalosti hrotu a výpočet efektivního Youngova modulu pružnosti E^* . Zatěžovací sílu lze volit z rozsahu 0,4 – 1000 mN. Pro co nejlepší přesnost měření je nutné dodržet dvě podmínky pro hloubku vniku: neměla by překročit 15 % tloušťky vrstvy a měla by být větší nebo rovna dvacetinásobku střední aritmetické úchytky R_a .



Obrázek 4.4: Zatěžovací, respektive odlehčovací křivka indentace. [41]

U každé vrstvy se měření provádělo 49 vpichy (matice 7 x 7) a křivky, které měly výraznou odchylku, byly vyřazeny z výpočtu.

Indentační tvrdost H se určuje ze vztahu:

$$H = \frac{F_{max}}{A_p}, \quad (6)$$

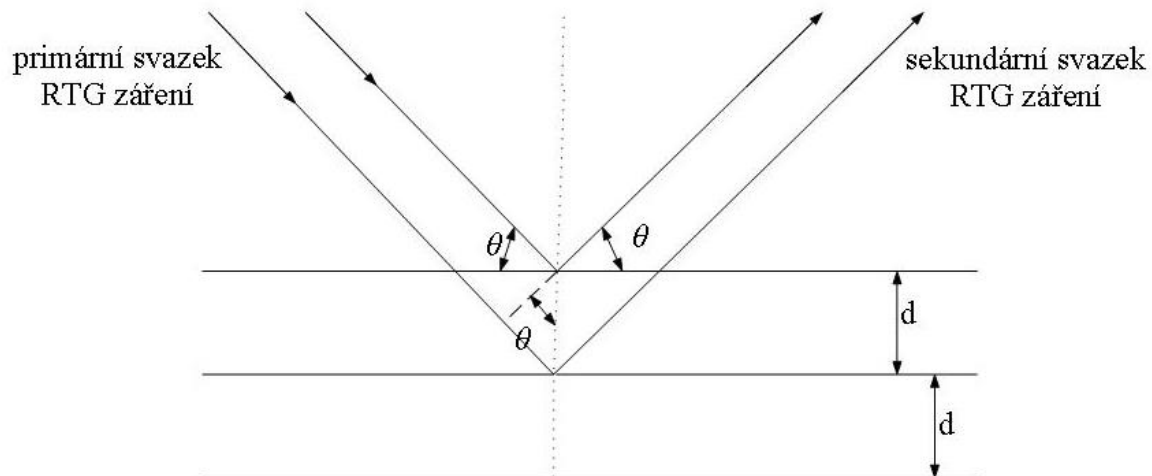
kde F_{max} je maximální přítláčná síla a A_p je obsah plochy promítnuté do roviny povrchu vzorku (viz obrázek 4.3). Pro Vickersův hrot je $A_p = 26,43h_c^2$. Kde h_c je korigovaná hloubka vniku do vzorku. Tato hloubka je určena vztahem:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_s), \quad (7)$$

kde h_{max} je maximální hloubka vniku, h_s plastická hloubka určená průsečíkem tečny k odlehčovací křivce na ose hloubky vniku (viz obrázek 4.4) a ε je korekční faktor závislý na tvaru hrotu indentoru. Pro jehlan $\varepsilon = 0,75$.

4.2.5 Měření fázového složení – rentgenová difrakce

Pro určení struktury pevných látek se používá rentgenová difrakce. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého ji lze identifikovat.



Obrázek 4.5: Difrakce rentgenového záření na osnově mřížkových rovin krystalu jako odraz od souboru rovnoběžných zrcadel. K difrakci dojde jen tehdy, když je splněna Braggova rovnice.

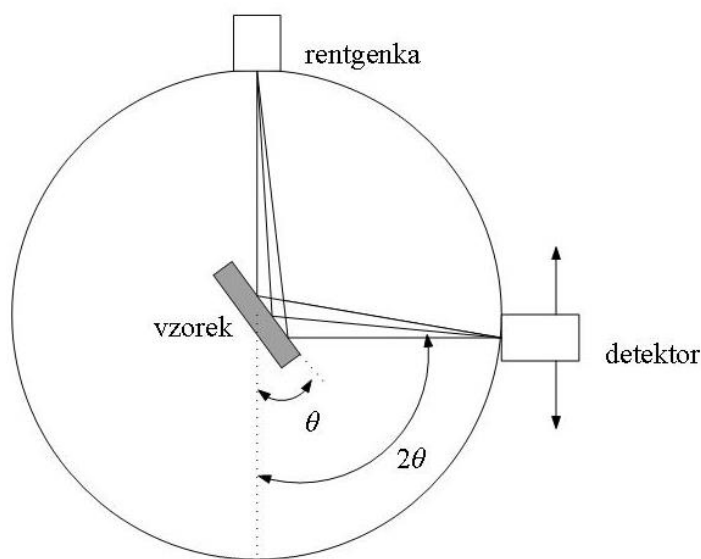
Jedná se o nedestruktivní metodu využívající principu odrazu rentgenových paprsků od krystalografických rovin. Při dopadu rentgenového záření na vzorek se elektrony v atomech rozkmitají s frekvencí odpovídající vlnové délce záření. Vzniká tak sekundární

rentgenové záření, které se šíří kolem rozkmitaných elektronů všemi směry. Vlny difraktované na krystalových rovinách spolu interferují a na stínítku vytváří reflexe. Z poloh těchto reflexí je možné určit, z jakých fází je vzorek složen. Aby došlo ke konstruktivní interferenci, musí být splněn Braggův zákon (viz obrázek 4.5):

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (8)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ úhel mezi dopadajícím svazkem záření a difrakční rovinou, n je řád difrakce a λ vlnová délka dopadajícího záření.

