

Vysokoteplotní vrstvy Hf-B-Si-C(-N) připravené pulzní magnetronovou depozicí

Michal Procházka¹

1 Úvod

Velká část výzkumu v oblasti tenkých vrstev je v současnosti zaměřena na materiály na bázi diboridů přechodových kovů. Vzhledem ke své specifické struktuře totiž vynikají slibnými vlastnostmi jako je vysoká tvrdost, oteřuvzdornost nebo oxidační odolnost. Právě díky nim nachází tyto materiály uplatnění v širokém spektru aplikací. Vysokoteplotní keramiku, do které řadíme právě materiály na bázi diboridů přechodových kovů, především pak TiB_2 , ZrB_2 a HfB_2 , můžeme podle práce Opeka et al. (2004) nalézt například na krytech motorů a náběžných hranách křídél nadzvukových letadel a vesmírných raket.

Značná část studií z dřívějších let je věnována převážně materiálům TiB_2 a ZrB_2 . Důvodem byla hlavně nižší pořizovací cena titanu a zirkonia oproti hafniu. Vzhledem k vyšší teplotě tání hafnia se však pozornost přesouvá na materiály na bázi HfB_2 , které slibují ještě lepší oxidační odolnost a tepelnou stabilitu, jak uvádí Fahrenholtz et al. (2007).

Mechanické a tepelné vlastnosti tenkých vrstev lze ovlivnit různými depozičními parametry. Jedním z nich je i rychlost průtoku reaktivního plynu. V našem případě se jedná o dusík, který se během depozice zabudovává do vznikající vrstvy a ovlivňuje její oxidační odolnost. Tato práce je tedy zaměřena na zvýšení oxidační odolnosti vrstev Hf-B-Si-C(-N) pomocí regulace průtoku dusíku, a tím pádem zefektivnění jejich využití, aniž by došlo ke zhoršení jejich mechanických vlastností.

2 Příprava vrstev

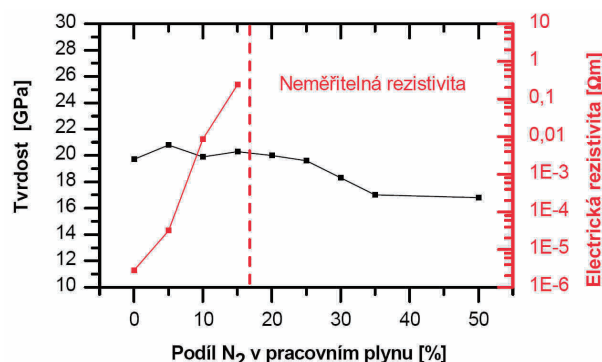
Vrstvy Hf-B-Si-C(-N) byly připraveny v laboratořích Katedry fyziky ZČU metodou pulzní magnetronové depozice v aparatuře Balzers BAS 450 PM. Materiál byl naprašován z B_4C terče pokrytého proužky Hf (15 % erozní zóny terče) a Si (20 % erozní zóny terče). Pracovním plynem byla směs Ar a N_2 , přičemž podíl dusíku ve směsi se pohyboval od 0 % do 50 %. Tlak byl konstantně 0,5 Pa. Křemíkové substráty s orientací (001), na které se vrstvy naprašovaly, byly na plovoucím potenciálu a vyhřívány na 450 °C. Délka pulzu byla nastavena na 85 μs , s frekvencí 10 kHz, což odpovídá střídě 85 %. Průměrný výkon na terči byl konstantně 500 W. Struktura vrstev, mechanické a elektrické vlastnosti a oxidační odolnost byly měřeny pomocí klasických analytických metod na přístrojích v laboratořích Katedry fyziky ZČU.

3 Výsledky a diskuze

Vliv podílu N_2 v pracovním plynu na tvrdost a elektrickou rezistivitu vrstvy můžeme pozorovat na obrázku 1. Z něj je patrné, že vrstvy připravené s podílem N_2 do 25 % si zachovávají vysokou tvrdost v rozmezí 19–21 GPa. Ta je způsobena nanokompozitní strukturou krystalů, které jsou od sebe odděleny amorfni fází. S rostoucím podílem N_2 se množství amorfni fáze zvyšuje na úkor krystalické fáze. Pokud je podíl N_2 v pracovním plynu

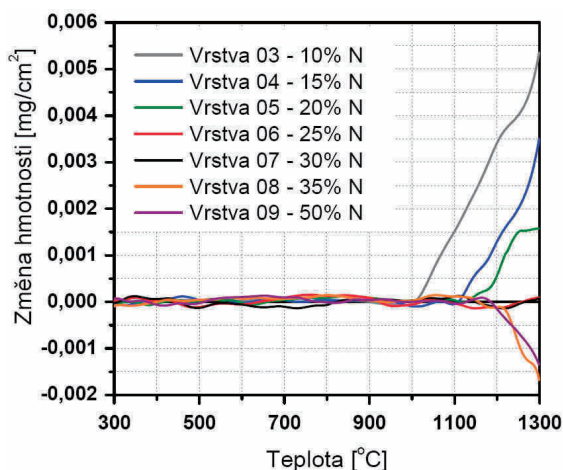
¹ student navazujícího studijního programu Aplikované vědy a informatika, obor Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství, specializace Fyzika technologických procesů, e-mail: miprocha@students.zcu.cz

30 % a vyšší, tvrdost mírně klesá až na hodnotu 16,7 GPa při 50% podílu N₂. To je dáno právě amorfní strukturou materiálu vzniklou v důsledku velkého množství N ve vrstvě. Přesto však můžeme hovořit o tvrdém materiálu. U elektrické vodivosti je zřejmý rostoucí trend způsobený zvyšováním podílu N₂ v pracovním plynu. Nejnižší rezistivitu pochopitelně měla vrstva připravená v čistém argonu $2,8 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$. Při podílu N₂ 20 % a vyšším byla rezistivita natolik vysoká, že se stala neměřitelnou.



Obrázek 1: Závislost tvrdosti a elektrické rezistivity na podílu N₂ v pracovním plynu

Na obrázku 2 pak můžeme vidět změnu hmotnosti vrstev Hf-B-Si-C-N v závislosti na teplotě. Ohřev probíhal rychlostí 10 °C/min na maximální teplotu 1300 °C. Zcela jasně můžeme vidět posun počátku oxidace z 1000 °C při podílu N₂ 10 % na hodnotu 1100 °C pro 15% a 20% podíl N₂. U vrstev 06 a 07 s podílem N₂ 25 % a 30 % nebyl počátek oxidace zaznamenán ani při teplotě 1300 °C. Zároveň se snižuje hmotnostní přírůstek, u vrstvy 06 a 07 je prakticky nulový. Při ještě vyšším podílu N₂ už je však záporný, což znamená, že dochází k uvolňování N a CN_x z vrstvy a vytékávání oxidů, např. B₂O₃, NO_x apod.



Obrázek 2: Změna hmotnosti vrstev Hf-B-Si-C-N v závislosti na teplotě

4 Závěr

Z této práce byly vybrány dva materiály pro bližší zkoumání. Vrstva 04 připravená při 15% podílu N₂ v pracovním plynu, během jejíhož zahřívání nedominuje proces vytékávání nestabilních oxidů a zároveň je elektricky vodivá. A dále vrstva 06, která vykazuje vysokou oxidační odolnost a nedochází u ní ke změně hmotnosti ani při teplotě 1300 °C.

Literatura

Fahrenholtz, W. G. et al., 2007. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1347-1364

Opeka, M. M. et al., 2004. *Journal of Materials Science* 39, 5887-5904