Výsledný záznam se nazývá difraktogram, což je graf, na jehož horizontální ose je vynesena difrakční úhel θ (resp. jeho dvojnásobek 2θ), na vertikální ose je intenzita registrovaného rentgenového záření. Místa, kde křivka prudce roste a dosahuje maxima, se nazývají píky, a odpovídají úhlům, při kterých dochází k difrakci. Z výsledných závislostí je pak určena kvalitativní a kvantitativní zastoupení dané fáze. Identifikace probíhá srovnáním s databází standardů JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). [42]



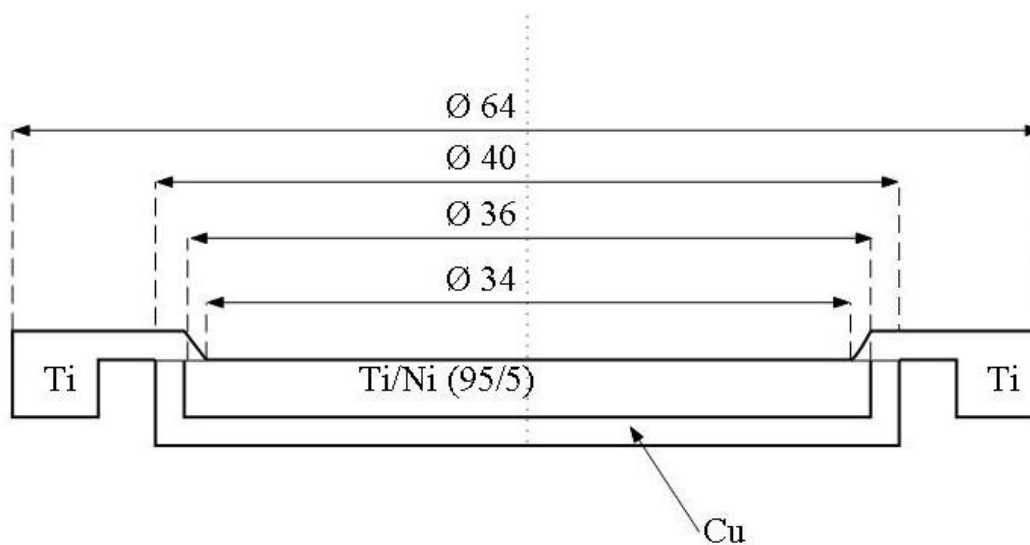
Obrázek 4.6: Bragg-Brentanovo uspořádání.

Měření byla provedena na zařízení PANalytical X'Pert PRO, které používá Bragg-Brentanovo uspořádání (obrázek 4.6). Byla použita měděná rentgenka s charakteristickou vlnovou délkou $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54188 \text{ \AA}$.

5 Výsledky a diskuze

5.1 Pracovní parametry depozic

V rámci této práce byly v depoziční aparatuře popsané v kapitole 4.1 připraveny 3 vzorky. Tenké vrstvy Ti-Ni-N byly nadeponovány na křemíkové substráty o rozměrech 20 x 20 x 0,64 mm a 30 x 5 x 0,64 mm pomocí reaktivního magnetronového naprašování s použitím dvou titan-niklových terčů o průměru 36 mm, uchycených v titanovém kroužku o průměru 34 mm. Terče jsou uchyceny v měděném držáku, přes který jsou nepřímo chlazeny. Schéma terče je znázorněno na obrázku 5.1.



Obrázek 5.1: Schéma titan-niklového terče použitého při depozici.

Pro zajištění dobré adheze vrstvy k substrátu byly substráty před každou depozicí nejprve očištěny lihem a poté byly 10 min čištěny acetonem v ultrazvukové čističce. Před počátkem depozice bylo také provedeno tzv. leptání vzorků výbojem (tedy byl zapálen diodový výboj mezi clonou, umístěnou před terčí, a stolem), aby se dosáhlo očištění vzorků od kyslíku. Doba leptání je $t = 2$ min, proud na magnetronech byl nastaven na $I_d = 0,5$ A, výbojové napětí $U_d = 400$ V a frekvence zdroje byla $f_r = 100$ kHz (pulzní režim).

Naprašování samotné pak probíhalo v DC režimu. Vzdálenost substrátů od terčů byla nastavena na $d_{S-T} = 60$ mm. Při všech depozicích byl stolec elektricky izolován od komory, tj. substráty byly na plovoucím potenciálu ($U_{fl} \approx -17$ V).

Postup pro nastavení pracovního tlaku před každou depozicí byl vždy stejný: Škrtící clona byla vždy shodně nastavena – to bylo zajištěno tak, že na počátku byl inertní plyn (argon) napouštěn pomocí konstantního průtoku $\phi_{Ar} = 20$ sccm. Pomocí škrtící clony byl tlak

v komoře nastaven přibližně na $p_T = 1$ Pa. Přesné hodnoty se dosáhlo upravením průtoku argonu ϕ_{Ar} po zapnutí výboje.

Teplota na substrátu byla při všech depozicích $T_s = 500$ °C. Proud na magnetronech byl nastaven na $I_d = 0,5$ A.

V tabulce 5.1 je přehled konstantních parametrů depozice. V tabulce 5.2 následují sledované, měřené, případně dopočítané parametry depozice.

Tabulka 5.1: Konstantní parametry depozice

Vzdálenost terčů od substrátů	$d_{S-T} = 60$ mm
Celkový pracovní tlak	$p_T = 1$ Pa
Proud na magnetronech	$I_d = 0,5$ A
Teplota na substrátech	$T_s = 500$ °C

Tabulka 5.2: Sledované, měřené a dopočítané parametry depozice

Výbojové napětí	U_d
Doba depozice	t_D
Průtok argonu	ϕ_{Ar}
Průtok dusíku	ϕ_{N_2}
Tloušťka vrstvy	h
Depoziční rychlost	a_D

5.2 Depoziční parametry vzorků

V tabulce 5.3 jsou uvedeny proměnné parametry jednotlivých vrstev.

Tabulka 5.3: Depoziční parametry vrstev

	t_D [min]	p_{N_2} [Pa]	ϕ_{N_2} [sccm]	p_{Ar} [Pa]	ϕ_{Ar} [sccm]
Vrstva 1	40	0	0	1	19,8
Vrstva 2	121	0,2	5,9	0,8	15,6
Vrstva 3	150	0,8	22	0,2	3,4

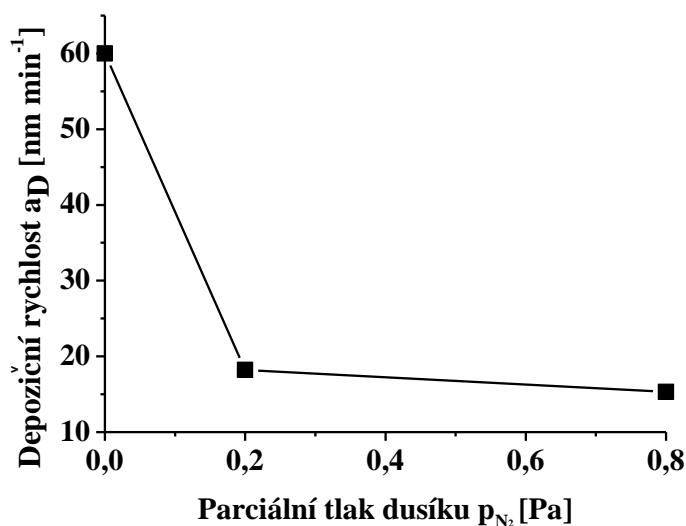
5.3 Tloušťky vrstev, depoziční rychlost

V tabulce 5.4 jsou uvedeny časy depozic, tloušťky jednotlivých vrstev, naměřené na profilometru Dektak 8, a depoziční rychlosti, vypočítané ze vztahu (1) $a_D = \frac{h}{t_D}$.

Tabulka 5.4: Časy depozic t_D , naměřené tloušťky tenkých vrstev h , vypočítané depoziční rychlosti a_D

	p_{N_2} [Pa]	t_D [min]	h [μm]	a_D [$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$]
Vrstva 1	0	40	2,4	60
Vrstva 2	0,2	121	2,2	18,2
Vrstva 3	0,8	150	2,3	15,3

Časy depozic byly voleny tak, aby byly tloušťky tenkých vrstev podobné. Z grafu (obrázek 5.2) vyplývá, že depoziční rychlost klesá s hodnotou parciálního tlaku dusíku, což je způsobeno tím, že s větší přítomností dusíku při depozici dochází k otravování terče a ke snižování rozprašovacího výtěžku (viz. kapitola 2.1.4).



Obrázek 5.2: Závislost depoziční rychlosti a_D na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} .

5.4 Fázové složení

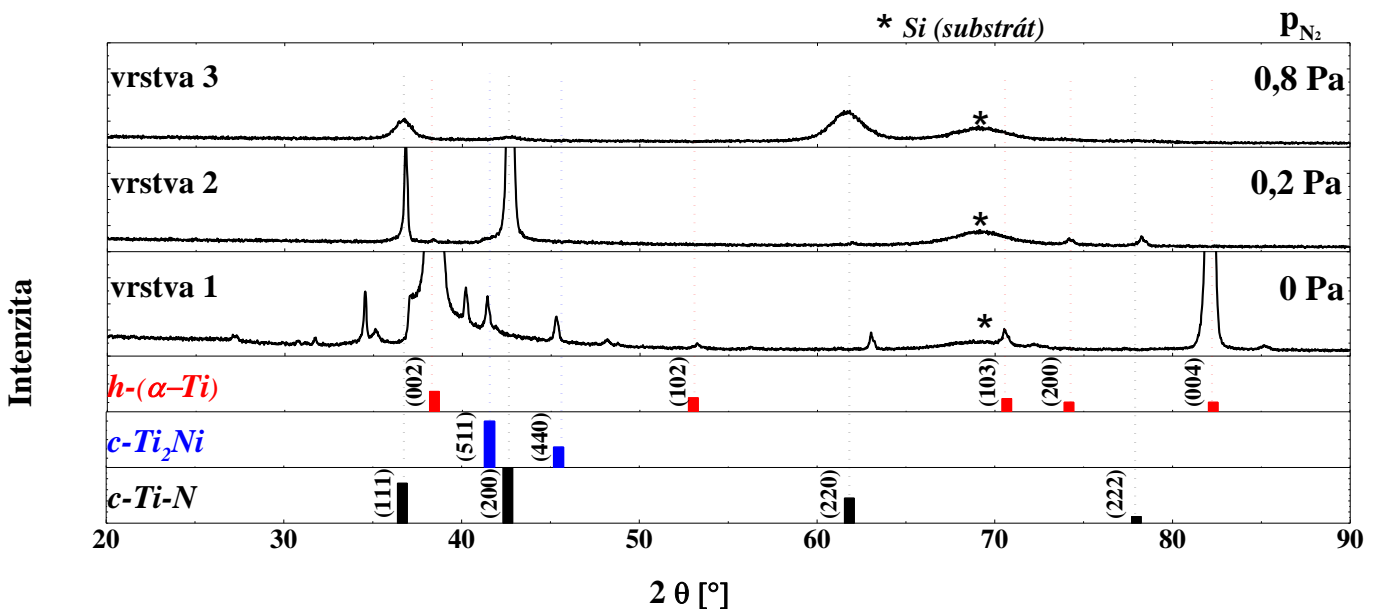
Na obrázku 5.3 jsou znázorněny difraktogramy jednotlivých vrstev Ti-Ni-N v porovnání se standardy kubických Ti-N a Ni_2Ti a hexagonálního $\alpha\text{-Ti}$.

Vrstva 1 má nejvýznamnější píky na pozicích $2\theta = 38,4^\circ$, $82,1^\circ$ a $70,7^\circ$, které odpovídají fázi h-(α -Ti), konkrétně rovinám (002) a (004). Další patrná reflexe odpovídá fázi c-Ti₂Ni - rovina (440).

U vrstvy 2 jsou nejpozorovatelnější reflexe c-Ti-N fáze - roviny (111), (200) a (222) v polohách $2\theta = 36,6^\circ$, $42,6^\circ$ a 78° , z čehož je patrné, že při $p_{N_2} = 0,2$ Pa již dominuje struktura nitridové sloučeniny. Další rozpoznatelný pik odpovídá h-(α -Ti) fázi - rovina (200).

Vrstva 3 vykazuje celkově píky o nejmenší intenzitě. Píky na pozicích $2\theta = 36,6^\circ$ a $61,8^\circ$ odpovídají c-Ti-N fázi, konkrétně rovinám (111) a (220).

Na všech vrstvách jsou dále patrné reflexe substrátu Si, což je dáno malými tloušťkami vrstev, kdy RTG záření při analýze procházelo skrz vrstvu až do substrátu.



Obrázek 5.3: Difraktogramy jednotlivých vrstev a porovnání se standardy.

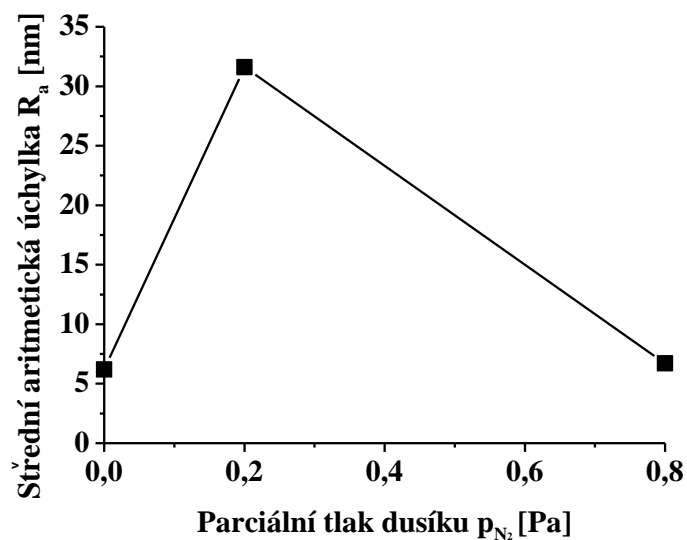
5.5 Lineární drsnost povrchu

V tabulce 5.5 jsou zaznamenány hodnoty střední aritmetické úchylky R_a naměřené pomocí AFM. U vrstvy 1 pozorujeme malou drsnost typickou pro kovový povrch. Vrstva 2 vykazuje velkou lineární drsnost, je to zřejmě způsobeno tím, že už se začala vytvářet nitridová sloučenina, ale zatím je spíše pórovitá. Drsnost vrstvy 3 odpovídá keramickému povrchu nitridu titanu.

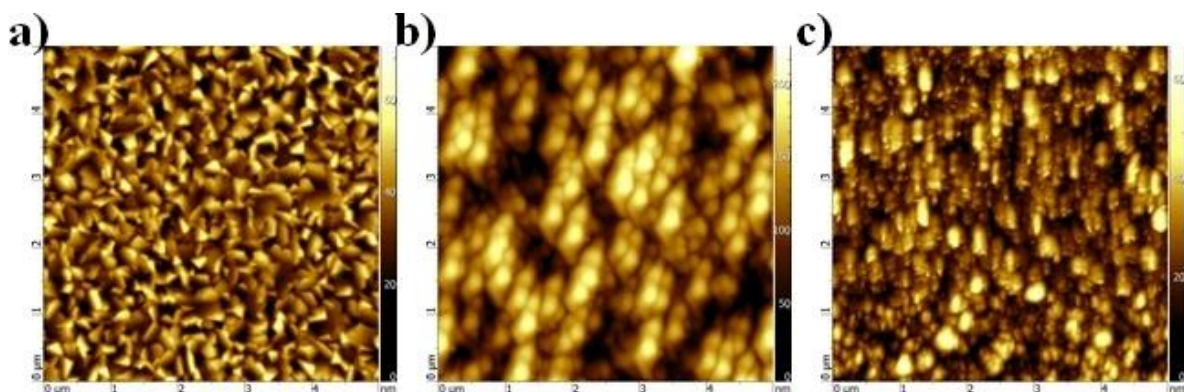
Tabulka 5.5: Naměřená střední aritmetická úchylka R_a

	p_{N_2} [Pa]	R_a [nm]
Vrstva 1	0	6,2
Vrstva 2	0,2	31,6
Vrstva 3	0,8	6,7

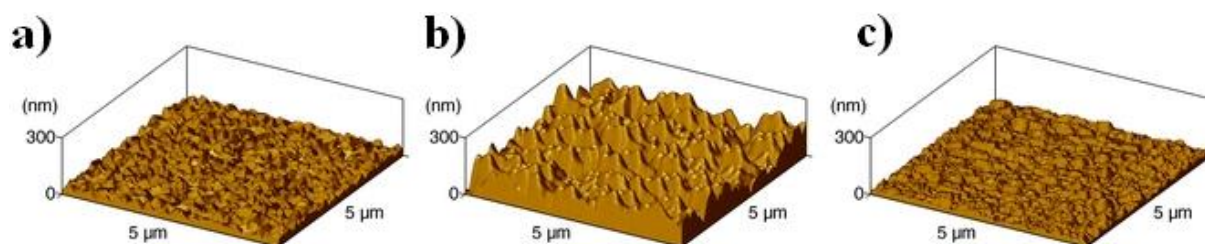
Na obrázku 5.4 je znázorněna závislost lineární drsnosti na parciálním tlaku dusíku a na obrázcích 5.5 a 5.6 jsou zobrazeny 2D a 3D scany jednotlivých vzorků udělané pomocí AFM mikroskopu Smart SPM. Všechny scany jsou ve stejném měřítku $5 \times 5 \mu\text{m}$.



Obrázek 5.4: Závislost střední aritmetické úchylky R_a na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} .



Obrázek 5.5: 2D scany vrstev (velikost scanu: $5 \times 5 \mu\text{m}$): a) vrstva 1 - $p_{N_2} = 0 \text{ Pa}$, b) vrstva 2 - $p_{N_2} = 0,2 \text{ Pa}$, c) vrstva 3 - $p_{N_2} = 0,8 \text{ Pa}$.



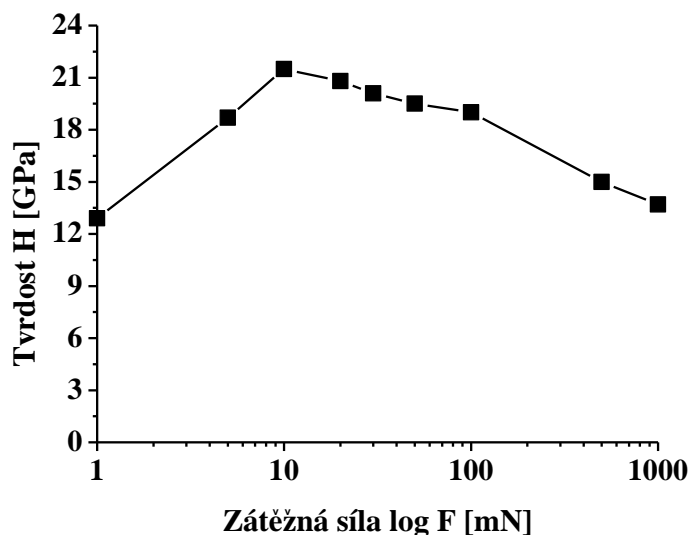
Obrázek 5.6: 3D scany vrstev (velikost scanu: $5 \times 5 \mu\text{m}$): a) vrstva 1 - $p_{N_2} = 0 \text{ Pa}$, b) vrstva 2 - $p_{N_2} = 0,2 \text{ Pa}$, c) vrstva 3 - $p_{N_2} = 0,8 \text{ Pa}$.

5.6 Mechanické vlastnosti

V tabulce 5.6 jsou uvedeny naměřené hodnoty tvrdosti a hloubky vtisků v závislosti na zátěžné síle indentoru, na obrázku 5.7 je tato závislost graficky znázorněna.

Tabulka 5.6: Hodnoty tvrdosti H a hloubky vtisků h v závislosti na proměnné zátěžné síle F

F [mN]	1	5	10	20	30	50	100	500	1000
h_{max} [nm]	26	68	103	165	223	314	492	1384	2109
H [GPa]	12,9	18,7	21,5	20,8	20,1	19,5	19	15	13,7



Obrázek 5.7: Závislost indentační tvrdosti H na velikosti zátěžné síly F pro vrstvu 3 (logaritmičké měřítko).

Měření bylo provedeno, aby byla vybrána optimální oblast pro následná měření tvrdosti. Kritéria pro hloubku vtisku jsou uvedena v kapitole 4.2.4: měla být větší nebo rovna

dvacetinásobku střední aritmetické úchyvky, což je 134 nm pro vrstvu 3, a dále by měla být větší než 15 % tloušťky tenké vrstvy (345 nm pro vrstvu 3). Drsností povrchu byly tedy ovlivněny hodnoty tvrdosti naměřené při zátěžné síle 1 – 10 mN, tvrdost substrátu se projevila u měření se zátěžnou silou větší než 100 mN. Optimální volba zátěžné síly je tedy v rozmezí 20 - 50 mN, pro naše měření bylo zvoleno $F = 20$ mN.

V tabulce 5.7 jsou uvedeny naměřené a dopočítané mechanické vlastnosti jednotlivých vrstev.

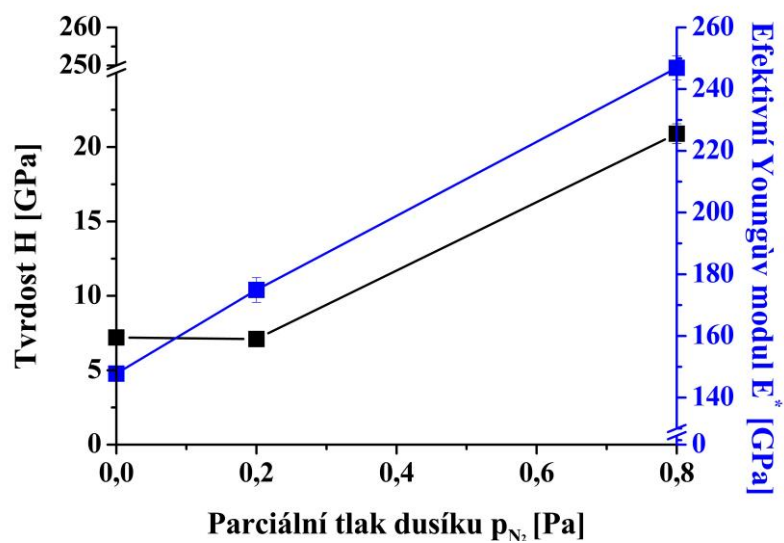
Tabulka 5.7: Naměřené a dopočítané mechanické vlastnosti vzorků při zátěžné síle 20 mN (H – indentační tvrdost, E^* - efektivní Youngův modul, W_e elastická vratnost, h_{max} - maximální hloubka vtisku)

	p_{N_2} [Pa]	H [GPa]	E^* [GPa]	W_e [%]	h_{max} [nm]	H^3/E^{*2} [GPa]	H/E^* [-]
Vrstva 1	0	7,2	151,3	33,1	283	0,016	0,048
Vrstva 2	0,2	6,2	159,4	40,1	305	0,009	0,039
Vrstva 3	0,8	20,2	247,1	58,4	167	0,135	0,082

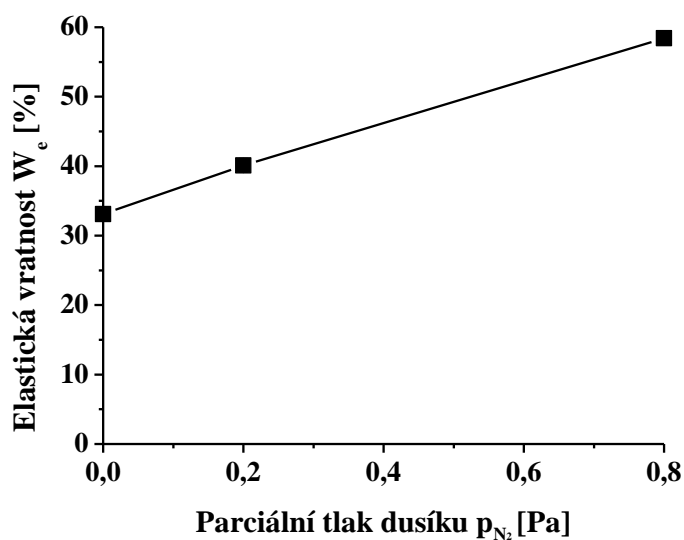
Nejvyšší hodnoty indentační tvrdosti H i efektivního Youngova modulu E^* vyšly pro vrstvu 3 (viz obrázek 5.8), z čehož vyplývá, že větší přítomnost dusíku při depozici má na zvýšení tvrdosti nezanedbatelný vliv. Při parciálním tlaku dusíku $p_{N_2} = 0,8$ Pa se již vytváří keramická sloučenina hodně se blížící stechiometrickému $TiN_{x \approx 1}$ (což potvrzuje i zlatavá barva), navíc v tomto případě dochází ke vzniku nanokrystalického materiálu, který růst mechanických vlastností (a především tvrdosti) podporuje. [43]

U vrstvy 2 nebylo zřejmě přítomno dostatečné množství dusíku na to, aby se vytvořila nitridová vrstva s optimální krystalovou mřížkou – tenká vrstva je porézní (to potvrzuje malá tvrdost i vysoká drsnost).

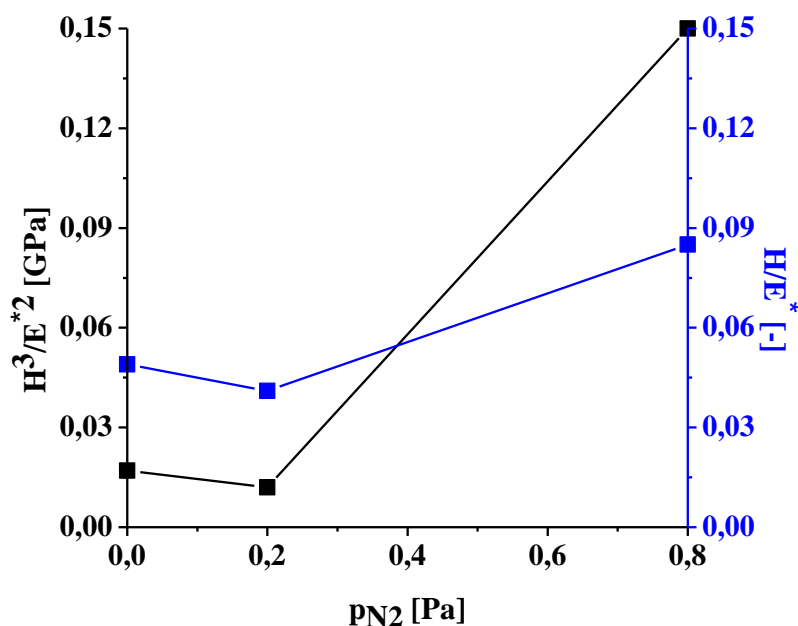
Závislosti dalších veličin na parciálním tlaku dusíku jsou znázorněny na obrázcích 5.9 (elastická vratnost) a 5.10 (koeficienty H^3/E^{*2} a H/E^*). Koeficient H/E^* je úměrný tuhosti tenké vrstvy, koeficient H^3/E^{*2} odolnosti proti plastické deformaci. Největší hodnoty koeficientů byly vypočítány pro vrstvu 3, hodnoty jsou nicméně příliš malé na to, aby ukazovaly na výrazné zlepšení uvedených vlastností – kritické hodnoty pro flexibilní materiál vykazující zvýšenou odolnost proti popraskání jsou: $H/E^* \geq 0,1$, elastická vratnost $W_e \geq 60$ % a vnitřní pnutí $\sigma < 0$. [34]



Obrázek 5.8: Závislost indentační tvrdosti H a efektivního Youngova modulu E^* na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} .



Obrázek 5.9: Závislost elastické vratnosti W_e na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} .



Obrázek 5.10: Závislost koeficientů H^3/E^{*2} a H/E^* na parciálním tlaku dusíku p_{N_2} .

5.7 Vnitřní pnutí

Vnitřní pnutí ve vrstvách bylo spočítáno pomocí Stoneyho formule (vzorec (3), viz kapitola 4.2.3). Hodnoty konstant (Youngův modul E_s a Poissonova konstanta ν_s) použité pro křemíkový substrát byly převzaty z [44].

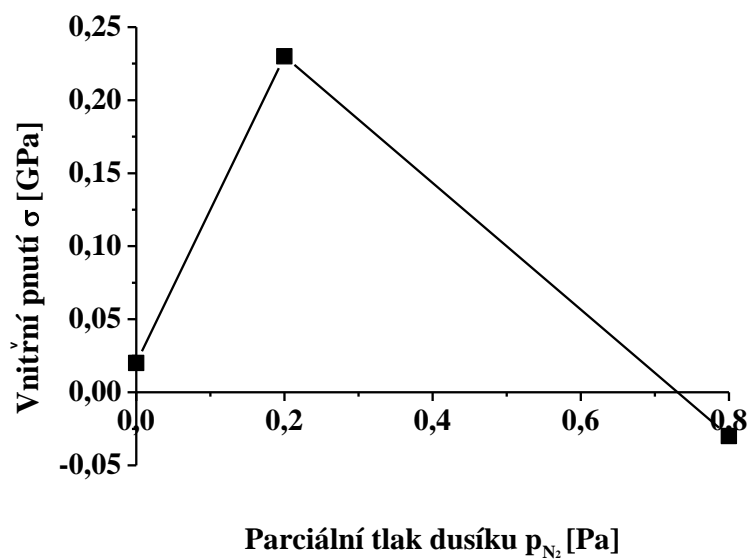
Tabulka 5.8 udává hodnoty průhybů substrátů před depozicí δ_s a po depozici δ_v a vypočítané hodnoty vnitřního pnutí σ .

Tabulka 5.8: Hodnoty průhybů substrátů před depozicí δ_s a po depozici δ_v , vypočítané hodnoty vnitřního pnutí σ

	p_{N_2} [Pa]	δ_s [μm]	δ_v [μm]	σ [GPa]
Vrstva 1	0	0,15	-0,2	0,02
Vrstva 2	0,2	0,5	-4,7	0,23
Vrstva 3	0,8	1,3	1,9	-0,03

Vnitřní pnutí ve vrstvách koresponduje s naměřenými hodnotami tvrdostí – tahová pnutí detekovaná ve vrstvách 1 a 2 tvrdost snižují, zatímco tlakové pnutí ve vrstvě 3 odpovídá vysoké naměřené tvrdosti.

Na obrázku 5.11 je znázorněna závislost vnitřního pnutí na parciálním tlaku dusíku.



Obrázek 5.11: Závislost vnitřního pnutí σ na parciálním tlaku dusíku p_{N_2}

6 Závěr

Bakalářská práce měla tři cíle. Prvním cílem bylo prostudovat současnou problematiku vrstev na bázi Ti-N a jejich přípravy pomocí reaktivního magnetronového naprašování. Tomu se věnuje kapitola 2, kde je nejprve shrnut princip reaktivního magnetronového naprašování včetně jeho principiálních omezení. Další částí kapitoly 2 je přehled základních charakteristik materiálů na bázi Ti-N; tyto materiály vynikají především svou tvrdostí a velkou elektrickou vodivostí. Jejich vlastnosti se dají zlepšovat přidáváním dalších příměsí. Detailněji jsou analyzovány sloučeniny Ti-C-N, Ti-Al-N, Ti-Si-N a Ti-Ni-N.

Druhým cílem bylo seznámit se s depozičním magnetronovým systémem a vybranými analýzami vlastností připravených vrstev Ti-Ni-N, což je obsaženo v kapitole 4. V první části je popsána depoziční aparatura a princip jejího fungování. V druhé části kapitoly 4 pak byly prostudovány jednotlivé analýzy tenkých vrstev: měření tloušťky na přístroji Dektak 8, měření lineární drsnosti pomocí AFM, měření vnitřních pnutí znovu na Dektaku 8 (a následným spočítáním podle Stonyho rovnice), měření mikrotvrdosti na mikrotvrdoměru Fisheroscope H100 a měření fázového složení pomocí rentgenové difrakce.

Třetím cílem bylo připravit tři vrstvy Ti-Ni-N magnetronovým naprašováním a proměřit jejich vlastnosti, to je popsáno v kapitole 5. Tenké vrstvy Ti-Ni-N byly nadeponovány na křemíkové substráty o rozměrech 20 x 20 x 0,64 mm a 30 x 5 x 0,64 mm pomocí reaktivního magnetronového naprašování v DC režimu s použitím dvou TiNi (95/5 at. %) terčů. Vzdálenost terčů od substrátu byla nastavena na $d_{S-T} = 60$ mm, teplota na substrátu byla při všech depozicích $T_s = 500$ °C, proud magnetronů byl nastaven na $I_d = 0,5$ A a substráty byly na plovoucím potenciálu. Jednotlivé vrstvy byly připravovány při různých parciálních tlacích dusíku: $p_{N_2} = 0; 0,2$ a $0,8$ Pa.

Časy depozic byly voleny tak, aby tloušťky tenkých vrstev h byly přibližně stejné ($h \approx 2,3$ μm). Depoziční rychlost a_D klesá s parciálním tlakem dusíku od 60 po 15,3 nm·min⁻¹. To je způsobeno tím, že s přítomností N₂ při depozici se povrch terče mění na Ti-Ni-N nitrid, který má menší koeficient rozprašování.

Z analyzovaného fázového složení vrstev vyplynulo, že vrstva 1 ($p_{N_2} = 0$ Pa) je směsí h-(α-Ti) fáze a c-Ti₂Ni fáze, což se vzhledem k nepřítomnosti dusíku při depozici očekávalo. Vrstva 2 ($p_{N_2} = 0,2$ Pa) obsahuje navíc c-Ti-N nitridovou fázi. Vrstva 3 ($p_{N_2} = 0,8$ Pa) je čistý c-Ti-N nitrid titanu.

Velikosti lineární drsnosti R_a se pohybují u vrstev 1 a 3 ($p_{N_2} = 0$ a $0,8$ Pa) mezi 6 a 7 nm, zatímco u vrstvy 2 byla naměřena hodnota $R_a = 31,6$ nm. Vysvětlujeme to tím,

že se nitridová sloučenina už sice začala vytvářet, není ale ještě tak hustá jako u vrstvy 3, kde se již jedná o keramickou sloučeninu. U vrstvy 1 naopak malá drsnost odpovídá kovovému povrchu.

Mechanické vlastnosti vrstev: Vrstva 1 je sloučenina Ti-Ni s tvrdostí $H = 7,2$ GPa, efektivním Youngovým modulem $E^* = 151,3$ GPa a elastickou vratností $W_e = 33,1$ %. Vrstva 2 již obsahuje dusík a naměřené mechanické vlastnosti jsou: $H = 6,2$ GPa, $E^* = 159,4$ GPa, $W_e = 40,1$ %. Tvrdost je přibližně stejná jako u vrstvy 1, protože byla připravena při malém parciálním tlaku dusíku p_{N_2} . Vrstva 3 má nejvyšší naměřené mechanické vlastnosti: $H = 20,2$ GPa, $E^* = 247,1$ GPa a $W_e = 58,1$ %, což je způsobeno vytvořením sloučeniny hodně se blížící stechiometrickému $TiN_{x \approx 1}$ (potvrzeno i zlatavou barvou).

Vnitřní pnutí ve vrstvách σ koresponduje s naměřenými tvrdostmi. Vrstvy 1 a 2 mají tahová pnutí, která snižují tvrdost H , elastickou vratnost W_e , i poměr H/E^* . Vrstva 3 má pnutí tlakové.

Použitá literatura

- [1] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films* (1992)
- [2] Ch. Feng, S. Zhu, M. Li, L. Xin, F. Wang, *Effects of incorporation of Si or Hf on the microstructure and mechanical properties of Ti–Al–N films prepared by arc ion plating (AIP)*. *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3257–3262
- [3] M. Mattox, *Handbook of Physical Vapour deposition (PVD) processing*, (1998)
- [4] J. S. Chapin, *US Patent Appl.* 438 482 (1974)
- [5] J. Musil, J. Vlcek, P. Baroch, *Magnetron discharges for thin films plasma processing* (2006) 67–106
- [6] I. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*, *Surface & Coatings Technology* 127 (2000) 203-219
- [7] G. Bräuer, J. Szczyrbowski, G. Teschner, *New approaches for reactive sputtering of dielectric materials on large scale substrates*. *Journal of Non-Crystalline Solids* (1997) 19–24
- [8] R. A. Scholl, *Power systems for reactive sputtering of insulating films*. *Surface & Coatings Technology* (1997) 7–13
- [9] T. - S. Yeh, J. - M. Wu, L. - J. Hu, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7294-7298
- [10] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications*. Elsevier Science (1996) 193
- [11] D. S. Stone, K. B. Yoder, W. D. Sproul, *Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation*, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 9 (1991): 2543–2547
- [12] T. G. Dziura; B. Bunday; C. Smith; M. M. Hussain; R. Harris; X. Zhang; J M. Price, *Measurement of high-k and metal film thickness on FinFET sidewalls using scatterometry*. *Proc. SPIE* 6922, Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXII, 69220V (2008)
- [13] Hannibal Carbide Tool, Inc., *Titanium coatings TiN – TiCN – TiAlN – AlTiN* [online] [cit. 29. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.hannibalcarbide.com/technical-support/titanium-coatings.php>
- [14] A. Tarniowy, R. Mania, M. Rekas, *Thin Solid Films* 311 (1997) 93-100
- [15] Y. L. Jeyachadran et al., *Material Science and Engineering A* 445-446 (2007) 223-236
- [16] R. Machunze, G. C. A. M. Janssen, *Stress and strain in titanium nitride thin films*, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5888–5893

- [17] M. Birkholz, K. – E. Ewald, D. Wolansky, I. Costina, C. Baristyran-Kaynak., M. Fröhlich, H. Beyer, A. Kapp, F. Lisdat F., *Corrosion-resistant metal layers from a CMOS process for bioelectronic applications* Surface & Coatings Technology. 204 (2010) 2055–2059
- [18] M. Birkholz, K. – E. Ewald, P. Kulse, J. Drews, M. Fröhlich, U. Haak, M. Kaynak, E. Matthus, K. Schulz, D. Wolansky, *Ultrathin TiN membranes as a technology platform for CMOS-integrated MEMS and BioMEMS devices*. Adv. Func. Mat. 21 (2011): 1652–1654
- [19] L. Zhang, G. Ma, G. Lin, H. Ma, K. Han, H. Liu, *Deposition and characterization of Ti-Cx-Ny nanocomposite films by pulsed bias arc ion plating*, Vacuum 106 (2014) 27-32
- [20] K. Wokulska, *Thermal expansion of whiskers of Ti(C,N) solid solutions*, Journal of Alloys and Compounds 264 (1998) 223–227
- [21] BryCoat Inc., *BryCoat Titanium CarboNitride (TiCN) Coatings* [online] [cit. 29. 4. 2014] Dostupné z : <http://www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/ticn.html>
- [22] BryCoat Inc., *Aluminum Titanium Nitride (AlTiN or TiAlN) Coatings* [online] [cit. 4. 4. 2014] Dostupné z : <http://www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings/tialn.html>.
- [23] S. PalDey, S. C. Deevi, *Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review*, Materials Science and Engineering A342 (2003) 58-79
- [24] R. Radhika, D. Arivuoli, *Studies on mechanical properties of titanium aluminium nitride coatings*, Indian Journal of Physics 87 (2013) 1199-1206
- [25] J. Zhao, M. Kunieda, G. Yang, X. – M. Yuan, *Thermal Conductivity of CrAlN and TiAlN Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc*, Key Engineering Materials 447 – 448 (2010) 705-709
- [26] Surface Solutions Inc., *Low-Cost, High-Performance PVD Coatings, Aluminum Titanium Nitride (AlTiN/TiAlN)* [online] (2011) [cit. 25. 4. 2014] Dostupné z: <http://www.tincoat.net/tialn.html>
- [27] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J. P. Rivière, A. Cavaleiro, E. Alves, *Characterisation of Ti Si N nanocomposite films*, Surface & Coatings Technology 133-134 (2000) 307-313
- [28] Y. H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E. I. Meletis, *Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings*, Surface & Coatings Technology 204 (2010) 2123–2129

- [29] Y. V. Subba Rao, B. S. Gangadhara, E. Suresh Babu, K. S. Sumana, *Structural And Material Properties Of Ti-Si-N Nanocomposite Coatings*, International Journal of Engineering Research and Applications Vol. 2, Issue 5 (September- October 2012) 1839-1842
- [30] P. Dohnal, *Ochranné Si-Mo-N a Si-Ti-N kompozitní vrstvy s vysokým (> 20 at.%) obsahem Si a jejich vlastnosti*, Disertační práce, FAV ZČU Plzeň (2009)
- [31] X. Z. Ding, X. T. Zeng, Y. C. Liu, Q. Yang, L. R. Zhao, *Structure and mechanical properties of Ti-Si-N films deposited by combined DC/RF reactive unbalanced magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 2351
- [32] X. Zhang, *Structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings*, Louisiana (2001), Diplomová práce, Louisiana State University
- [33] M. Zhang, S. Ma, K. Xu, P. K. Chu, *Vascular endothelial cell compatibility of superhard ternary Ti-Si-N coatings with different Si contents*, Vacuum 106 (2014) 53-63
- [34] J. Musil, R. Jílek, R. Čerstvý R., *Flexible Ti-Ni-N Thin Films Prepared by Magnetron sputtering*, Journal of Materials Science and Engineering A 4 (2) (2014)
- [35] A. Akbari, J. P. Riviere, C. Templier, E. Le Bourhis, *Structural and mechanical properties of IBAD deposited nanocomposite Ti-Ni-N coatings*, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6298-6302
- [36] Veeco Instruments Inc., Tuscon, AZ. *Dektak 8 Advanced Development Profiler Manual* (2004)
- [37] J. Fiala, I. Kraus, *Povrchy a rozhraní*, ČVUT Praha (2009)
- [38] M. Vůjtek, R. Kubínek, M. Mašláň: *Nanoskopie*, Univerzita Palackého v Olomouci (2012)
- [39] J. Gunnars, *Materials Science and Engineering A336* (2002) 7-21
- [40] D. Rafaja, Ch. Wüstefeld, M. Motylenko, Ch. Schimpf, T. Barsukova, M. Schwarz, E. Kroke, *Interface phenomena in (super)hard nitride nanocomposites: from coatings to bulk materials*, Chemical Society Reviews 15 (2012)
- [41] Y. H. Zhao, L. Hu, G. Q. Lin, J. Q. Xiao, C. Dong, B. H. Yu, *Deposition, microstructure and hardness of TiN/(Ti,Al)N multilayer films*, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 32 (2012) 27-32
- [42] R. Jílek, *Magnetronové naprašování kompozitních vrstev složených z nitridů a oxidů vybraných kovů a vyšetření jejich fyzikálních vlastností*, Diplomová práce, FAV ZČU Plzeň (2010)
- [43] J. Musil, *Physical and mechanical properties of hard nanocomposites films prepared by magnetron sputtering*, Nanostructures hard coatings (2005) kapitola 10

[44] MEMSnet, A MEMS Clearinghouse and informational portal for the MEMS and Nanotechnology community, *Material: Silicon (Si), bulk* [online] [cit. 26. 4. 2014] Dostupné z: <https://www.memsnet.org/material/siliconsibulk/>

[45] J. Musil, *Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness*, Surf. Coat. Technol. 207 (2012) 50-65